

p-22



Объединенный
институт
ядерных
исследований
дубна

4933/2-79

3/12-79

P17 - 12595

И.М. Рангелов

ВЛИЯНИЕ ДВИЖЕНИЯ ПРОТОНОВ
НА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ПЕРЕХОД
В ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВАХ

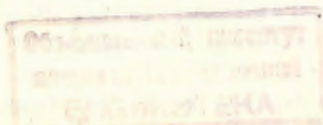
1979

P17 - 12595

И.М. Рангелов

ВЛИЯНИЕ ДВИЖЕНИЯ ПРОТОНОВ
НА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ПЕРЕХОД
В ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВАХ.

Направлено в журнал "Физика низких температур"



Влияние движения протонов на сегнетоэлектрический переход в водородсодержащих веществах

Показано, что нулевые колебания ионов обеспечивают сильную температурную зависимость упругой поляризации ионной решетки, точно описывающей изменения частоты активной поперечной оптической моды. Учтено влияние упругой среды на колебания ионов в одномерной цепочке. Показана разность между влияниями одноминимумного и двухминимумного локальных потенциалов на движение упруго связанных между собой ионов. Получена зависимость упругой поляризуемости от среднеквадратичного отклонения ионов в обеих моделях. Предлагается экспериментально определить температурную зависимость среднеквадратичного отклонения ионов путем измерения изменения температуры максимума упругого рассеяния нейтронов на решетке.

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1979

The Influence of the Proton Moving on Ferroelectric Transition in Hydrogenous Substances

It is shown that zero oscillations of ions ensure intense temperature dependence of the elastic polarizability of ionic lattice, which exactly describes the temperature change of the transversal-oscillation frequency of the optical active mode. The influence of elastic medium on ion oscillations is taken into consideration in one-dimensional chain. Difference between influences of the one-minimum and the two-minimum local potentials on the ions motions, when their are elastic interaction between the nearest neighbours, is shown. The dependence of an elastic polarizability from mean-square derivation of ions is obtained in both models. The temperature dependence of the mean-square derivation of ions is suggested to be experimentally determined by measuring the temperature change of the elastic scattering maximum of neutrons by the ionic lattice.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1979

Четверть века прошло, как вышла на английском языке замечательная книга "Динамическая теория кристаллических решеток" Макса Борна и Куна Хуанга^{1/}, и более 20 лет - как вышел ее русский перевод. В этой книге представлена работа Куна Хуанга^{2/}, в которой на основе общих физических предположений рассмотрены главные причины и следствия устойчивости ионной кристаллической решетки и развита макроскопическая теория длинноволновых оптических колебаний. Чтобы восстановить некоторые забытые утверждения этой работы и чтобы отбросить некоторые лишние и не имеющие физической основы новые "теории", автор был вынужден критически пересмотреть основные "современные" модели в теории сегнетоэлектричества. Кроме того, в последнее время появилось очень много работ^{3-6/} где не делается различия между ионными и неионными /ковалентными, металлическими и молекулярными/ кристаллами. Авторы этих работ без полного на то основания следуют основной идее Афанасьева и Кагана^{7/} о неустойчивости решетки некоторых металлов с сильно анизотропными ферми-поверхностями коллективизированных валентных электронов.

Итак, в начале 50 гг. уже было достаточное количество основополагающих работ^{8-15/}, в которых или применялась теория Ландау^{16/} о фазовых переходах, или уточнялось влияние и форма лоренцевского поля ближайших соседей. Так как сегнетоэлектрический структурный фазовый переход /СФП/ встречается только в сложных соединениях, то для точного описания необходимо было учесть большое число разных физических процессов. Именно увеличение второстепенными взаимодействиями привело к созданию новых моделей и позволило забыть самые основные положения модели Хуанга. Так появились всевозможные объяснения появлению спонтанной поляризации в зависимости от "ответственного" взаимодействия.

Одним из наиболее поразительных свойств СФП в сегнетоэлектриках является то, что спонтанное появление отличного от нуля параметра порядка /часто поляризация решетки/ понижает симметрию высокотемпературной фазы. Предполагается, что одно из колебаний сильно увеличивается и искажается. Поэтому говорят, что какое-то колебание замораживается, т.е. его частота становится равной нулю. Так как сегнетоэлектрическое состояние характеризуется макроскопической спонтанной поляризацией, то колебание, частота которого должна замораживаться, должно быть полярным, т.е. активным в инфракрасной области спектра и длинноволновым^{17/}. А это означает, что оптическая ветвь вблизи точки $q=0$ должна сильно уменьшать свою энергию. Отсюда и появилось название этой ветви "мягкая мода"^{18,19/}.

Однако существование мягкой моды в сегнетоэлектриках в определенном температурном интервале вблизи температуры T_c сегнетоэлектрического СФП является следствием неустойчивости их кристаллической решетки, и поэтому она не раскрывает механизма, обеспечивающего энергетическую выгодность этого перехода. Для полного понимания экспериментальных результатов^{20-22/} необходимо построить последовательную динамику ионной решетки, что представляет весьма трудную задачу ввиду сложности кристаллических структур таких соединений. Именно поэтому необходимо построить хорошую модель, которая правдоподобно описывала бы механизм возникновения неустойчивости в ионных решетках. За основу возьмем модель Хуанга^{2/}.

Известно, что все сегнетоэлектрики являются изоляторами и, кроме того, пьезоэлектриками, т.е. ионными кристаллами с сильно поляризуемыми ионами. А упругие свойства ионных решеток коренным образом отличаются от упругих свойств других решеток, т.к. они, вообще говоря, являются пьезоэлектрическими, и поэтому их упругие свойства нельзя рассматривать изолированно от электрических эффектов.

Основой всех макроскопических теорий применительно к материальным средам является допущение, что "ответная реакция" среды носит локальный характер. С точки зрения атомной теории это допущение оправдывается представлением о микроскопичности радиуса действия рассматриваемых сил между атомами. Однако для ионных кристаллов это не имеет смысла,

так как силы, действующие на ионы, дальнodelствующие, и поэтому не могут полностью определяться локальной деформацией. Поэтому кроме деформации, нужно ввести дополнительный локальный параметр - макроскопическое электрическое поле; вместе эти величины полностью определяют силы, действующие на ионы. Таким образом, хотя само электрическое поле в конечном счете определяется частично другими условиями, но благодаря использованию уравнений Максвелла, локальных по своему характеру, восстанавливается локальная основа макроскопического рассмотрения.

Известно, что макроскопическое поле не является переносчиком всего электрического взаимодействия между ионами. Поэтому электрическое поле, действующее на ион, разбивается на макроскопическое поле E и на лоренцевское поле $4\pi P/3$, где P - поляризация. Последнее описывает ту часть взаимодействия, которая однозначно определяется локальными условиями, как и атомные силы. С этой точки зрения макроскопическое поле представляет ту часть сил, действующих на ионы, которая не определяется одними лишь локальными силами. Именно поэтому, вместо закона Гука

$$S_{\rho}^{\sigma} = \sum c_{\rho\sigma} s_{\sigma}^{\rho}, \quad /1/$$

связывающего компоненты упругой деформации S_{ρ}^{σ} и напряжения s_{σ}^{ρ} , для описания упругих свойств ионных решеток вводятся соотношения^{1/}:

$$S_{\rho} = \sum c_{\rho\sigma} s_{\sigma} - \sum e_{\beta\rho} E_{\beta} \quad /2a/$$

$$P_{\alpha} = \sum e_{\alpha\rho} s_{\rho} + \sum a_{\alpha\beta} E_{\beta}, \quad /2б/$$

где P - диэлектрическая поляризация, E - макроскопическое поле. Второй член в /2а/ выражает пьезоэлектрическое напряжение, а первый в /2б/ описывает пьезоэлектрическую поляризацию.

Так как наша работа снимает некоторые возражения против модели Хуанга, то, чтобы было понятно, о чем идет речь, нам необходимо повторить основные выкладки этой модели. Ради простоты рассмотрим ионный кристалл АВ, состоящий из двух

видов ионов A^+ и B^- , с зарядами Ze и $-Ze$ соответственно. В этой кристаллической решетке при ее искажении u^+ и u^- благодаря поляризуемости ионов a^+ и a^- , получают следующие дипольные моменты:

$$P^+ = Zeu^+ + a^+ E_{эфф} \quad /3а/$$

$$P^- = -Ze u^- + a^- E_{эфф} \quad /3б/$$

Если учесть, что

$$E_{эфф} = E + 4\pi P/3, \quad /4/$$

то для плотности полной поляризации $P = P^+ + P^-$ получается

$$P = \left\{ Ze \left(\frac{u^+ - u^-}{v_a} \right) + \frac{(a^+ + a^-)}{v_a} E \right\} / \left[1 - \frac{4\pi}{3} \frac{(a^+ + a^-)}{v_a} \right], \quad /5/$$

где $(u^+ - u^-)$ представляет собой смещение положительных ионов относительно отрицательных, а v_a - объем пар ионов. Из /5/ видно, что для акустических колебаний, для которых $u^+ = u^-$, первый член отсутствует, и поэтому поляризация P не связывается с акустическими колебаниями. А это означает, что и поляризация решетки должна пренебрежимо слабо влиять на длинноволновые акустические колебания в ионных кристаллах.

Ради удобства можно ввести следующие обозначения:

$$w = \sqrt{\frac{\bar{M}}{v_a}} (u^+ - u^-), \quad \text{где } \bar{M} = \frac{M^+ M^-}{M^+ + M^-}. \quad /6а, б/$$

Тогда равенство /5/ принимает вид:

$$P = b_{21} w + b_{22} E, \quad /7/$$

где

$$b_{21} = \frac{3Ze\sqrt{v_a}}{\sqrt{\bar{M}(3v_a - 4\pi(a^+ + a^-))}} \quad \text{и} \quad b_{22} = \frac{3(a^+ + a^-)}{3v_a - 4\pi(a^+ + a^-)}. \quad /8а, б/$$

Чтобы найти уравнения движений для отклонений u^+ и u^- , необходимо кроме упругих сил учесть еще силы, действующие на

ионы со стороны эффективного электрического поля $E_{эфф}$. Учитывая это, имеем:

$$M^+ \ddot{u}^+ = -\kappa(u^+ - u^-) + Ze E_{эфф} \quad /9а/$$

$$M^- \ddot{u}^- = -\kappa(u^- - u^+) - Ze E_{эфф} \quad /9б/$$

После перехода от u^+ и u^- к $(u^+ - u^-)$, из /9а,б/ можно получить

$$\bar{M}(\ddot{u}^+ - \ddot{u}^-) = -\kappa(u^+ - u^-) + Ze E_{эфф}. \quad /10/$$

Наконец, после введения обозначения /6а/ из /10/ можно получить

$$\ddot{w} = b_{11} w + b_{12} E, \quad /11/$$

где

$$b_{11} = \frac{4\pi(Ze)^2}{\bar{M}[3v_a - 4\pi(a^+ + a^-)]} - \frac{\kappa}{\bar{M}} \quad /12/$$

и

$$b_{12} = b_{21}.$$

Итак, мы получили систему уравнений /7/ и /11/ для w , P и E , которые аналогичны уравнениям /2а,б/. Чтобы понять их смысл, можно обратиться к некоторым учебникам^{23-25/}. Где показано, что

$$b_{11} = -\omega_t^2; \quad b_{22} = (\epsilon_\infty - 1)/4\pi \quad /13а,б/$$

и

$$b_{12} = \omega_t \sqrt{\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{4\pi}}. \quad /13в/$$

Используя связь $D_{||} = E_{||} + 4\pi P_{||} = 0$ для длинноволновых продольных оптических колебаний в отсутствие внешнего поля получаем, что

$$\omega_l^2 = b_{11} + \frac{4\pi b_{12}^2}{1 + 4\pi b_{22}} = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} \omega_t^2. \quad /13г/$$

Из формулы /12/ следует, что благодаря противодействию атомных сил малого радиуса действия /представленных членом κ / и дальнедействующих кулоновских сил /представленных членом $4\pi(Ze)^2/[3v_a - 4\pi(a^+ + a^-)]$ частота поперечных колебаний должна сильно зависеть от удельной поляризуемости $(a^+ + a^-)/v_a$, т.е. от температуры. Эта формула также показывает, что так как $\kappa \neq \infty$, то в точке сегнетоэлектрического СФП не может наступить поляризационной катастрофы Моссоти. Поэтому обязательно выполнение неравенства

$$3v_a > 4\pi(a^+ + a^-). \quad /14/$$

Именно поэтому необходимо отбросить как противоречивые все модели, в которых сегнетоэлектрический СФП представлен в виде упорядочения дипольных моментов, а не как следствие неустойчивости ионной кристаллической решетки. Необходимо также критически относиться ко всем моделям, в которых вместо дальнедействующего кулоновского поля вводятся другие поля, которые тоже могут обеспечить энергетическую выгоду искаженной структуры. Конечно, нельзя категорично отбрасывать эти модели, но необходимо иметь в виду, что если основное отличие сегнетоэлектриков от других веществ - это наличие сильно поляризуемых ионов в них, то естественно предположить, что поляризация должна быть причиной всех свойств, отличающих их от остальных веществ.

Итак, в модели Хуанга необходимо добавить предположение, что вся температурная зависимость частоты поперечной оптической активной моды в основном должна определяться температурной зависимостью ионной поляризации. Известно, что полная поляризация иона a_i есть сумма электронной поляризации иона a_e , упругой поляризации иона a_y и его ориентационной поляризации a_0 . Ради полноты необходимо учесть еще и объемную поляризацию a_s , вызванную поверхностными зарядами образца. Поэтому

$$a_i = a_e + a_y + a_0 + a_s. \quad /15/$$

Известно, что температурная зависимость ориентационной поляризации a_0 можно описать формулой /25/-/28/

$$a_0 = Np_0^2 / k_0 T, \quad /16/$$

где N - число молекул с постоянным дипольным моментом p_0 и k_0 - константа Больцмана. Для упругой поляризации всегда предполагалось, что

$$a_y = \gamma N.$$

Об электронной поляризации a_e , известно, что она не зависит от температуры, а зависит только от радиуса иона r_0

$$a_e = 4\pi r_0^3. \quad /18/$$

Для нас, конечно, не имеет значения электронная поляризация иона, т.к. электроны слишком быстро движутся вокруг ядра, и поэтому они участвуют только в ϵ_0 , а неустойчивость решетки вызывается изменением статистической диэлектрической проницаемости ϵ_0 .

Конечно, температурная зависимость /16/ ориентационной поляризуемости a_0 очень удобна для объяснения увеличения поляризуемости кристаллической решетки с понижением температуры. Но обычно в знакомых сегнетоэлектриках нет готовых молекул с постоянным дипольным моментом p_0 . Поэтому остается исследовать температурную зависимость упругой поляризуемости ионов a_y , предполагая, что /17/ неправильно отражает происходящие явления.

В работе Фрелиха^{28/} делается следующий вывод: в электрическом поле гамильтониан частицы /иона/ должен иметь следующий вид:

$$H_E = H_0 - p \cdot E, \quad /19/$$

где H_0 - гамильтониан частицы в отсутствие электрического поля E . а $p = Zex$ - дипольный момент частицы, вызванный ее отклонением x от равновесного положения. Чтобы определить среднее значение диполя p , можно воспользоваться формулой

$$p = \int p \exp\left(-\frac{H_E}{k_0 T}\right) \frac{dx dq}{(2\pi)^n}, \quad /20/$$

где $dx dq$ - элементарный объем $2n$ -мерного фазового пространства / x - обобщенная координата, q - обобщенный импульс/.

Если учесть /19/, то из /20/ легко можно получить

$$\langle p \rangle = Ze \int x \exp\left(-\frac{H_0}{k_0 T}\right) \frac{dx dq}{(2\pi)^n} + E \frac{Z^2 e^2}{k_0 T} \int x^2 \exp\left(-\frac{H_0}{k_0 T}\right) \frac{dx dq}{(2\pi)^n}$$

/21/

или

$$\langle p \rangle = \frac{Z^2 e^2 \langle x^2 \rangle_0}{k_0 T} E,$$

/22/

так как первый интеграл в /21/ аннулируется, если $\langle x \rangle_0 = 0$. Так, в работе /28/ получено, что упругая поляризация ионов должна иметь вид

$$a_y = \frac{Z^2 e^2 \langle x^2 \rangle_0}{k_0 T}$$

/23/

Дальше предполагалось, что имеет место квазиклассика, когда координаты и импульс коммутируют между собой, и поэтому интегрирование в /21/ можно производить раздельно. Так как x^2 не зависит от импульса, то оказывается, что упругая поляризация a_y зависит от упругих свойств кристаллической решетки /28/ и не зависит от массы иона. Нам кажется, что здесь делается большая ошибка, так как именно это приближение неприменимо в температурном интервале вблизи T_c , где проявляется неустойчивость решетки.

Действительно, известно, что среднеквадратичное смещение $\langle x^2 \rangle_0$ колеблющихся частиц описывается формулой /28,29,30/

$$\langle x^2 \rangle_0 = \frac{1}{NM} \sum \frac{\hbar}{\omega_q} \left(n_q + \frac{1}{2} \right).$$

/24/

Известно, что только в случае очень высоких температур ($T \gg \Theta_D$) имеет место равенство

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} N k_0 T = N \kappa \langle x^2 \rangle_0.$$

/25/

Только тогда можно утверждать, что

$$\langle x^2 \rangle_0 = \frac{3}{2} \frac{k_0 T}{\kappa},$$

/26/

и поэтому только тогда верно соотношение /17/. Однако этот интервал температуры $T \gg \Theta_D$ для нас неинтересен.

Здесь необходимо отметить, что нельзя рассматривать равенство /22/ как связь $\langle p \rangle$ с $\langle P^2 \rangle$, т.е. как связь среднего значения дипольного момента с флуктуацией поляризации. Именно это делается в работе Фрелиха /28/. Тогда уже обязательно получим определение /17/, так как флуктуация поляризации $\langle P^2 \rangle$ сегнетоэлектрика вблизи T_c всегда должна быть пропорциональна температуре. Однако нельзя забывать, что мы рассматриваем упругую поляризацию ионов a_y , и поэтому она всегда должна быть связана с искажением решетки, т.е. с ее упругими свойствами. А это означает, что среднее значение дипольного момента $\langle p \rangle$ должно выражаться через среднеквадратичное отклонение колеблющихся ионов, а не через флуктуации поляризации. Тем более, что, учитывая /15/, не всегда полная поляризация выражается одной только упругой поляризацией, и поэтому предположение Фрелиха ошибочно. Только после этого можно принять единственно правильное толкование равенства /22/ как связи между средним значением дипольного момента $\langle p \rangle$ и среднеквадратичным отклонением $\langle x^2 \rangle_0$ колеблющихся ионов, причем последнее должно обязательно определяться формулой /24/, а не /26/.

Итак, из /24/ видно, что чем меньше масса иона, тем больше его среднеквадратичное отклонение и тем больше его упругая поляризация. Отсюда как бы следует, что должен быть изотопический эффект: чем меньше масса иона, тем выше T_c . Но здесь мы должны быть осторожными. Дело в том, что в оптические колебания входит приведенная масса, которая всегда ближе к массе самих легких ионов. Именно поэтому нельзя говорить, что если в BaTiO_3 $T_c = 403^\circ\text{K}$, а в SrTiO_3 $T_c = 105^\circ\text{K}$, то это противоречит сделанным выводам. Действительно, хотя $M_{\text{Ba}} = 137,3$ ат.ед., а $M_{\text{Sr}} = 87,6$ ат.ед., нельзя забывать, что электронная поляризация бария $a_{\text{Ba}}^{\text{Ba}} = 1,55$, а стронция $a_{\text{Sr}}^{\text{Sr}} = 0,86$. А если учесть, что $M_0 = 16,0$ ат.ед., и $M_{\text{Ti}} = 47,8$ ат.ед., то становится ясно, что роль упругой поляризации тяжелых элементов в этих соединениях незначительна. Существенную роль играют их электронные поляризации a_i . Конечно, самая важная роль отведена поляризации кислородного аниона, как электронной $a_{\text{O}}^{\text{O}} = 3,88$, так и упругой.

После того как получили /24/, можно возвратиться к рассмотрению роли протонов в сегнетоэлектрических СФП. В работе автора /31/ получено, что движение протонов в одномерной

цепочке с двухминимумными локальными потенциальными ямами и упругим взаимодействием между ближайшими соседями происходит в виде постоянных перескоков между минимумами одной ямы, из одного в другой. Получено также, что отклонение протона от центра горба между двумя минимумами /от узла решетки/ описывается волной "доменная стенка". Поэтому вдали от фронта доменной стенки все протоны находятся в одном из минимумов локального потенциала, и только вблизи фронта волны их отклонение описывается формулой

$$u = u_0 \operatorname{th} \left(\sqrt{\frac{A}{2}} (x - vt) \right), \quad /27/$$

где $A = \alpha / M [s^2 - v^2]$, если α есть коэффициент перед квадратичным членом в локальном двухминимумном потенциале

$$U_{\text{л}}(u_n) = -\frac{\alpha u_n^2}{2} + \frac{\beta u_n^4}{4}. \quad /29/$$

Энергетический спектр колебаний типа волны "доменная стенка" описывается формулой

$$E = -\frac{N\alpha u_0^2}{4} + \frac{\kappa \sqrt{v} u_0^2 s}{\sqrt{s^2 - v^2}} \frac{2\sqrt{2}}{3}, \quad /29/$$

где $\kappa = \frac{\alpha}{\kappa}$. Точнее, только второй член в /29/ описывает увеличение энергии протонов как следствие их участия в колебании. Первый член в /29/ описывает уменьшение энергии всех протонов как следствие того, что они находятся в одном из минимумов, а не на горбе.

В ^{31/} показано также, что влияние среды на колебание струны сводится к дополнению к потенциалу упругих сил взаимодействия ближайших соседей $\kappa [(u_{n+1} - u_n)^2 + (u_n - u_{n-1})^2] / 2$ локального гармонического потенциала $\alpha u_n^2 / 2$, благодаря которому колебание струны происходит не в виде распространения плоских волн, а в виде распространения колоколообразного устойчивого пакета

$$u = u_0 \exp(-\sqrt{A} |x - vt|). \quad /30/$$

Центр этого пакета движется со скоростью v_q , причем связь между v_q и q дается выражением /в длинноволновом приближении/

$$v_q = s \frac{(qa)}{\sqrt{v^2 + (qa)^2}}, \quad /31/$$

где s - скорость звука в цепочке $/\sqrt{M} s^2 = \kappa a^2 /$ и опять $v = \frac{a}{\kappa}$.

Для энергии этого пакета получилось следующее выражение

$$E_v = \frac{\kappa \sqrt{v} (u_0^v)^2 s}{\sqrt{s^2 - v^2}}. \quad /32/$$

После учета связи /31/ из /32/ можно получить

$$E_q = \sqrt{\kappa M} (u_q^0)^2 \omega_q. \quad /33/$$

Благодаря одинаковости второго члена в /29/ и /32/, мы сделали предположение, что связь между v_q и (qa) в волне "доменная стенка" ^{127/} должна совпадать с /31/. Конечно, это не фатально, так как описания в пространстве квазимпульса или в энергетическом пространстве - однозначны, поэтому это предположение делает модель физически более наглядной. Дальше можно предположить, что вместо одной доменной стенки в цепочке движется несколько, n_q , причем их фронты расставлены далеко друг от друга, чтобы не учитывать взаимодействия между ними ^{132/}. Тогда в этой модели можно построить статистику для числа возбужденных доменных стенок n_q , предполагая при этом, что n_q есть функция Бозе-Эйнштейна, описывающая число занятых бозонных соединений доменными стенками. Тогда имеем

$$n_q = \left\{ \exp\left(\frac{\hbar \omega_q}{k_0 T}\right) - 1 \right\}^{-1}. \quad /34/$$

Необходимо, кроме того, отметить, что вместо /25/ в водородсодержащих сегнетоэлектриках для протонного вклада в упругую поляризацию можно написать формулу

$$\alpha_y = Z^2 e^2 [u_0 - \sqrt{x^2 + u_0^2}]^2 / k_0 T. \quad /35/$$

Действительно, в цепочке с двухминимумным локальным потенциалом^{/28/} среднеквадратичное отклонение $\langle x^2 \rangle_0$ протона от его равновесного положения отсчитывается от его минимума, а в^{/23/} должно входить отклонение от узла решетки, т.е. от центра горба. Именно поэтому, вполне естественно, следует, что замена водорода дейтерием должна уменьшить $\langle x^2 \rangle_0$, тем самым увеличить вклад протонов в упругую поляризуемость, что обеспечило бы более высокую T_c сегнетоэлектрического ФСП. Таким образом, волны "доменные стенки" правильно описывают обратный изотопический эффект, который наблюдается в водородсодержащих соединениях. Так, например, если для KN_2PO_4 $T_c = 123^\circ\text{K}$, то для KD_2PO_4 $T_c = 220^\circ\text{K}$, и если для KN_2AsO_4 $T_c = 96^\circ\text{K}$, то для KD_2AsO_4 $T_c = 162^\circ\text{K}$.

Итак, мы получили, что только благодаря температурной зависимости упругой поляризуемости ионного кристалла возможно проявление неустойчивости ее решетки и появление необходимой температурной зависимости частоты активного поперечного оптического колебания в сегнетоэлектриках. Однако, чтобы найти эту зависимость, не нужно вычислять среднеквадратичное отклонение $\langle x^2 \rangle_0$ по формуле /24/, а можно его прямо экспериментально измерить. Действительно, известно, что интенсивность /т.е. высота максимума/ упругого рассеяния нейтронов на ионах решетки уменьшается с увеличением температуры^{/25, 29, 32, 34/}. Это уменьшение описывается законом

$$I = I_0 \exp(-2W). \quad /36/$$

где

$$W = \frac{k^2}{2NM} \sum_q \frac{\hbar}{\omega_q} \left(n_q + \frac{1}{2} \right) \frac{k^2 \cdot \langle x^2 \rangle_0}{6} \quad /37/$$

называется фактором Дебая-Валлера. Так как фактор Дебая-Валлера учитывает влияние теплового движения ионов на рассеяние нейтронов /или рентгеновских лучей/, то вполне естественно, что он пропорционален их среднеквадратичному отклонению $\langle x^2 \rangle_0$. Именно поэтому, измеряя изменение максимума упругого рассеяния нейтронов от температуры, можно прямо определить температурную зависимость $\langle x^2 \rangle_0$, а также благодаря /23/, и температурную зависимость упругой поляризации α_y .

Конечно, при низких температурах, когда $T \ll \Theta_D$, среднеквадратичное отклонение определяется нулевыми колебаниями. Поэтому оно не зависит от температуры и определяется равенством /29/

$$\langle x^2 \rangle_0 = \frac{9}{4} \frac{\hbar^2}{\bar{M} k_0 \Theta_D} \quad /38/$$

Именно поэтому упругая поляризуемость ионной решетки будет сильно зависеть от температуры

$$\alpha_y^0 = \frac{9}{4} \frac{Z^2 e^2 \hbar^2}{\bar{M} k_0 \Theta_D k_0 T} \quad /39/$$

Не нужно предполагать, что вся температурная зависимость удельной поляризации решетки определяется температурной зависимостью объема пары ионов $v(T)_a = v(0)_a (1 + \delta T)$, где δ - коэффициент теплового расширения решетки. Вместе с этим отпадают все утверждения о том, что модель Хуанга^{/2/} противоречит экспериментальным данным^{/17/}. Действительно, чтобы определить зависимость температуры сегнетоэлектрического СФП, T_c от давления, необходимо исследовать зависимость отношения $\frac{\langle x^2 \rangle_0}{v_a}$ от давления, а не только от объема v_a .

В конце необходимо подчеркнуть, что на основе модели Хуанга^{/2/} успешно описывается взаимодействие света с веществом, и что эта теория дает хорошее совпадение^{/23-25, 35/}. Поэтому вполне можно обойтись без приближенной теории Кокрена^{/19/}, а тем более и без ошибочной теории Кристоффеля и Консина^{/35/}. Дело в том, что последняя теория построена без учета дисперсии электронной энергии в зонах. Такую же ошибку раньше делал Адлер^{/37/} при описании пайерлсовского СФП. В работе^{/38/} автором показано, что предположение Адлера не оправдывается, и поэтому его вывод неверен.

Из верхнего рассмотрения видно, что в случае металла, когда есть много коллективизированных валентных электронов, способных экранировать любое кулоновское дальное действие, невозможно появление неустойчивости в его решетке и существование мягкой поперечной оптической моды. Пайерлсовский СФП является следствием электрон-решеточного взаимодействия, т.е. следствием изменения симметрии кристаллического потенциала, а не следствием электрон-фононного взаимодействия.

В заключение автор приносит благодарность своим коллегам из теоретической группы проф. В.К.Федянина за полезное детальное обсуждение работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борн М., Хуанг К. "Динамическая теория кристаллических решеток", ИЛ, М., 1958.
2. Huang K. *Proc.Roy.Soc.*, 1951, A208, p. 352.
3. Булаевский Л.Н. УФН, 1975, 115, с. 263.
4. Bjelic A., Sauba K., Barisic S. *Nuov.Cim.*, 1974, 238, p. 102.
5. Giuliani G., Tosatti E. *Nuov.Cim.*, 1978, 47B, p. 135.
6. Schulz H.J. *Phys.Rev.*, 1978, B18, p. 5756.
7. Афанасьев А.М., Казан Ю. ЖЭТФ, 1962, 43, с. 1456.
8. Гинзбург В.Л. УФН, 1949, 38, с. 490; ЖЭТФ, 1945, 15, с. 739; 1949, 19, с. 36; ФТТ, 1960, 2, с. 2031.
9. Slater J.C. *Phys.Rev.*, 1950, 78, p. 748, *J.Chem.Phys.*, 1941, 9, p. 16.
10. Kittel C. *Phys.Rev.*, 1951, 82, p. 729.
11. Devonshire A.F. *Phil.Mag.*, 1949, 40, p. 1040; 1951, 42, p. 1065, *Adv.Phys.*, 1954, 3, p. 85.
12. McKeehen L.W. *Phys.Rev.*, 1933, 43, p. 913; 1947, 72, p. 78.
13. Lattinger J.M., Tisza L. *Phys.Rev.*, 1946, 70, p. 954, 1947, 72, p. 257.
14. Woods A.D.B., Cochran W., Brockhouse B.N. *Phys.Rev.*, 1960, 119, p. 980; (and W.Cowley), 1963, 131, pp. 1025, 1030.
15. De Gennes P.G. *Sol.St.Comm.*, 1963, 1, p. 132.
16. Ландау Л.Д. ЖЭТФ, 1937, 7, с. 19; 627. *Phys.Z.Sowjun.*, 1937, 11, p. 26; 545.
17. Блиец Р., Жекш Б. "Сегнетоэлектрики и антиферромагнетики", Мир, М., 1975.
18. Андерсон П.В. В сб.: "Физика диэлектриков", АН СССР, М., 1959.
19. Cochran W. *Phys.Rev.Lett.*, 1959, 3, p. 412.
20. Raman C.V., Nedungadi T.M.K. *Nature*, 1940, 145, p. 147.
21. Cowley R.A. *Phys.Rev.*, 1964, 134A, p. 981.
22. Shirane G., Yamada Y. *Phys.Rev.*, 1977, p. 858; (and A.Linz) 1969, p. 848; *J.Phys.Soc.Jap.*, 1969, 26, p. 396.
23. Киттель Ч. Квантовая теория твердых тел. "Наука", М., 1967.
24. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. "Наука", М., 1978.
25. Давыдов А.С. Физика твердого тела. "Наука", М., 1976.
26. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. ФМ, М., 1959.

27. Тамм И.Е. Основы теории электричества. "Наука", М., 1976.
28. Фрелих Г. Теория диэлектриков, ИЛ, М., 1960.
29. Займан Дж. Принципы теории твердого тела. "Мир", М., 1974.
30. Пайнс Д. Элементарные возбуждения в твердых телах. "Мир", М., 1965.
31. Рангелов Й.М. ОИЯИ, P17-12594, Дубна, 1979.
32. Mazenko G.F., Sahn P.S. *Phys.Rev.*, 1978, 818, p. 6139.
33. Харрисон В.А. Теория твердого тела. "Мир", М., 1972.
34. Гуревич И.И., Тарасов Л.В. Физика нейтронов низких энергий. "Наука", М., 1965.
35. Hopfield H.J. *Phys.Rev.*, 1958, 112, p. 1555.
36. Kristoffel N., Konsin P. *Phys.St.Sol.*, 1967, 21, K39; 1968, 28, p. 731.
37. Adler D. *Rev.Mod.Phys.*, 1968, 40, p. 714; (and H.Brooks), *Phys.Rev.*, 1967, 155, p. 826.
38. Рангелов Й.М. ФНТ, 1977, 6, с. 745.

Рукопись поступила в издательский отдел
27 июня 1979 года.