

**ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА**

P17-86-24

В.Л.Аксенов, М.Бобет, Н.М.Плакида

**ЭФФЕКТЫ ТУННЕЛИРОВАНИЯ
И ФАЗА СТЕКЛА
В СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛАХ ТИПА KDP**

Направлено в журнал "Ferroelectrics"

1986

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время все большее внимание привлекают смешанные кристаллы семейства дигидрофосфата калия KH_2PO_4 (KDP), являющиеся диэлектрическими аналогами спиновых стекол в магнитных системах. Из широкого класса так называемых структурных стекол смеси изоморфных тетрагональных кристаллов сегнетоэлектрика RbH_2PO_4 (RDP) и антисегнетоэлектрика $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP) предоставляют, по-видимому, наибольшие возможности для экспериментального изучения общих свойств стеклоподобного поведения /в смысле фазы спинового стекла/, о чем свидетельствует целый ряд исследований, выполненных к настоящему времени ^{1-7/}.

Эти исследования показывают, что при концентрации x в интервале от 0,2 до 0,8 смешанные кристаллы $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ ($\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{DP}$) имеют характерное стеклоподобное поведение, обусловленное разупорядочением протонов. В чистых кристаллах RDP и ADP при упорядочении протонов при низких температурах возникает спонтанная сегнетоэлектрическая поляризация параллельно c -оси в RDP и антисегнетоэлектрическая - в a - a плоскости в ADP. В смешанных кристаллах $(\text{RA})\text{DP}$ эти переходы подавляются в результате случайного замещения Rb группами NH_4 . Ионы NH_4^+ образуют дополнительные водородные связи с соседними тетраэдрами PO_4 , приводя к фрустрации низкотемпературного кислородно-водородного упорядочения. В результате на водородных связях /в кислородно-водородной подрешетке/ возникает фаза "протонного" стекла ^{8/}.

Теоретическое описание фазовой диаграммы $(\text{RA})\text{DP}$ -системы было предложено в работах ^{8,9/} на основе разупорядоченной модели Изинга. В отличие от магнитных систем, в этих работах принимались во внимание конфигурации слотера для протонов, что существенно усложняло задачу. В работе ^{10/} благодаря применению метода реплик описание фазовой диаграммы было улучшено, и получено согласие с экспериментальными результатами при всех температурах и концентрациях.

Однако в работах ^{8-10/} не учитывалась возможность туннелирования протонов на водородных связях. Эффекты туннелирования особенно важны при промежуточной концентрации ($x \approx 0,5$), когда константа эффективного взаимодействия i , соответственно, температура перехода в фазу стекла становятся сравнимы с константой туннелирования.

Модель протонного стекла с туннелированием была предложена независимо в работах ^{11,12/}. Она представляет собой хорошо извест-

ную в физике сегнетоэлектриков псевдоспиновую модель Изинга в поперечном поле (TIM), но со случайными связями. В работе ^{11/}, как и в модели Шерингтона-Киркпатрика, рассматривалось псевдоспиновое взаимодействие бесконечного радиуса действия и использовался метод реплик. В нашей работе ^{12/} использовано более простое приближение типа виртуального кристалла для случайных конкурирующих взаимодействий произвольного радиуса и получено хорошее качественное согласие с экспериментальными данными.

Все теоретические рассуждения фазы стекла ^{8-12/} относятся, по существу, к квазиравновесным метастабильным состояниям системы. Поскольку эти состояния могут быть разделены бесконечно большими /макроскопическими/ барьерами в конфигурационном пространстве, то фаза стекла должна характеризоваться неэргодическим поведением.

Для неэргодических систем обычные методы вычисления термодинамических величин неприменимы, поскольку обычные термодинамические средние не совпадают со средними по времени. В этом случае единственно возможным описанием системы является динамическое описание - факт, хорошо известный в теории спиновых стекол ^{13,14/}. В этом смысле модель с туннелированием ^{11,12/} обладает дополнительным преимуществом, по сравнению с моделью Изинга ^{8-10/}, состоящим в том, что она является динамической моделью.

В настоящей работе развита термодинамическая и динамическая теория модели протонного стекла с туннелированием. В п.1 дано термодинамическое описание модели, получена фазовая диаграмма и показана возможность существования фазы стекла. В п.2 в приближении взаимодействующих мод вычислены функции релаксации для идеальной модели Изинга в поперечном поле и показано, что в ней возможно неэргодическое поведение. В п.3 на основе полученных в п.2 уравнений исследовано неэргодическое поведение модели Изинга в поперечном поле со случайными связями, которое сопоставляется с фазой стекла, рассмотренной в п.2.

1. МОДЕЛЬ

Модель смешанных сегнето-антисегнетоэлектрических кристаллов с туннелированием ^{11,12/} представляет собой псевдоспиновую модель Изинга в поперечном поле:

$$H = -\Omega \sum_i S_i^x - (1/2) \sum_{ij} J_{ij} S_i^z S_j^z - \sum_i E_i S_i^z, \quad (1/)$$

где константы связи J_{ij} являются случайными величинами с заданным распределением $P(J_{ij})$, E_i - внешнее поле. Термодинамические средние величины $\langle S_i^z \rangle$ могут быть вычислены в приближении среднего поля при $E_i = 0$.

$$\langle S_i^z \rangle \equiv m_i = (H_i^z / 2H_1) \text{th}(H_i / 2kT) \quad /2/$$

$$H_i^z = \Omega^2 + (H_i^z)^2, \quad H_i^z = \sum_j J_{ij} m_j. \quad /3/$$

При достаточно низкой температуре и малой константе туннелирования Ω уравнение /2/ имеет решение $m_i \neq 0$, которое является в общем случае неоднородным из-за случайности величин J_{ij} . Решение m_i , зависящее от величин J_{ij} , определяет само случайное поле, которое может быть описано его моментами $\overline{m_i}$ и $\overline{m_i m_j}$ и т.д., где черта означает среднее с $P(J_{ij})$.

Для оценки температуры фазового перехода рассмотрим устойчивость парафазы ($m_i=0$) по отношению к спиновому замораживанию. Сначала рассмотрим возможность появления фазы с $\overline{m_i} \neq 0$. Заметим, что $\overline{m_i}$ в общем случае зависит от узла, например, в антисегнетоэлектрической фазе. Линеаризуя /2/ относительно m_i

$$m_i = A \sum_{\ell} J_{i\ell} m_{\ell}, \quad A = (1/2\Omega) \text{th}(\Omega/2kT) \quad /4/$$

и выполняя усреднение по J_{ij} в приближении виртуального кристалла /ПВК/: $\overline{J_{ij} m_j} \approx \overline{J_{ij}} \overline{m_j}$, после преобразования Фурье, $(1 - A \overline{J_q}) \overline{m_q} = 0$ /полагая, как обычно, что J_{ij} трансляционно инвариантно/, которое даст температуру перехода T_c в модулированную фазу с волновым вектором q_0 , $m_i \sim \cos q_0 R_i$, получаем

$$kT_c = (\Omega/2) / \text{arth}(2\Omega / \overline{J_{q_0}}), \quad \overline{J_{q_0}} = \max \overline{J_q}. \quad /5/$$

Чтобы оценить температуру перехода в фазу структурного стекла, /СС/, где $\overline{m_i} = 0$, $\overline{m_i^2} \neq 0$, воспользуемся методом /15/, который аналогичен подходу /16/ в теории среднего поля спиновых стекол. Возводя /4/ в квадрат и выполняя усреднение в ПВК:

$$\overline{J_{ik} J_{i\ell} m_k m_{\ell}} \approx \overline{J_{ik} J_{i\ell} m_k m_{\ell}} \approx \overline{J_{ik} J_{i\ell} m_k^2} \delta_{k\ell},$$

получаем

$$(1 - A^2 \overline{J_2^2}) \overline{m_k^2} = 0, \quad \overline{J_2^2} = \sum_{\ell} \overline{J_{i\ell}^2}. \quad /6/$$

В /6/ мы сделали дополнительное предположение, что $\overline{m_k^2}$ не зависит от номера узла. Согласно /6/, парафаза становится неустойчивой относительно замерзания в фазу СС при температуре

$$kT_g = (\Omega/2) / \text{arth}(2\Omega / J_2). \quad /7/$$

Теперь применим полученные оценки к системе, в которой узлы в модели /1/ случайным образом заняты атомами сорта А или В. Тогда получаем $J_{ij} = x_A^2 J_{ij}^{AA} + 2x_A x_B J_{ij}^{AB} + x_B^2 J_{ij}^{BB}$, где x_A и x_B - концентрации компонент. Для простоты выберем $J_{ij}^{AA} = -J_{ij}^{BB} > 0$,

$J_{ij}^{AB} = 0$ и простую кубическую решетку с взаимодействием ближайших соседей. Тогда получаем $\overline{J_{q_0}} = J_0^{AA} |x_A - x_B|$, $J_0^{AA} = \sum_j J_{ij}^{AA}$ и $J_2^2 = (J_0^{AA})^2 (x_A^2 + x_B^2) / 6$. Зависимость температуры перехода в фазу стекла от константы туннелирования, полученная с помощью /7/, показана на рис.1.

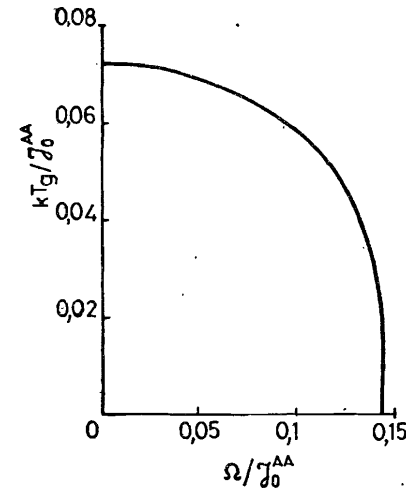


Рис.1. Зависимость температуры перехода в фазу стекла T_g от параметра квантовости Ω при $x_A = x_B = 0,5$.

Статическую восприимчивость, определяемую как

$$\chi_{ik} = (\partial m_i / \partial E_k)_{E_k = 0},$$

можно получить из /2/, используя замену H_k^z на $H_k^z + E_k$:

$$\chi_{ik} = \chi^0(H_i^z) (\delta_{ik} + \sum_{\ell} J_{i\ell} \chi_{\ell k}), \quad /8/$$

$$\chi^0(H_i^z) = \{ (\Omega^2 / 2H_1) \text{th}(H_i / 2kT) + [(H_i^z)^2 / 4kT] [1 - \text{th}^2(H_i / 2kT)] \} / H_i^2. \quad /9/$$

После усреднения этого уравнения и преобразования Фурье получаем

$$\overline{\chi_q} = \chi^0(H_i^z) (1 - \overline{J_q} \chi^0(H_i^z))^{-1}. \quad /10/$$

Для обсуждения восприимчивости ограничимся случаем фазы стекла: $\overline{m_i} = 0$, $\overline{m_i^2} = q \neq 0$ и $\overline{J_q} = 0$. В приближении

$$f(\sum_{\ell} J_{i\ell} m_{\ell})^2 \approx f(\sum_{\ell} J_{i\ell} m_{\ell})^2 \approx f(J_2^2 q),$$

где f - произвольная функция, после усреднения возведенного в квадрат уравнения /2/ получим уравнение

$$q = (1/4) \text{th}^2 [(\Omega^2 + J_2^2 q)^{1/2} / 2kT] - \Omega^2 / J_2^2, \quad /11/$$

которое определяет температурную зависимость $q(T)$. Усреднение уравнения /9/ дает

$$\overline{\chi^{\circ}(H_i^z)} = \chi^{\circ}(H_z), \quad H_z = (J_2^2 \Omega)^{1/2} \quad /12/$$

Решение $\bar{\chi}$ из системы уравнений /10/-/12/ показано на рис.2.

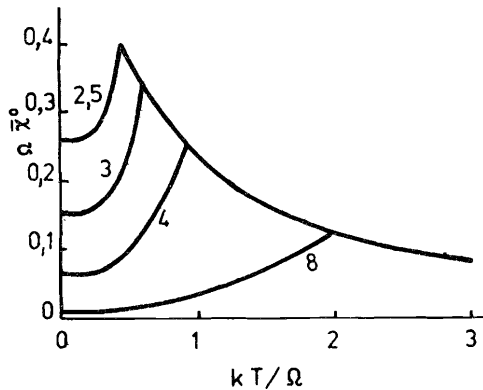


Рис.2. Зависимость восприимчивости от температуры при концентрации $x = 0,5$ для различных параметров J_2/Ω .

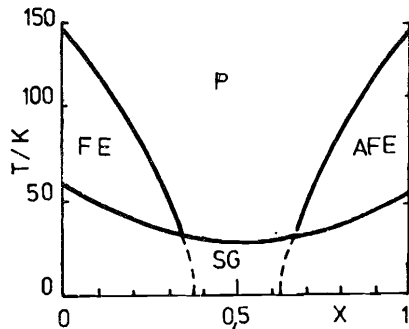


Рис.3. Вычисленная фазовая диаграмма для RADP, показывающая пределы устойчивости парафазы /П/ относительно перехода в сегнетоэлектрическую, антисегнетоэлектрическую и фазу структурного стекла.

Рассмотрим применение полученных модельных расчетов к экспериментам с RADP. Полагая для RDP: $kT_c/\Omega = 2$ и $T_c = 146$ К, получаем $\Omega/k = 73$ К и $J_0^{RDP}/k = 596$ К. Для ADP $T_c = 148$ К/предполагаем такую же константу туннелирования и $J_0^{ADP} = -J_0^{RDP}$. Величину связи между узлами RDP и ADP мы полагаем нулевой. Температуры перехода для этого примера, следующие из /5/ и /7/, показаны на рис.3. Для концентрации $x = 0,35$ получаем значение температуры перехода в фазу стекла $T_g \approx 30$ К в согласии с экспериментом, в то время как значение T_c немного ниже экспериментального. Полученная фазовая диаграмма показывает возможность перехода в фазу стекла в интервале концентрации $x = 0,35-0,65$. Эксперимент дает этот интервал $x \approx 0,2-0,8$.

Недавно были опубликованы данные о дейтерированном RADP /5/. Параметры нашей модели зависят в общем от содержания дейтерия D. Используя линейную интерполяцию, получаем $\Omega(D) = (1-D)\Omega(0) + D\Omega(1)$ и аналогичную формулу для $J_0(D)$. Константы связи для $D = 1$ можно получить, используя значения для температур перехода $T_c = 218$ К для DRDP и $T_c = 242$ К для DADP. Далее, предполагая, что

$\Omega(D=1) = 0$ и $J_0^{AB}(D) = [J_0^{AA}(D) + J_0^{BB}(D)]/2$, получаем для экспериментальных значений /5/ $D = 0,71$ и $x = 0,48$; $|J_0|/k \ll \Omega/k = 21$ К и $J_2/k \approx 240$ К. Эти параметры дают температуру перехода в фазу стекла $T_g \approx 60$ К, что хорошо согласуется с экспериментом, хотя пик наблюдаемой в эксперименте восприимчивости является довольно широким и поэтому температура перехода не может быть определена точно. Так как для нашего примера $|J_0| \ll J_2$, мы ожидаем появления чистой фазы стекла ($\bar{m}_i = 0$), и восприимчивость может быть вычислена из /10/-/12/.

Чтобы сравнить наши результаты с экспериментом, используем формулу $\epsilon_r = \epsilon_0 + C\Omega\bar{\chi}^{\circ}$ для относительной проницаемости, где ϵ_0 - восприимчивость за счет остальных ионов и электронной поляризуемости, а C - постоянная Кюри-Вейсса. При значениях параметров подгонки $\epsilon_0 = 5,5$ и $C = 1900$ функция $1/\epsilon_r$ показана на рис.4, где для сравнения приведены также экспериментальные данные /5/. Наибольшее отклонение приведенных кривых при температуре перехода связано с различием в поведении восприимчивости: резкий изгиб в нашей модели и широкий пик в эксперименте.

Учитывая полученные выше результаты, можно сказать, что модель Изинга в поперечном поле со случайными связями /1/ позволяет дать качественное описание термодинамических свойств смешанных сегнето-антисегнетоэлектрических кристаллов (RADP). Далее мы рассмотрим динамические свойства модели /1/.

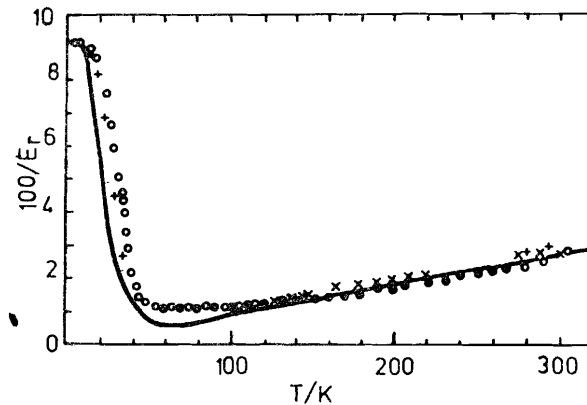


Рис.4. Обратная диэлектрическая проницаемость в зависимости от температуры для дейтерированного RADP в сравнении с экспериментальными данными /5/.

2. ДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ ИЗИНГА В ПОПЕРЕЧНОМ ПОЛЕ

Динамические свойства модели /1/ удобно описать с помощью изотермической функции релаксации /17/ $\phi(t)$:

$$\phi_{ik}^{\alpha\beta}(t) = \int_0^{\beta} d\tau \langle \delta S_i^{\alpha}(t-i\tau) \delta S_k^{\beta} \rangle, \quad /13/$$

где $\delta S_i^\alpha = S_i^\alpha - \langle S_i^\alpha \rangle$ - спиновые флуктуации, и $\langle \dots \rangle$ обозначает усреднение по каноническому ансамблю. Для вычисления этой функции воспользуемся систематическим подходом, развитым Церковниковым^{18/}. Этот подход основан на разложении типа разложения Мори^{19/} для релаксационной функции. Замкнутая система уравнений получается после соответствующего приближения для релаксационного ядра. Далее мы воспользуемся приближением взаимодействующих мод для корреляционных функций сила-сила, лежащим в основе самосогласованной релаксационной теории^{20/}. Для простоты ограничимся рассмотрением парафазы, где $\langle S_i^z \rangle = 0$.

Следуя определению в^{20/}, введем преобразование Лапласа функции /13/ в виде:

$$\phi_{ik}^{\alpha\beta}(z) = (\langle \delta S_i^\alpha | \delta S_k^\beta \rangle) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \theta(\pm t) e^{izt} \int_0^\beta d\tau \langle \delta S_i^\alpha(t-i\tau) \delta S_k^\beta \rangle, \quad \text{Im } z > 0. \quad /14/$$

Разложение $\phi_{ik}^{\alpha\beta}(z)$ для компонент x и z ($\alpha, \beta = x, z$) в виде цепной дроби до второго порядка после преобразования Фурье по координатам приводит к выражению

$$\phi_q^{\alpha\beta} = - \frac{\chi_q^{\alpha\beta}}{z - \frac{\Delta_q^{\alpha\beta} / \chi_q^{\alpha\beta}}{z + M_q^{\alpha\beta}(z) / \Delta_q^{\alpha\beta}}}, \quad (\alpha, \beta = x, z) \quad /15/$$

где $\chi_q^{\alpha\beta}$ - изотермическая восприимчивость:

$$\chi_{ik}^{\alpha\beta} = \langle \delta S_i^\alpha | \delta S_k^\beta \rangle = \phi_{ik}^{\alpha\beta}(t=0), \quad /16/$$

и введены обозначения:

$$\Delta_{ik}^{\alpha\beta} = \langle \dot{S}_i^\alpha | \dot{S}_k^\beta \rangle_1, \quad /17/$$

$$M_{ik}^{\alpha\beta}(z) = \langle \ddot{S}_i^\alpha | \ddot{S}_k^\beta \rangle_2. \quad /18/$$

Индексы в /15/, /16/ обозначают проекции согласно определениям:

$$\langle \dot{S}_i^\alpha | \dot{S}_k^\beta \rangle_1 = \langle \dot{S}_i^\alpha | \dot{S}_k^\beta \rangle - \langle \dot{S}_i^\alpha | \delta S_\ell^\beta \rangle \langle \delta S_\ell^\beta | \delta S_m^{\beta-1} \rangle \langle \delta S_m^{\beta-1} | \dot{S}_k^\beta \rangle \quad /19/$$

$$\langle \ddot{S}_i^\alpha | \ddot{S}_k^\beta \rangle_2 = \langle \ddot{S}_i^\alpha | \ddot{S}_k^\beta \rangle - \langle \ddot{S}_i^\alpha | \delta S_\ell^\beta \rangle \langle \delta S_\ell^\beta | \delta S_m^{\beta-1} \rangle \langle \delta S_m^{\beta-1} | \ddot{S}_k^\beta \rangle. \quad /20/$$

Проекция $\langle \dots | \dots \rangle$ определяется аналогично /19/.

Функции χ и Δ представляют собой нулевой и второй моменты релаксационной функции $\phi(\omega \pm i0) = \phi''(\omega) + i\phi'''(\omega)$

$$\chi = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\pi} \phi''(\omega), \quad \Delta = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\pi} \omega^2 \phi''(\omega). \quad /21/$$

Релаксационная функция связана с динамической изолированной восприимчивостью $\chi^K(z)$ соотношением

$$z\phi(z) = \chi^K(z) - \chi, \quad /22/$$

где χ - изотермическая, а $\lim_{z \rightarrow 0} \chi^K(z)$ - изолированная статическая восприимчивость. Заметим, что относительно простая форма цепной дроби /15/ обусловлена обращением в ноль нечетных моментов $\langle \dot{S}_i^\alpha | \delta S_k^\beta \rangle$ и $\langle S_i^\alpha | \dot{S}_k^\beta \rangle$ для $\alpha, \beta = x, z$. В противоположность этому величина $\text{Im} \phi^{yz}(\omega)$ несимметрична по частоте, т.к. $\langle \dot{S}_i^y | \delta S_k^z \rangle = \delta_{ik} \langle S_i^x \rangle$.

Из уравнения движения $i\dot{S}_i^\alpha = [S_i^\alpha, H]$, вводя $\hat{H}_i^\alpha = \sum_{j \neq i} J_{ij} S_j^\alpha$, получаем уравнения

$$\begin{aligned} \dot{S}_i^x &= S_i^y \hat{H}_i^z, & \ddot{S}_i^x &= \Omega S_i^z \hat{H}_i^z - S_i^x \hat{H}_i^z \hat{H}_i^z - \Omega S_i^y \hat{H}_i^y \\ \dot{S}_i^y &= \Omega S_i^z - S_i^x \hat{H}_i^z, & \ddot{S}_i^y &= -\Omega^2 S_i^y - S_i^y \hat{H}_i^z \hat{H}_i^z + \Omega S_i^x \hat{H}_i^y \\ \dot{S}_i^z &= -\Omega S_i^y, & \ddot{S}_i^z &= -\Omega^2 S_i^z + \Omega S_i^x \hat{H}_i^z, \end{aligned} \quad /23/$$

которые представляют собой обобщенные токи \dot{S}_i^α и силы \ddot{S}_i^α в нашей задаче.

Далее нас будут интересовать продольная ϕ^{zz} и поперечная ϕ^{xx} релаксационные функции. Используя /17/ и /23/, получаем, что вторые моменты Δ^{xx} и Δ^{zz} определяются обычными термодинамическими корреляционными функциями:

$$\begin{aligned} \Delta_{ik}^{xx} &= \langle S_i^z \hat{H}_i^z \rangle \delta_{ik} - J_{ki} \langle S_k^y S_i^y \rangle \\ &= (\Omega^{-1} \langle S_i^x \hat{H}_i^z \hat{H}_i^z \rangle + \langle S_i^y \hat{H}_i^y \rangle) \delta_{ik} - J_{ki} \langle S_k^y S_i^y \rangle \end{aligned} \quad /24/$$

$$\Delta_{ik}^{zz} = \Omega S \delta_{ik}, \quad S = \langle S_i^x \rangle. \quad /25/$$

Эти выражения получены с помощью равенства $i(A|B) = \langle [A, B] \rangle$, а при получении второго уравнения в /24/ использовано условие $\langle S_i^x \rangle = 0$ в /23/.

Теперь обратимся к вычислению релаксационного ядра. Простейший вариант приближения взаимодействующих мод состоит в факторизации высших корреляционных функций. Например:

$$\langle \delta(S_i^x(t-i\tau)S_\ell^z(t-i\tau)) \delta(S_k^x S_m^z) \rangle$$

$$= \langle S_i^x(t-i\tau)S_k^x \rangle \langle S_\ell^z(t-i\tau)S_m^z \rangle + \langle S_i^x(t-i\tau)S_m^z \rangle \langle S_\ell^z(t-i\tau)S_k^z \rangle, \quad /26/$$

где $\delta(S_i^x S_\ell^z) = S_i^x S_\ell^z - \langle S_i^x S_\ell^z \rangle$. Временные корреляционные функции двух спиновых операторов можно вычислить через релаксационные функции с помощью флуктуационно-диссипационной теоремы:

$$\langle S_\ell^z(t) S_m^z \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\pi} e^{-i\omega t} \frac{1}{1 - e^{-\beta\omega}} \omega \text{Im} \phi_{\ell m}^{zz}(\omega). \quad /27/$$

В рамках такой аппроксимационной схемы можно вычислить все компоненты релаксационного ядра $M^{ab}(z)$. Например, используя /18/, получаем

$$M_{ik}^{zz}(z) = \Omega^2 J_{i\ell} J_{km} (\langle \delta S_i^x S_\ell^z | \delta S_k^x S_m^z \rangle) \quad /28/$$

или, после подстановки /26/, /27/ в /28/,

$$M_{ik}^{zz}(z) = \Omega^2 J_{i\ell} J_{km} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 d\omega_2 \frac{1}{\pi^2} \frac{1}{\omega_1 + \omega_2 - z} \frac{\omega_1 n(\omega_1) \omega_2 n(\omega_2)}{(\omega_1 + \omega_2) n(\omega_1 + \omega_2)} \quad /29/$$

$$[\text{Im} \phi_{ik}^{xx}(\omega_1) \text{Im} \phi_{\ell m}^{xx}(\omega_2) + \text{Im} \phi_{im}^{xz}(\omega_1) \text{Im} \phi_{\ell k}^{zx}(\omega_2)],$$

где $n(\omega) = (e^{\beta\omega} - 1)^{-1}$. Таким образом, ядро M^{zz} выражается через релаксационные функции ϕ^{xx} , ϕ^{zz} , ϕ^{xz} и ϕ^{zx} , что является отражением связи спиновых компонент S^z и S^x .

Аналогичные выражения получаются и для других компонент M^{ab} , в результате чего получается замкнутая система уравнений для релаксационных функций ϕ^{ab} . Эта система упрощается при учете точных соотношений

$$\phi^{y\alpha} = (i/\Omega)(\chi^{z\alpha} + z \phi^{z\alpha}), \quad \phi^{\alpha y} = (-i/\Omega)(\chi^{\alpha z} + z \phi^{\alpha z}), \quad \alpha = x, z \quad /30/$$

$$\phi^{yy} = (z/\Omega^2)(\chi^{zz} + z \phi^{zz}), \quad /31/$$

которые следуют из уравнения $\dot{S}_i^z = -\Omega S_i^y$. Ввиду громоздкости выражений для M^{xx} , мы их здесь не приводим.

Рассмотрим возможность неэргодического динамического поведения модели. Неэргодическое поведение характеризуется наличием ненулевого значения временной корреляционной функции флуктуаций в пределе $t \rightarrow \infty$:

$$\lim_{t \rightarrow 0} \langle \delta S_i^a(t) \delta S_k^b \rangle = L_{ik}^{ab} \neq 0. \quad /32/$$

Как было показано Кубо^{/21/}, константа L связана с разностью изотермической χ_{AB} и изолированной кубовской χ_{AB}^k восприимчивостями

$$L_{AB} = T(\chi_{AB} - \chi_{AB}^k); \quad A, B = \delta S_i^a, \delta S_k^b. \quad /33/$$

Фурье-образ константы L_{ik}^{ab} можно вычислить с помощью релаксационной функции $\phi(z)$ согласно соотношению

$$L_q^{ab} = T \lim_{z \rightarrow i0} [-z \phi_q^{ab}(z)] = T \chi_q^{ab} \frac{1}{1 + (\Delta_q^{ab})^2 / (\chi_q^{ab} m_q^{ab})}, \quad /34/$$

где

$$m_q^{ab} = \lim_{z \rightarrow 0} [-z M_q^{ab}(z)]. \quad /35/$$

Из соотношения /27/ следует, что наличие константы $L \neq 0$ приводит к сингулярности при $\omega = 0$ в спектральной интенсивности ϕ'' , т.е.

$$\text{Im} \phi_{ik}^{ab}(\omega) = \pi \beta L_{ik}^{ab} \delta(\omega) + \text{регул. член.} \quad /36/$$

Функцию $M(z)$ получим, подставляя /36/ в выражение для $M(z)$ в приближении взаимодействующих мод. Например, в случае ядра M^{zz} получаем из /29/ и /35/:

$$m_{ik}^{zz} = \beta \Omega^2 J_{i\ell} J_{km} (L_{ik}^{xx} L_{\ell m}^{zz} + L_{im}^{xz} L_{\ell k}^{zx}). \quad /37/$$

Уравнения типа /37/ для m^{ab} определяют вместе с /34/ замкнутую систему уравнений для констант неэргодичности L^{ab} . В этих уравнениях остались неопределенными равновесные термодинамические функции χ и Δ . Для получения качественных результатов воспользуемся для этих функций приближением хаотических фаз^{/22/}. Следуя^{/22/}, выпишем интересующие нас выражения:

$$S = (1/2) \text{th}(\Omega/2T) \quad /38/$$

$$\chi_q^{xx} = (1/T)(1/4 - S^2), \quad \chi_q^{yy} = S/\Omega$$

$$\chi_q^{zz} = S\Omega/\omega_q^2, \quad \omega_q^2 = \Omega^2 - \Omega S J_q \quad /39/$$

$$\chi_q^{ab} = 0; \quad a \neq \beta,$$

а также выражения для Фурье-образов корреляционных функций.

$$C_q^{ab} = \frac{1}{N} \sum_{i,k} e^{i\alpha(i-k)} \langle \delta S_i^a \delta S_k^b \rangle \quad /40/$$

$$C_q^{xx} = 1/4 - S^2, \quad C_q^{yy} = (S/2\Omega)\omega_q \operatorname{cth}(\omega_q/2T) \quad /41/$$

$$C_q^{zz} = (\Omega S/2\omega_q) \operatorname{cth}(\omega_q/2T).$$

Так как $\chi^{zx} = \chi^{xz} = 0$, константы L^{xz} , L^{zx} также равны нулю. Для упрощения вычислений локальные константы неэргодичности $L^{zz} = L^{zz}_{ii}$ пренебрежем дисперсией у m_q^{zz} , т.е. заменим в /34/ m_q^{zz} на $m^{aa} = (1/N) \sum_q L_q^{aa}$ ($a=x, z$). В результате получаем

$$m^{zz} = \beta \Omega^2 J_2^2 L^{xx} L^{zz}, \quad J_2^2 = \sum_{\ell} J_{i\ell}^2. \quad /42/$$

Подстановка /42/, /39/ и /25/ в /34/ дает

$$L^{zz} = (1/N) \sum_q L_q^{zz} = \frac{1}{N} \sum_q \left\{ \frac{TS}{\Omega - SJ_q} - \frac{TS}{\Omega + L^{xx} L^{zz} J_2^2 / ST - SJ_q} \right\}. \quad /43/$$

Для вычисления суммы по q в /43/ воспользуемся простой кубической решеткой /с постоянной решеткой a / с взаимодействием ближайших соседей: $J_q = (J_0/3) \sum_a \cos(q_a a)$. Используя аппроксимацию

$$\frac{1}{N} \sum_q \frac{1}{\Delta + (1 - J_q/J_0)} \approx 2 \left\{ \Delta + 1 - [(\Delta + 1)^2 - 1]^{1/2} \right\}^{-1} \equiv F(\Delta), \quad /44/$$

получаем

$$L^{zz} = (T/J_0) [F(\Delta_0) - F(\Delta_1)], \quad /45/$$

где

$$\Delta_0 = \Omega / SJ_0 - 1$$

/46/

$$\Delta_1 = (\Omega + L^{xx} L^{zz} J_2^2 / ST) / SJ_0 - 1.$$

Уравнение /45/ представляет собой неявное уравнение для константы неэргодичности L^{zz} , если известна константа L^{xx} . Вывод уравнения для L^{xx} проводится аналогичным образом. Результат имеет вид

$$L^{xx} = T \chi^{xx} / (1 + (\Delta^{xx})^2 / \chi^{xx} m^{xx}), \quad /47/$$

где

$$\chi^{xx} = (1/4 - S^2) / T, \quad \Delta^{xx} = SJ_2^2 / 4\Omega$$

$$m^{xx} = J_2^4 L^{zz} [T \chi_{ii}^{zz} \Omega^2 / J_2^2 + 2L^{zz} (S^2 + L^{xx})] / T \quad /48/$$

$$\chi_{ii}^{zz} = F(\Delta_0) / J_0.$$

Выражения /48/ получены в приближении пренебрежения q -зависимостью у релаксационных функций: Восприимчивость χ^{xx} взята в приближении хаотических фаз /39/, а Δ^{xx} /24/ получена с использованием приближения

$$\langle S_i^x \hat{H}_i^z \hat{H}_i^z \rangle \approx SJ_{i\ell} J_{i\ell} \langle S_\ell^z S_k^z \rangle \approx SJ_{i\ell} J_{i\ell} \delta_{\ell k} / 4 = SJ_2^2 / 4,$$

а также равенства $\langle S_i^y S_k^y \rangle \approx \delta_{ik} / 4$. Выражение для m^{xx} получено из приближения $Tm^{xx} \approx \Omega^2 J_2^2 L^{zz} (L^{zz} - L^{zy} L^{yz} / L^{yy}) + 2J_2^4 (S^2 + L^{xx}) (L^{zz})^2$. При этом некоторые проекции исполнены с помощью приближения: $J_2^2 \delta_{ik} + J_{ik}^2 \approx J_2^2 \delta_{ik}$, и корреляционные функции /41/ были учтены только в классическом пределе. Константы неэргодичности L^{yz} , L^{zy} и L^{yy} обращаются в нуль в пределе $z \rightarrow 0$, поскольку релаксационные функции $\phi^{zy}(z) \sim \text{const}$ и $\phi^{yy}(z) \sim z$ в этом пределе. Таким образом, мы получаем следующее отношение: $L^{zy} L^{yz} / L^{yy} \approx L^{zz} - T \chi_{ii}^{zz}$.

Рассмотрим теперь решение уравнений /45/, /47/. Заметим, прежде всего, что всегда имеется тривиальное решение $L^{zz} = L^{xx} = 0$. Помимо этих тривиальных решений, есть ненулевые решения, которые в высокотемпературном пределе определяются выражениями

$$\left. \begin{aligned} L^{zz} &= (1 - \Omega^2 / J_2^2 L^{xx}) / 4 \\ L^{xx} &= (1/4) / (1 + 1/16 L^{zz} (\Omega^2 / J_2^2 + 8L^{xx} L^{zz})) \end{aligned} \right\} T = \infty, \quad /49/$$

численное решение системы /49/ показывает, что при малых значениях $\Omega < \Omega_c^0$ всегда существует два положительных решения. Это означает, что в этой области система ведет себя как модель Изинга. К сожалению, при $\Omega \rightarrow 0$ при произвольных температурах $T > T_c$ величина L^{zz} имеет нефизическое поведение:

$$L^{zz} = (T/N) \sum_q \chi_q^{zz} = (T/J_0) F(4T/J_0 - 1) \geq 1/4, \quad /50/$$

в то время как должно выполняться тождество $L^{zz} =$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle S_i^z(t) S_i^z \rangle \leq 1/4.$$

По-видимому, это показывает ограниченность приближения хаотических фаз для восприимчивости. Тем не менее, мы надеемся, что получаемое поведение L^{xx} и L^{zz} качественно отражает неэргодическое поведение модели.

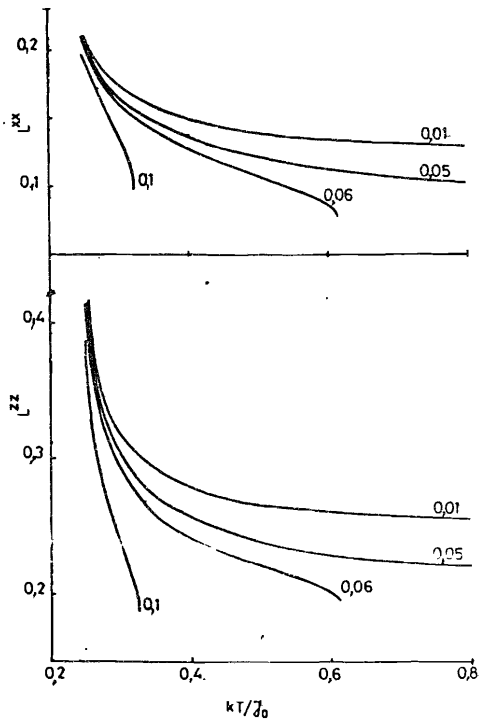


Рис.5. Температурная зависимость констант неэргодичности L^{xx} и L^{zz} при различных значениях поперечного поля Ω/J_0 для ТИМ.

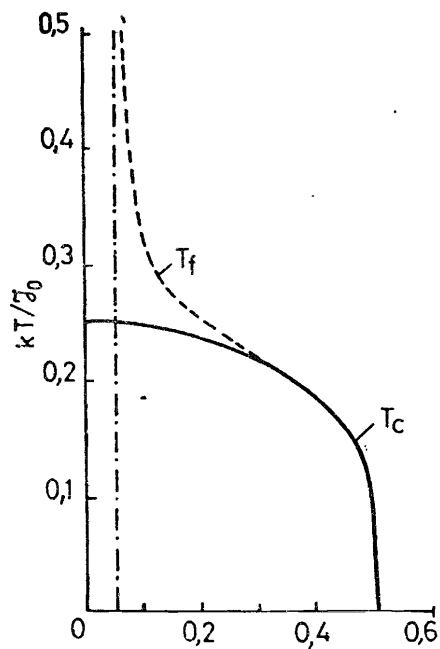


Рис.6. Зависимость температуры фазового перехода в модели ТИМ T_c и температуры появления неэргодического поведения T_f от поперечного поля Ω .

На рис.5 показано температурное поведение констант L^{xx} и L^{zz} в зависимости от параметра Ω/J_0 , полученное решением уравнений /45/, /47/ для простой кубической решетки с взаимодействием ближайших соседей, когда $J_2^z = J_0^z/6$. Как видно, при малых значениях Ω/J_0 решение существует при любых температурах, а при $\Omega > \Omega_c^z = 0,05 J_0$ имеется некоторая температура $T_f > T_c$, когда оно пропадает. На рис.6 показана зависимость этих двух температур от параметра Ω/J_0 .

Таким образом, динамическое поведение модели Изинга в поперечном поле определяется величиной константы туннелирования Ω . Неэргодическое поведение, характерное для модели Изинга, появляется при $\Omega \neq 0$, но $\Omega < \Omega_c^z$, т.е. в модели имеется нижнее критическое значение Ω_c^z , так что при $\Omega < \Omega_c^z$ она имеет изинговскую динамику. При $\Omega > \Omega_c^z$ в области температур $T_c < T < T_f$

появляется неэргодическое поведение, обусловленное, по-видимому, появлением кластеров ближнего порядка в области фазового перехода, вызванных существенно нелинейными эффектами /подробнее см. /23//.

3. НЕЭРГОДИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОПЕРЕЧНОЙ МОДЕЛИ ИЗИНГА СО СЛУЧАЙНЫМИ СВЯЗЯМИ

Рассмотрим теперь динамическое поведение нашей модели /1/ в случае твердого раствора с конкурирующими взаимодействиями. Отличие от рассмотрения в предыдущем разделе состоит в том, что надо произвести конфигурационное усреднение в соответствующих величинах. Например, константа неэргодичности определяется величиной L^{zz} , где черта означает усреднение по случайным связям J_{ij} , которые описываются функцией распределения $P(J_{ij})$. Согласно работе /24/, развитый в предыдущем разделе формализм для вычисления релаксационной функции $\phi(z)$ может быть распространен на вычисление средних $\overline{\phi(z)}$, если скалярное произведение $(A|B)$ и $((A|B))$ во всех формулах заменить средними с $P(J_{ij})$: $(A|B) \rightarrow ((A|B))$, $((A|B)) \rightarrow ((A|B))$.

Основные трудности при этом возникают в уравнениях /26/, /29/. Воспользуемся здесь, как и в разделе 2, приближением виртуального кристалла, согласно которому

$$J_{ij} J_{km} \text{Im} \phi_{ik}^{xx} \text{Im} \phi_{lm}^{zz} \approx J_{ij} J_{km} \text{Im} \phi_{ik}^{xx} \text{Im} \phi_{lm}^{zz} \quad /51/$$

Здесь также пренебрегается корреляциями между спиновыми конфигурациями и случайными параметрами J_{ij} . В результате вместо /42/ получаем для случайной системы

$$m^{zz} = \beta \Omega^2 J_2^z L^{zz} (L^{xx} + (1 - J_1^z/J_2^z) S^2), \quad /52/$$

где $J_1^z = \sum_f \bar{J}_{if}^z$ и $J_2^z = \sum_f \bar{J}_{if}^z$. Дополнительная линейная связь между m^{zz} и L^{zz} по сравнению с /42/ является характерной для систем со случайными связями /ср. /24//. Она обращается в нуль для регулярной системы, где $J_1 = J_2$. Для статической восприимчивости χ^{zz} мы используем приближение /10/ и Δ^{zz} согласно /25/.

Рассмотрим специальный случай $x = 0,5$, который на фазовой диаграмме рис.3 соответствует появлению фазы стекла. В этом случае при $J_{if} = 0$ уравнение, соответствующее /45/, может быть решено, и помимо тривиального решения имеет решение

$$L^{zz} = (kTS/\Omega) [1 - \Omega^2/J_2^z (L^{xx} + S^2)]. \quad /53/$$

Аналогичные уравнения для L^{xx} в случае смешанных кристаллов даются выражениями /47/, /48/ с заменой m^{xx} на

$$m^{xx} = \beta J_2^4 \left[\chi_{ii}^{zz} L^{zz} \Omega^2 / \beta J_2^2 + 2\nu (S^2 + L^{xx}) (L^{zz})^2 + (\nu - 1) L^{xx} / 16 \right] \quad /54/$$

$$\nu = \sum_{k,l} J_{ik}^2 J_{il}^2 / J_2^4, \quad \chi_{ii}^{zz} = F(\Delta_0) / \bar{J}_0, \quad \Delta_0 = \Omega / S \bar{J}_0 - 1.$$

Обсудим теперь твердый раствор $x_A = x_B = 0,5$. Согласно разделу 2, рассмотрим простую кубическую решетку с взаимодействием ближайших соседей, где $J_0^{AA} = -J_0^{BB}$, $J_0^{AB} = 0$ и $\nu = 7/6$. Как видно из рис.7, температурное поведение констант L^{xx} и L^{zz} подобно их поведению в идеальной системе. При $\Omega / J_0^{AA} \leq 0,04$ решения существуют при всех температурах, а при больших значениях Ω / J_0^{AA} они появляются скачком при некоторой температуре T_f . Здесь имеются два решения, но на рис.7 показано только одно, соответствующее большим значениям L^{xx} и L^{zz} . В пределе $T \rightarrow 0$, L^{xx} исчезает экспоненциально, а L^{zz} - линейно, согласно закону $L^{zz} = (1 - 4\Omega^2 / J_2^2) / 2\beta\Omega$. Как следует из последней формулы, при $2\Omega > J_2 = J_0^{AA} / \sqrt{12}$ ненулевые решения отсутствуют. Это условие удивительным образом согласуется с условием появления фазы стекла, полученным в разделе 1. Более того, в случае $L^{xx} \ll S^2$ уравнение /53/, определяющее T_f , $L^{zz}(T_f) = 0$, и уравнение /7/ для T_g совпадают. Как показывают численные расчеты, для $\Omega \geq 0,07 J_0$ действительно $L^{xx} \ll S^2$ и T_f и T_g близки друг к другу. При уменьшении значений Ω разница T_g и T_f увеличивается за счет увеличения T_f .

Обсудим полученные результаты. Как было показано Сузуки в общем виде /25/, появление ненулевой константы неэргодичности L_{AB} в /33/ связано с существованием в системе интегралов движения H_α : $[H_\alpha, H] = 0$, таких, что $\langle AH_\alpha \rangle \neq 0$ и $\langle BH_\alpha \rangle \neq 0$. В работе /26/ было отмечено, что для локальных операторов $\{A, B\} = \{\delta S_i^\alpha, \delta S_j^\beta\}$ соответствующие интегралы движения H_α также являются локальными величинами, и критерий неэргодичности в форме /33/ совпадает с критерием локализации для исследуемого набора $\{A, B\}$ локальных операторов.

В модели Изинга, где операторы S_i^z сами являются интегралами движения, $[S_i^z, H] = 0$ система неэргодична при всех температурах. В исследованной нами модели Изинга с поперечным полем неэргодическое поведение наблюдается при $\Omega < \Omega_c^0$ при всех температурах, как и в простой модели Изинга, а при $\Omega > \Omega_c^0$ достаточно сильное туннелирование снимает эту неэргодичность в области высоких температур, $T > T_f$. Наблюдаемый при $T = T_f$ динамический фазовый переход /см. /20/ / в фазу с неэргодическим поведением может быть связан, таким образом, с существованием локальных интегралов движения. В этом случае константу неэргодичности L_{AB} /33/ можно рассматривать как "динамический параметр порядка", который, как и в случае спиновых стекол /см. /14/, может

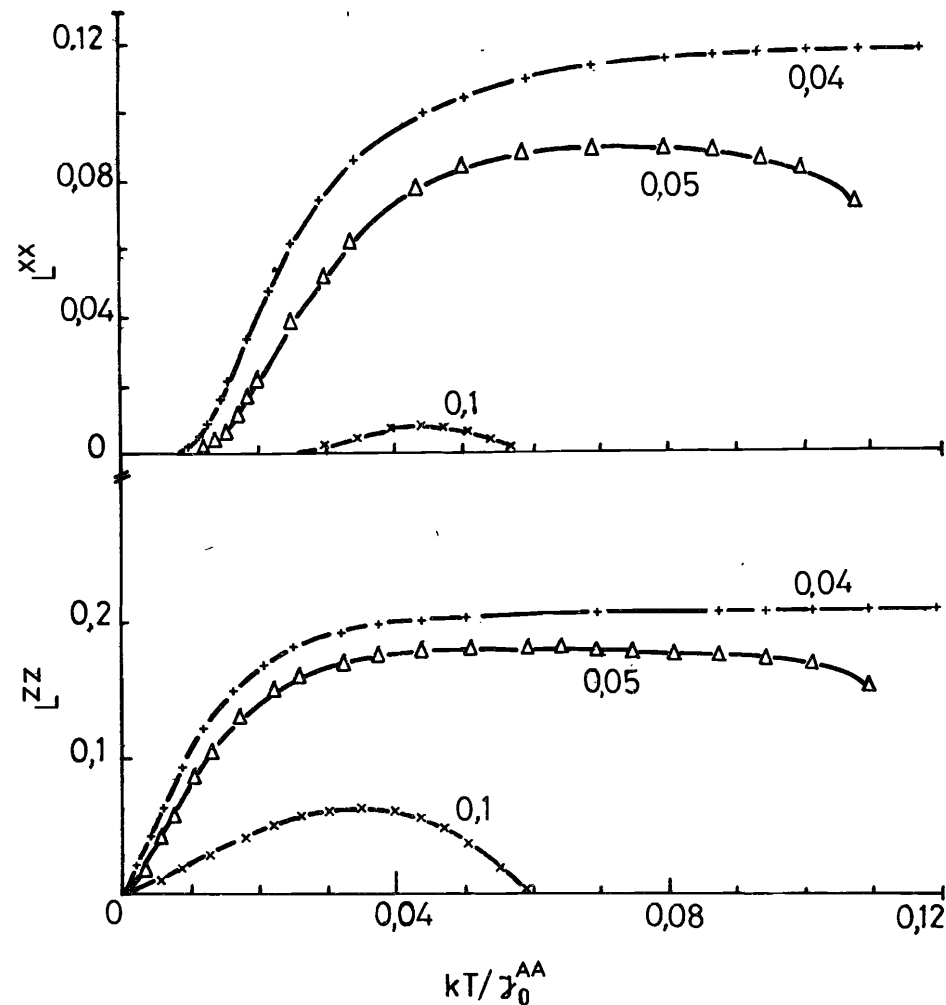


Рис.7. Температурная зависимость констант неэргодичности L^{xx} и L^{zz} при различных значениях поперечного поля в ТИМ со случайными связями.

быть измерен экспериментально. Соответствие температур T_f и T_g , полученное в области больших значений Ω , дополнительно подтверждает связь термодинамического критерия перехода в фазу стекла и динамического неэргодического поведения в системе с конкурирующими взаимодействиями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Courtens E. Helvetica Phys.Acta, 1983, vol.56, p.705.
2. Courtens E. Phys.Rev.Lett., 1984, vol.52, p.69.
3. Courtens E. et al. Phys.Rev. B, 1984, vol.29, p.515.
4. Slak J. et al. Phys.Rev. B, 1984, vol.30, p.85.
5. Schmidt V.H. et al. Phys.Rev. B, 1984, vol.30, p.2795.
6. Terauchi H. et al. J.Phys.Soc.Jap., 1984, vol.53, p.483.
7. Hayase S. et al. J.Phys.Soc.Jap., 1985, vol.54, p.812.
8. Prelovsek P., Blinc R. J.Phys. C, 1982, vol.15, p.1985.
9. Matsushita E., Marsubara T. Progr.Theor.Phys., 1984, vol.71, p.235.
10. Matsushita E., Matsubara T. J.Phys.Soc.Jap., 1985, vol.54, p.1161.
11. Pirc R., Tadic B., Blinc R. Z.Phys. B, 1985, vol.61, p.69.
12. Aksenov V.L., Bobeth M., Plakida N.M. J.Phys. C, 1985, vol.18, p.L519.
13. Sompolinsky H. Phys.Rev.Lett., 1981, vol.47, p.935.
14. Yeshurun Y., Sompolinsky H. Phys.Rev. B, 1982, vol.26, p.1487.
15. Aksenov V.L., Bobeth M. phys.stat.sol.(b), 1985, vol.128, p.K105.
16. Sherrington D. J.Phys.C, 1975, vol.8, p.L208.
17. Forster P. Hydrodynamic Fluctuations, Broken Symmetry and Correlation Functions. Benjamin Inc., London, 1975.
18. Tserkovnikov Yu.A. Theor. and Math.Phys., 1981, vol.49, p.219; 1982, vol.50, p.261.
19. Mori H. Progr.Theor.Phys., 1965, vol.34, p.399.
20. Götze W. Z.Phys.B, 1984, vol.56, p.139.
21. Kubo R. J.Phys.Soc.Jap., 1957, vol.12, p.570.
22. Aksenov V.L., Konwent M., Schreider J. Theor. and Math. Phys., 1979, vol.38, p.388.
23. Aksenov V.L. et al. JINR, E17-85-691, Dubna, 1985.
24. Götze W., Sjögren L. J.Phys. C, 1984, vol.17, p.5759.
25. Suzuki M. Physica, 1971, vol.51, p.277.
26. Schreiber J. Proc. 5th Int.Seminar on Magnetism. Wissenschaftliche Zeitschrift der HfV Dresden, 1984, p.31.

Рукопись поступила в издательский отдел
14 января 1986 года.

Аксенов В.Л., Бобет М., Плакида Н.М.
Эффекты туннелирования и фаза стекла
в смешанных кристаллах типа KDP

P17-86-24

Развита теория термодинамических и динамических свойств смешанных сегнето-антисегнетоэлектрических систем с водородными связями типа кристаллов KDP. В качестве модели рассмотрена модель Изинга в поперечном поле со случайными связями произвольного радиуса действия. Поперечное поле описывает эффекты туннелирования протонов на связях. Получена фазовая диаграмма и показана возможность существования в модели фазы протонного стекла. Установлено, что эффекты туннелирования играют важную роль в характере динамики модели. Имеется нижнее критическое значение константы туннелирования $\Omega = \Omega_c$ такое, что при $\Omega < \Omega_c$ система является неэргодической при любой температуре. При $\Omega > \Omega_c$ неэргодическое поведение модели возникает при температуре T_f , которая при определенных значениях совпадает с термодинамической температурой перехода в фазу стекла T_g .

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1986

Перевод Т.Ю.Думбрайс

Aksenov V.L., Bobeth M., Plakida N.M.
Effect of Tunnelling and Glass Phase
in Mixed Crystals of KDP Type

P17-86-24

Some thermodynamical and dynamical properties of mixed ferro- and antiferroelectric crystals with hydrogen bonds of the KDP type are investigated theoretically in the framework of the transversal Ising model with random competing interactions where the transverse field describes the tunnelling of the protons. The phase diagram derived for this model suggests the existence of a proton glass phase. The strength of the tunnelling Ω is found to be important for the character of the dynamics of the model. There exists a lower critical tunnelling constant Ω_c such that for $\Omega < \Omega_c$ the system behaves nonergodic at arbitrary temperatures. For $\Omega > \Omega_c$ a nonergodic behaviour is possible only for $T < T_f$. For certain values of the tunnelling constant Ω the temperature T_f agrees with the transition temperature to the proton glass phase.

The investigation has been performed at the Laboratory of Theoretical Physics, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1986