

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

ДУБНА



С-763

29/11-75

P17 - 9226

С.Стаменкович, Н.М.Плакида, В.Л.Аксенов,
Т.Шиклош

4962/2-75

ОБОБЩЕННАЯ МОДЕЛЬ
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

1975

P17 - 9226

С.Стаменкович,¹ Н.М.Плакида, В.Л.Аксенов,
Т.Шиклош²

ОБОБЩЕННАЯ МОДЕЛЬ
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

Доложено на Международной конференции по
статистической физике (Будапешт, 1975).

¹ Институт ядерных исследований им. Бориса Кидрича,
Белград, СФРЮ.

² Центральный институт физических исследований,
Будапешт, ВНР.

Стаменкович С. и др.

P17 - 9226

Обобщенная модель сегнетоэлектрического фазового перехода

Предложена обобщенная модель сегнетоэлектрического фазового перехода, описывающая как переход типа смещения, так и переход типа порядок-беспорядок с помощью двух параметров порядка: среднего смещения атомов и среднего числа заполнения атомов двух равновесных положений. Тип фазового перехода определяется безразмерной энергией связи атомов.

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований
Дубна 1975

Stamenković S. et al.

P17 - 9226

General Model for Ferroelectric Phase
Transitions

A general model for the ferroelectric phase transition is proposed, describing both "displacive" and "order-disorder" types of phase transitions with the help of two order parameters: average displacements of atoms and average occupation numbers of two equilibrium positions. The type of the phase transition depends on the dimensionless coupling energy between the atoms.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research
Dubna 1975

1. Введение

Принято считать, что фазовые переходы в сегнетоэлектриках можно разделить на два основных класса: типа порядок-беспорядок и типа смещения /см., например, /1/ /. В первом случае фазовый переход состоит в статистическом упорядочении активных атомов относительно нескольких /в простейшем случае двух/ положений равновесия, определяемых в каждой ячейке остальными атомами. Во втором случае фазовый переход вызывается динамической неустойчивостью решетки относительно коллективного смещения активных атомов относительно симметричных положений в ячейке. Однако в последнее время было показано, что оба типа фазовых переходов могут быть описаны одной моделью и между ними нет существенных отличий /см., например, /2-7/ /. В простейшем случае эта модель описывается гамилтонианом в виде суммы одночастичных энергий, определяемых потенциалом с двойным минимумом, и гармонической связью между активными атомами в разных ячейках. Величина связи по отношению к высоте потенциального барьера в одночастичном потенциале и определяет характер фазового перехода. Для приближенного описания фазового перехода в этой модели использовался как метод молекулярного поля Кюри-Вейса, так и метод самосогласованного фононного поля /2-8/ . В работе /7/ было проведено сравнение обоих методов и было показано, что в случае слабой связи характер фазового перехода по типу ближе к переходу порядок-беспорядок, который более последовательно описывается в приближении молекулярного поля, а в случае сильной связи

переход следует отнести к типу смещения и его можно разумно описать в приближении самосогласованного фононного поля. Подобная зависимость объясняется тем обстоятельством, что в случае перехода порядок-беспорядок основную роль играет статистическое разупорядочение атомов по эквивалентным положениям равновесия, которое достаточно точно описывается квазиспиновой моделью, и коллективные колебания атомов не играют существенной роли, а в случае перехода смещения существенной оказывается динамическая корреляция смещений атомов в разных ячейках и поэтому успешно работает приближение самосогласованных фононов, которое точно учитывает эти корреляции.

Следовательно, для последовательного описания фазового перехода в сегнетоэлектриках необходимо учесть оба механизма одновременно в рамках единой модели. В настоящей работе предложена обобщенная модель сегнетоэлектрического фазового перехода, содержащая два параметра порядка: среднюю заселенность $\sigma_\alpha(\theta)$ одного из положений равновесия $\alpha = (+, -)$, определяемую в квазиспиновом подходе, и среднее смещение $\eta_\alpha(\theta)$ атомов относительно центра ячейки, определяемого в схеме самосогласованных фононов. В зависимости от значений параметров задачи может происходить фазовый переход порядок-беспорядок, когда $\sigma_+(\theta_k) = \sigma_-(\theta_k)$, переход типа смещения, когда $\eta_+(\theta_s) = \eta_-(\theta_s) = 0$, или переход смешанного типа.

В следующем разделе формулируется модель, вводится гамильтониан и обсуждаются условия равновесия подрешеток. В разделе 3 выводятся уравнения для фононной подсистемы и параметра $\eta_\alpha(\theta)$. В разделе 4 обсуждается квазиспиновая часть гамильтониана и рассматривается уравнение для параметра $\sigma_\alpha(\theta)$. В разделе 5 приведены результаты численных расчетов и обсуждение модели.

2. Гамильтониан модели

При описании фазовых переходов в сегнетоэлектриках обычно удается выделить группу атомов, характер

движения которых существенно зависит от температуры, так что их можно считать ответственными за возникновение фазового перехода. При этом в первом приближении действие остальных атомов можно заменить средним статическим полем^{/1/}. Рассмотрим поэтому простую модель, в которой учитывается движение лишь активных атомов:

$$H = \sum_i \left\{ \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V(\vec{R}_i) \right\} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi(\vec{R}_i - \vec{R}_j), \quad /2.1/$$

где \vec{p}_i и \vec{R}_i - импульс и координата рассматриваемых атомов, $V(\vec{R}_i)$ - одночастичный потенциал, создаваемый остальными атомами, $\phi(\vec{R}_i - \vec{R}_j)$ - взаимодействие атомов в разных ячейках, которое предполагается парным. Потенциал $V(\vec{R}_i)$ имеет два минимума или более, что и обеспечивает возможность упорядочения активных атомов по этим состояниям в ячейке. Для простоты примем, что имеются два состояния в каждой ячейке, так что координата атома может быть представлена /ниже точки фазового перехода/ в виде

$$\vec{R}_i = \vec{\ell}_i + \sigma_i^+ \vec{s}_i^+ + \sigma_i^- \vec{s}_i^-, \quad /2.2/$$

где $\vec{\ell}_i$ - координата центра ячейки, $\sigma_i^+ = 1$ или 0 в зависимости от того, находится атом в состоянии /+/ или /-/ ($\sigma_i^- = 0$ или 1 соответственно). Оператор проективирования σ_i^α ($\alpha = +, -$) выражается обычным образом через оператор квазиспина

$$\sigma_i^\alpha = \frac{1}{2} (1 + a \sigma_i). \quad /2.3/$$

Смещение атома s_i^α в состоянии α может быть записано в виде статического смещения b_i^α и тепловых флуктуаций u_i^α :

$$\vec{s}_i^\alpha = \vec{b}_i^\alpha + \vec{u}_i^\alpha, \quad \vec{b}_i^\alpha = \langle \vec{s}_i^\alpha \rangle = \vec{b}_i^\alpha, \quad /2.4/$$

где $\langle \dots \rangle$ означает статистическое усреднение с гамильтонианом /2.1/. Таким образом, представление координаты атома в виде /2.2/ позволяет учесть как случайное распределение его по двум положениям равновесия

в ячейке с помощью оператора σ_i^a , так и тепловые флуктуации u_i^a вблизи одного из положений равновесия. При описании фазовых переходов порядок-беспорядок последними обычно пренебрегают, а для фазовых переходов смещения принимают, что все атомы имеют одинаковые положения равновесия во всех ячейках $/a = +$ или $a = - /$, так что оператор σ_i^a принимает одно значение во всех узлах i . В обобщенной модели мы сможем рассматривать оба типа перехода, пользуясь полным представлением /2.2/.

Подставляя /2.2/ в гамильтониан /2.1/, запишем его в виде

$$H = \sum_{ia} \sigma_i^a \left\{ \frac{1}{2m} (\vec{p}_i^a)^2 + V(\vec{\ell}_i + \vec{s}_i^a) \right\} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{a\beta} \sigma_i^a \sigma_j^\beta \phi(\vec{\ell}_i - \vec{\ell}_j + \vec{s}_i^a - \vec{s}_j^\beta). \quad /2.5/$$

Равновесные положения атомов решетки $\vec{b}_a = \langle \vec{s}_i^a \rangle$ можно определить, пользуясь условием равновесия атомов в виде

$$i \frac{d}{dt} \langle \vec{p}_i^a(t) \rangle = \langle [\vec{p}_i^a, H] \rangle = 0,$$

которое приводит к уравнению

$$\left\langle \frac{\partial}{\partial \vec{s}_i^a} V(\vec{\ell}_i + \vec{s}_i^a) \right\rangle + \sum_{j\beta} \langle \sigma_j^\beta \frac{\partial}{\partial \vec{s}_i^a} \phi(\vec{\ell}_i - \vec{\ell}_j + \vec{s}_i^a - \vec{s}_j^\beta) \rangle = 0. /2.6/$$

Учитывая далее, что обычно смещения атомов относительно центра ячейки малы: $|\vec{b}_a| \ll |\vec{\ell}_i - \vec{\ell}_j|$, потенциальную энергию Γ /2.5/, /2.6/ удобно представить в виде разложения:

$$V(\vec{\ell}_i + \vec{s}_i^a) = \sum_{n=0} \frac{1}{n!} (\vec{s}_i^a \frac{\partial}{\partial \vec{\ell}_i}) V(\vec{\ell}_i), \quad /2.7a/$$

$$\phi(\vec{\ell}_i - \vec{\ell}_j + \vec{s}_i^a - \vec{s}_j^\beta) = \sum_{n=0} \frac{1}{n!} ((\vec{s}_i^a - \vec{s}_j^\beta) \frac{\partial}{\partial \vec{\ell}_i})^n \phi(\vec{\ell}_i - \vec{\ell}_j). /2.7b/$$

В простейшем приближении достаточно сохранить лишь первые члены в разложении /2.7/, записывая одночастичный потенциал в виде

$$V(\vec{\ell}_i + \vec{s}_i^a) = V(\vec{\ell}_i) - \frac{A}{2} (\vec{s}_i^a)^2 + \frac{B}{4} (\vec{s}_i^a)^4, \quad /2.8/$$

где параметры A, B определяют высоту потенциального барьера $u_0 = A^2/4B$ и расстояние между двумя минимумами

$2s_0 = 2\sqrt{A/B}$. В парном взаимодействии достаточно учесть гармонические члены

$$\phi(\vec{\ell}_i - \vec{\ell}_j + \vec{s}_i^a - \vec{s}_j^\beta) = \phi(\vec{\ell}_i - \vec{\ell}_j) + \phi''_{ij} \frac{1}{2} (\vec{s}_i^a - \vec{s}_j^\beta)^2, \quad /2.9/$$

предполагая, что $\phi'(\vec{\ell}_i - \vec{\ell}_j) = 0$. Кроме того, следуя /5,7/, будем считать, что смещения атомов происходят вдоль одной оси кристалла, хотя полный спектр оптических колебаний решетки соответствует трехмерному случаю. В этом приближении зависящая от смещений атомов часть гамильтониана /2.5/ принимает вид

$$H = \sum_{ia} \sigma_i^a \left\{ \frac{1}{2m} (\vec{p}_i^a)^2 - \frac{A}{2} (\vec{s}_i^a)^2 + \frac{B}{4} (\vec{s}_i^a)^4 \right\} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{a\beta} \sigma_i^a \sigma_j^\beta \phi''_{ij} \frac{1}{2} (\vec{s}_i^a - \vec{s}_j^\beta)^2. \quad /2.10/$$

Условия равновесия /2.6/ для этого гамильтониана в приближении молекулярного поля для квазиспиновой системы и независимости ее от фоновой подсистемы $\sum_{\beta} \langle \sigma_j^\beta (\vec{s}_i^a - \vec{s}_j^\beta) \rangle \approx \langle \vec{s}_i^a \rangle - \sum_{\beta} \sigma_j^\beta \langle \vec{s}_j^\beta \rangle = (\vec{b}_a - \vec{b}_{-a}) \sigma_{-a}$ могут быть записаны в виде

$$A\vec{b}_a + B \langle (\vec{s}_i^a)^3 \rangle + (\vec{b}_a - \vec{b}_{-a}) \sigma_{-a} \sum_j \phi''_{ij} = 0. \quad /2.6a/$$

Выбирая положительное направление смещений вдоль оси \vec{b}_+ : $\vec{b}_+ = -|\vec{b}_-|$ и пользуясь приближением

$$\langle (\vec{s}_i^a)^3 \rangle \approx b_a^3 + 3b_{-a} \langle (u_i^a)^2 \rangle,$$

условия равновесия представим в виде

$$\eta_a^3 - (1 - 3\gamma_a) \eta_a + (\eta_+ + \eta_-) f_0 \sigma_{-a} = 0, \quad /2.11/$$

где введены безразмерные переменные

$$\eta_a^2 = \frac{B}{A} b_a^2, \quad y = \frac{B}{A} \langle (u_i^a)^2 \rangle,$$

$$f_q = \frac{1}{A} \sum_{j \neq i} \phi_{ij}'' e^{iq(\ell_i - \ell_j)}, \quad f_0 = f_q = 0 \quad /2.12/$$

и средняя заселенность состояния a согласно /2.3/

$$\sigma_a = \langle \sigma_i^a \rangle = \frac{1}{2} (1 + a\sigma). \quad /2.13/$$

Анализ условий равновесия /2.11/ показывает, что, помимо нулевых решений, $\eta_+ = \eta_- = 0$, соответствующих парафазе, возможны решения с $\eta_a \neq 0$. При этом в случае малых значений $f_0 \ll 1$ существуют два равновесных положения, по величине близких друг к другу, $\eta_+ - \eta_- \approx \sigma f_0 \ll 1$, и возможны решения $\sigma = 0$, соответствующие полному разупорядочению при переходе порядок-беспорядок. При значениях параметра связи $f_0 \geq 0,25$ возможно существование при любых температурах лишь одного ненулевого решения, например, $\eta_+ \neq 0$, при полном упорядочении атомов, $\sigma = +1$. В этой области возможен лишь фазовый переход типа смещения.

3. Фононная подсистема

Определим фононный спектр и средние значения корреляционных функций смещений атомов, пользуясь методом функций Грина в теории сильно ангармонических кристаллов /9/.

Рассмотрим функцию Грина от операторов смещений общего типа:

$$D_{ij}(t-t') = \langle \langle u_i(t); u_j(t') \rangle \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega(t-t')} D_{ij}(\omega), \quad /3.1/$$

где приняты обычные обозначения /см. /9/ /. Функция Грина /3.1/ описывает корреляцию смещений атомов в узлах решетки i и j в произвольных состояниях, так как здесь $u_i = \sigma_i^+ u_i + \sigma_i^- u_i^-$. Введем также функцию Грина для фиксированного состояния a атома в узле i , полагая $\sigma_i^a = 1$:

$$D_{i(a),j}(t-t') = \langle \langle u_i^a(t); u_j(t') \rangle \rangle, \quad /3.2/$$

которая необходима для определения среднего квадрата смещения атома в состоянии a :

$$\langle (u_i^a)^2 \rangle = \int_0^{\infty} d\omega \operatorname{cth} \frac{\omega}{2\theta} \left[-\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} D_{i(a),i}(\omega + i\epsilon) \right]. \quad /3.3/$$

Учитывая, что функции Грина /3.1/ и /3.2/ содержат статистическое усреднение с полным гамильтонианом /2.10/, т.е. включают и усреднение по всем состояниям атомов, и поэтому зависят лишь от разности координат атомов $\vec{s}_i - \vec{s}_j \approx \vec{\ell}_i - \vec{\ell}_j$; запишем фурье-разложение их по векторам обратной решетки \vec{q} в виде

$$D_{i(a),j}(\omega) = \frac{1}{NA} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q}(\vec{\ell}_i - \vec{\ell}_j)} D_{\vec{q}}^a(\omega). \quad /3.4/$$

Уравнение движения для функции Грина /3.2/ с гамильтонианом /2.10/ имеет вид

$$-m \frac{d^2}{dt^2} D_{i(a),j}(t-t') = \delta_{ij} \delta(t-t') - (A - \sum_j \phi_{ij}'') \langle \langle s_i^a; u_j(t') \rangle \rangle + \\ + B \langle \langle (s_i^a)^3; u_j(t') \rangle \rangle - \sum_{ky} \phi_{ik}'' \langle \langle \sigma_k^y s_k^y; u_j(t') \rangle \rangle. \quad /3.5/$$

Функция Грина в правой части $\langle \langle \sigma_s^y s_k^y | u_j \rangle \rangle$ описывает корреляцию смещений атомов в узлах k и j при условии, что в узле i атом находится в состоянии a : $\sigma_i^a = 1$ в /3.5/. Однако, поскольку $k \neq i$ в сумме в /3.5/, то можно пренебречь корреляцией состояний a и γ для атомов в узлах k и i и снять последнее условие, т.е. воспользоваться приближением молекулярного поля для квазиспиновой подсистемы. Пользуясь, кроме того, приближением независимости фононной подсистемы от квазиспиновой, получим для этой функции Грина соотношение

$$\langle\langle \sigma_k^y s_k^y | u_j \rangle\rangle |_{\sigma_i^a = 1} \approx \langle\langle \sigma_k^y s_k^y | u_j \rangle\rangle \approx \langle \sigma_k^y \rangle \langle\langle s_k^y | u_j \rangle\rangle. \quad /3.6/$$

Подставляя теперь $s_i^a = b_a + u_i^a$ в функции Грина и пользуясь псевдогармоническим приближением /9/

$$\langle\langle (u_i^a)^3 | u_j \rangle\rangle \approx 3 \langle (u_i^a)^2 \rangle \langle\langle u_i^a | u_j \rangle\rangle, \quad /3.7/$$

для фурье-компонент функции Грина в /3.5/ получаем уравнение

$$[m\omega^2 + A(1 - f_0) - 3B(b_a^2 + \langle (u_i^a)^2 \rangle)] D_{i(a),j}(\omega) = \\ = \delta_{ij} - \sum_{ky} \phi_{ik}'' \sigma_y D_{k(y),j}(\omega). \quad /3.8/$$

Решая это уравнение с помощью разложения /3.4/ и пользуясь соотношениями /2.12/, получаем для функции Грина /3.2/

$$D_q^a(\nu) = \frac{\nu^2 - \nu_{-a}^2}{(\nu^2 - \nu_{q+}^2)(\nu^2 - \nu_{q-}^2) - \sigma_+ \sigma_- f_q^2}, \quad /3.9/$$

где введены безразмерные частоты:

$$\nu^2 = \omega^2 / \left(\frac{A}{m}\right), \quad \nu_a^2 = \Delta_a^2 + f_0, \quad \nu_{qa}^2 = \nu_a^2 - \sigma_a f_q. \quad /3.10/$$

Щель в спектре фононов Δ_a определяется одночастичным потенциалом

$$\Delta_a^2 = 3(\eta_a^2 + y_a) - 1, \quad /3.10a/$$

а частоты фононов $\nu_{q(+,-)}$ в /3.9/ соответствуют колебаниям атомов в "правых" ($a=(+)$) и "левых" ($a=(-)$) положениях равновесия. При наличии разупорядочения в системе спектр фононов, определяемый полюсами функции Грина, имеет две ветви:

$$\nu_{q(1,2)}^2 = \frac{1}{2}(\nu_{q+}^2 + \nu_{q-}^2) \pm \frac{1}{2}[(\nu_{q+}^2 - \nu_{q-}^2)^2 + (1 - \sigma^2) f_q^2]^{1/2}, \quad /3.11/$$

но в предельном случае полного упорядочения, например, $\sigma = 1$, $\sigma_- = 0$, функция Грина /3.9/ имеет лишь один полюс:

$$D_q^+(\nu) = \{\nu^2 - (\Delta_+^2 + f_0 - f_q)\}^{-1}, \quad /3.9a/$$

соответствующий колебанию всех атомов в "правых" положениях равновесия. При $\sigma = 0$ число атомов в обоих состояниях одинаково: $\sigma_+ = \sigma_- = \frac{1}{2}$, и поэтому среднее поле в каждом узле также одинаково: $\Delta_+^2 = \Delta_-^2 = \Delta_0^2$, и спектр фононов также определяется одной частотой:

$$D_q^a(\nu) = \{\nu^2 - (\Delta_0^2 + f_0 - f_q)\}^{-1}. \quad /3.9b/$$

При этом в обоих случаях мягкая мода возникает при обращении в нуль одночастичной щели /3.10a/: $\Delta_a^2 \rightarrow 0$.

Функция Грина общего типа /3.1/, которую можно получить из /3.9/ с помощью приближения /3.6/, имеет, очевидно, те же свойства.

Уравнение самосогласования для фононной подсистемы согласно /3.3/ в классическом случае высоких температур может быть представлено в простом виде:

$$y_a = \frac{B}{A} \langle (u_i^a)^2 \rangle = \frac{B}{NA} \sum_q \int_0^\infty d\omega \operatorname{cth} \frac{\omega}{2\theta} \left[-\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} D_q^a(\omega + i\epsilon) \right] \approx \\ \approx \frac{\tau}{N} \sum_q \int \frac{d\nu^2}{\nu^2} \left[-\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} D_q^a(\nu + i\epsilon) \right] = \frac{\tau}{N} \sum_q \frac{\nu_{-a}^2}{\nu_{q1}^2 \nu_{q2}^2}, \quad /3.12/$$

где $\tau = \theta / (A^2 / B)$ - безразмерная температура. Суммирование по вектору \vec{q} в первой зоне Бриллюэна удобно заменить интегрированием по частоте, вводя спектральную плотность частот

$$g(\omega^2) = \frac{1}{N} \sum_q \delta(f_0 - f_q - \omega^2). \quad /3.13/$$

При этом уравнение /3.12/, учитывая /3.10/ и /3.11/, можно переписать в виде

$$y_a = \tau \int_0^{\infty} \frac{g(\omega^2) d\omega^2}{P + Q\omega^2} [\Delta_{-a}^2 + f_0], \quad /3.14/$$

где введены коэффициенты

$$P = \Delta_+^2 \Delta_-^2 + f_0 \left[\Delta_+^2 \frac{1}{2} (1 + \sigma) + \Delta_-^2 \frac{1}{2} (1 - \sigma) \right],$$

$$Q = f_0 + \Delta_+^2 \frac{1}{2} (1 - \sigma) + \Delta_-^2 \frac{1}{2} (1 + \sigma).$$

Подставляя теперь y_a из /3.14/ и Δ_a^2 из /3.10а/ в условия равновесия /2.11/, приходим к самосогласованному определению параметра смещения η_{\pm} при заданном значении параметра σ . Последний определяется независимо при рассмотрении квазиспиновой подсистемы.

4. Квазиспиновая подсистема

При обсуждении квазиспиновой подсистемы гамильтониан /2.5/ удобно записать через операторы квазиспина σ_i /2.3/ в виде

$$H = H_{\ell} + H_s, \quad H_s = \sum_i h_i \sigma_i - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} \sigma_i \sigma_j, \quad /4.1/$$

где H_{ℓ} не зависит от σ_i . При этом одночастичное поле h_i имеет вид

$$h_i = h_{1i} + h_{2i} = \frac{1}{2} (h_{1i}^+ - h_{1i}^-) + \sum_j B_{ij}, \quad /4.2/$$

$$h_{1i}^a = \frac{1}{2m} (p_i^a)^2 + V(\ell_i + s_i^a), \quad /4.2a/$$

где

$$B_{ij} = \frac{1}{4} (\phi_{ij}^{++} - \phi_{ij}^{--} + \phi_{ij}^{+-} - \phi_{ij}^{-+}) \quad /4.2б/$$

и "обменная энергия" равна

$$J_{ij} = \frac{1}{4} (\phi_{ij}^{+-} + \phi_{ij}^{-+} - \phi_{ij}^{++} - \phi_{ij}^{--}), \quad /4.3/$$

где

12

$$\phi_{ij}^{\alpha\beta} = \phi(\ell_i - \ell_j + s_i^{\alpha} - s_j^{\beta}).$$

При определении средних значений $\sigma = \langle \sigma_i \rangle$ воспользуемся вариационным методом Боголюбова, предполагая, что квазиспиновая подсистема может быть описана эффективным гамильтонианом \tilde{H}_s , не зависящим явно от операторов смещений

$$\tilde{H}_s = \sum \tilde{h}_i \sigma_i - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \tilde{J}_{ij} \sigma_i \sigma_j. \quad /4.4/$$

Подобное приближение было использовано одним из авторов в работе^{/10/} при обсуждении спин-фононного взаимодействия в ангармоническом кристалле. В этом приближении эффективное одночастичное поле \tilde{h}_i и обменная энергия \tilde{J}_{ij} определяются в виде функций, усредненных по колебаниям решетки:

$$\tilde{h}_i = \langle h_i \rangle_{\ell} = h_1 + h_2, \quad \tilde{J}_{ij} = \langle J_{ij} \rangle_{\ell}. \quad /4.4a/$$

Для модельного гамильтониана /2.10/ в случае высоких температур, учитывая решение /3.6/ для функции Грина и равенство $\langle p_{\alpha}^2 \rangle \approx \theta m$, получаем:

$$h_1 = \frac{A^2}{4B} \left[\frac{1}{6} (\Delta_+^4 - \Delta_-^4) - (\eta_+^4 - \eta_-^4) \right], \quad /4.5a/$$

$$h_2 = -\frac{A^2}{4B} \frac{1}{Q} \{ P(y_+ - y_-) + \tau (\Delta_+^2 - \Delta_-^2) \}. \quad /4.6a/$$

Как видно, $\tilde{h} = h_1 + h_2$ играет роль среднего поля, обусловленного тепловыми колебаниями атомов /при $\tau \rightarrow 0, \tilde{h} \rightarrow 0$ /, которое при $\sigma \rightarrow 0$ обращается в ноль. Эффективная обменная энергия определяется равновесными положениями атомов

$$\tilde{J}_{ij} = \frac{A}{4B} \phi_{ij}'' (\eta_+ + \eta_-)^2 \quad /4.7/$$

и поэтому выше температуры структурного фазового перехода, когда смещения $\eta_{\pm} = 0$, \tilde{J}_{ij} обращаются в ноль, приводя к единственному решению $\sigma \equiv 0$. Пользуясь при-

ближением молекулярного поля для квазиспиновой системы с гамильтонианом /4.4/, приходим к уравнению для параметра порядка $\sigma(\tau)$ в виде

$$\sigma = \text{th} \frac{\tilde{J}\sigma - \tilde{h}}{\theta}, \quad \tilde{J} = \sum_j \tilde{J}_{ij}, \quad /4.8/$$

или, учитывая /4.5a/, /4.6a/ и /4.7/, - в явном виде:

$$\sigma = \text{th} \frac{1}{4\tau} \{ \sigma f_0 (\eta_+ + \eta_-)^2 + (\eta_+^4 - \eta_-^4) - \frac{1}{6} (\Delta_+^4 - \Delta_-^4) + \frac{1}{Q} [P(y_+ - y_-) + \tau (\Delta_+^2 - \Delta_-^2)] \}. \quad /4.9/$$

Таким образом, система уравнений для параметра η_{\pm} /2.11/ и параметра σ /4.9/ становится замкнутой, где величины y_{\pm} и Δ_{\pm}^2 определены в виде функций /3.14/ и /3.10a/.

Приведем еще выражение для поляризации в сегнетофазе, которая в предложенной модели определяется не только величиной разупорядочения атомов σ , но зависит также и от положений равновесия атомов η_{\pm} . В безразмерных переменных она определяется формулой

$$P_s = \frac{1}{N} \sum_i \sqrt{\frac{B}{A}} (\langle \sigma_i^+ s_i^+ \rangle - \langle \sigma_i^- s_i^- \rangle) = \frac{1}{2} (\eta_+ - \eta_-) + \frac{1}{2} \sigma (\eta_+ + \eta_-). \quad /4.10/$$

При $\tau = 0, \sigma = 1$ и поляризация достигает своего максимального значения $P_s = 1$, при $\sigma \rightarrow 0$, очевидно $P_s \rightarrow 0$.

5. Результаты и обсуждение

Решение полученной системы уравнений для параметров порядка в общем случае можно провести только численным образом. Однако анализ уравнений в некоторых предельных случаях позволяет сделать определенные общие выводы.

В области достаточно низких температур / $\tau \ll \tau_s$ - температуры неустойчивости решетки/ можно пренебречь влиянием колебаний решетки на квазиспиновую подсистему и рассмотреть только уравнение /4.9/ при $\eta_+ \approx \eta_- \approx 1$. В этом случае мы приходим к хорошо известной модели Изинга, в которой фазовый переход

типа порядок-беспорядок /второго рода/ происходит при температуре $\tau_k = f_0$ /в приближении молекулярного поля в /4.9//. Как будет показано далее, этот случай реализуется при $f_0 \ll 0,1$.

Пренебрегая далее температурной зависимостью параметра $\sigma(\tau)$, рассмотрим предельные случаи $\sigma = 1$ и $\sigma = 0$, когда фазовый переход в фоновой подсистеме может быть описан одним уравнением самосогласования. При $\sigma = 1$ для величины $\Delta_{\pm}^2 \equiv \Delta^2(\tau)$ из /3.10a/, /2.11/ и /3.14/ для сегнетофазы ($\eta_+ = \eta_- \neq 0$) получаем уравнение

$$\Delta^2 = 2\eta^2 = 2 - 6\tau \int_0^{\infty} \frac{g(\omega^2) d\omega^2}{\Delta^2 + \omega^2}. \quad /5.1/$$

При $\sigma = 0$ для $\Delta_{\pm}^2 = \Delta_0^2 \equiv \Delta_0^2(\tau)$ и $\eta_+ = \eta_- = \eta_0^2(\tau)$ эти же уравнения дают

$$\Delta_0^2 = 2\eta_0^2 - f_0 = 2 - 3f_0 - 6\tau \int_0^{\infty} \frac{g(\omega^2) d\omega^2}{\Delta_0^2 + \omega^2}. \quad /5.2/$$

Последнее уравнение имеет решения лишь при $f_0 < 2/3$, и в области $f_0 \ll 1$ фазовый переход, описываемый этим уравнением, того же типа, что и для уравнения /5.1/. Решение уравнения /5.1/ было рассмотрено в ряде работ /см., напр., /5,7,8/, где было показано, что фазовый переход в приближении самосогласованного фоновое поля соответствует переходу первого рода с двумя характерными температурами: τ_c - температурой появления мягкой моды ($\Delta^2 = 0$) и τ_s - температурой неустойчивости сегнетофазы /температурой перегрева/. Из уравнений /5.1/, 5.2 / для них получаем оценки:

$$\tau_c^{(1)} = \frac{f_0}{3\mu_{-2}}, \quad \tau_c^{(0)} = \frac{f_0}{3\mu_{-2}} \left(1 - \frac{3}{2} f_0\right), \quad /5.3/$$

где индексы (1), (0) соответствуют $\sigma = 1, 0$. Постоянная

$$\mu_{-2} = \int_0^{\infty} \frac{f_0}{\omega^2} g(\omega^2) d\omega^2 \equiv \left\langle \frac{f_0}{\omega^2} \right\rangle_{\omega}$$

и в зависимости от типа решетки /трехмерной/ $\mu_{-2} \approx 1,5 \div 1,3$. Для τ_s в случае $f_0 \ll 1$ имеем

$$\tau_s^{(1)} \approx \frac{1}{6} (1 + f_0), \quad \tau_s^{(0)} \approx \frac{1}{6} (1 - 2f_0). \quad /5.4/$$

Отметим, что предельное значение $\tau_s = 1/6$ при $f_0 \rightarrow 0$ не связано с фазовым переходом, но имеет вполне определенный физический смысл: средняя кинетическая энергия при этой температуре равна высоте потенциального барьера между двумя ямами: $\frac{3}{2} \theta_s = A^2/4B$. В случае $f_0 \gg 1$ оценка температуры τ_s при $\sigma = 1$ для дебаевской модели спектра дает:

$$\tau_s \approx \tau_c \left(1 + \frac{1}{\omega_D^2}\right) \approx \tau_c \left(1 + \frac{1}{2f_0}\right). \quad /5.4a/$$

Полученные оценки показывают, что в общем случае произвольного значения параметра σ температура $\tau_c(\sigma)$ лежит в интервале, определяемом значениями /5.3/,

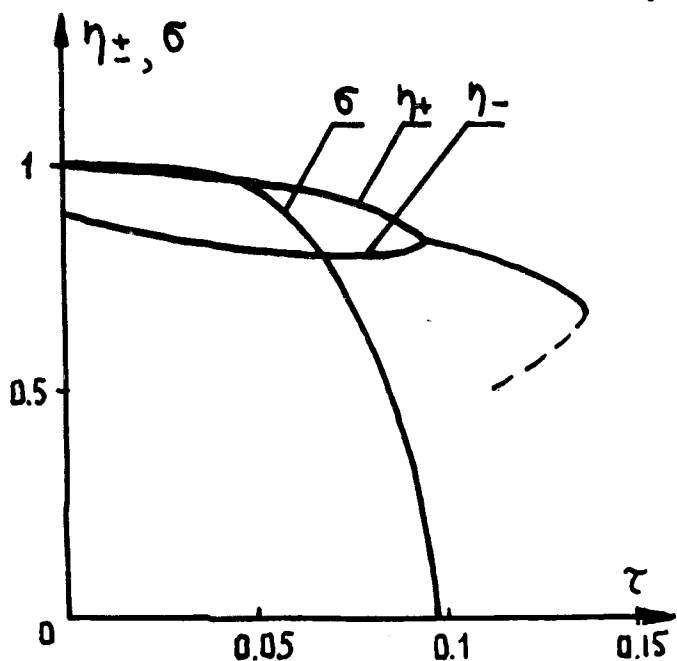


Рис. 1. Зависимость параметров порядка от температуры при $f_0 = 0,1$.

Рис. 2. Зависимость параметров порядка от температуры при $f_0 = 0,12$.

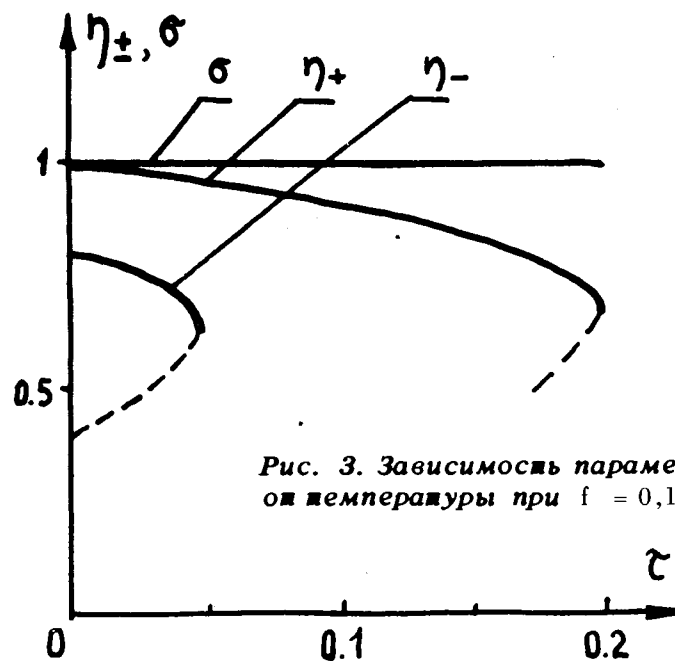
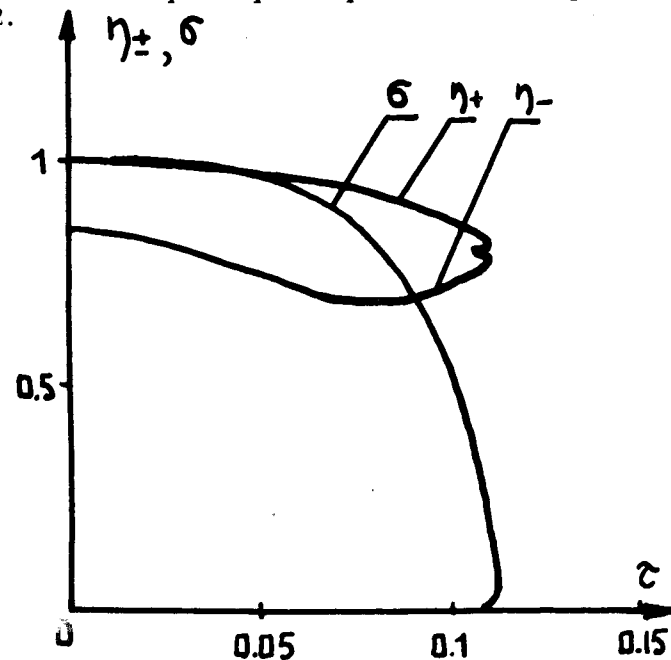


Рис. 3. Зависимость параметров порядка от температуры при $f_0 = 0,15$.

а $\sigma_s(\tau)$ - соотношениями /5.4/. При этом большая величина гистерезиса $(\tau_s - \tau_c) / \tau_c \geq 1$ соответствует малым значениям f_0 : $f_0 < 0,2$ при $\sigma = 0$ и $f_0 < 0,25$ при $\sigma = 1$; в случае $f_0 \gg 1$ величина гистерезиса согласно /5.4а/ в соответствии с /5,7,8/ мала. Из этих же оценок следует, что фазовый переход типа порядок-беспорядок, $\sigma \rightarrow 0$, возможен лишь в области малых значений

$$\tau_k < \tau_s^{(0)} \quad \text{при } f \leq 0,12, \quad /5.5/$$

если для оценки τ_k воспользоваться величиной $\tau_k \approx f_0$. При больших значениях f_0 неустойчивость решетки срывает фазовый переход порядок-беспорядок на фазовый переход типа смещения: $\eta_{\pm}(\tau \rightarrow \tau_s) \rightarrow 0$. При значениях параметра $f_0 > 0,25$ согласно уравнению /2.11/ имеется при любых температурах лишь одно устойчивое положение равновесия атома в каждом узле, и поэтому при этих значениях f_0 возможен только фазовый переход типа смещения, описываемый уравнением /5.1/. Следовательно, переход смешанного типа, описываемый всеми тремя параметрами порядка $\eta_{\pm}(\tau)$ и $\sigma(\tau)$, следует ожидать лишь в весьма узкой области:

$$0,1 < f_0 < 0,25. \quad /5.6/$$

Для подтверждения этих общих выводов было проведено численное решение самосогласованной системы уравнений для дебаевской модели спектра частот /3.13/: $g(\omega^2) = a\omega$, $\omega < \omega_D$, при значениях параметра связи $f_0 = 0,1; f_0 = 0,12; f_0 = 0,15$. Результаты этих расчетов для $\sigma(\tau)$ и $\eta_{\pm}(\tau)$ приведены на рис. 1-3. Как видно, полученные выше оценки хорошо согласуются с численными расчетами. На рис. 4 показана также зависимость поляризации P_s /4.10/ от температуры для различных значений f_0 . Отметим, что в области перехода порядок-беспорядок ($f_0 < 0,1$) P_s уменьшается с ростом температуры быстрее, чем в обычной модели Изинга, за счет температурной зависимости обменной энергии

$$\tilde{J} = f_0 (\eta_+ + \eta_-)^2 / 4.$$

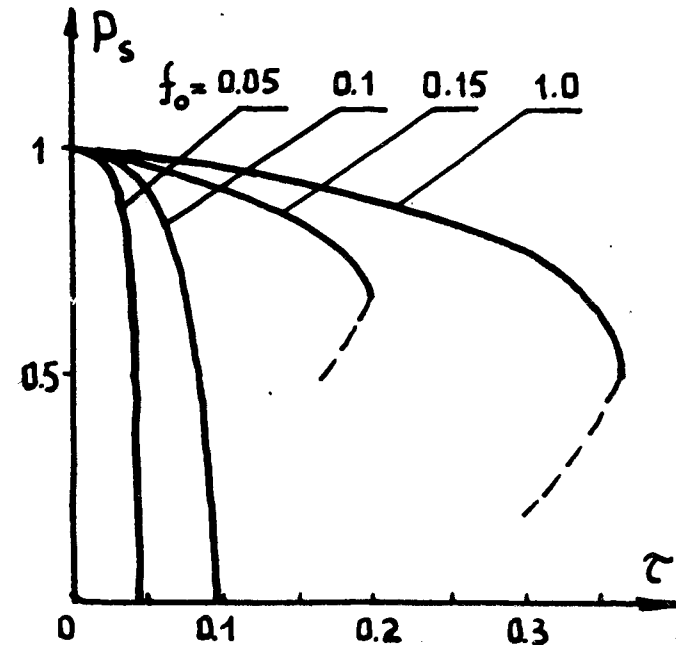


Рис. 4. Зависимость поляризации от температуры.

Сравнивая полученные в нашей модели результаты с работами /4-8/, отметим важное преимущество нашего метода описания фазового перехода с помощью двух параметров, что позволяет для них выбрать разные приближения: молекулярного поля для параметра $\sigma(\tau)$ в /4.9/ и самосогласованных фононов для η_a , или y_a в /3.14/, которые согласно /5,7/ дают удовлетворительное описание фазового перехода как в случае $f_0 \ll 1$ /переход порядок-беспорядок второго рода/, так и в случае $f_0 \gg 1$ /переход смещения для параметра $\eta(\tau)$ первого рода, близкий ко второму/ соответственно. Следует, однако, отметить, что род фазового перехода /первый или второй/ нельзя определить в приближении среднего поля /см., напр., /1/ /, и поэтому на обсуждении этого вопроса мы здесь не останавливаемся /см. /4, 5, 8/ /. Более точное описание фазового перехода типа смещения

можно получить, если учесть, как это было предложено в недавних работах^{/11/} для этой же модели, возможность образования доменов и движение атомов с большой амплитудой, что соответствовало бы в нашей модели учету временной зависимости оператора $\sigma_a(t)$. Эти вопросы, а также другие уточнения модели предполагается рассмотреть в отдельной работе.

Авторы благодарны В.Б.Приезжеву, Х.Бретеру и Я.Ковальскому за обсуждения вопросов, связанных с нахождением фононного спектра неупорядоченной решетки. Авторы весьма признательны д-ру Н.С.Джиллису, д-ру Т.Р.Келеру и другим за присылку препринтов и отписок своих работ. Двое из авторов /С.С. и Т.Ш./ выражают благодарность дирекции ОИЯИ за гостеприимство.

Литература

1. В.Г.Вакс. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. "Наука", М., 1973.
2. М.Е.Lines. *Phys.Rev.*, 177, 797, 812 (1969); *ibid.* B9, 950 (1974).
3. Y.Onodera. *Prog. Theor. Phys.*, 44, 1477 (1970); *ibid.* 45, 986 (1971).
4. E.Pytte. *Phys.Rev.Lett.*, 28, 895 (1972); *Phys.Rev.*, B5, 3758 (1972).
5. N.S.Gillis, T.R.Koehler. *Phys.Rev.Lett.*, 29, 369 (1972); *Phys.Rev.*, B7, 4980 (1973); *ibid.* B9, 3806 (1974); N.S.Gillis. *Phys.Rev.*, B11, 309 (1975).
6. M.Cohen, T.L.Enstein. *Phys.Rev.*, B7, 1932 (1973).
7. E.Eisenriegler. *Phys.Rev.*, B9, 1029 (1974).
8. А.И.Соколов. ФТТ, 16, 733 /1974/.
9. N.M.Plakida, T.Siklos. *phys.stat.sol.*, 33, 103 (1969); *ibid.* 39, 171 (1970);
/см. также Н.М.Плакида, в сб. "Статистическая физика и квантовая теория поля". Под ред. Н.Н.Боголюбова, "Наука", М., 1973, стр. 205-240/.
10. N.M.Plakida. *Phys.Lett.*, 32A, 134 (1970).
11. J.A.Krumhansl, J.R.Schriffer. *Phys. Rev.*, B11, 3535 (1975); S.Aubry. *J. of Chem. Phys.*, 62, 3217 (1975).

Рукопись поступила в издательский отдел
16 октября 1975 года.