Phys. stat. sol., 1968, v.28, N1, c.39-44

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

Р4 - 3599

ЛАБОРАТОРИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Г.Конвент

К ТЕОРИИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ С ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ

1967.

P4 - 3599

5528/1 пр.

Г.Конвент

К ТЕОРИИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ С ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ

В в е д е н и е

В настоящее время много внимания уделяется исследованию сегнетоэлектриков с водородной связью. Типичным представителем этой группы кристаллов является KH_2PO_4. Считается [1-7], что фазовый переход в сегнетоэлектрическое состояние связан с упорядочением ионов водорода вдоль O – H...O связей, которые соединяют группы PO_4. Ион водорода движется в двойной потенциальной яме и имеет два положения равновесия, соответствующие минимуму энергии. Упорядочение ионов водорода стимулирует смещение других ионов в решетке, что приводит к появлению спонтанной поляризации. О роли ионов водорода в фазовом переходе свидетельствуют экспериментальные данные по рассеянию нейтронов и ярко выраженные изотопические эффекты, связанные с замещением водорода дейтерием.

Вид потенциальной ямы, вообще говоря, сложный, и ион водорода совершает ангармонические колебания. Но если считать, что она достаточно глубока, и первый возбужденный уровень энергии находится достаточно высоко над основным, то ион водорода будет находится на самом низком уровне в одной из потенциальных ям, а переброс из одной ямы в другую может происходить вследствие туннельного эффекта. Исходя из этого предположения, Де Жэнн [2] предложил модель, в которой каждому иону водорода приписывается оператор спина $\hat{S}$ $(S=\frac{1}{2})$. Двум возможным положениям равновесия иона водорода вдоль O – H...O связи соответствуют собственные значения оператора спина $S^z=\pm\frac{1}{2}$. Взаимодействие между ионами водорода описывается эффективным гамильтонианом, который выражается через операторы спина. В простейшем случае гамильтониан водородной подсистемы может быть записан в виде [4]:

$$H = -\mu E \sum_i S_i^z - 2\Omega \sum_i S_i^x - \tfrac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \; S_i^z \; S_j^z . \tag{1}$$

Ось z параллельна оси c -кристалла. Суммирование ведется по всем ионам водорода, причём в каждом узле решетки может находиться только один ион водорода. E -внешнее поле, направленное по оси z, μ обозначает максимальный дипольный момент водорода в $O - H \ldots O$ связи, Ω -частоту туннелирования (резонансный интеграл); J_{ij} -величины, зависящие от расстояний между ионами водорода и описывающие их взаимодействие. Величины μ, Ω, J_{ij} - параметры теории. Количество их можно уменьшить, сделав некоторое упрощающее предположение, например, что взаимодействуют только ближайшие соседи).

Модель, предложенная Де Жэнном, обсуждалась в серии работ разных авторов [3-7]. В гамильтониан были включены разные виды взаимодействий, как между ионами водорода, так и между ионами водорода и остальной частью решетки. Применялись методы группового разложения [5], метод релаксационной функции (метод Мори-Кавасаки) [4,6,7], метод спиновых волн [6,7] и метод молекулярного поля [3,5,7]. Был исследован спектр элементарных возбужденной системы [2,4,6,7] и поведение разных термодинамических характеристик системы (температура фазового перехода, средний дипольный момент и теплоемкость) в зависимости от параметров теории [5]. Принятые методы расчёта позволили получить результаты, справедливые лишь в ограниченном интервале температур.

В предлагаемой работе будет исследована только водородная подсистема (положение остальных ионов, входящих в состав решетки, считается жестко закрепленным). Будем исходить из простейшего вида гамильтониана (1). Вычислим спектр элементарных возбуждений системы и выведем уравнение для среднего дипольного момента, определяющее его зависимость от температуры. Для расчётов применяем метод двухвременных температурных функций Грина, поэтому полученные результаты будут справедливы в более широком интервале температур. Численным расчётам посвящается следующая работа.

Заметим, что рассматриваемая задача представляет интерес не только для теории сегнетоэлектриков с водородной связью, но также и для теории анизотропных ферромагнетиков.

1. Преобразование гамильтониана и уравнения движения

Предполагаем, что водородная система в сегнетоэлектриках с водородной связью описывается гамильтонианом вида:

$$H = -\mu E \sum_i S_i^z - 2\Omega \sum_i S_i^x - \tfrac{1}{2}\sum_{i,j} J_{ij} S_i^z S_j^z , \tag{1}$$

где μ ,Ω – положительные величины, а J_{ij} имеет следующие свойства:

$$J_{ij} = J(|\bar{r}_i - \bar{r}_j|) > 0 , \quad J_{ii} = 0, \tag{2}$$

$$J_{ij} = J_{ji} .$$

Перейдем от спиновых операторов к операторам Паули с помощью преобразования

$$S_j^z = \tfrac{1}{2}\{ (1 - 2n_j) \cos\theta - (b_j^+ + b_j) \sin\theta \} \tag{3}$$

$$S_j^x = \tfrac{1}{2}\{ (1 - 2n_j) \sin\theta + (b_j^+ + b_j) \cos\theta \} ,$$

$$S_j^y = \frac{i}{2}(b_j^+ - b_j).$$

Параметр преобразования θ будет определен в дальнейшем. Операторы Паули b_j , b_j^+ подчиняются следующим перестановочным соотношениям:

$$b_i b_j^+ - b_j^+ b_i = (1 - 2n_i)\Delta(i - j), \tag{4}$$

$$b_i b_j - b_j b_i = 0, \; b_i^2 = b_i^{+2} = 0 , \; n_i = b_i^+ b_i ,$$

где $\Delta(i - j)$ – символ Кронекера.

Гамильтониан (1) с помощью преобразования (3) приводится к виду:

$$H = E_0 - \tfrac{1}{2}\tilde{\epsilon}_1 \sum_i (b_i^+ + b_i) + \tilde{\epsilon}_2 \sum_i n_i -$$

$$- \frac{1}{8} \sum_{i,j} W_{ij} (b_i^+ b_j^+ + 2 b_i^+ b_j + b_i b_j) - \qquad (5)$$

$$- \tfrac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij} n_i (b_j^+ + b_j) - \tfrac{1}{2} \sum_{i,j} U_{ij} n_i n_j ,$$

где мы ввели следующие обозначения:

$$U_{ij} = \cos^2\theta \, J_{ij} , \quad V_{ij} = \sin\theta \cos\theta \, J_{ij}$$

$$W_{ij} = \sin^2\theta \, J_{ij} , \quad J(0) = \sum_j J_{ij}$$

$$\tilde{\epsilon}_1 = \epsilon_1 - \tfrac{1}{2} V(0) = 2\Omega \cos\theta - \mu E \sin\theta - \tfrac{1}{2} J(0) \sin\theta\cos\theta, \qquad (6)$$

$$\tilde{\epsilon}_2 = \epsilon_2 + \tfrac{1}{2} U(0) = 2\Omega \sin\theta + \mu E \cos\theta + \tfrac{1}{2} J(0) \cos^2\theta ,$$

$$E_0 = - \tfrac{1}{2} N (\epsilon_2 + \tfrac{1}{2} U(0)) .$$

Уравнения движения для операторов b_i, b_i^+ и n_i имеют вид:

$$i \frac{d b_\ell}{d t} = - \tfrac{1}{2} \tilde{\epsilon}_1 + \sum_i \{ \tilde{\epsilon}_2 \Delta(\ell - i) - 1/4 \, W_{i\ell} \} b_i - 1/4 \sum_i W_{i\ell} b_i^+ +$$

$$+ \sum_i \{ \tilde{\epsilon}_1 \Delta(\ell - i) - \tfrac{1}{2} V_{i\ell} \} n_i - \tfrac{1}{2} \sum_i V_{i\ell} b_\ell (b_i^+ + b_i) + \qquad (7)$$

$$+ \tfrac{1}{2} \sum_i W_{i\ell} (b_i^+ + b_i) n_\ell - \sum_i U_{i\ell} b_\ell n_i + \sum_i V_{i\ell} n_i n_\ell ,$$

$$i\frac{db_\ell^+}{dt} = \tfrac{1}{2}\,\xi_1 - \sum_i \{ \tilde{\varepsilon}_2\,\Delta(\ell-i) - 1/4\,W_{i\ell} \} b_i^+ + 1/4 \sum_i W_{i\ell} b_i -$$

$$- \sum_i \{ \tilde{\varepsilon}_1\,\Delta(\ell-i) - \tfrac{1}{2}\,V_{i\ell} \} n_i + \tfrac{1}{2}\sum_i V_{i\ell}\, b_\ell^+ (b_i^+ + b_i) - \tag{8}$$

$$- \tfrac{1}{2} \sum_i W_{i\ell}\, n_\ell (b_i^+ + b_i) + \sum_i U_{i\ell} n_i\, b_\ell^+ - \sum_i V_{i\ell} n_i\, n_\ell ,$$

$$i\frac{dn_\ell}{dt} = -\tfrac{1}{2}\,\tilde{\varepsilon}_1 (b_\ell^+ - b_\ell) - 1/4 \sum_i W_{i\ell}(b_\ell^+ - b_\ell)(b_i^+ + b_i) - \tag{9}$$

$$- \tfrac{1}{2} \sum_i V_{i\ell} (b_\ell^+ - b_\ell)\, n_i \;.$$

2. Уравнения движения для функций Грина

Для расчётов свойств рассматриваемой системы будем пользоваться двухвременными температурными запаздывающими антикоммутаторными функциями Грина, которые определяются следующим образом /8/:

$$\langle\langle A(t) \mid B(0) \rangle\rangle = \Theta(t) \langle A(t)\, B(0) + B(0)\, A(t) \rangle , \tag{10}$$

где

$$\langle \ldots \rangle = Q^{-1}\,\mathrm{Tr}\,(\ldots . e^{-\beta H}), \quad Q = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta H}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T} ,$$

$$A(t) = e^{iHt} A(0)\, e^{-iHt}, \quad \theta(t) = \begin{cases} 1 & t > 0 \\ 0 & t < 0 . \end{cases} \tag{11}$$

Уравнение движения для функции Грина (10) имеет вид

$$i\frac{d}{dt} \langle\langle A(t) \mid B(0) \rangle\rangle = i\,\delta(t) \langle [A, B]_+ \rangle + \langle\langle i\frac{dA(t)}{dt} \mid B(0) \rangle\rangle , \tag{12}$$

где

$$[A,B]_+ = A(0)B(0) + B(0)A(0) ,$$

а $i\dfrac{dA(t)}{dt}$ определяется для уравнения движения для оператора $A(t)$.

Рассмотрим следующие функции Грина:

$$\langle\langle n_\ell(t) \mid b_k(0)\rangle\rangle = G^1_{\ell k}(t) = G^1_{\ell-k}(t) .$$

$$\langle\langle b^+_\ell(t) \mid b_k(0)\rangle\rangle = G^2_{\ell k}(t) = G^2_{\ell-k}(t) , \tag{13}$$

$$\langle\langle n_\ell(t) \mid b_k(0)\rangle\rangle = G^3_{\ell k}(t) = G^3_{\ell-k}(T) .$$

В силу пространственной однородности системы функции Грина и соответствующие корреляционные функции зависят от разности пространственных аргументов $\ell - k$.

Учитывая (7)-(12), цепочку уравнений для функций Грина (13) можно записать в виде:

$$i\frac{d}{dt}G^1_{\ell k}(t) = i\delta(t)\, a_1(\ell,k) - \theta(t)\,\tilde{\tilde{\epsilon}}_1 \langle b_k\rangle +$$

$$+ \sum_i \{\tilde{\tilde{\epsilon}}_2 \,\Delta(\ell-i) - 1/4\, W_{i\ell}\}\, G^1_{ik}(t) - 1/4 \sum_i W_{i\ell}\, G^2_{ik}(T) +$$

$$+ \sum_i \{\tilde{\tilde{\epsilon}}_1 \,\Delta(\ell-i) - ½\, V_{i\ell}\}\, G^3_{ik}(t) - ½ \sum_i V_{i\ell} \langle\langle b_\ell\,(b^+_i + b_i) \mid b_k\rangle\rangle + \tag{14}$$

$$+ ½ \sum_i W_{i\ell} \langle\langle (b^+_i + b_i)\, n_\ell \mid b_k\rangle\rangle - \sum_i U_{i\ell} \langle\langle b_\ell\, n_i \mid b_k\rangle\rangle +$$

$$+ \sum_i V_{i\ell} \langle\langle n_i\, n_\ell \mid b_k\rangle\rangle .$$

$$i \frac{d}{dt} G^{2}_{\ell k}(t) = i\,\delta(t)\, a_2(\ell,k) + \theta(T)\,\tilde{\tilde{\epsilon}}_1 < b^+ > -$$

$$- \sum_i \{ \tilde{\tilde{\epsilon}}_2 \Delta(\ell - i) - 1/4\, W_{i\ell} \}\, G^{2}_{ik}(t) + 1/4 \sum_i W_{i\ell}\, G^{1}_{ik}(t) - \tag{15}$$

$$- \sum_i \{ \tilde{\tilde{\zeta}}_1 \Delta(\ell - i) - \tfrac{1}{2} V_{i\ell} \}\, G^{3}_{ik}(t) + \tfrac{1}{2} \sum_i V_{i\ell} \ll (b_i^+ + b_i)\, b_\ell^+ | b_k \gg -$$

$$- \tfrac{1}{2} \sum_i W_{i\ell} \ll n_\ell (b_i^+ + b_i) | b_k \gg + \sum_i U_{i\ell} \ll n_i\, b_\ell^+ | b_k \gg -$$

$$- \sum_i V_{i\ell} \ll n_i\, n_\ell | b_k \gg ,$$

$$i \frac{d}{dt} G^{3}_{\ell k}(t) = i\delta(t)\, a_3(\ell,k) - \tfrac{1}{2} \tilde{\tilde{\epsilon}}_1 \left(G^{2}_{\ell k}(t) - G^{1}_{\ell k}(t) \right) -$$

$$-1/4 \sum_i W_{i\ell} \ll (b_\ell^+ - b_\ell)(b_i^+ + b_i) | b_k \gg - \tag{16}$$

$$- \tfrac{1}{2} \sum_i V_{i\ell} \ll (b_\ell^+ - b_\ell)\, n_i | b_k \gg ,$$

где

$$a_1(\ell,k) = < [b_\ell ,\ b_k]_+ > = 2 < b_\ell\, b_k > ,$$

$$a_2(\ell,k) = < [b_\ell^+ ,\ b_k]_+ > = 2 < b_\ell^+\, b_k > + \sigma\, \Delta(\ell - k) , \tag{17}$$

$$a_3(\ell,k) = < [n_\ell ,\ b_k] > = 2 < n_\ell\, b_k > + < b_k > \Delta(\ell - k) ,$$

$$\sigma = 1 - 2 < n_k > = 1 - 2\,\bar{n} .$$

В силу трансляционной симметрии системы величины $\langle b_k \rangle$, $\langle b_k^+ \rangle$, $\langle n_k \rangle$ не зависят от номера узла. Заметим, что

$$\langle b_k \rangle = \langle b_k^+ \rangle \equiv \bar{b} . \tag{18}$$

Это вытекает из следующих рассуждений. Учитывая (1), уравнение движения для оператора S_ℓ^z можно записать в виде

$$\frac{dS_\ell^z}{dt} = -2\ \Omega S_\ell^y .$$

Усредняя это уравнение по каноническому ансамблю, получим

$$\langle S_\ell^y \rangle = 0 .$$

Но S_ℓ^y при преобразовании (3) преобразуется как

$$S_\ell^y = \frac{i}{2} (b_\ell^+ - b_\ell).$$

Из двух последних формул вытекает свойство (18).

Таким образом, мы получили точную систему уравнений для функции Грина. В правых частях уравнений (14), (16) содержатся высшие функции Грина. Для получения замкнутой системы уравнений нам придется путем соответствующего расщепления выразить их через низшие. Это будет сделано в следующем разделе.

3. Метод расщепления и приближенные уравнения для функций Грина

Высшие функции Грина расщепляем следующим образом:

$$\langle\langle b_i^+ b_\ell | b_k \rangle\rangle = \langle b_i^+ \rangle \langle\langle b_\ell | b_k \rangle\rangle + \langle b_\ell \rangle \langle\langle b_i^+ | b_k \rangle\rangle =$$

$$= \bar{b} (G_{\ell k}^1 (t) + G_{ik}^2 (t)) ,$$

$$\langle\langle b_i b_\ell | b \rangle\rangle = \langle b_i \rangle \langle\langle b_\ell | b_k \rangle\rangle + \langle b_\ell \rangle \langle\langle b_i | b_k \rangle\rangle =$$

$$= \bar{b} (G_{\ell k}^1 (t) + G_{ik}^1 (t)) ,$$

$$\langle\langle b_i^+ b_\ell^+ | b_k \rangle\rangle = \langle b_i^+ \rangle \langle\langle b_\ell^+ | b_k \rangle\rangle + \langle b_\ell^+ \rangle \langle\langle b_i^+ | b_k \rangle\rangle =$$

$$= \bar{b} \, (G^2_{\ell k}(t) + G^2_{ik}(t)) ,$$

$$\langle\langle n_\ell b_i | b_k \rangle\rangle = \langle n_\ell \rangle \langle\langle b_i | b_k \rangle\rangle + \langle b_i \rangle \langle\langle n_\ell | b_k \rangle\rangle =$$

$$= \bar{n} \, G^1_{ik}(t) + \bar{b} \, G^3_{\ell k}(t) , \qquad (19)$$

$$\langle\langle n_\ell b_i^+ | b_i \rangle\rangle = \langle n_\ell \rangle \langle\langle b_i^+ | b_k \rangle\rangle + \langle b_i^+ \rangle \langle\langle n_\ell | b_k \rangle\rangle =$$

$$= \bar{n} \, G^2_{ik}(t) + \bar{b} \, G^3_{\ell k}(t) ,$$

$$\langle\langle n_\ell n_i | b_k \rangle\rangle = \langle n_\ell \rangle \langle\langle n_i | b_k \rangle\rangle + \langle n_i \rangle \langle\langle n_\ell | b_k \rangle\rangle =$$

$$= \bar{n} \, (G^3_{ik}(t) + G^3_{\ell k}(t)) .$$

Заметим, что в высших функциях Грина в уравнениях (14)-(16) всегда $i \neq \ell$, так как при $i = \ell$, $U_{ii} = V_{ii} = W_{ii} = 0$ (это следует из $J_{ii} = 0$) и члены, содержащие высшие функции Грина, обращаются в нуль.

Подставляя приближенные равенства (19) в уравнения (14)-(16), получим для интересующих нас функций Грина следующую замкнутую систему уравнений:

$$i \frac{d}{dt} G^1_{\ell k}(t) = i \, a_1(\ell, k) \, \delta(t) - \bar{\epsilon}_1 \bar{b} \, \theta(t) +$$

$$+ \sum_i \{ [\epsilon_2 + \tfrac{1}{2} (\sigma U(0) - 2 \bar{b} V(0))] \Delta(\ell - i) - 1/4 (\sigma W_{i\ell} + 2 \bar{b} V_{i\ell}) \} G^1_{ik}(t) -$$

$$- 1/4 \sum_i (\sigma W_{i\ell} + 2 \bar{b} V_{i\ell}) \, G^2_{ik}(t) + \qquad (20)$$

$$+ \sum_i \{ [\epsilon_1 + \tfrac{1}{2} (2 \bar{b} W(0) - \sigma V(0))] \Delta(\ell - i) - \tfrac{1}{2} (\sigma V_{i\ell} + 2 \bar{b} U_{i\ell}) \} G^3_{ik}(t) ,$$

$$i\frac{d}{dt}G^2_{\ell k}(t) = i\,a_2(\ell,k)\,\delta(t) + \bar{\epsilon}_1\bar{b}\,\theta(t) +$$

$$+ 1/4\sum_i(\sigma W_{i\ell} + 2\bar{b}V_{i\ell})\,G^1_{ik}(t) - \tag{21}$$

$$-\sum_i\{[\epsilon_2 + ½(\sigma U(0) - 2\bar{b}V(0))]\Delta(\ell-i) - 1/4(\sigma W_{i\ell} + 2\bar{b}V_{i\ell})\}\,G^2_{ik}(t)$$

$$-\sum_i\{[\epsilon_1 + ½(2\bar{b}W(0) - \sigma V(0)]\Delta(\ell-i) - ½(\sigma V_{i\ell} + 2\bar{b}U_{i\ell})\}\,G^3_{ik}(t),$$

$$i\frac{d}{dt}G^3_{\ell k}(t) = i\,a_3(\ell,k)\,\delta(t) +$$

$$+ ½[\epsilon_1 + ½(2\bar{b}W(0) - \sigma V(0))](G^1_{\ell k}(t) - G^2_{\ell k}(T)). \tag{22}$$

Уравнения (20)-(22), применяя Фурье-преобразование по времени и пространству

$$G^{\alpha}_{\ell,k}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} G^{\alpha}_{\ell,k}(E)\,e^{-iEt}dE, \quad \alpha = 1,2,3$$

$$G^{\alpha}_{\ell,k}(E) = \frac{1}{N}\sum_{\nu} G^{\alpha}_{\nu}(E)\,e^{i(\nu,\ell-k)},$$

$$a_{\alpha}(\ell,k) = \frac{1}{N}\sum_{\nu} a_{\alpha}(\nu)\,e^{i(\nu,\ell-k)} \tag{23}$$

$$J_{\ell,k} = \frac{1}{N}\sum_{\nu} J(\nu)\,e^{i(\nu,\ell-k)},$$

можно привести к виду:

$$(E - A + B(\nu))\, G^1_\nu(E) + B(\nu)\, G^2_\nu(E) - (2C - D(\nu))\, G^3_\nu(E) = \tag{24}$$

$$= \frac{i}{2\pi E}\left(a_1(\nu)\, E - N \tilde{\tilde{\epsilon}}_1 \bar{b}\, \Delta(\nu) \right),$$

$$- B(\nu)\, G^1_\nu(E) + (E + A - B(\nu))\, G^2_\nu(E) + \tag{25}$$

$$+ (2C - D(\nu))\, G^3_\nu(E) = \frac{i}{2\pi E}\left(a_2(\nu)\, E + N \tilde{\tilde{\epsilon}}_1 \bar{b}\, \Delta(\nu) \right),$$

$$- C_\nu\, G^1(E) + C_\nu\, G^2(E) + E\, G^3_\nu(E) = \frac{i}{2\pi}\, a_3(\nu), \tag{26}$$

где

$$A = \epsilon_2 + ½\left(\sigma\, U(0) - 2\bar{b}\, V(0) \right) = \tag{27}$$

$$= 2\Omega \sin\theta + \mu E \cos\theta + ½\, J(0) \cos\theta\, (\sigma\cos\theta - 2\bar{b}\sin\theta),$$

$$B(\nu) = 1/4\, (\sigma\, W(\nu) + 2\bar{b}\, V(\nu)) = 1/4\, J(\nu)\sin\theta\, (\sigma\sin\theta + 2\bar{b}\cos\theta), \tag{28}$$

$$2C = \epsilon_1 + ½\, (2\bar{b}\, W(0) - \sigma\, V(0)) =$$

$$= 2\Omega\cos\theta - \mu E\sin\theta - \frac{1}{2} J(0)\sin\theta\, (\sigma\cos\theta - 2\bar{b}\sin\theta), \tag{29}$$

$$D(\nu) = \frac{1}{2}(\sigma V(\nu) + 2\bar{b}\,U(\nu)) =$$

$$= \frac{1}{2} J(\nu)\cos\theta\,(\sigma\sin\theta + 2\bar{b}\cos\theta). \tag{30}$$

Система уравнений (24)-(26) имеет следующие решения:

$$G_{\nu}^{\alpha}(E) = \frac{i}{2\pi}\,\frac{K_{\alpha}E^{2} + L_{\alpha}E + M_{\alpha}}{E(E - E(\nu))(E + E(\nu))} =$$

$$= \frac{i}{4\pi E^{2}(\nu)}\left\{-\frac{2M_{\alpha}}{E} + \frac{K_{\alpha}E^{2}(\nu) + L_{\alpha}E(\nu) + M_{\alpha}}{E - E(\nu)} + \frac{K_{\alpha}E^{2}(\nu) - L_{\alpha}E(\nu) + M_{\alpha}}{E + E(\nu)}\right\}, \tag{31}$$

$$E(\nu) = \sqrt{A^{2} + (2C)^{2} - 2(AB(\nu) + CD(\nu))} \tag{32}$$

$$K_1 \equiv K_1(\nu) = a_1(\nu)$$

$$L_1 \equiv L_1(\nu) = a_1(\nu)(A - B(\nu)) - a_2(\nu)B(\nu) + a_3(\nu)(2C - D(\nu)) - N\tilde{\tilde{\epsilon}}_1\,\bar{b}\,\Delta(\nu),$$

$$M_1 \equiv M_1(\nu) = (2C - D(\nu))[a_3(\nu)A - C(a_1(\nu) + a_2(\nu))] - AN\tilde{\tilde{\epsilon}}_1\,\bar{b}\,\Delta(\nu), \tag{33}$$

$$K_2 \equiv K_2(\nu) = a_2(\nu),$$

$$L_2 \equiv L_2(\nu) = a_1(\nu)B(\nu) - a_2(\nu)(A - B(\nu)) - a_3(\nu)(2C - D(\nu)) + + N\tilde{\tilde{\epsilon}}_1 \bar{b}\,\Delta(\nu), \tag{34}$$

$$M_2 \equiv M_2(\nu) = (2C - D(\nu))[a_3(\nu)A - C(a_1(\nu) + a_2(\nu)) - AN\tilde{\tilde{\epsilon}}_1\bar{b}\,\Delta(\nu),$$

$$K_3 \equiv K_3(\nu) = a_3(\nu),$$

$$L_3 = L_3(\nu) = C(a_1(\nu) - a_2(\nu)), \tag{35}$$

$$M_3 \equiv M_3(\nu) = (A - 2B(\nu))[C(a_1(\nu) + a_2(\nu)) - Aa_3(\nu)] - 2CN\tilde{\tilde{\epsilon}}_1\Delta(\nu).$$

Формула (32) определяет спектр элементарных возбуждений рассматриваемой системы.

4. Формулы для средних значений $\bar{b}$ и σ и уравнения для корреляционных функций

Вычислим прежде всего спектральные интенсивности функций Грина[8]

$$I^{a}_{\nu}(\omega) = (e^{\beta\omega} + 1)^{-1}\{G^{a}_{\nu}(\omega + i\gamma) - G^{a}_{\nu}(\omega - i\gamma)\}, \tag{36}$$

Подставляя (31) в (36), получаем

$$I_\nu^\alpha(\omega) = \frac{1}{2E^2(\nu)(e^{\beta\omega}+1)}\{-2M_\alpha\delta(\omega) +$$

$$+ (K_\alpha E^2(\nu) + L_\alpha E(\nu) + M_\alpha)\delta(\omega - E(\nu)) + \tag{37}$$

$$+ (K_\alpha E^2(\nu) - L_\alpha E(\nu) + M_\alpha)\delta(\omega + E(\nu))\} .$$

Примем во внимание, что корреляционные функции (при $t = 0$) связаны со спектральными интенсивностями формулами [8]

$$\Gamma_\nu^\alpha = \int_{-\infty}^{\infty} J_\nu^\alpha(\omega) e^{\beta\omega} d\omega , \qquad \alpha = 1,2,3 , \tag{38}$$

где

$$\Gamma_{\ell k}^1 = \langle b_\ell b_k \rangle$$

$$\Gamma_{\ell k}^2 = \langle b_\ell^+ h_k \rangle ,$$

$$\Gamma_{\ell k}^3 = \langle n_\ell h_k \rangle , \tag{39}$$

$$\Gamma_{\ell k}^\alpha = \Gamma_{\ell-k}^\alpha = \frac{1}{N}\sum_\nu \Gamma_\nu^\alpha e^{i(\nu, \ell-k)} , \quad \alpha = 1,2,3 .$$

Подставляя (37) в (38), получаем

$$\Gamma_\nu^\alpha = \frac{1}{2} K_\alpha + \frac{L_\alpha}{2E(\nu)} \operatorname{th} \frac{1}{2}\beta E(\nu) . \tag{40}$$

Формулы (40) представляют собой по существу систему уравнений для Γ_ν^a, так как величины K_a и L_a зависят от Γ_ν^a.

Запишем систему уравнений (40) в явном виде. Учитывая (17), (33)–(35) и (39), убеждаемся, что

$$K_1 = 2\Gamma_\nu^1 , \quad K_2 = 2\Gamma_\nu^2 + \sigma , \quad K_3 = 2\Gamma_\nu^3 + \bar{b} ,$$

$$\begin{aligned} L_1 &= 2(A - B(\nu))\Gamma_\nu^1 - 2B(\nu)\Gamma_\nu^2 + 2(2C - D(\nu))\Gamma_\nu^3 - \\ &- \sigma B(\nu) + \bar{b}(2C - D(\nu) - N\tilde{\tilde{\epsilon}}_1 \Delta(\nu)) , \\ L_2 &= 2B(\nu)\Gamma_\nu^1 - 2(A - B(\nu))\Gamma_\nu^2 - 2(2C - D(\nu))\Gamma_\nu^3 - \\ &- \sigma(A - B(\nu)) - \bar{b}(2C - D(\nu) - N\tilde{\tilde{\epsilon}}_1 \Delta(\nu)) , \\ L_3 &= 2C(\Gamma_\nu^1 - \Gamma_\nu^2) - \sigma C \end{aligned} \tag{41}$$

Принимая во внимание (41), систему уравнений (40) можно привести к виду

$$\begin{aligned} &(A - B(\nu))\Gamma_\nu^1 - B(\nu)\Gamma_\nu^2 + (2C - D(\nu))\Gamma_\nu^3 = \\ &= \frac{\sigma}{2} B(\nu) - \frac{\bar{b}}{2}(2C - D(\nu) - N\tilde{\tilde{\epsilon}}_1 \Delta(\nu)) , \end{aligned} \tag{42}$$

$$B(\nu)\Gamma_\nu^1 - (A - B(\nu))\Gamma_\nu^2 - (2C - D(\nu))\Gamma_\nu^3 =$$

$$= \frac{\sigma}{2}\left(A - B(\nu) - E(\nu)\,\mathrm{cth}\,\frac{1}{2}\beta E(\nu)\right) + \frac{\bar{b}}{2}\left(2C - D(\nu) - N\tilde{\epsilon}_1 \Delta(\nu)\right), \tag{43}$$

$$C(\Gamma_\nu^1 - \Gamma_\nu^2) = \frac{\sigma}{2} C - \frac{\bar{b}}{2} E(\nu)\,\mathrm{cth}\,\frac{1}{2}\beta E(\nu). \tag{44}$$

После обратного фурье-преобразования по пространству система (42)-(44) принимает вид

$$A\Gamma_{\ell k}^1 + 2C\Gamma_{\ell k}^3 - \Lambda_{\ell k} = \frac{\sigma}{2} B(\ell, k) -$$

$$- \frac{\bar{b}}{2}\left(2C\Delta(\ell - k) - D(\ell, k) - \tilde{\epsilon}_1\right), \tag{45}$$

$$A\Gamma_{\ell k}^2 + 2C\Gamma_{\ell k}^3 - \Lambda_{\ell k} =$$

$$= -\frac{\sigma}{2}\left(A\Delta(\ell - k) - B(\ell, k) - \frac{1}{N}\sum_\nu E(\nu)\,\mathrm{cth}\,\frac{1}{2}\beta E(\nu) e^{i(\nu, \ell - k)}\right) -$$

$$- \frac{\bar{b}}{2}\left(2C\Delta(\ell - k) - D(\ell, k) - \tilde{\epsilon}_1\right), \tag{46}$$

$$C(\Gamma_{\ell k}^1 - \Gamma_{\ell k}^2) = \frac{\sigma}{2} C\Delta(\ell - k) - \frac{\bar{b}}{2N}\sum_\nu E(\nu)\,\mathrm{cth}\,\frac{1}{2}\beta E(\nu) \times$$

$$\times e^{i(\nu, \ell - k)}, \tag{47}$$

где

$$\Lambda_{\ell k} = \frac{1}{N} \sum_{\nu} \{ B(\nu)(\Gamma_{\nu}^{1} + \Gamma_{\nu}^{2}) + D(\nu)\Gamma_{\nu}^{3} \} e^{i(\nu,\ell-k)} . \tag{48}$$

Из системы (45)-(47) определим сначала σ и $\bar{b}$. С этой целью рассмотрим случай, когда $\ell = k$. Так как

$$\Gamma_{\ell\ell}^{1} = \langle b_{\ell}^{2} \rangle \equiv 0 \equiv \langle n_{\ell} b_{\ell} \rangle = \Gamma_{\ell\ell}^{3} ,$$

$$\Gamma_{\ell\ell}^{2} = \langle b_{\ell}^{+} b_{\ell} \rangle = \bar{n} = \frac{1 - \sigma}{2} , \tag{49}$$

$$B(\ell,\ell) = D(\ell,\ell) = J_{\ell\ell} = 0 ,$$

то из (45)-(47) получим

$$\Lambda_{\ell\ell} = \frac{\bar{b}}{2} (2C - \tilde{\epsilon}_1),$$

$$A\bar{n} - \Lambda_{\ell\ell} = -\frac{\bar{b}}{2}(2C - \tilde{\epsilon}_1) - \frac{\sigma}{2}(A - \frac{1}{N} \sum_{\nu} E(\nu) \operatorname{cth} \frac{1}{2} \beta E(\nu)) , \tag{50}$$

$$C\bar{n} = -\frac{\sigma}{2} + \frac{\bar{b}}{2N} \sum_{\nu} E(\nu) \operatorname{cth} \frac{1}{2} \beta E(\nu) .$$

Отсюда следует, что

$$A = \frac{\sigma}{N} \sum_{\nu} E(\nu) \operatorname{cth} \frac{1}{2} \beta E(\nu) , \tag{51}$$

$$C = \frac{\bar{b}}{N} \sum_{\nu} E(\nu) \operatorname{cth} \frac{1}{2} \beta E(\nu) . \tag{52}$$

Из этих двух уравнений мы можем определить σ и $\bar{b}$ как функции температуры и пока неопределенного параметра θ.

Перейдем теперь к выводу уравнений для корреляционных функций. Будем исходить из уравнений (42), (43) и первого из уравнений (50), которое в явном виде записывается следующим образом:

$$\frac{1}{N}\sum_{\nu}\{B(\nu)(\Gamma_{\nu}^{1}+\Gamma_{\nu}^{2})+D(\nu)\Gamma_{\nu}^{3}\}=\frac{\bar{b}}{2}(2C-\tilde{\tilde{\epsilon}}_{1}). \tag{53}$$

После несложных преобразований для Фурье-компонент корреляционных функций Γ_{ν}^{a} получим следующие уравнения:

$$\frac{1}{N}\sum_{\nu}\frac{4CB(\nu)-AD(\nu)}{2C-D(\nu)}\Gamma_{\nu}^{1}=\frac{\bar{b}}{2}(2C-\tilde{\tilde{\epsilon}}_{1}-\frac{D(0)\tilde{\tilde{\epsilon}}_{1}}{2C-D(0)}-$$

$$-\frac{1}{N}\sum_{\nu}\frac{2B(\nu)E(\nu)}{2C-D(\nu)}\operatorname{cth}\frac{1}{2}\beta E(\nu)), \tag{54}$$

$$\frac{1}{N}\sum_{\nu}\frac{4CB(\nu)-AD(\nu)}{2C-D(\nu)}\Gamma_{\nu}^{2}=\frac{\sigma}{2N}\sum_{\nu}\frac{4CB(\nu)-AD(\nu)}{2C-D(\nu)}\times$$

$$\times\left(\frac{E(\nu)}{A}\operatorname{cth}\frac{1}{2}\beta E(\nu)-1\right)+\frac{\bar{b}}{2}(2C-\tilde{\tilde{\epsilon}}_{1}-\frac{D(0)\tilde{\tilde{\epsilon}}_{1}}{2C-D(0)}-$$

$$-\frac{1}{N}\sum_{\nu}\frac{2B(\nu)E(\nu)}{2C-D(\nu)}\operatorname{cth}\frac{1}{2}\beta E(\nu)), \tag{55}$$

$$\frac{1}{N}\sum_{\nu}\frac{4CB(\nu)-AD(\nu)}{A-2B(\nu)}\,\Gamma_{\nu}^{\,s}=\frac{\sigma}{2N}\sum_{\nu}\frac{B(\nu)E(\nu)}{A-2B(\nu)}\,\mathrm{cth}\,\frac{1}{2}\beta E(\nu)-$$

$$-\frac{\bar{b}}{2}\left(2C-\frac{A\tilde{\tilde{\epsilon}}_1}{A-2B(0)}+\frac{1}{N}\sum_{\nu}\frac{2B(\nu)(2C-D(\nu))}{A-2B(\nu)}\right). \tag{56}$$

Краткое обсуждение полученных уравнений будет приведено в следующем разделе.

5. Определение параметра преобразования

Параметр преобразования θ (см. (3)) подберем таким образом, чтобы выполнялось условие

$$\bar{b}=0. \tag{57}$$

Как видно из формул (50)-(52), для этого достаточно, чтобы при $\sigma\neq 0$ и $\bar{b}=0$

$$C=0. \tag{58}$$

Учитывая, что C определено формулой (29) и принимая во внимание (57) и (58), получим следующие уравнения, которые определяют угол

$$2\,\Omega\cos\theta-\mu E^{*}\sin\theta=0, \tag{59}$$

$$\mu E^{*}=\mu E+\frac{1}{2}J(0)\sigma\cos\theta.$$

Это уравнение точно совпадает с уравнением, полученным в работе /4/. Из (59) следует, что

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{2\Omega}{\mu E^*},$$

$$\cos\theta = \frac{\mu E^*}{W}, \tag{60}$$

$$\sin\theta = \frac{2\Omega}{W},$$

где

$$W = \sqrt{(2\Omega)^2 + (\mu E^*)^2} \tag{61}$$

энергия возбуждений рассматриваемой системы, рассчитанная в приближении молекулярного поля.

Принимая во внимание (27)-(30) и (60), находим:

$$A = W,$$

$$B(\nu) = \frac{1}{4}\left(\frac{2\Omega}{W}\right)^2 \sigma J(\nu),$$

(62)

$$C = 0,$$

$$D(\nu) = \frac{2\Omega\mu E^*}{W^2} \cdot \frac{\sigma}{2} J(\nu)$$

Таким образом, учитывая (32) и (51), для энергии элементарных возбуждений и среднего момента σ получаем следующие выражения:

$$E(\nu) = \sqrt{W\left(W - \frac{\sigma}{2}\left(\frac{2\Omega}{W}\right)^2 J(\nu)\right)} \quad , \tag{63}$$

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{1}{N}\sum_{\nu}\frac{E(\nu)}{W}\,\mathrm{cth}\,\frac{1}{2}\beta E(\nu)\,. \tag{64}$$

Последние две формулы имеют несколько формальный характер, так как угол θ входит в определение величины W. Заметим, что формула (63) совпадает с соответствующей формулой, приведенной в работе /4/. Таким образом, формулы (60), (63) и (64) дают полное решение нашей задачи. Из них мы можем определить спектр элементарных возбуждений системы, средний дипольный момент σ и его направление относительно оси z. Учитывая определение (3) и формулу (57), мы можем также вычислить $\langle S^z \rangle$ и $\langle S^x \rangle$.

Заметим теперь следующее по поводу уравнений (54)-(56) для корреляционных функций. При нашем определении параметра они принимают вид:

$$\frac{1}{N}\sum_{\nu}\Gamma_{\nu}^{1} = 0\,, \tag{65}$$

$$\frac{1}{N}\sum_{\nu}\Gamma_{\nu}^{2} = \frac{\sigma}{2N}\sum_{\nu}\left\{\frac{E(\nu)}{W}\,\mathrm{cth}\,\frac{1}{2}\beta E(\nu) - 1\right\}, \tag{66}$$

$$\frac{1}{N}\sum_{\nu}\frac{J(\nu)}{E^2(\nu)}\Gamma_{\nu}^{3} = -\frac{\sigma}{4W}\left(\frac{2\Omega}{\mu E^*}\right)\frac{1}{N}\sum_{\nu}\frac{J(\nu)}{E(\nu)}\,\mathrm{cth}\,\frac{1}{2}\beta E(\nu), \tag{67}$$

где $E(\nu)$ определяется формулой (63).

Первое из этих уравнений есть просто тождество, отражающее тот факт, что

$$< b_\ell^2 > = 0 .$$

Второе совпадает с уравнением для σ(64), а третье есть некоторое уравнение, из которого в принципе мы можем определить Γ_ν^3.

6. Спектр элементарных возбуждений системы и средний дипольный момент в отсутствие внешнего поля

Рассмотрим более подробно случай, когда внешнее поле E равно нулю. Будем исходить непосредственно из уравнения (59), определяющего угол θ, которое в этом случае имеет вид

$$\cos\theta \left(\frac{\sigma_0}{\sigma} - \sin\theta \right) = 0 , \tag{68}$$

где

$$\sigma_0 = \frac{4\,\Omega}{J(0)} . \tag{69}$$

Так как в гамильтониане (1), описывающем нашу систему, присутствует поле анизотропии, направленное по оси x (член содержащий Ω), то σ не равно нулю во всем интервале температур.

Уравнение (68) имеет решения

$$\theta = \frac{\pi}{2} \quad \text{для} \quad \frac{\sigma_0}{\sigma} > 1 , \tag{70}$$

$$\sin\theta = \frac{\sigma_0}{\sigma} \quad \text{для} \quad \frac{\sigma_0}{\sigma} \le 1 , \tag{71}$$

При $\dfrac{\sigma_0}{\sigma} < 1$ возможно еще решение $\theta = \dfrac{\pi}{2}$, но оно приводит к мнимым полюсам для функции Грина и потому отбрасывается.

Имея в виду (62)-(64) и учитывая решения (70), (71), для энергии элементарных возбуждений и среднего дипольного момента получаем следующие уравнения:

$$\left.\begin{aligned} E(\nu) &= 2\Omega\sqrt{1-\frac{\sigma}{\sigma_0}\,\gamma_\nu} \\ \frac{1}{\sigma} &= \frac{v}{(2\pi)^3}\int d^3\nu\,\sqrt{1-\frac{\sigma}{\sigma_0}\,\gamma_\nu}\;\mathrm{cth}\,\frac{\sigma_0}{\tau}\sqrt{1-\frac{\sigma}{\sigma_0}\,\gamma_\nu} \end{aligned}\right\}\ \sigma \le \sigma_0 \qquad (72)$$

$$\left.\begin{aligned} E(\nu) &= 2\Omega\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)\sqrt{1-\left(\frac{\sigma_0}{\sigma}\right)^2\gamma_\nu} \\ \frac{1}{\sigma} &= \frac{v}{(2\pi)^3}\int d^3\nu\,\sqrt{1-\left(\frac{\sigma_0}{\sigma}\right)^2\gamma_\nu}\;\mathrm{cth}\,\frac{\sigma}{\tau}\sqrt{1-\left(\frac{\sigma_0}{\sigma}\right)^2\gamma_\nu} \end{aligned}\right\}\ \sigma \ge \sigma_0 \qquad (73)$$

При преобразовании формул мы перешли от суммирования к интегрированию по первой приведенной зоне (v - объем на один узел) и ввели следующие обозначения:

$$\tau = \frac{4 k_B T}{J(0)}, \qquad (74)$$

$$\gamma_\nu = \frac{J(\nu)}{J(0)}.$$

σ_0 можно интерпретировать как средний дипольный момент при температуре перехода τ_c

$$\sigma(\tau_c) = \sigma_0 . \tag{75}$$

Как видно из (3) и принятых предположений, это равносильно определению температуры перехода как температуры, ниже которой $\langle S^z \rangle \neq 0$, а выше $\langle S^z \rangle = 0$. Поэтому будем считать, что формулы (72) и (73) определяют $E(\nu)$ и σ соответственно выше и ниже температуры перехода τ_0

Полученные нами результаты можно интерпретировать следующим образом. Когда $\tau > \tau_0$ $(\frac{\sigma_0}{\sigma} > 1)$, средний дипольный момент направлен вдоль оси x, его величина определяется из уравнения (72). При $\tau < \tau_0$ $(\frac{\sigma_0}{\sigma} < 1)$ средний дипольный момент направлен под некоторым углом относительно оси z. Угол θ и σ определяются из совместного решения уравнений (71) и (73). Угол θ уменьшается с понижением температуры, достигая своего наименьшего значения при $\tau = 0$.

В заключение отметим, что для расчёта полной поляризации сегнетоэлектрического кристалла следует учесть существенный вклад, вносимый остальной частью решетки. Это можно сделать, включив в гамильтониан члены, описывающие другую подсистему (комплекс $K-PO_4$) и ее взаимодействие с водородной подсистемой (см., например, /3/).

Заключение

Таким образом, применяя метод двухвременных температурных функций Грина, нам удалось получить уравнения для спектра элементарных возбуждений и среднего момента (уравнения (59), (63), (64)) водородной системы в сегнетоэлектриках с водородной связью (типа KH_2PO_4). Главное отличие от других работ, проведенных в этом направлении, состоит в том, что мы получили явное уравнение для среднего дипольного момента σ (64), справедливое в широком интервале температур. Полученные уравнения позволяют исследовать более последовательно, по сравнению с другими методами, свойства системы, которые определяются спектром элементарных возбуждений и величиной σ. Качественные оценки и численные расчёты будут проведены в следующей работе.

В заключение нам хотелось бы поблагодарить С.В.Тябликова за ценные советы и указания, а также Н.М.Плакиду и Т.Шиклоша за обсуждения и постоянный интерес к работе.

Литература

1. Ф.Иона, Г.Ширанэ, Сегнетоэлектрические кристаллы, МИР, 1965.
2. P.G.De Gennes, Solid State Commun., 1, 132 (1963).
3. M.Tokunaga, T.Matsubara, Progr. Theor.Phys., 35, 581 (1966).
4. M.Tokunaga, Progr. Theor. Phys., 36, 857 (1966.)
5. R.Blinc, S.Svetina, Phys. Rev., 147, 423, 430 (1966).
6. J.Villain, S.Stamenkovic, phys. stat. solid., 15, 585 (1966).
7. L.Novakovic, J.Phys.Chem.Solids, 27, 1469 (1966).
8. С.В.Тябликов, Методы квантовой теории магнетизма, Наука, Москва, 1965.

Рукопись поступила в издательский отдел
27 ноября 1967 года.