СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

ДУБНА

P4 - 8403

А.М.Курбатов, В.Н.Плечко

ТОЧНО РЕШАЕМАЯ МОДЕЛЬ С ДАЛЬНОДЕЙСТВИЕМ ДЛЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ ТИПА KDP

1974

ЛАБОРАТОРИЯ
ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

P4 - 8403

А.М.Курбатов, В.Н.Плечко

ТОЧНО РЕШАЕМАЯ МОДЕЛЬ С ДАЛЬНОДЕЙСТВИЕМ ДЛЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ ТИПА KDP

Курбатов А.М., Плечко В.Н. P4 - 8403

Точно решаемая модель с дальнодействием для сегнетоэлектриков типа

Рассмотрена модель сегнетоэлектриков типа KDP с учетом взаимодействия протонной подсистемы с длинноволновыми фононными колебаниями, допускающая точное в термодинамическом пределе решение.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований
Дубна, 1974

Kurbatov A.M., Plechko V.N. P4 - 8403

An Exact Soluble Model with the Long-Range Interaction for Ferroelectrics of the KDP-Type

A model for ferroelectrics of the KDP-type is investigated allowing for the interaction of the proton subsystem with longwave phonon oscillations; this model admits the exact solution in the thermodynamical limit.

Communications of the Joint Institute for Nuclear Research.
Dubna, 1974

§ I. Введение

При изучении большинства модельных задач современной статистической механики невозможность найти точное решение обусловливает использование приближенных методов, например, различных вариантов теории возмущений. При этом вопрос о точности приближения остается, как правило, открытым, и при рассмотрении результатов сложно отделить погрешности самой модели от погрешностей метода решения. Указанные трудности во многих случаях удается преодолеть, применяя специальную математическую технику "аппроксимирующих гамильтонианов", развитую в работах Н.Н.Боголюбова (мл.) [I - 3].

Используя названную методику, мы рассмотрим в данной работе простой вариант модели Кобаяши [4] для сегнетоэлектриков типа KH_2PO_4 и покажем, что его решение методом молекулярного поля является асимптотически точным в термодинамическом пределе: $\mathcal{N}\to\infty$, $V\to\infty$, $\mathcal{N}/V = const.$

В результате интенсивного экспериментального и теоретического исследования сегнетоэлектриков типа KDP, обусловленного их широким использованием в современной электронике и радиофизике, микроскопическая структура этих веществ достаточно хорошо изучена [5]. Характерной чертой KDP-кристаллов является наличие коротких водородных связей, соединяющих тетраэдры $[PO_4]$. Спонтанная поляризация при этом тесно связана с упорядочиванием протонов на связях, эффективный потенциал для которых имеет вид потенциальной ямы с двумя минимумами. Упорядочивание протонов сопровождается смещением тяжелых ионов (комплексов $[K-PO_4]$). При этом важную роль играет протон - решеточное взаимодействие[4].

§ 2. Модельный гамильтониан.

Введем обозначения. Будем рассматривать кристалл, состоящий из N элементарных ячеек. В j-ой ячейке $(j = 1, 2, 3, \ldots \ldots N)$, имеющей координату $R_j^{(0)}$, находятся:

а) Комплекс тяжелых ионов $[K-PO_4]$ с приведенной массой M.

б) Два протона на связях, каждый из которых может находиться в одной из частей двойной ямы. Следуя[6], будем описывать состояния протона собственными функциями квазиспинового оператора $\sigma_j^z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$. Поскольку роль обеих протонов одинакова, мы ниже ограничимся учетом только одного из них.

Гамильтониан модели имеет вид

$$H = H_L + H_p + H_{Lp} . \tag{I}$$

H_L описывает фононные колебания тяжелых ионов и имеет хорошо известную форму:

$$H_L = \frac{1}{2} \sum_K \left(\frac{P_K P_{-K}}{M} + M\omega_K^2 q_K q_{-K} \right) . \tag{2}$$

Здесь q_K и P_K - фурье-образы нормальных координат q_j и сопряженных им импульсов P_j:

$$q_K = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^{N} q_j \, e^{iR_jK},$$

$$P_K = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^{N} P_j \, e^{iR_jK}, \tag{3}$$

ω_K - собственные частоты, а q_j имеют смысл смещений: $q_j = R_j - R_j^{(0)}$. Отметим, что $\omega_{K=0} \neq 0$ [5].

Гамильтониан квазиспиновой протонной подсистемы возьмем в виде[6]:

$$H_p = -\Omega \sum_{j=1}^{N} \sigma_j^x - \frac{J}{2N} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \sigma_i^z \sigma_j^z . \tag{4}$$

Здесь первое слагаемое описывает эффект де-женовского туннелирования протона между минимумами ямы. Второе слагаемое соответствует дальнодействующему кулоновскому диполь-дипольному взаимодействию протонов и выбрано нами в виде взаимодействия "все со всеми"I).

Взаимодействие квазиспиновой протонной подсистемы с решеткой будем описывать взаимодействием "среднего" оператора сдвига тяжелых ионов $\frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N} q_j$ и "среднего" квазиспина $\frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N} \sigma_j^z$:

$$H_{PL} = -\frac{K}{N}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} q_i \sigma_j^z , \qquad (5)$$

т.е., как и во втором слагаемом в (4), мы учитываем только дальнодействующие силы.

Для дальнейшего удобно ввести обозначения:

$$Q = \frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N} q_j , \quad S_{x,y,z} = \frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N} \sigma_j^{x,y,z} , \qquad (6)$$

в которых гамильтониан (I - 5) имеет вид

$$H = H_L - \Omega N S_x - \frac{J}{2} N S_z^2 - K N S_z Q . \qquad (7)$$

I) Под этим подразумевается дальнодействие того типа, когда любые два квазиспина взаимодействуют с одинаковой интенсивностью J/N .

Отметим, что $Q = \frac{1}{\sqrt{N}} q_{k=0}$.

§ 3. Аппроксимирующий гамильтониан

Представим гамильтониан (7) в виде:

$$H = H_L - \Omega N S_x - \frac{J}{2} N \left(S_z + \frac{K}{J} Q\right)^2 + \frac{K^2}{2J} N Q^2 \qquad (8)$$

и обозначим

$$A = S_z + \frac{K}{J} Q . \qquad (9)$$

Следуя схеме работы [I], введем аппроксимирующий гамильтониан $H^\circ(C)$, зависящий от вещественного параметра C :

$$H^\circ(C) = H + \frac{J}{2} N (A - C)^2 =$$

$$= H_L - \Omega N S_x + \frac{K^2}{2J} N Q^2 - J N C A + \frac{J}{2} N C^2 . \qquad (10)$$

Отметим, что оператор $H^\circ(C)$ распадается на независимые квазиспиновую и решеточную части:

$$H^\circ(C) = H_P^\circ(C) + H_L^\circ(C) + \frac{J}{2} N C^2 ,$$

где

$$H_P^\circ(C) = -\Omega N S_x - J N C S_z , \qquad (11)$$

$$H_L^\circ(C) = H_L + \frac{K^2}{2J} N Q^2 - K N C Q , \qquad (12)$$

причем свободные энергии и соответствующие средние для операторов (II) и (I2) легко вычисляются в явном виде.

Для дальнейшего удобно ввести в гамильтонианы (8) и (I0) "источники" и рассматривать

$$H_\alpha = H - \alpha N A\,, \qquad H^\circ_\alpha(C) = H^\circ(C) - \alpha A N\,, \tag{I3}$$

где α - вещественный параметр , $\alpha > 0$.

Используя теорему Н.Н.Боголюбова (доказательство приводится в /2/):

$$\frac{1}{N}\langle \mathcal{U}_1 - \mathcal{U}_2\rangle_{\mathcal{U}_1} \le f[\mathcal{U}_1] - f[\mathcal{U}_2] \le \frac{1}{N}\langle \mathcal{U}_1 - \mathcal{U}_2\rangle_{\mathcal{U}_2},$$

$$f[\mathcal{U}] = -\frac{\theta}{N}\ln \mathrm{Tr}\, e^{-\frac{\mathcal{U}}{\theta}}, \quad \langle \ldots\rangle_{\mathcal{U}} = \frac{\mathrm{Tr}\,(\ldots e^{-\frac{\mathcal{U}}{\theta}})}{\mathrm{Tr}\, e^{-\frac{\mathcal{U}}{\theta}}}, \tag{I4}$$

где $\mathcal{U}_1 = \overset{+}{\mathcal{U}}_1$, $\mathcal{U}_2 = \overset{+}{\mathcal{U}}_2$, $\mathcal{U} = \overset{+}{\mathcal{U}}$, получаем для разности свободных энергий:

$$0 \le f[H^\circ_\alpha(C)] - f[H_\alpha] \le \frac{J}{2}\langle (A - C)^2\rangle_{H_\alpha}. \tag{I5}$$

Выберем C из условия абсолютного минимума разности (I5), что приводит к уравнению:

$$C = \langle A\rangle_{H^\circ_\alpha(C)}\,, \tag{I6}$$

нужную ветвь решений которого обозначим через $\overline{C}$. Тогда имеем для разности

$$\Delta_N(\overline{C}) = f[H^\circ_\alpha(\overline{C})] - f[H_\alpha] \tag{I7}$$

такую оценку:

$$0 \le \Delta_N(\overline{C}) \le \Delta_N(\langle A\rangle_{H_\alpha}) \le \frac{J}{2}\langle A^2 - \langle A\rangle^2_{H_\alpha}\rangle_{H_\alpha}. \tag{I8}$$

Справедливо следующее нетривиальное неравенство, полученное в работе /I/ :

$$\langle A^2 - \langle A\rangle^2_{H_\alpha}\rangle_{H_\alpha} \le \frac{\theta}{N}\left(-\frac{\partial^2 f_\alpha}{\partial\alpha^2}\right) + \frac{(2R^2_\alpha)^{1/3}}{N^{2/3}}\left(-\frac{\partial^2 f_\alpha}{\partial\alpha^2}\right)^{2/3}, \tag{I9}$$

где $f_\alpha = f[H_\alpha]$, а величина R^2_α определяется условием:

$$\langle [H,A]_-[A,H]_-\rangle_{H_\alpha} \le R^2_\alpha\,. \tag{20}$$

Покажем, что она ограничена при $N \to \infty$. Вычисляя коммутатор $[H,A]_-$ и используя неравенство Н.Н.Боголюбова /7/:

$$|\langle AB\rangle| \le \sqrt{\langle A\overset{+}{A}\rangle\langle \overset{+}{B}B\rangle}\,, \tag{2I}$$

находим:

$$\langle [H,A]_-[A,H]_-\rangle_{H_\alpha} \le \le 2\left[\frac{K^2}{J^2M^2}\left\langle \frac{P_0^2}{N}\right\rangle_{H_\alpha} + 4\,\Omega^2\langle S_y^2\rangle_{H_\alpha}\right]. \tag{22}$$

Поскольку $\langle S_y^2 \rangle_{H_\alpha} \leq 1$, нам остается доказать ограниченность величины $\langle P_0^2/N \rangle_{H_\alpha}$. Используя теорему (I4) и конкретную структуру выражений (I-5), нетрудно получить следующие неравенства:

$$\frac{1}{2N}\langle H_L \rangle_{H_\alpha} \leq f[H_\alpha] - f[H'_p(\alpha)], \tag{23}$$

где $H'_p(\alpha) = H_p - N\frac{K^2}{M\omega_0^2}\left(S_z + \frac{\alpha}{J}\right) - \alpha N S_z$,

$$f[H_\alpha] \leq f[H_p] + f[H_L], \tag{24}$$

$$0 \leq f[H_p] - f[H'_p(\alpha)] \leq \frac{K^2}{M\omega_0^2}\left(1+\frac{\alpha}{J}\right)^2 + \alpha. \tag{25}$$

Поэтому

$$\frac{1}{2N}\langle H_L \rangle_{H_\alpha} \leq \max_N f[H_L] + \frac{K^2}{M\omega_0^2}\left(1+\frac{\alpha}{J}\right)^2 + \alpha = \frac{L_\alpha^2}{4}. \tag{26}$$

Величина $f[H_L]$ в правой части (26) вычисляется в явном виде и ограничена при $N \to \infty$. Из (26) следует:

$$\left\langle \frac{1}{M}\frac{P_0^2}{N} + M\omega_0^2 Q^2 \right\rangle_{H_\alpha} \leq L_\alpha^2, \tag{27}$$

здесь L_α^2 не зависит от N. Таким образом, среднее в левой части (27) ограничено при $N \to \infty$, в то время как сам усредняемый оператор по норме не ограничен. Учитывая (22) и (27), видим, что в (20) можно взять, например:

$$R_\alpha^2 = \frac{2K^2 L_\alpha^2}{M J^2} + 8\Omega^2. \tag{28}$$

Объединяя неравенства (I8) и (I9), имеем:

$$0 \leq \Delta_N^\alpha(\bar{C}) \leq \frac{J\theta}{2N}\left(-\frac{\partial^2 f_\alpha}{\partial\alpha^2}\right) + \frac{J}{2}\left(\frac{2R_\alpha^2}{N^2}\right)^{1/3}\left(-\frac{\partial^2 f_\alpha}{\partial\alpha^2}\right)^{2/3}. \tag{29}$$

Здесь R_α^2 не зависит от N и определяется равенством(28). Из (27) вытекает также следующее полезное для дальнейшего неравенство, обеспечивающее ограниченность $|\partial f_\alpha/\partial\alpha| = |\langle A \rangle_{H_\alpha}|$ при всех N:

$$|\langle A \rangle_{H_\alpha}| \leq 1 + \frac{K}{J}\sqrt{\langle Q^2 \rangle_{H_\alpha}} \leq 1 + \frac{K L_\alpha}{J\omega_0\sqrt{M}} = L_{1\alpha}. \tag{30}$$

Заметим, наконец, что ограниченность величины

$$\left|\frac{\partial f_\alpha^0}{\partial\alpha}\right| = |\bar{C}_\alpha| \leq 1 + \frac{K^2}{MJ\omega_0^2} = L_2 \tag{31}$$

следует из (I6) и уравнений (37) и (38), рассмотренных в § 4.

После того как оценки (30) и (3I) установлены, мы можем применить к (29) обычную мажорационную технику[I,2], которая позволяет, исходя из (29-3I), получить следующий результат:

$$0 \le \Delta_N^{\alpha}(\bar{c}) \le J\left[\frac{\theta L_{1\bar{\alpha}}}{N\ell} + \left(\frac{R_{\bar{\alpha}} L_{1\bar{\alpha}}}{N\ell}\right)^{2/3}\right] + 2\ell(L_{1\bar{\alpha}} + L_2). \quad (32)$$

Здесь ℓ - произвольный параметр, $\bar{\alpha} = \alpha + 2\ell$.

Полагая

$$\ell = \frac{J L_{1\bar{\alpha}}}{N^{2/5}}, \quad (33)$$

находим окончательно:

$$0 \le \Delta_N^{\alpha}(\bar{c}) \le \mathcal{E}_N^{\alpha} \xrightarrow[N\to\infty]{} 0, \quad (34)$$

где

$$\mathcal{E}_N^{\alpha} = \frac{2JL_{1\alpha}(L_{1\alpha}+L_2) + (JR_{\alpha}^2)^{1/3}}{N^{2/5}} + \frac{\theta}{N^{3/5}} + \tilde{\mathcal{E}}_N^{\alpha}. \quad (34a)$$

Здесь $\tilde{\mathcal{E}}_N^{\alpha}$ является непрерывной функцией параметра α и убывает при $N \to \infty$ как $N^{-4/5}$.

Отметим, что как $\mathcal{E}_N^{\alpha}$, так и $\Delta_N^{\alpha}(\bar{c})$ являются непрерывными функциями параметра α, поэтому мы можем перейти в (34) к пределу $\alpha \to 0$ и получить в случае $\alpha = 0$, которым мы интересовались с самого начала, оценку

$$0 \le f_N[H^\circ(\bar{c})] - f_N[H] \le \mathcal{E}_N^{\alpha=0} \to 0 \text{ при } N \to \infty. \quad (35)$$

Основываясь на неравенствах (34), (35), можно доказывать близость средних по модельному H и аппроксимирующему

$H^\circ(\bar{c})$ гамильтонианам, если учесть выпуклость функционала свободной энергии $f(t) = f[\mathcal{U}_1 + t\,\mathcal{U}_2]$ по параметру[2)] t: $-\frac{\partial^2 f}{\partial t^2} \ge 0$ [1,2] и использовать теорему Гриффитса [8]:

Если последовательность $\{\varphi_n(x)\}$ выпуклых на (a, b) функций сходится поточечно к функции $\varphi(x)$, то в каждой точке дифференцируемости $\varphi_n(x)$ и $\varphi(x)$ последовательность $\left\{\frac{d}{dx}\varphi_n(x)\right\}$ сходится к $\frac{d}{dx}\varphi(x)$.

§ 4. Уравнение для поляризации.

Рассмотрим подробнее уравнение для определения $\bar{C}$. Вычисляя в явном виде правую часть (16) и производя небольшие преобразования, получаем простое уравнение:

$$\frac{J + K^2/M\omega_0^2}{\sqrt{\Omega^2 + J^2 C^2}}\, \mathrm{th}\left(\frac{\sqrt{\Omega^2 + J^2C^2}}{\theta}\right) = 1. \quad (36)$$

Однако физически более наглядно рассматривать вместо $\bar{C}$ параметры $\bar{q}$ и $\bar{z} = \bar{C} - \frac{K}{J}\bar{q}$, удовлетворяющие уравнениям:

$$q = \langle Q \rangle_{H^\circ(q,z)}, \quad z = \langle S_z \rangle_{H^\circ(q,z)}, \quad (37)$$

---

2). Существуют также и более тонкие математические утверждения, позволяющие доказывать близость средних [3].

что эквивалентно следующей системе уравнений:

$$q = \frac{K}{M\omega_0^2} z\,, \tag{38}$$

$$z = \frac{(Jz + Kq)\,\mathrm{th}\sqrt{[\Omega^2 + (Jz+Kq)^2]/\theta}}{\sqrt{[\Omega^2+(Jz+Kq)^2]/\theta}}\,. \tag{39}$$

Система (38), (39) совпадает с известными уравнениями метода молекулярного поля[5], если применить его к модели (I)-(5)[3]. Поэтому мы не будем подробно останавливаться на изучении физических свойств модели (I-5), определяемых этими уравнениями. Заметим только, что при температуре ниже критической θ_c, определяемой из условия

$$\mathrm{th}\frac{\Omega}{\theta_c} = \frac{M\omega_0^2\Omega}{M\omega_0^2 J + K^2}\,, \tag{40}$$

возникает одновременно спонтанная поляризация в квазиспиновой

3) Интересно отметить, что сам гамильтониан $H^\circ(\bar{C})$ несколько отличается от гамильтониана метода молекулярного поля $H_{м.п.}$: $H^\circ(\bar{C}) = H_{м.п.} + N\frac{K^2}{2J}(Q-\bar{q})^2$, но при этом $f[H^\circ(\bar{C})] - f[H_{м.п.}] = \frac{const}{N} \xrightarrow[N\to\infty]{} 0$.

протонной подсистеме ($\bar{z} \neq 0$) и спонтанная поляризация в ионной подсистеме, обусловленная макроскопическим смещением $(\bar{q} \neq 0)$ тяжелых ионов. Следует заметить, что величины $\langle Q\rangle_H$ и $\langle S_z\rangle_H$ при этом должны рассматриваться в смысле квазисредних[7], что физически соответствует включению бесконечно малого внешнего электрического поля, фиксирующего направление спонтанной поляризации. Формально роль такого поля могут играть источники, введенные в гамильтониан выше (см. (I3)). Тогда, используя теорему Гриффитса (§ 3), нетрудно показать:

$$\lim_{\alpha\to+0}\lim_{N\to\infty}\langle Q\rangle_H = \bar{q}\,,\quad \lim_{\alpha\to+0}\lim_{N\to\infty}\langle S_z\rangle_H = \bar{z}\,,$$

где $\bar{q} = \frac{K}{M\omega_0^2}\bar{z}$, $\bar{z} = \left(1 + \frac{K}{MJ\omega_0^2}\right)^{-1}|\bar{C}|$,

а $\bar{C}$ реализует абсолютный минимум функции $f[H^\circ(C)]$ и является одним из решений уравнения (36).

Описанный выше механизм фазового перехода характерен для статистических систем с взаимодействием бозонного поля с квазиспиновой подсистемой. Существует, например, глубокая аналогия модели, рассматриваемой в данной работе, с моделью Дикке[4],

4) Модель Дикке была предложена в работе[9] и интенсивно изучается в последнее время в связи с развитием теории мазеров[10].

описывающей взаимодействие одной моды электромагнитного излучения с большим числом двухуровневых атомов[9-10].

В заключение этого параграфа отметим, что влияние протонно-фононного взаимодействия (5) на квазиспиновую подсистему приводит к дополнительному притяжению квазиспинов. Этот факт вытекает из того, что гамильтониан $H_p^0(\bar{C})$ является аппроксимирующим по отношению к следующему гамильтониану[11]:

$$\tilde{H}_p = -\Omega N S_x - \left(J + \frac{K^2}{M\omega_0^2}\right) N S_z^2 + const. \quad (41)$$

§ 5. Некоторые замечания

В §§ 2, 3 строго показано, что решение модели (1-5) методом молекулярного поля (м.п.) является асимптотически точным в пределе $N \to \infty$. Примененные выше методы могут быть без труда обобщены на случай более сложных моделей, учитывающих отброшенные в (1-5) взаимодействия в решеточной и протонной подсистемах, например, короткодействующее взаимодействие квазиспинов.

Следует отметить, что возможность применения метода молекулярного поля для задач с дальнодействием вытекает из физических соображений[5], но точным (при $N \to \infty$) этот метод является, как показано выше, только в предельном случае, когда "все взаимодействуют со всеми" (см.[4,5]).

Иными словами, если мы решаем модельную задачу типа модели Кобаяши /4/ методом молекулярного поля, то с необходимостью фактически переходим к модели с дальнодействием "все со всеми" при сохранении интегральной силы взаимодействия.

Авторы благодарят проф. Н.Н.Боголюбова (мл.) за интерес к работе и ценные замечания и доктора физ.-мат. наук В.К.Федянина за полезные обсуждения.

Литература

1. N.N.Bogolubov (Jr.). Physica 32, 933 (1966).
2. Н.Н.Боголюбов (мл.). Препринт ИТФ 67-1,Киев, 1967
3. Н.Н.Боголюбов (мл.). Метод исследования модельных гамильтонианов, "Наука", Москва, 1974
4. K.Kobayashi. J.Phys.Soc.Jap., 24, 497 (1968).
   J.Villain,S.Stamenkovic. Phys.Stat.Sol. 15, 585 (1966).
5. В.Г.Вакс. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. "Наука", Москва, 1973
6. P.G. de Gennes. Sol.St.Comm., 1, 132 (1963).
   M.Tokunaga,T.Matsubara. Prog.Theor.Phys., 35, 581 (1966).
7. Н.Н.Боголюбов. Препринт ОИЯИ Р-1451, Дубна, 1963
8. R.B.Griffiths. J.Math.Phys., 5, 1215 (1964).
9. R.H.Dicke. Phys.Rev., 93, 99 (1954).
10. K.Hepp, E.H.Lieb. Ann of Phys., 76,360 (1973).
    Й.Г.Бранков, В.А.Загребнов, И.С.Тончев. Препринт ОИЯИ Р4-7735, Дубна, 1974
11. Й.Г.Бранков. Препринты ОИЯИ Р4-6998, Р4-7000, Дубна, 1973

Рукопись поступила в издательский отдел
22 ноября 1974 г.