
З.П. МАСТРОПАС, Е.Н. МЯСНИКОВ

Южный федеральный университет

(Ул. Большая садовая, 33, Ростов-на-Дону 344082, Россия; e-mail: mastrozin@mail.ru)

О РОЛИ ФЛУКТУАЦИЙ КОГЕРЕНТНЫХ СМЕЩЕНИЙ ПОЛОЖЕНИЙ РАВНОВЕСИЯ АТОМОВ ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ ВТОРОГО РОДА

УДК 537.9

Теоретически исследованы фазовые переходы второго рода в ферроиках типа сегнетоэластиков. Рассмотрен переход при понижении температуры в кристаллах с широкой запрещенной зоной, обусловленный взаимодействием электронов с одной ветвью поперечных акустических колебаний кристаллической решетки. Рассчитана вершинная часть этого взаимодействия с поперечными колебаниями. Обсуждены особенности термодинамического потенциала в точке перехода и температурная зависимость дисперсии акустических фононов при переходе по квазиравновесным состояниям. Показано, что стабилизация электронной подсистемы структурных флуктуаций в высокосимметричной фазе и уменьшение частот мягких мод делают такие флуктуации метастабильными.

Ключевые слова: термодинамический потенциал, структурная перестройка, электрон-фононное взаимодействие, мода колебания, волновая функция, деформация, гамильтониан, функция Грина.

1. Введение

Идея о термодинамической эквивалентности кристалла и системы квантованных полей его элементарных возбуждений (квазичастиц) [1] позволяет успешно использовать методы квантовой теории поля при теоретических исследованиях структурных фазовых переходов в кристаллах. Согласно [2], если определены экспериментально свойства элементарных возбуждений и существующие между ними взаимодействия при одной температуре, то уравнения движения квантованных полей позволяют определить такие свойства при любой другой температуре. Таким образом, можно определить структуру и свойства самого кристалла. Метод температурных (мацубаровских) функций Грина позволяет решать такую задачу с учетом и квантовых, и тепловых флуктуаций. Причем, изменение структуры кристалла при его стру-

ктурных превращениях типа смещения этим методом определяется как когерентные отклонения нормальных координат некоторых мод поля фононов от прежних значений.

Фазовый переход второго рода (ФП2) типа смещения происходит в результате когерентных смещений положений равновесия атомов кристалла по нормальной координате одной из мод колебаний этого кристалла. Следовательно, такой переход возможен в результате взаимодействия некоторой ветви колебаний кристалла, соответствующей выделенной моде, с его электронной подсистемой. Состояние электронной подсистемы также связано с распределением атомов (и электронной плотности) в элементарной ячейке кристалла. Понятно, что если эта мода относится к ветви поперечных дипольных колебаний кристалла, то после перехода кристалл может оказаться средой с дипольной поляризацией. В этом случае мы говорим о сегнетоэлектрическом ФП2. Если активная мода относится к ветви поперечных акустических коле-

© З.П. МАСТРОПАС, Е.Н. МЯСНИКОВ, 2013

баний, то ФП2 будет сегнетоэластическим. Если же активная мода относится, например, к ветви колебаний магнитных моментов атомов кристалла, то переход делает кристалл ферромагнитным, или, в общем случае, мультиферроиком.

Для стабилизации обсуждаемых структурных превращений необходимо, чтобы смещения атомов были бы энергетически выгодны. Это становится возможным только в случае соответствующего перераспределения электронной плотности в элементарной ячейке кристалла. Ниже показано, что такое перераспределение происходит, если смещения атомов по активной нормальной координате смешивают волновые функции валентных состояний электронов с волновыми функциями состояний в зоне проводимости. При этом необходимо, чтобы электрон-фононное взаимодействие было межзонным.

Нами определены условия, при которых возможны ФП2 любого типа смещения, и свойства этих переходов. Так, удалось определить [3] особенности температурной зависимости термодинамического потенциала в точке ФП2, на существование которой указывали Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшиц [4]. В [3] показано, что особенность является логарифмической расходимостью и, следовательно, не может быть представлена через степенные функции, как это предлагается в теории критических индексов [5].

Теория сегнетоэлектрических ФП2 демонстрирует важную роль поперечных поляризационных колебаний кристалла. Согласно [6], в основе этой теории лежит наблюдаемое спонтанное возникновение поляризации кристалла при понижении температуры T и стремление его диэлектрической проницаемости ϵ к бесконечности в точке $T = T_c$ фазового перехода. Соотношение Лиддена–Сакса–Теллера [7] $\epsilon_0/\epsilon_\infty = \omega_\parallel^2/\omega_\perp^2$ позволяет связать такой структурный переход со стремлением к нулю частоты ω_\perp поперечной поляризационной волны – так называемой мягкой моды. Известно два механизма возникновения мягкой моды в результате электрон-фононного взаимодействия. Один из них пригоден для описания ФП2 в кристаллах с узкой запрещенной зоной, когда движущей силой перехода является изменение заполнения зоны проводимости носителями при изменении температуры [3, 4]. Другой межзонный механизм [8] удачно описывает ФП2 в кристаллах с широкой запрещенной

зоной, когда движущей силой как раз и является смешивание электронных состояний валентной зоны и зоны проводимости под влиянием виртуальных межзонных переходов электронов при излучении и поглощении ими поперечных фононов. Важная роль именно поперечных колебаний кристаллической решетки в структурных ФП2 очевидна. Ведь для любой суперпозиции поперечных колебаний дивергенция смещений оказывается равной нулю. А это означает, что такие суперпозиции не нарушают трансляционную симметрию кристалла (пренебрегая доменными эффектами). Для продольных колебаний дивергенция смещений отлична от нуля. Поэтому они способны, например, локализовать носитель заряда в зоне проводимости [9, 10], нарушив, таким образом, трансляционную симметрию кристалла. Ниже нами рассмотрены возможные структурные изменения под влиянием взаимодействия электронов с поперечными акустическими колебаниями в кристаллах с широкой запрещенной зоной ΔE , значительно (на порядки) превосходящей энергию кванта акустических колебаний.

2. Гамильтониан межзонного взаимодействия носителей заряда с поперечными акустическими колебаниями

Подобная модель межзонного электрон-фононного взаимодействия, порождающего сегнетоэлектрические ФП2, нами была рассмотрена в [3] с использованием оператора взаимодействия, найденного и опробованного в работах группы ленинградских ученых. Обзор этих работ приведен в монографии [8]. В научной литературе многократно описан оператор взаимодействия носителей заряда с продольными акустическими фононами, но, к сожалению, каждый раз подчеркивается, что этот оператор не пригоден для описания взаимодействия с поперечными фононами. Поэтому первой нашей задачей является построение соответствующего гамильтониана.

Пусть $W_0(\mathbf{r})$ – потенциальная энергия электрона как функция его радиус-вектора \mathbf{r} в высокотемпературной (высокосимметричной) фазе при расположении атомов (ионов) кристалла в своих положениях равновесия. Тогда функция $W_0(\mathbf{r})$ является периодической с периодом решетки кристал-

ла. Смещения атомов кристаллической решетки, конечно, изменяют энергию электрона. Мы должны рассматривать эти изменения в случае, когда смещения соответствуют распространяющейся поперечной акустической волне. В поперечной волне с волновым вектором \mathbf{q} элементарные ячейки кристалла смещаются целиком (не деформируясь) в направлении, перпендикулярном \mathbf{q} . Такие, чисто поперечные волны, как и чисто продольные, в кристаллах большая редкость. Например, в кубическом кристалле чисто поперечные и чисто продольные волны могут распространяться только вдоль трех основных осей решетки. Тем не менее, кубический кристалл часто моделируют изотропной средой, в которой подобные волны существуют при любом направлении волнового вектора. В такой модели пренебрегают деформациями внутренней структуры и формы элементарной ячейки при распространении поперечных акустических волн. Мы здесь также будем пренебрегать этими деформациями. Если поперечная акустическая волна распространяется вдоль волнового вектора \mathbf{q} , и при этом две соседние элементарные ячейки смещаются без деформации вдоль плоскости их соприкосновения, то изменение энергии электрона одной из ячеек будет определяться градиентами функции $W_0(\mathbf{r})$. Кроме того, определяющей величиной является и разность величин смещения центров n -й и $n + 1$ -й ячеек.

Без учета взаимодействия гамильтониан электрона в кристалле будет иметь вид

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_z^2 + W_0(\mathbf{r}). \quad (1)$$

Его собственными функциями являются функции Блоха:

$$\psi_{k\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \phi_\sigma(\mathbf{n} + \boldsymbol{\rho}), \quad \mathbf{r} = \mathbf{n} + \boldsymbol{\rho}, \quad (2)$$

в которых σ – индекс электронной зоны; \mathbf{n} – вектор кристаллической решетки; $\phi_\sigma(\mathbf{n} + \boldsymbol{\rho})$ – периодическая, с периодом решетки, волновая функция от вектора $\boldsymbol{\rho}$ местоположения электрона внутри \mathbf{n} -й элементарной ячейки. При любом \mathbf{n} функция ϕ_σ одинаково зависит от $\boldsymbol{\rho}$. Каждой собственной функции $\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})$ соответствует значение энергии электрона $E_\sigma(\mathbf{k})$. Если учитывать существование только двух зон, валентной ($\sigma = 1$) и прово-

димости ($\sigma = 2$), и одной ветви поперечных акустических фононов, то система невзаимодействующих электронов и фононов кристалла в представлении вторичного квантования будет описываться гамильтонианом (в используемой далее системе единиц с $\hbar = 1$ и константой Больцмана $k = 1$):

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}, \sigma=1}^2 E_\sigma(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{q}} \omega(\mathbf{q}) b_{\mathbf{q}}^+ b_{\mathbf{q}}. \quad (3)$$

В выражении (3) $a_{\mathbf{k}\sigma}^+$ и $a_{\mathbf{k}\sigma}$ – операторы рождения и уничтожения электрона в состоянии с блоховской волновой функцией $\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})$, $b_{\mathbf{q}}^+$ и $b_{\mathbf{q}}$ – операторы рождения и уничтожения поперечного акустического фонона с импульсом \mathbf{q} и энергией $\omega(\mathbf{q})$.

Теперь построим гамильтониан взаимодействия электронов с ветвью поперечных акустических колебаний, векторы смещений для которых лежат в плоскости соприкосновения двух соседних ячеек, а волновые векторы \mathbf{q} – любые. Причем, для каждого заданного \mathbf{q} перпендикулярный ему вектор смещения центра n -й ячейки \mathbf{u}_n выбирается из лежащих в указанной плоскости. Величину смещения можно представить с помощью операторов $b_{\mathbf{q}}^+$ и $b_{\mathbf{q}}$:

$$u_n = \sum_{\mathbf{q}} \sqrt{\frac{1}{2MN\omega_0(\mathbf{q})}} \exp[i(\mathbf{q}\mathbf{n})] (b_{\mathbf{q}} + b_{\mathbf{q}}^+), \quad (4)$$

где N – число ячеек в кристалле, а M – эффективная масса колебания. Величина смещения соприкасающейся ячейки

$$u_{n+1} = \sum_{\mathbf{q}} \sqrt{\frac{1}{2MN\omega_0(\mathbf{q})}} \exp[i(\mathbf{q}\mathbf{n} + \mathbf{q}\mathbf{a})] (b_{\mathbf{q}} + b_{\mathbf{q}}^+) \quad (5)$$

отличается добавкой $\mathbf{q}\mathbf{a}$ в показателе экспоненты, где a – размер ячейки кристалла в направлении вектора \mathbf{q} . Величину a можно считать по порядку величины равной постоянной решетки. В гамильтониан взаимодействия должна входить величина

$$\begin{aligned} \Delta u &= u_{n+1} - u_n \approx \\ &\approx \sum_{\mathbf{q}} \sqrt{\frac{1}{2MN\omega_0(\mathbf{q})}} (b_{\mathbf{q}} + b_{\mathbf{q}}^+) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{n}) i\mathbf{q}\mathbf{a}, \end{aligned} \quad (6)$$

умноженная на заданную внутри ячейки градиентную функцию $dW_0(\mathbf{r})/dx \equiv f(\mathbf{r})$, где переменная

x изменяется вдоль направления смещения ячеек в рассматриваемой акустической волне. Следовательно, гамильтониан взаимодействия систем электронов валентных и электронов проводимости с фононами одной ветви поперечных акустических фононов в представлении вторичного квантования будет иметь вид

$$H_i = \int d\rho f(\rho) \Psi^+(\rho) \Psi(\rho) \Delta u_n, \quad (7)$$

где операторы Ψ построены на функциях Блоха:

$$\Psi(\rho) = \sum_{\mathbf{k}\sigma\mathbf{n}} a_{\mathbf{k}\sigma} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{n}) \phi_\sigma(\mathbf{n} + \rho),$$

$$\Psi^+(\rho) = \sum_{\mathbf{k}'\sigma'\mathbf{n}'} a_{\mathbf{k}'\sigma'}^+ \exp(-i\mathbf{k}'\mathbf{n}') \phi_{\sigma'}^+(\mathbf{n}' + \rho). \quad (8)$$

Учитывая, что

$$\int d\rho \mathbf{g}(\rho) \phi_\sigma^+(\mathbf{n} + \rho) \phi_{\sigma'}(\mathbf{n}' + \rho) = \mathbf{g}'_{\sigma\sigma'} \delta_{\mathbf{n}\mathbf{n}'}, \quad (9)$$

получаем

$$H_i = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}\sigma\sigma'} F_{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma'}^+ a_{\mathbf{k}\sigma} (b_{\mathbf{q}} + b_{-\mathbf{q}}^+), \quad (10)$$

где $F_{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \frac{iq\mathbf{a}}{\omega_0(\mathbf{q})} \sqrt{\frac{\omega_0(\mathbf{q})}{2M}} \mathbf{g}'_{\sigma\sigma'}$, а σ и σ' принимают значения 1 и 2. Величина $q/\omega_0(\mathbf{q})$ для акустических волн представляет обратную фазовую скорость v^{-1} поперечной волны, которая является константой в широкой области волновых векторов, исключая значения $q \approx \pi/a$. Определяющей оказывается зависимость от \mathbf{q} величины $\sqrt{\omega_0(\mathbf{q})}$. Подобная зависимость вершинной части F от \mathbf{q} найдена и для продольных акустических фононов [7].

Для рассмотрения описанной модели методом квантовых функций Грина удобно константой взаимодействия считать величину $\mathbf{g}_{\sigma\sigma'} = \mathbf{g}'_{\sigma\sigma'} \times \frac{iaq}{\omega(\mathbf{q})} \sqrt{\frac{1}{M}}$, слабо зависящую от \mathbf{q} , множитель $\sqrt{\omega(\mathbf{q})/2}$ удобно добавить к оператору $(b_{\mathbf{q}} + b_{-\mathbf{q}}^+)$, а функцию Грина определить на основе операторов $\gamma_{\mathbf{q}} = \sqrt{\omega(\mathbf{q})/2} (b_{\mathbf{q}} + b_{-\mathbf{q}}^+)$ и эрмитово сопряженных $\gamma_{\mathbf{q}}^+$.

Таким образом, оказывается, что в нашей модели возможно существование трех видов электрон-фононного взаимодействия: внутризонного с константой g_{11} , внутризонного с константой g_{22} и межзонного с константой $g_{12} = g_{21} = g_0$. На основе сказанного во введении следует ожидать, что

при достаточно большой константе g_{12} в системе возможен структурный фазовый переход. Взаимодействия с константами g_{11} и g_{22} будут приводить к рассеянию носителей заряда в каждой из двух зон на поперечных акустических фононах.

3. Равновесный термодинамический потенциал модели с межзонным взаимодействием электронов с поперечными акустическими фононами

Рассмотрим поправку к термодинамическому потенциалу системы электронов и фононов за счёт их межзонного взаимодействия с оператором

$$H_{\text{int}} = (4N)^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} g_0(\mathbf{q}) \sqrt{\omega_0(\mathbf{q})/2} [a_2^+(\mathbf{k} + \mathbf{q}) a_1(\mathbf{k}) + a_1^+(\mathbf{k} + \mathbf{q}) a_2(\mathbf{k})] (b_{\mathbf{q}} + b_{-\mathbf{q}}), \quad (11)$$

в котором, так же как в (3), $b_{\mathbf{q}}$ и $b_{\mathbf{q}}^+$ – операторы уничтожения и рождения фононов с импульсом \mathbf{q} и частотой $\omega_0(\mathbf{q})$; $g_0(\mathbf{q})$ – константа их межзонного взаимодействия с электронами валентной зоны (индекс 1) и зоны проводимости (индекс 2), поля которых описываются операторами рождения $a_\sigma^+(\mathbf{k})$ и уничтожения $a_\sigma(\mathbf{k})$ электронов с одночастичными энергиями $E_\sigma(\mathbf{k})$ ($\sigma = 1, 2$). Гамильтониан H_0 свободных полей электронов и фононов имеет вид (3).

В монографии [8] приведена очень удобная связь между искомой поправкой и температурными функциями Грина фононов:

$$\Delta\Omega = T \sum_{\mathbf{q}} \int_0^{g_0(\mathbf{q})} \frac{dg}{g} \sum_{\omega_n} \frac{\omega_n^2 + \omega_0^2(\mathbf{q})}{\omega_0^2(\mathbf{q})} [D(\mathbf{q}, \omega_n) - D^{(0)}(\mathbf{q}, \omega_n)], \quad (12)$$

где $\omega_n = 2\pi nT$, n – целое число. Функция Грина фононов с учётом взаимодействия $D(\mathbf{q}, \omega_n)$ связана с функцией Грина невзаимодействующих фононов $D^{(0)}(\mathbf{q}, \omega_n) = \omega_0^2(\mathbf{q}) [(i\omega_n)^2 - \omega_0^2(\mathbf{q})]^{-1}$ уравнением Дайсона:

$$D(\mathbf{q}, \omega_n) = D^{(0)}(\mathbf{q}, \omega_n) + D^{(0)}(\mathbf{q}, \omega_n) P(\mathbf{q}, \omega_n) D(\mathbf{q}, \omega_n), \quad (13)$$

где $P(\mathbf{q}, \omega_n)$ – поляризационный оператор фононов. Поэтому (12) удобнее представить в виде:

$$\Delta\Omega = T \sum_{\mathbf{q}} \int_0^{g_0(\mathbf{q})} \frac{dg}{g} \sum_n \omega_0^2(\mathbf{q}) P(\mathbf{q}, \omega_n) \{ (i\omega_n)^2 - \omega_0^2(\mathbf{q}) [1 + P(\mathbf{q}, \omega_n)] \}^{-1} \quad (14)$$

Первые, наиболее существенные слагаемые второго порядка по взаимодействию в ряде теории возмущений для поляризационного оператора фононов $P(\mathbf{q}, \omega_n)$ могут быть представлены двумя диаграммами Фейнмана, отличающимися перестановкой индексов 1 и 2, которые нумеруют валентную зону и зону проводимости. По правилам соответствия [11] поляризационный оператор, соответствующий этим двум диаграммам во втором порядке теории возмущений, имеет аналитический вид:

$$P'(\mathbf{q}, \omega_n) = 2TN^{-1}g^2 \sum_{\mathbf{k}\omega_m} \psi(i\omega_n, i\omega_m, \mathbf{k}, \mathbf{q}), \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \psi(i\omega_n, i\omega_m, \mathbf{k}, \mathbf{q}) &= \\ &= [i\omega_m - E_2(\mathbf{k}) (i(\omega_n + \omega_m) - E_1(\mathbf{k} + \mathbf{q}))]^{-1} + \\ &+ [i\omega_m - E_1(\mathbf{k}) (i(\omega_n + \omega_m) - E_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}))]^{-1}, \quad (16) \end{aligned}$$

где $\omega_m = (2m + 1)\pi T$, m – целое.

Легко заметить, что сумма по ω_m в (15) является суммой вычетов по полюсам вспомогательной функции $f(\omega) = -T^{-1} \{ \exp(\omega/T) + 1 \}^{-1}$ подынтегрального выражения в интеграле

$$\oint_{C_R \rightarrow \infty} d\omega f(\omega) \psi(i\omega_n, \omega, \mathbf{k}, \mathbf{q}) \quad (17)$$

по окружности бесконечного радиуса в плоскости комплексного ω .

Поскольку подынтегральное выражение в (17) при $\omega \rightarrow \infty$ стремится к нулю не медленнее, чем ω^{-2} , то сам интеграл (17) равен нулю и, следовательно, указанная сумма вычетов должна равняться взятой с обратным знаком сумме вычетов в полюсах функции $\psi(i\omega_n, \omega, \mathbf{k}, \mathbf{q})$ на плоскости комплексной ω . Таким образом, бесконечную сумму по ω_m в (15) можно заменить выражением:

$$-f(E_2(\mathbf{k})) [i\omega_n + E_2(\mathbf{k}) - E_1(\mathbf{k} + \mathbf{q})]^{-1} +$$

$$\begin{aligned} &+ f(E_1(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - i\omega_n) [i\omega_n + E_2(\mathbf{k}) - E_1(\mathbf{k} + \mathbf{q})]^{-1} - \\ &- f(E_1(\mathbf{k})) [i\omega_n + E_1(\mathbf{k}) - E_2(\mathbf{k} + \mathbf{q})]^{-1} + \\ &+ f(E_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - i\omega_n) [i\omega_n + E_1(\mathbf{k}) - E_2(\mathbf{k} + \mathbf{q})]^{-1}. \quad (18) \end{aligned}$$

Выражения (18) и (15) сильно упрощаются для кристалла с широкой запрещенной зоной:

$$\begin{aligned} &T^{-1} \{ [E_1(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - i\omega_n - E_2(\mathbf{k})]^{-1} + \\ &+ [i\omega_n + E_1(\mathbf{k}) - E_2(\mathbf{k} + \mathbf{q})]^{-1} \}, \quad (19) \end{aligned}$$

$$P'(\mathbf{q}, i\omega_n) = 4g^2 \bar{\Delta}(\mathbf{q}) [(i\omega_n)^2 - \bar{\Delta}^2(\mathbf{q})]^{-1}, \quad (20)$$

где величину $\bar{\Delta}(\mathbf{q})$, полученную в результате суммирования разностей $E_2(\mathbf{k}) - E_1(\mathbf{k} + \mathbf{q})$ по \mathbf{k} и деления на N , можно назвать средним межзонным расстоянием между подуровнями двух электронных зон, отличающимися по импульсу на \mathbf{q} .

Подставляя (20) в (14), получаем

$$\begin{aligned} \Delta\Omega &= -T \sum_{\mathbf{q}} \int_0^{g_0(\mathbf{q})} dg 4g \omega_0^2(\mathbf{q}) \bar{\Delta}(\mathbf{q}) \times \\ &\times \sum_n \left\{ [(i\omega_n)^2 - \bar{\Delta}^2(\mathbf{q})] [(i\omega_n)^2 - \omega_0^2(\mathbf{q})] - \right. \\ &\left. - 4g^2 \omega_0^2(\mathbf{q}) \bar{\Delta}(\mathbf{q}) \right\}^{-1}. \quad (21) \end{aligned}$$

Вычисление входящей в (21) суммы по n производится аналогично суммированию в (15) с помощью вспомогательной функции $\varphi(\omega) = T^{-1} \{ \exp(\omega/T) - 1 \}^{-1}$. Результат определяется положением полюсов функции $\psi'(\omega, \mathbf{q}) = \{ [\omega^2 - \bar{\Delta}^2(\mathbf{q})] [\omega^2 - \omega_0^2(\mathbf{q})] - 4g^2 \omega_0^2(\mathbf{q}) \bar{\Delta}(\mathbf{q}) \}^{-1}$. Если запрещенная зона настолько широка, что $\bar{\Delta}(\mathbf{q}) \gg \omega_0(\mathbf{q})$, то положение четырёх её полюсов определяется равенствами:

$$\begin{cases} \omega^2 = \omega_1^2(\mathbf{q}) \approx \bar{\Delta}^2(\mathbf{q}) + 4g^2 \omega_0^2(\mathbf{q}) \bar{\Delta}^{-1}(\mathbf{q}) \approx \bar{\Delta}^2(\mathbf{q}), \\ \omega^2 = \omega_2^2(\mathbf{q}) \approx \omega_0^2(\mathbf{q}) [1 - 4g^2 / \bar{\Delta}(\mathbf{q})], \end{cases} \quad (22)$$

а величина (21) приобретает вид

$$\Delta\Omega = - \sum_{\mathbf{q}} \int_0^{g_0(\mathbf{q})} 2gdg [2n(\omega_2(\mathbf{q}), T) + 1] \times$$

$$\times \omega_0^2(\mathbf{q}) \bar{\Delta}^{-1}(\mathbf{q}) \omega_2^{-1}(\mathbf{q}), \quad (23)$$

где $n(\omega_2(\mathbf{q}), T) = T\varphi(\omega_2(\mathbf{q})) = \exp(\omega_2(\mathbf{q})/T - 1)^{-1}$. Второе равенство в (22) показывает, что в используемом приближении квадрат частоты фононов, перенормированной взаимодействием, может оказаться отрицательным, что свидетельствует о неустойчивости высокосимметричной фазы при $4g_0^2(\mathbf{q}) > \bar{\Delta}(\mathbf{q})$, т.е. при достаточно сильном взаимодействии. Поскольку величина $\bar{\Delta}(\mathbf{q})$ для рассматриваемых кристаллов порядка 1 эВ, то следует ожидать, что величина $g_0^2(\mathbf{q})$ в редких веществах и для фононных мод в небольшой окрестности некоторой точки в первой зоне Бриллюэна может равняться и даже немного превосходить величину $\bar{\Delta}(\mathbf{q})/4$. Именно в таком случае возможны фазовые переходы под влиянием электрон-фононного взаимодействия в упорядоченную фазу. И именно в таком случае два слагаемых в выражении (22) для $\omega_2^2(\mathbf{q})$ оказываются примерно одной величины, а, следовательно, необходимо учитывать поправку четвёртого порядка к поляризационному оператору. Согласно [4], с учётом этой поправки

$$\omega_2^2(\mathbf{q}) = \omega_0^2(\mathbf{q}) [1 - 4g^2/\bar{\Delta}(\mathbf{q}) + 48g^4T/2\bar{\Delta}^3(\mathbf{q})]. \quad (24)$$

В этом новом приближении частота $\omega_2(\mathbf{q})$ обращается в ноль при

$$T = T_c(\mathbf{q}) = [4g_0^2(\mathbf{q}) - \bar{\Delta}(\mathbf{q})] \bar{\Delta}^2(\mathbf{q})/24g_0^4(\mathbf{q}), \quad (25)$$

если вместо переменной g использовать $g_0(\mathbf{q})$, а при $T > T_c(\mathbf{q})$ она положительна. Но в (23) частота (24) входит в подынтегральное выражение. Сложный интеграл по g в (13) можно значительно упростить. Предположим, что только для одной моды с волновым вектором \mathbf{q}_0 величина в правой части (25) положительна, и рассмотрим слагаемое в (23), соответствующее \mathbf{q}_0 . Пусть $T_c(\mathbf{q}_0)$ значительно больше частоты $\omega_2(\mathbf{q}_0)$, вычисленной по формуле (24) с константой связи $g_0(\mathbf{q}_0)$. Тогда при $T > T_c(\mathbf{q}_0)$:

$$\text{ctgh} \frac{\omega_2(\mathbf{q}_0)}{T} = 2n(\omega_2(\mathbf{q}_0), T) + 1 \approx 2T/\omega_2(\mathbf{q}_0). \quad (26)$$

В этом случае интеграл по g в соответствующем слагаемом в (23) легко вычисляется. В результате при $t \equiv T - T_c \ll T_c \ll \frac{1}{6}\bar{\Delta}$ получим

$$\Delta\Omega(q_0) = -\frac{T_c}{2} \ln \frac{3t}{2\bar{\Delta}}. \quad (27)$$

Это соотношение решает проблему особенности термодинамического потенциала в точке ФП2, поставленную Л.Д. Ландау [4]. Вместе с результатом рассмотрения этой особенности Онсагером в модели Изинга [12] и рассмотрения этой особенности при сегнетоэлектрическом переходе [3], соотношение (27) позволяет утверждать, что всем ФП2 при-суща логарифмическая особенность термодинамического потенциала в точке T_c . Так как логарифм в (27) отрицателен, то $\Delta\Omega(q_0)$ при $T \rightarrow T_c$ возрастает. Прерывается это возрастание в результате обращения в ноль частоты мягкой моды (24) и появления когерентных смещений ионов (т.е. квантовых средних смещений ионов). При $q_0 = 0$ эти смещения однородны по объёму кристалла.

Если взаимодействие слабое, так что $\bar{\Delta} > 4g^2$ для всех мод, то в выражении для $\Delta\Omega$ не будет расходящихся слагаемых, а их величину легко оценить, считая, что

$$\omega_2^2(\mathbf{q}) = \omega_0^2(\mathbf{q}) [1 - 4g^2(\mathbf{q})\bar{\Delta}^{-1}(\mathbf{q})]. \quad (28)$$

Однако, поскольку число этих слагаемых в сумме (13) даже для кристалла миллиметровых размеров огромно (порядка 10^{20}), то одно сингулярное слагаемое типа (19) или (20) будет заметным на фоне огромного числа несингулярных слагаемых лишь при ничтожно малом отношении $t/\bar{\Delta}$. Естественно, что, заменив сумму в (23) (которая обязана быть суммой из-за финитности движения рассматриваемых квазичастиц) интегралом, мы получим нерасходящийся термодинамический потенциал, которым можно пользоваться при температурах, практически сколь угодно близких к T_c , и, следовательно, при этих температурах возможны регулярные разложения термодинамического потенциала по параметру порядка в соответствии с теорией Л.Д. Ландау фазовых переходов второго рода.

4. Термодинамический потенциал системы в упорядоченной фазе

Вычисление $\Delta\Omega$ в области $t < 0$ использованным выше методом произвести не удастся, так как возникающие при ФП2 когерентные смещения положений равновесия атомов в кристалле изменяют его симметрию, а тепловые и квантовые флуктуации усложняют проблему. Но можно найти значение термодинамического потенциала при $T = 0$ К

(когда тепловые колебания атомов отсутствуют и энтропия системы равна нулю) как среднее значение гамильтониана (3) в состоянии с деформацией решетки. Учитывая, что электронные процессы в нашей системе с широкой запрещенной зоной развиваются за время порядка 10^{-15} секунд, а фононные – за 10^{-13} секунд, вектор ее состояния в адiabатическом приближении может быть представлен в виде произведения $|U|0\rangle\psi \equiv |d, \psi\rangle$. В этом произведении ψ – вектор состояния электронной подсистемы, в котором для простоты мы не будем учитывать спиновую переменную; U – унитарный оператор деформации $U = \prod_{\mathbf{q}} \exp(d_{\mathbf{q}}b_{\mathbf{q}}^+ - d_{\mathbf{q}}^*b_{\mathbf{q}})$, действующий на вектор основного состояния $|0\rangle$ поля фононов, где $d_{\mathbf{q}}$ – комплексные числа.

В теории квантово-когерентных состояний бозеполей [13, 14] известно, что $Ub_{\mathbf{q}}U^+ = b'_{\mathbf{q}} = b_{\mathbf{q}} + d_{\mathbf{q}}$, $b'^+_{\mathbf{q}} = b^+_{\mathbf{q}} + d^*_{\mathbf{q}}$, поэтому среднее $\langle 0|U|b_{\mathbf{q}}|U|0\rangle$ равно числу $d_{\mathbf{q}}$ (поскольку $\langle 0|b_{\mathbf{q}}|0\rangle = 0$). Естественно, что $\langle 0|U|b'^+_{\mathbf{q}}|U|0\rangle = d^*_{\mathbf{q}}$, а средняя величина отклонения положения равновесия атомов по нормальной координате \mathbf{q} -й моды колебаний от симметричной конфигурации с центром инверсии равна $\bar{\lambda}_{\mathbf{q}} = \sqrt{\frac{1}{2}M_{\mathbf{q}}\omega(\mathbf{q})(d^*_{\mathbf{q}} + d_{\mathbf{q}})}$, где $M_{\mathbf{q}}$ – приведенная масса колебаний указанной моды. Таким образом, вещественные части $d_{\mathbf{q}}$ являются характеристиками деформации решетки кристалла. Преобразование гамильтониана H с помощью унитарного оператора U позволяет заметить, что состояние любого квантового гармонического осциллятора может изменяться либо путем изменения числа квантов колебаний, либо путем смещения положения равновесия, характеризуемого параметром $d_{\mathbf{q}}$ [13, 14]. Среднее значение полного гамильтониана (3) в состоянии $|d, \psi\rangle$ можно представить в виде

$$\begin{aligned} \bar{H} &= \sum_{k, \sigma=1}^2 E_{\sigma}(\mathbf{k}) \langle \psi | a_{\sigma k}^+ a_{\sigma k} | \psi \rangle + \sum_{\mathbf{q}} \left\{ \omega(\mathbf{q}) d_{\mathbf{q}}^+ d_{\mathbf{q}} \right. \\ &+ \left. \sum_{k, \sigma \neq \sigma'} \sqrt{\frac{\omega(\mathbf{q})}{2N}} g_0(\mathbf{q}) \langle \psi | a_{k\sigma}^+ a_{k-\sigma'} | \psi \rangle (d_{\mathbf{q}} + d_{-\mathbf{q}}^+) \right\}, \end{aligned} \quad (29)$$

так как среднее число реальных квантов в состоянии $|d, \psi\rangle$ равно нулю. Поскольку числа $d_{\mathbf{q}}$ могут принимать сколь угодно малые значения, то энергия гармонического осциллятора может путем смещения положений равновесия изменяться на

сколь угодно малую величину. Реальная энергия основного состояния системы соответствует минимальному значению \bar{H} при варьировании состояния $|d, \psi\rangle$.

Для удобства варьирования представим комплексные числа $d_{\mathbf{q}}$ с использованием модулей $|d_{\mathbf{q}}|$ и фаз $\varphi_{\mathbf{q}}$. Приравнявая нулю производную функции (29) по $|d_{\mathbf{q}}|$, находим экстремум:

$$\begin{aligned} \bar{H} &= \sum_{k, \sigma=1}^2 E_{\sigma}(\mathbf{k}) \langle \psi | a_{\sigma k}^+ a_{\sigma k} | \psi \rangle - \sum_{\mathbf{q}} \{ \omega(\mathbf{q}) |d_{\mathbf{q}}|^2, \\ |d_{\mathbf{q}}| &= - \frac{\cos \varphi(\mathbf{q})}{\sqrt{2N\omega(\mathbf{q})}} \sum_{k, \sigma \neq \sigma'} g_0(\mathbf{q}) \langle \psi | a_{\sigma k}^+ a_{\sigma k} | \psi \rangle, \end{aligned} \quad (30)$$

который соответствует минимуму при $\cos \varphi(\mathbf{q}) = -1$. Соотношения (30) четко указывают на то, что энергия взаимодействия электронов с когерентной деформацией отрицательна и в два раза больше энергии самой деформации.

Обычно в теории фазовых переходов под влиянием электрон-фононного взаимодействия рассматривают простейший случай, когда сильным взаимодействием является взаимодействие электронов только с фононами с импульсом $\mathbf{q} = 0$. Этому случаю соответствует, согласно (30),

$$d_0 = (2N\omega_0(0))^{-1/2} g_0 \sum_k \langle \psi | a_{\sigma k}^+ + a_{\sigma k} | \psi \rangle. \quad (31)$$

Волновые функции состояния электронной подсистемы при учете межзонного электрон-фононного взаимодействия с передачей нулевого импульса фононам должны быть суперпозицией двух блоховских волновых функций из разных электронных зон с одинаковыми импульсами и варьируемыми коэффициентами суперпозиции C_{nm} (n и m принимают значения 1 и 2). В таком случае вместо соотношения (30), вводя $\Delta(\mathbf{k}) = E_2(\mathbf{k}) - E_1(\mathbf{k})$ и учитывая, что $\sum_{m=1}^2 |C_{nm}|^2 = 1$, получаем

$$|d_{\mathbf{q}}| = 2N^{1/2} g_0 (2\omega(0))^{-1/2} |C_{12}| \sqrt{1 - |C_{12}|^2}, \quad (32)$$

$$\bar{H} = \sum_k E_1(\mathbf{k}) + |C_{12}|^2 N (\bar{\Delta} - 2g_0^2) + 2N g_0^2 |C_{12}|^4, \quad (33)$$

где $\bar{\Delta} = N^{-1} \sum_k \Delta(\mathbf{k})$. Варьируя \bar{H} по параметру $|C_{12}|^2$, найдем, что минимуму \bar{H} соответствует $|C_{12}|^2 = \frac{2g_0^2 - \bar{\Delta}}{4g_0^2}$; $|C_{11}|^2 = \frac{2g_0^2 + \bar{\Delta}}{4g_0^2}$. Сама же мини-

мальная энергия, то есть энергия основного состояния системы E_0 , при $T = 0$ К оказывается равной

$$E_0 = \sum_k \left\{ E_1(\mathbf{k}) - \frac{(2g_0^2 - \bar{\Delta})^2}{8g_0^2} \right\} = \sum_k E_1(\mathbf{k}) + \Delta E_0, \quad (34)$$

где ΔE_0 – добавка от взаимодействия к энергии основного состояния системы. Минимуму энергии соответствует, согласно (32), значение

$$d_0 = N^{1/2} \sqrt{\frac{4g_0^4 - \bar{\Delta}^2}{8\omega(0)g_0^2}}. \quad (35)$$

Условием реализации основного состояния системы с энергией (34) является условие сильной связи

$$2g_0^2 > \bar{\Delta}, \quad (36)$$

при котором $|C_{12}|^2$ действительно оказывается положительным.

Если считать, как в [8], что в каждом состоянии валентной зоны и зоны проводимости спин электрона может иметь две возможные ориентации, то условие (36) просто заменяется условием $4g_0^2 > \bar{\Delta}$. Таким образом, использованный нами метод варьирования состояний электронной и фононной подсистем при сильном межзонном электрон-фононном взаимодействии позволил установить связь между характеристикой деформации решетки при $T \rightarrow 0$ К, определяемой значением (35) параметра d_0 , и изменением функции распределения электронов в элементарной ячейке за счет примешивания состояний зоны проводимости к состояниям валентных электронов.

Кроме того, вычисленная энергия основного состояния (34) позволяет говорить, что в результате взаимодействия деформации с электронами каждый подуровень валентной зоны понижается на величину $\Delta E = -\frac{(2g_0^2 - \bar{\Delta})^2}{8g_0^2}$. Эта величина при $T_c/\bar{\Delta} \approx 0,01$ и $T_c = 400$ К оказывается порядка 10^{-4} эВ и является экстремальной при $T = 0$ К добавкой к термодинамическому потенциалу свободных электронного и фононного полей взаимодействия.

Так как при $T = 0$ К энтропия обращается в ноль, а термодинамический потенциал в \bar{H} равен E_0 , то вне области Гинзбурга при $T < T_c$ выражение (35) для средней энергии можно рассматривать как зависимость от параметра порядка $|C_{12}|$

термодинамического потенциала всей системы в теории Ландау для ФП2. Тем более, что в нашей модели перехода типа смещения, согласно (34), параметр $|C_{12}|^2$ характеризует величину смещений положений равновесия по соответствующей нормальной координате. Поэтому для нашей модели по теории Ландау в области $T < T_c$ разложение термодинамического потенциала вне области Гинзбурга будет иметь вид

$$\Omega = \sum_k E_1(\mathbf{k}) + \alpha(T - T_c)|C_{12}|^2 + 2Ng_0^2|C_{12}|^4.$$

Следовательно, при $T = 0$ К, оказывается $\alpha = -\frac{N}{T_c}(\bar{\Delta} - 2g_0^2)$. В ситуации с “незажатыми” спинами это соотношение для нахождения параметра α заменяется на

$$\alpha = -\frac{N}{T_c}(\bar{\Delta} - 4g_0^2). \quad (37)$$

Соотношение (37) позволяет также по найденному экспериментально коэффициенту α теории Ландау и параметру $\bar{\Delta}$ определять константу электрон-фононного взаимодействия \bar{g}_0 и сравнивать ее значение с оценочными.

5. Заключение

Таким образом, обусловленные межзонным электрон-фононным взаимодействием, ФП2 происходят в результате логарифмического возрастания термодинамического потенциала в малой окрестности точки перехода T_c . Это приводит к термодинамической выгоды новой фазы с отличными от нуля смещениями положения равновесия ионов. Можно показать [3, 8], что именно взаимодействие электронов с этими смещениями понижает энергию кристалла.

Важное значение имеет тот факт, что в любом кристалле (даже в микрокристалле) возможные моды колебаний решетки составляют практически непрерывный набор. Поэтому предположение о том, что только для одной моды с волновым вектором \mathbf{q}_0 величина в правой части равенства (25) положительна, является сомнительным. При непрерывном наборе мод, если это условие выполняется для некоторого $\mathbf{q} = \mathbf{q}_0$, то оно выполняется и для волновых векторов \mathbf{q} в некоторой окрестности \mathbf{q}_0 . Пусть при $\mathbf{q} = \mathbf{q}_0$ величина $\chi(\mathbf{q}) \equiv 4g^2(\mathbf{q}) - \bar{\Delta}(\mathbf{q})$ имеет наибольшее значение. Разложение этой величины по переменной

$|\mathbf{q} - \mathbf{q}_0|$ в окрестности точки $\mathbf{q} = \mathbf{q}_0$ будет иметь вид $\chi(\mathbf{q}) \equiv \alpha - \beta|\mathbf{q} - \mathbf{q}_0|^2$, где $\alpha = 4g^2(\mathbf{q}_0) - \bar{\Delta}(\mathbf{q}_0)$, а β может зависеть от направления вектора \mathbf{q} . Если зависимость β от направления \mathbf{q} слабая, то плотность числа активных мод в области положительных значений χ стремится к бесконечности при $\chi \rightarrow \alpha$. Поэтому в ближайшей окрестности $T_c(\mathbf{q}_0)$ будут обращаться в ноль частоты большого числа активных мод колебаний, частоты остальных активных мод будут обращаться в ноль при более низких температурах, что следует из (25). Как показано в [8], частота каждой мягкой моды, пройдя через нулевое значение при соответствующей температуре T_c , будет повышаться за счет взаимодействия с появляющимися когерентными смещениями атомов решетки кристалла в области $T < T_c$. Таким образом, температурное поведение частот активных мод приводит к изменению их дисперсии при изменении температуры в окрестности $T_c(\mathbf{q}_0)$. Так как величина константы связи электронов с поперечными акустическими фононами наибольшая при $q \approx \pi/a$, т.е. вблизи границы первой зоны Бриллюэна, то q_0 будет также порядка π/a .

Согласно изложенной выше теории, изменение дисперсии частоты акустических колебаний при изменении температуры может наблюдаться, если в эксперименте макросостояния при всех температурах являются квазиравновесными. Но надежда на это весьма призрачна. Ведь термодинамический потенциал при обращении в ноль некоторых частот активных мод логарифмически обращается в бесконечность. А обращение в ноль частоты некоторой акустической моды означает, что время релаксации смещений положений равновесия атомов решетки кристалла по нормальной координате этой моды становится равным бесконечности. Следовательно, соответствующее состояние решетки кристалла не будет квазиравновесным. Это приведет к тому, что флуктуативно возникшее метастабильное когерентное смещение по нормальной координате моды \mathbf{q}_0 при $T > T_c(\mathbf{q}_0)$ может при понижении температуры, очень медленно релаксируя, перейти в область $T < T_c(\mathbf{q}_0)$ и стать стабильной структурой (доменом). При температуре $T_c(\mathbf{q}_0)$ у этой структуры частота колебаний по указанной нормальной координате уже не будет обращаться в ноль. Поэтому возможно, что случаи обращения частот неко-

торых мод в ноль вообще могут оказаться ненаблюдаемыми.

Предсказанное нами изменение дисперсии акустических фононов при фазовом переходе второго рода может быть обнаружено экспериментально методом рассеяния электронов на фононах.

1. В.Л. Бонч-Бруевич, УФН **56**, 1 (1955).
2. Х. Хаген, *Квантовополевая теория твердого тела* (Наука, Москва, 1980).
3. А.Е. Myasnikova, Е.Н. Myasnikov, and Z.P. Mastropas, *Theor. and Math. Phys.* **157**, 1595 (2008).
4. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Статистическая физика* (Наука, Москва, 1976).
5. А.З. Паташинский, В.Л. Покровский, *Флуктуационная теория фазовых переходов* (Наука, Москва, 1975).
6. В.Л. Гинзбург, ФТТ **2**, 2031 (1960).
7. А.С. Давыдов, *Теория твердого тела* (Наука, Москва, 1976).
8. Э.В. Бурсиан, Я.Г. Гиршберг, *Когерентные эффекты в сегнетоэлектриках* (Прометей, Москва, 1989).
9. Э.Н. Мясников, А.Э. Мясникова, З.П. Мastroпас, ЖЭТФ **129**, 548 (2006).
10. А.Е. Myasnikova and Е.Н. Myasnikov, *Phys. Rev. B* **77**, 165136 (2008)
11. С.А. Гриднев, *Соросовский образовательный журнал* **8**, 100 (2000).
12. L. Onsager, *Phys. Rev.* **65**, 117 (1944).
13. Дж. Клаудер, Э. Сударшан, *Основы квантовой оптики* (Мир, Москва, 1970).
14. V.A. Ryzhov, A.V. Lazuta, and V.P. Khalyavin, *Sol. St. Comm.* **103**, 804 (2004).

Получено 29.03.13

З.П. Мastroпас, Е.Н. М'ясников

ПРО РОЛЬ ФЛУКТУАЦИЙ КОГЕРЕНТНИХ ЗСУВІВ ПОЛОЖЕННЯ РІВНОВАГИ АТОМІВ ПРИ ФАЗОВИХ ПЕРЕХОДАХ ДРУГОГО РОДУ

Резюме

Теоретично досліджено фазові переходи другого роду в фероїках типу сегнетоеластики. Розглянуто перехід при зниженні температури в кристалах з широкою забороненою зоною, зумовлений взаємодією електронів з однією гілкою поперечних акустичних коливань кристалічної ґратки. Розраховано верхинну частину цієї взаємодії з поперечними коливаннями. Обговорено особливості термодинамічного потенціалу в точці переходу і температурну залежність дисперсії акустичних фононів при переході за квазірівноважними станами. Показано, що стабілізація електронної підсистеми структурних флуктуацій у високосиметричній фазі і зменшення частот м'яких мод роблять такі флуктуації метастабільними.

ISSN 0372-400X. Укр. фіз. журн. 2013. Т. 58, № 6

Z.P. Mastropas, E.N. Myasnikov

ROLE OF FLUCTUATIONS
IN THE COHERENT DISPLACEMENTS
OF ATOMIC EQUILIBRIUM POSITIONS
AT SECOND-ORDER PHASE TRANSITIONS

S u m m a r y

Second-order phase transitions in ferroics of the ferroelastic type have been studied theoretically. The temperature-induced phase transition in crystals with a wide forbidden gap caused

by the interaction between electrons and a branch of acoustic vibrations in the crystal lattice is considered. The vertex part of this interaction with transverse lattice vibrations is calculated. The characteristic features of the thermodynamic potential at the transition point and the temperature dependence of the acoustic phonon dispersion at the transition over quasiequilibrium states are discussed. It is shown that the stabilization of structure fluctuations by the electron subsystem in the high-symmetry phase, and a reduction of soft mode frequencies makes those fluctuations metastable.