УДК 539.2

ТЕПЛОВЫЕ АКУСТИЧЕСКИЕ ФОНОНЫ И СТРУКТУРНО-ОБЪЕМНЫЙ ЭФФЕКТ

В.М.Зверев, В.П.Силин

Физический институт им. П.Н.Лебедева Российской академии наук
117924, Москва, Россия
(Поступила в Редакцию 15 марта 1995 г.)

Рассмотрена простая физическая модель взаимодействия акустических фононов и мягкой моды, позволяющая описать влияние акустических фононов на структурный переход и обратное влияние структурного параметра порядка и его флуктуаций на звук. В рамках такой модели изучено своеобразие структурно-объемного эффекта, обусловленное изменением свойств акустических фононов при структурном переходе.

Хорошо известно, что при структурном переходе в целом ряде случаев одновременно с размягчением оптической моды происходит существенное изменение акустических мод (см., например, [1]). Такое поведение характерно, например, для кристаллического титаната стронция $SrTiO_3$, у которого вблизи температуры структурного перехода ($T_m \approx 103$ K) сильно изменяются упругие модули [2]. В работе [3] наблюдались аномалии упругих модулей $KMnF_3$ при перестройке кубической структуры в тетрагональную при температуре $T_m \sim 184$ K. Высокотемпературные сверхпроводники $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ и $La_{2-x}Si_xCuO_4$ дают еще один пример того, как перестройка структуры решетки из тетрагональной в орторомбическую, происходящая в области температур ~ 220 K, сопровождается аномалиями скоростей акустических фононов [4,5].

С другой стороны, изменение спектра акустических фононов должно приводить к изменению их вклада в тепловое расширение объема твердого тела, в котором имеет место структурный переход. Поэтому представляет интерес рассмотреть влияние акустических фононов на температурную зависимость объема тела при структурном переходе (структурно-объемный эффект) и сравнить это влияние с обычным эффектом стрикции, обусловленным структурным параметром порядка и его флуктуациями [6]. На первый взгляд вклад акустических фононов в структурно-объемный эффект является альтернативным обычной стрикции. В действительности, как мы покажем далее, положение является более сложным, поскольку сама температурная зависимость структурного параметра порядка в определенной мере может определяться тепловыми акустическими фононами (звуковыми флуктуациями).

Рассмотренная ниже сравнительно простая модель, описывающая тепловые и структурные свойства твердого тела, позволяет увидеть определяющуюся тепловыми фононами возможность реализации таких свойств, которые характерны, например, для ферромагнитных инварных сплавов, обладающих аномально малым коэффициентом теплового расширения, или для антиинваров с аномально большим коэффициентом теплового расширения [7]. Обсуждение свойства структурно-объемного эффекта представляются достаточно общими, а предлагаемая простая теория позволяет усмотреть те характерные параметры модели, экспериментальное определение которых даст возможность прогнозировать представляющие практический интерес свойства материалов.

1. Определение модели

Для того чтобы выявить возможность изменения вклада акустических фононов в тепловое расширение объема вещества при структурном фазовом переходе, мы будем учитывать взаимное влияние структурного параметра порядка u и квадрата его флуктуаций δu^2 на скорость звуковых волн с одной стороны и влияние звуковых флуктуаций δu_s^2 на частоту оптических фононов $\omega_{\mathbf{k}}$ (мягкой моды) с другой стороны. Такая модель может быть изучена в рамках следующего простого выражения для плотности свободной энергии:

$$F_u(u,V,T) = F_0(V,T) + \frac{1}{2}A_0u^2 + \frac{1}{4}Bu^4 + \Delta F_{\mathrm{f}}(u,V,T) + \Delta F_{\mathrm{ph}}(u,V,T), \quad (1)$$

где $F_0(V,T)$ — вклад в свободную энергию, не связанный со структурным параметром порядка и тепловыми акустическими фононами, V — объем тела, T — температура.

Без последних двух слагаемых выражение (1) сходно с разложением Ландау свободной энергии вблизи фазового перехода второго рода. При этом коэффициент разложения A_0 считается относительно малым. В отличие от теории фазовых переходов Ландау температурная зависимость коэффициента A_0 в дальнейшем не будет играть существенной роли.

В нашем рассмотрении температурная зависимость определяется последними двумя слагаемыми формулы (1). При этом выражение

$$\Delta F_{\mathrm{ph}}(u,V,T) = kT\sum_{s=1}^{3}\int\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\ln\left(1-e^{-\hbar\omega_{s,\mathbf{k}}/kT}\right) \quad (2)$$

учитывает вклад в свободную энергию тепловых фононов, где сумма по $s=1,2,3$ отвечает трем акустическим степеням свободы твердого тела, $\mathbf{k}$ — волновой вектор. Слагаемое

$$\Delta F_{\mathrm{f}}(u,V,T) = \frac{2kT}{\pi}\int\limits_0^{\infty}d\omega\ln\left(1-e^{-\hbar\omega_{s,\mathbf{k}}/kT}\right)\int\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\,\frac{\gamma_{\mathbf{k}}\left(\omega_{\mathbf{k}}^2+\omega^2\right)}{(\omega_{\mathbf{k}}^2-\omega^2)+(2\omega\gamma_{\mathbf{k}})^2} \quad (3)$$

в соответствии с работами [6,8,9] описывает вклад флуктуаций структурного параметра порядка в свободную энергию, где $\gamma_{\mathbf{k}}$ — декремент затухания мягкой моды. Для частоты мягкой моды $\omega_{\mathbf{K}}$ мы будем использовать в соответствии с рассматриваемой моделью следующие соотношения:

$$\rho\omega_{\mathbf{k}}^2 = \rho\omega_0^2 + A(\mathbf{k}) - A_0,$$

$$\rho\omega_0^2 = \rho\omega_{\mathbf{k_m}}^2 = A_0 + 3B\left(u^2 + \delta u^2\right) + \sum_{s=1}^{3} B_s \delta u_s^2, \tag{4}$$

где ρ — плотность массы, $A_0 \equiv A(\mathbf{k_m}) < 0$, $\mathbf{k_m}$ — волновой вектор, в окрестности которого имеет место размягчения моды $\omega_{\mathbf{k}}$. В последней формуле мы учитываем в отличие от работ [9–11] не только ту ангармоничность, которая связана с зависимостью частоты мягкой моды от структурного параметра порядка и среднего квадрата его флуктуаций

$$\delta u^2(T) = \frac{4\hbar}{\pi\rho}\int_0^\infty d\omega N(\omega)\int \frac{d\mathbf{K}}{(2\pi)^3}\,\frac{\omega\gamma_{\mathbf{k}}}{\left(\omega_{\mathbf{k}}^2 - \omega^2\right)^2 + \left(2\omega\gamma_{\mathbf{k}}\right)^2}, \tag{5}$$

где $N(\omega) = \left[\exp(\hbar\omega/kT) - 1\right]^{-1}$, но также зависимость квадрата частоты ω_0^2 от звуковых возмущений (флуктуаций)

$$\delta u_s^2(T) = \hbar\int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\omega_{s,\mathbf{k}} N(\omega_{s,\mathbf{k}}), \tag{6}$$

отвечающих энергии акустической моды. Наконец, в формуле (6) для частот звуковых мод мы используем в модели изотропной упругой среды выражение

$$\omega_{s,\mathbf{k}} = kv_s\left[1 + \frac{1}{2}b_x\left(u^2 + \delta u^2\right) + c_s\delta u_s^2\right], \tag{7}$$

учитывающее собственную ангармоничность звука посредством зависимости частот $\omega_{s,\mathbf{k}}$ от звуковых флуктуаций δu_s^2, а также ангармоничность, обусловленную структурным параметром порядка и его флуктуациями. В формуле (7) v_s обозначают скорости продольной ($s = 1$) и поперечных ($s = 2, 3$) звуковых волн при пренебрежении ангармонизмом звука.

Приведенные выше формулы составляют основу простой модели, следствия которой будут рассмотрены далее. Эта модель представляет собой довольно очевидное обобщение теоретических моделей, описывающих структурные переходы [9–12]. При этом такое обобщение позволяет, как это будет показано ниже, рассмотреть возможное изменение влияния акустических фононов на свойства твердого тела в результате структурного перехода.

2. Температурная зависимость структурного параметра порядка и частоты мягкой моды

В этом разделе мы получим соотношения, позволяющие рассмотреть влияние тепловых фононов (звуковых флуктуаций) на ряд свойств твердого тела, претерпевающего структурный фазовый переход. Прежде всего мы обратимся к рассмотрению влияния звуковых флуктуаций на структурный параметр порядка. Как обычно, температурное изменение параметра порядка определяется уравнением

$$\left(\frac{\partial F_u}{\partial u}\right)_{V,T} = 0, \tag{8}$$

которое в соответствии с выражениями (1)–(3) принимает следующий вид:

$$A_0 u + Bu^3 + \frac{2\hbar}{\pi}\int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\left(\frac{\partial \omega_{\mathbf{k}}^2}{\partial u}\right)_{V,T}\int\limits_0^\infty d\omega N(\omega)\frac{\omega\gamma_{\mathbf{k}}}{\left(\omega_{\mathbf{k}}^2-\omega^2\right)^2+(2\omega\gamma_{\mathbf{k}})^2} +$$

$$+\hbar\sum_{s=1}^{3}\int\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\left(\frac{\partial\omega_{s,\mathbf{k}}}{\partial u}\right)_{V,T} N(\omega_{s,\mathbf{k}}) = 0. \tag{9}$$

При определении частных производных частот $\omega_{\mathbf{k}}^2$ и $\omega_{s,\mathbf{k}}$ по параметру порядка при постоянных V и T воспользуемся обычным приближением [11]

$$\left(\frac{\partial\omega_{\mathbf{k}}^2}{\partial u}\right)_{V,T} = \left(\frac{\partial\omega_0^2}{\partial u}\right)_{V,T} =$$

$$= \frac{1}{\rho}\left[6Bu + 3B\left(\frac{\partial\delta u^2}{\partial u}\right)_{V,T} + \sum_{s=1}^{3} B_s\left(\frac{\partial\delta u_s^2}{\partial u}\right)_{V,T}\right] \approx \frac{6Bu}{\rho}, \tag{10}$$

$$\left(\frac{\partial\omega_{s,\mathbf{k}}}{\partial u}\right)_{V,T} = kv_s\left[b_s u + b_s\left(\frac{\partial\delta u^2}{\partial u}\right)_{V,T} + c_s\left(\frac{\partial\delta u_s^2}{\partial u}\right)_{V,T}\right] \approx kv_s b_s u. \tag{11}$$

Эти формулы позволяют записать уравнение (9) в виде

$$A(T)u + Bu^3 = 0, \tag{12}$$

совпадающем по форме с обычным соотношением теории фазовых переходов Ландау. В то же время для коэффициента $A(T)$ в нашем рассмотрении температурная зависимость определяется как флуктуациями параметра порядка, так и звуковыми флуктуациями

$$A(T) = A_0 + 3B\delta u^2(T) + \sum_{s=1}^{3} b_s\delta u_s^2(T), \tag{13}$$

где флуктуации описываются формулами (5), (6). При этом здесь и далее для звуковых флуктуаций слабым эффектом собственного ангармонизма можно пренебречь. Для флуктуаций параметра порядка это в общем случае не так в силу того, что ангармонизм является одной из причин размягчения мягкой моды — уменьшения частоты ω_0. В области температур ниже температуры структурного перехода ($T < T_m$) для параметра порядка $u(T)$, очевидно, имеем из (12), (13)

$$u^2(T) = u_0^2 - 3\delta u^2(T) - \frac{1}{B}\sum_{s=1}^{3} b_s \delta u_s^2(T), \tag{14}$$

где $u_0^2 = -A_0/B > 0$. При температуре фазового перехода T_m правая часть выражения (14) обращается в нуль

$$u_0^2 = 3\delta u^2(T_m) + \frac{1}{B}\sum_{s=1}^{3} b_s \delta u_s^2(T_m). \tag{15}$$

Отсюда, в частности, видно, как звуковые флуктуации влияют на температуру фазового перехода. Формулы (4), (14) и (15) позволяют записать выражения, определяющие температурную зависимость частоты мягкой моды в упорядоченной ($T < T_m$)

$$\omega_0^2(T) = \frac{2|A_0|}{\rho u_0^2}\left[u^2(T) + \frac{1}{2B}\sum_{s=1}^{3}(B_s - b_s)\delta u_s^2(T)\right] \tag{16}$$

и неупорядоченной ($T > T_m$) фазах

$$\omega_0^2(T) = \frac{|A_0|}{\rho u_0^2}\left\{3\left[\delta u^2(T) - \delta u^2(T_m)\right] + \frac{1}{B}\sum_{s=1}^{3}\left[B_s \delta u_s^2(T) - b_s \delta u_s^2(T_m)\right]\right\}. \tag{17}$$

Выражения (14)–(17) отличаются от соответствующих результатов работы [9] слагаемыми, содержащими δu_s^2 и описывающими влияние тепловых звуковых флуктуаций на структурный переход. Такое влияние проявляется в температурных зависимостях параметра порядка и частоты мягкой моды, в определении температуры структурного перехода T_m. При этом в точке фазового перехода ($T = T_m$) значение квадрата частоты мягкой моды $\omega_{\mathbf{k}}^2$ с волновым вектором $\mathbf{k} = \mathbf{k_m}$

$$\omega_0^2(T_m) = \frac{1}{\rho}\sum_{s=1}^{3}(B_s - b_s)\delta u_s^2(T_m) \tag{18}$$

может быть отличным от нуля (неполное размягчение) при условии $B_s > b_s$.

3. Структурно-объемный эффект

Перейдем теперь к рассмотрению влияния звуковых флуктуаций на тепловое расширение твердого тела, в котором имеет место структурный переход. Прежде всего используем формулу (1) для определения давления. При этом введем плотность свободной энергии как функцию объема и температуры следующим образом:

$$F(V,T) = F_u(u(V,T)V,T), \tag{19}$$

где параметр порядка $u(V,T)$ удовлетворяет уравнению (14). Тогда при учете соотношения (8) давление будет определяться формулой

$$P = -\left(\frac{\partial(VF)}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial(VF_u)}{\partial V}\right)_{u,T}. \tag{20}$$

Используя (1), а также считая выполненным неравенство

$$A_0 \ll \frac{dA_0}{d\ln V}, \tag{21}$$

получаем из (1)–(3) и (20) следующее выражение для давления :

$$P = P_0(V,T) - \frac{1}{2}\frac{dA_0}{d\ln V}u^2 - \hbar\sum_{s=1}^{3}\int\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\left(\frac{\partial\omega_{s,\mathbf{k}}}{\partial\ln V}\right)_{u,T}N(\omega_{s,\mathbf{k}}) -$$

$$-\frac{2\hbar}{\pi}\int\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\left(\frac{\partial\omega_{\mathbf{k}}^2}{\partial\ln V}\right)_{u,T}\int\limits_0^\infty d\omega N(\omega)\frac{\omega\gamma_{\mathbf{k}}}{\left(\omega_{\mathbf{k}}^2-\omega^2\right)^2+(2\omega\gamma_{\mathbf{k}})^2}, \tag{22}$$

где $P_0(V,T) = -(\partial(VF_0)/\partial V)_T$. При этом пренебрегаем вкладом слагаемого $\sim u^4$ формулы (1), который мал в случае (22). Для вычисления частной производной частоты $\omega_{\mathbf{k}}^2$ по объему при постоянных u и T используем следующие обычные приближения (ср. с [9]):

$$\left(\frac{\partial\omega_{\mathbf{k}}^2}{\partial\ln V}\right)_{u,T} \approx \left(\frac{\partial\omega_0^2}{\partial\ln V}\right)_{u,T} \approx \frac{1}{\rho}\frac{dA_0}{d\ln V}. \tag{23}$$

Пренебрегая малыми поправками, находим аналогичную производную звуковых частот $\omega_{s,\mathbf{k}}$

$$\left(\frac{\partial\omega_{s,\mathbf{k}}}{\partial\ln V}\right)_{u,T} \approx kv_s\frac{d\ln v_s}{d\ln V}. \tag{24}$$

В результате выражение (22) принимает вид

$$P = P_0(V,T) + \sum_{s=1}^{3}\gamma_s\delta u_s^2(T) + C_{\mathrm{st}}u_L^2(T), \tag{25}$$

где $\gamma_s = -(d\ln v_s/d\ln V)$ — решеточный параметр Грюнайзена, отвечающий звуковой моде с индексом s, $C_{\rm st} = -(1/2)(dA_0/d\ln V)$ — стрикционная постоянная,

$$u_L^2(T) = u^2(T) + \delta u^2(T) \tag{26}$$

— средний квадрат параметра порядка.

Второе слагаемое правой части формулы (25) отвечает обычному вкладу в давление тепловых фононов (звуковых флуктуаций). Последнее слагаемое в (25) определяется структурным параметром порядка и его флуктуациями. При этом в упорядоченной фазе ($T < T_m$) температурная зависимость структурного параметра порядка (14) также содержит вклад звуковых флуктуаций. Поэтому формула (25) при $T < T_m$ может быть записана в виде

$$P = P_0(V,T) + \sum_{s=1}^{3}\left(\gamma_s - C_{\rm st}\frac{b_s}{B}\right)\delta u_s^2(T) + C_{\rm st}\left[u_0^2 - 2\delta u^2(T)\right], \tag{27}$$

позволяющем явно усмотреть изменение вклада в давление звуковых флуктуаций в том случае, когда происходит переход в упорядоченное состояние. Выражения (25), (27) характеризуют зависимость объема тела от температуры при структурном переходе (структурно-объемный эффект) и описывают влияние звуковых флуктуаций на этот эффект. Для того чтобы сделать явными соответствующие закономерности, определим прежде всего объем $V_0(P)$ при $T = 0$ в соответствии с уравнением $P = P_0(V,0)$. Тогда при конечной температуре T имеем $V(P,T) = V_0(P) + \Delta V(P,T)$, где $\Delta V(P,T)$, согласно выражению (25), равно

$$\frac{\Delta(P,T)}{V_0(P)} = \frac{1}{K_0}\left[P_0(V_0,T) - P_0(V_0,0) + \sum_{s=1}^{3}\gamma_s\delta u_s^2(T) + C_{\rm st}u_L^2(T)\right]. \tag{28}$$

Здесь $K_0 \equiv K_0(V_0) = -(\partial P_0(V_0,0)/\partial\ln V_0)$ — модуль всестороннего сжатия неупорядоченного состояния, экстраполированный к нулевой температуре. В результате изменения объема тела с температурой можно представить в виде суммы следующих вкладов:

$$\frac{\Delta V(P,T)}{V_0(P)} = \frac{\Delta V_{\rm el}(P,T)}{V_0(P)} + \frac{\Delta V_{\rm ph}(P,T)}{V_0(P)} + \frac{\Delta V_{\rm st}(P,T)}{V_0(P)}, \tag{29}$$

где $(\Delta_{\rm el}/V_0) = [P_0(V_0,T) - P_0(V_0,0)]/K_0$ представляет собой обычный электронный вклад в тепловое расширение. Последнее слагаемое в (29) описывает стрикционный вклад в тепловое расширение [9], который, согласно (25)–(28), имеет в упорядоченной ($T < T_m$) фазе следующий вид:

$$\frac{\Delta V_{\rm st}(P,T)}{V_0(P)} = \frac{C_{\rm st}}{K_0}\left[u_0^2 - 2\delta u^2(T)\right], \tag{30}$$

а в неупорядоченной ($T > T_m$) следующий:

$$\frac{\Delta V_{\rm st}(P,T)}{V_0(P)} = \frac{C_{\rm st}}{K_0}\,\delta u^2(T). \tag{31}$$

Наконец, вклад в тепловое расширение звуковых флуктуаций — фононный вклад — оказывается, согласно (25)–(28), существенно различным ниже

$$\frac{\Delta V_{\rm ph}(P,T)}{V_0(P)} = \frac{1}{K_0}\sum_{s=1}^{3}\left(\gamma_s - C_{\rm st}\frac{b_s}{B}\right)\delta u_s^2(T), \qquad T < T_m, \tag{32}$$

и выше температуры структурного перехода

$$\frac{\Delta V_{\rm ph}(P,T)}{V_0(P)} = \frac{1}{K_0}\sum_{s=1}^{3}\gamma_s\delta u_s^2(T), \qquad T > T_m, \tag{33}$$

из-за перенормировки решеточного параметра Грюнайзена γ_s при переходе в упорядоченное состояние ($T < T_m$). Такая перенормировка возникает благодаря изменению частот акустических фононов (7), когда параметр порядка в упорядоченной фазе становится отличным от нуля.

В заключение этого раздела приведем явные выражения для объемного коэффициента теплового расширения в упорядоченной ($T < T_m$)

$$\alpha(T) = \alpha_{\rm el}(T) + \frac{1}{K_0}\sum_{s=1}^{3}\left(\gamma_s - C_{\rm st}\frac{b_s}{B}\right)\left(\frac{\partial\delta u_s^2}{\partial T}\right)_{V_0(P)} - \frac{2C_{\rm st}}{K_0}\left(\frac{\partial\delta u^2}{\partial T}\right)_{V_0(P)} \tag{34}$$

и неупорядоченной ($T > T_m$) фазах

$$\alpha(T) = \alpha_{\rm el}(T) + \frac{1}{K_0}\sum_{s=1}^{3}\gamma_s\left(\frac{\partial\delta u_s^2}{\partial T}\right)_{V_0(P)} + \frac{C_{\rm st}}{K_0}\left(\frac{\partial\delta u^2}{\partial T}\right)_{V_0(P)}, \tag{35}$$

где α_{el} — электронный вклад, а также выражение для величины скачка коэффициента теплового расширения в точке фазового перехода

$$\Delta\alpha(T_m) = -\frac{3C_{\rm st}}{K_0}\left[\left(\frac{\partial\delta u^2}{\partial T}\right)_{T=T_m} + \frac{1}{3B}\sum_{s=1}^{3}b_s\left(\frac{\partial\delta u_s^2}{\partial T}\right)_{T=T_m}\right]. \tag{36}$$

При этом величина скачка (36) определяется не только флуктуациями параметра порядка, но также и звуковыми флуктуациями.

4. Обсуждение результатов

Для обсуждения своеобразия влияния звуковых флуктуаций на тепловое расширение твердого тела, которое возникает благодаря структурному переходу, рассмотрим прежде всего область достаточно высоких температур $kT \gg \hbar\omega_{\mathbf{k}}, \hbar\omega_{s,\mathbf{k}}$, когда возбуждены все моды и тепловое расширение определяется в основном решеточным вкладом. Это отвечает температуре структурного перехода T_m выше дебаевской температуры $\Theta_{\rm D}$. Тогда для звуковых флуктуаций находим из (6)

$$\delta u_s^2(T) = \frac{NkT}{V}, \tag{37}$$

где N — число элементарных ячеек в кристаллической решетке. Используя (37), а также (32), (33), запишем вклад звуковых флуктуаций в коэффициент теплового расширения ниже и выше T_m в виде

$$\alpha_{\rm ph}(T) = \frac{kN}{K_0 V} \sum_{s=1}^{3} \left(\gamma_s + \gamma_0 b_s u_0^2\right), \qquad T < T_m, \tag{38}$$

$$\alpha_{\rm ph}(T) = \frac{kN}{K_0 V} \sum_{s=1}^{3} \gamma_s, \qquad T > T_m, \tag{39}$$

где $\gamma_0 = C_{\rm st}/A_0 = -(1/2)(d\ln A_0)/d\ln V = -(d\ln\omega_0(0)/d\ln V)$ — параметр Грюнайзена мягкой моды. Оценим величину изменения параметра Грюнайзена акустической моды γ_s при переходе в упорядоченное состояние

$$\Delta\gamma_s = \gamma_0 b_s u_0^2 = 2\gamma_0 \frac{\Delta v_s(0)}{v_s}. \tag{40}$$

Здесь $\Delta v_s(0) = \omega_{s,\mathbf{k}}(0)/k - v_s = b_s u_0^2/2$ — изменение скорости звука при структурном переходе, где $\omega_{s,\mathbf{k}}(0)$ — частота акустической моды (7), экстраполированная к температуре $T = 0$. В соответствии с неравенством (21) и по смыслу понятия мягкой моды величина параметра $|\gamma_0|$ велика по сравнению с единицей ($|\gamma_0| \gg 1$) (см. также [1]). В то же время относительное изменение скорости звука при структурном переходе $\Delta v_s(0)/v_s$ может быть не очень малым по сравнению с единицей. Например, для высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ эти изменения, согласно рис. 1,2 работы [4], оказываются порядка $\Delta v_1(0)/v_1 \sim 10\%$ и $\Delta v_2(0)/v_2 \sim \Delta v_3(0)/v_3 \sim 11\%$ для продольной и поперечной звуковых волн соответственно.[1] Основываясь на этих данных, можно сделать вывод о том, что выражение (40) может оказаться по абсолютной величине порядка нескольких единиц. Эти оценки позволяют утверждать, что обсуждаемое нами изменение параметра Грюнайзена акустической моды при структурном переходе может быть сравнимым с величиной этого параметра в неупорядоченной фазе ($|\Delta\gamma_s| \sim \gamma_s$). Помимо этого такое изменение может быть как положительным, так и отрицательным. Следовательно, во-первых, вклад акустических фононов в коэффициент теплового расширения в точке структурного перехода претерпевает скачок $\Delta\alpha_{\rm ph}(T_m) = (k\gamma_0 N/K_0 V)\sum\limits_{s=1}^{3} b_s u_0^2$, абсолютная величина которого может быть сравнимой с самим коэффициентом $\alpha_{\rm ph}(T_m)$. Во-вторых, согласно (38), (39), структурный переход может не только приводить к уменьшению коэффициента теплового расширения (инварный эффект) или к его увеличению (антиинварный эффект), но и также при

[1] Измеряемое на эксперименте изменение скоростей поперечных звуковых волн может быть непосредственно использовано при оценках в силу его непрерывной зависимости от температуры вблизи структурного перехода. Для продольных звуковых волн теория предсказывает возможность скачкообразного изменения скорости вблизи T_m, что затрудняет обработку эксперимента (ср. с [13]).

условии значительного изменения скорости звука и немалого параметра Грюнайзена мягкой моды сопровождаться аномально сильным структурно-объемным эффектом.

Представляет интерес сравнить $\Delta\alpha_{\text{ph}}(T_m)$ с вкладом в коэффициент теплового расширения, возникающим от флуктуаций параметра порядка [9,14]. Для этого мы детализируем модель спектра мягкой моды $\omega_{\mathbf{k}}$, а именно будем считать частоту оптических фононов, не зависящей от волнового вектора $\omega_{\mathbf{k}} \approx \omega_c$ в широкой области волновых векторов. Размягчение моды $\omega_{\mathbf{k}}$ будем считать происходящим в ограниченной области волновых векторов $|\mathbf{k}-\mathbf{k_m}| < k_c$, где для спектра мягкой моды будем использовать выражение

$$\omega_{\mathbf{k}}^2 = \omega_0^2(T) + c(\mathbf{k}-\mathbf{k_m})^2, \qquad c^2 = (2p)^{-1}\partial^2 A(\mathbf{k_m})/\partial \mathbf{k_m}^2. \tag{41}$$

При этом считаем $ck_c \approx \omega_c$. Тогда, пренебрегая затуханием мягкой моды, находим для флуктуаций параметра порядка (5) следующее выражение [10]:

$$\delta u^2(T) \approx \frac{kT}{2\pi^2\rho}\left(\frac{k_c}{c^2} + \frac{2\pi^2 V_k}{\omega_c^2}\right) \approx \frac{kNT}{\rho\omega_c^2 V}, \tag{42}$$

где V_k — фазовый объем, отвечающий спектру $\omega_{\mathbf{k}} \approx \omega_c$. Используя (37), (42), запишем выражение для полного скачка коэффициента теплового расширения (36) в виде

$$\Delta\alpha(T_m) = -\frac{3k\gamma_0 N}{K_0 N}\left(\frac{A_0}{\rho\omega_c^2} - \frac{u_0^2}{3}\sum_{s=1}^{3} b_s\right). \tag{43}$$

Первое слагаемое в круглых скобках правой части выражения (43) учитывает вклад мягкой моды [6]. Если порядок величины $|A_0/\rho\omega_c^2| \approx$ $\approx \omega_0^2(0)/2\omega_c^2$, где $\omega_0(0) = \sqrt{2|A_0|/\rho|}$ — частота мягкой моды (16), экстраполированная к температуре $T = 0$. Второе слагаемое в (43) отвечает вкладу звуковых флуктуаций в скачок коэффициента теплового расширения и по порядку величины равно $\sum_{s=1}^{3} 2\Delta v_s(0)/3v_s$. При этом если выполнено условие

$$\frac{\omega_0^2(0)}{2\omega_c^2} \ll \left| \sum_{s=1}^{3} \frac{2\Delta v_s(0)}{3v_s} \right|, \tag{44}$$

означающее, что частота мягкой моды в упорядоченном состоянии достаточно мала, а относительное изменение скорости звука при структурном переходе достаточно велико, то основной вклад в (43) будет связан со звуковыми флуктуациями. Укажем также, что приближения (37), (42) приводят к линейной температурной зависимости коэффициента $A(T)$ (13)

$$A(T) = A_0 + \frac{kNT}{V}\left(\frac{3B}{\rho\omega_c^2} + \sum_{s=1}^{3} b_s\right) \equiv \alpha(T - T_m), \tag{45}$$

где

$$\alpha = \frac{kN}{V}\left(\frac{3B}{\rho\omega_c^2} + \sum_{s=1}^{3} b_s\right), \qquad T_m = \frac{|A_0|}{\alpha},$$

которая подобна используемой в теории фазовых переходов Ландау вблизи температуры фазового перехода. Наша модель позволяет использовать зависимость (45) в сравнительно широкой температурной области. Одинаковая линейная температурная зависимость различных вкладов в изменение объема позволяет усмотреть в условиях компенсации таких вкладов явную возможность инварного эффекта в материалах, которые могут не иметь какого-либо магнитного порядка, но претерпевают структурные превращения.

Неуниверсальность линейной температурной зависимости (45) легко усмотреть в случае, когда температура структурного перехода меньше дебаевской ($T_m < \Theta_\mathrm{D}$). В этом случае для флуктуаций (5), (6) возникают иные температурные зависимости

$$\delta u_s^2(T) = \frac{\pi^2 (kT)^4}{30(\hbar v_s)^3}, \tag{46}$$

$$\delta u^2(T) = \frac{(kT)^2}{12\rho\hbar c^3}. \tag{47}$$

При получении формулы (47) мы приняли, что частота мягкой моды достаточно мала $\hbar\omega_0(T) \ll kT \ll k\Theta_D$ и пренебрегли затуханием $\gamma_\mathbf{k} = 0$ (см., например, [10]). Используя (46), (47), получаем выражения для температурной зависимости коэффициента $A(T)$

$$A(T) = A_0 + \frac{(kT)^2}{4\rho\hbar c^3} B + \frac{\pi^2 (kT)^4}{30\hbar^3} \sum_{s=1}^{3} \frac{b_s}{v_s^3} \tag{48}$$

и для скачка коэффициента теплового расширения (36)

$$\Delta\alpha(T_m) = -\frac{k\gamma_0 N}{2K_0 V}\left[\frac{A_0}{\rho\omega_c^2}\,\frac{kT_m}{\hbar\omega_c}\,\frac{V}{N} k_c^3 - \frac{8\pi^4}{5}\left(\frac{kT_m}{\hbar\omega_\mathrm{D}}\right)^3 \sum_{s=1}^{3}\left(\frac{v}{v_s}\right)^3 b_s u_0^2\right]. \tag{49}$$

Здесь мы ввели для удобства записи дебаевскую частоту акустических фононов $\omega_\mathrm{D} = \bar{v}\left(6\pi^2 N/V\right)^{1/3}$ и среднюю скорость звука $\bar{v}$ согласно определению $3/\bar{v}^3 = 1/v_1^3 + 2/v_{2.3}^3$. При этом вклад звуковых флуктуаций в выражения (48), (49), будет превосходить вклад мягкой моды, только если выполнено неравенство

$$\left(\frac{\hbar\omega_0(0)}{kT}\right)^2 \ll \frac{8\pi^2}{15}\left|\sum_{s=1}^{3}\frac{\Delta v_s(0)}{v_s}\right|, \tag{50}$$

где мы приняли фазовый объем мягкой моды порядка объема зоны Бриллюэна $k_c^3 \sim N/V$, а также $\omega_c \sim \omega_\mathrm{D}$, $\bar{v} \sim v_s$. Очевидно, неравенство (50) более сильное, чем условие (44).

Наконец, в области низких температур $kT \ll \hbar\omega_0(T) \ll k\Theta_D$ при пренебрежении затуханием мягкой моды ($\gamma_{\mathbf{k}} = 0$) флуктуации параметра порядка становятся экспоненциально малыми $\delta u^2(T) \sim \sim \exp[-\hbar\omega_0(T)/kT]$ [10] и при выполнении условия

$$\left(\frac{\hbar\omega_0(0)}{kT}\right)^2 \sqrt{\frac{\hbar\omega - o(T)}{kT}} \exp[-\hbar\omega_0(T)/kT] \ll \left| \sum_{s=1}^{3} \frac{\Delta v_s(0)}{v_s} \right|. \qquad (51)$$

Их вкладом в выражения (48), (49) можно пренебречь по сравнению с вкладом звуковых флуктуаций.

Подводя итог всему вышеизложенному, можно утверждать, что сформулирован теоретический подход, который помимо обычно обсуждаемого непосредственного влияния мягкой моды на структурно-объемный эффект [6,9] дает описание влияния тепловых акустических фононов, взаимодействующих с мягкой модой. Обсуждаемое явление может проявиться тогда, когда изменение спектра акустических фононов при структурном переходе является достаточно большим.

Работа поддерживается Московским фондом развития естественных наук и выполняется в рамках проекта HTECH.LG930541 (NATO Linkage Program).

Список литературы

[1] Баррет Г. Физическая акустика / Под ред. У.Мэзон и Р.Терстон. М. (1973). 432 с.
[2] Bell R.O., Rupprecht G. Phys. Rev. **129**, *1*, 90 (1063).
[3] Александров К.С., Рещикова Л.М., Безносиков Б.В. ФТТ **8**, *12*, 3637 (1966).
[4] Cankurtaran M., Saunders G.A., Goretta K.C., Poeppel R.B. Phys. Rev. **B46**, *2*, 115 (1992).
[5] Migliori A., Sarrao J.L., Lei Ming, Bell T.M., Visscher Willian M., Tanaka I., Kojima H. Proc. of the Conf. «Lattice Effects in High-T_c Supperconductors» (Santa Fe, New Mexico. January 13–15, 1992). Singapore (1992). P. 309–316.
[6] Леванюк А.П. ФТТ **5**, *7*, 1776 (1963).
[7] Wassermann E.F. Ferromagnetic Materials / Ed. K.H.J.Buschov, E.P.Wohlfarth. Amsterdam (1990). P. 237.
[8] Гинзбург В.Л., Леванюк А.П., Собянин А.А. УФН **130**, *4*, 615 (1980).
[9] Силин В.П., Солонцов А.З. ЖЭТФ **98**, *3*(*9*), 1093 (1990).
[10] Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М. (1973). 328 с.
[11] Брус А., Каули Р. Структурные фазовые переходы. М. (1984). 408 с.
[12] Гинзбург В.Л. Тр. ФИАН М. (1987). Т. 180. С. 3–19.
[13] Shiga M., Makita K., Uematsu K., Muraoka Y., Nakamura Y. J. Phys. Cond. Matter. **2**, *5*, 1239 (1990).
[14] Silin V.P., Solontsov A.Z. Phys. Lett. **A144**, *8,9*, 476 (1990).