

УДК 537.226.4; 538.956
 © 1991

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЕРЕХОДА В КРИСТАЛЛЕ $K(D_x H_{1-x})_2 PO_4$

Е. А. Шадчин, А. И. Барабаш

На основе геометрического изотопического эффекта рассмотрена концентрационная зависимость температуры перехода $T_c(x)$ кристалла $K(D_x H_{1-x})_2 PO_4$. Показано, что для наблюдаемых выпуклых зависимостей необходим учет влияния дейтерированных связей на протонсодержащие. Анализ особенностей концентрационных зависимостей позволяет делать оценки степени дефектности реальных кристаллических структур.

Известно, что при описании структурных фазовых переходов в водородосодержащих кристаллах типа порядок—беспорядок плодотворным оказалось представление об упорядочивающихся протонах на водородных связях. Развитие этого представления привело к псевдоспиновой модели Изинга в поперечном поле [1]. Наиболее впечатляющим результатом данной модели до недавнего времени считался изотопический эффект, согласно которому увеличение температуры перехода дейтерированного образца объяснялось резким ослаблением туннелирования более тяжелых атомов дейтерия, что приводит к отношению $T_c^D/T_c^H \leq 1.86$ [2, 3] (причины неустойчивости величины данного отношения будут обсуждаться ниже). Было очевидным, что модель Изинга позволяет связать изменение температуры перехода полностью дейтерированного кристалла с соответствующим изменением частоты туннелирования. Однако адекватность модели должна быть проверена на всем интервале изменения концентрации дейтронов. В связи с этим знание экспериментальных результатов, например T_c , при непрерывном изменении концентрации дейтронов чрезвычайно велико.

Следует тем не менее отметить, что наблюдаемые [4, 5] концентрационные зависимости температуры перехода $T_c(x)$ в отличие от самого изотопического эффекта не объясняются полностью в рамках модели Изинга с учетом процессов туннелирования в особенности для случая больших значений концентрации дейтронов $x \leq 1$.

Воздействие протонного замещения на кристаллическую структуру KDP изучалось в [6], где был сделан вывод, что дейтерирование приводит к увеличению длины водородного контакта, а следовательно, как показано в [7], к росту дипольного момента, пропорционального расстоянию между равновесными положениями дейтрона, т. е.

$$z_D > z_H. \quad (1)$$

Это явление, получившее в литературе название геометрического изотопического эффекта [8], использовалось нами в настоящей работе для описания концентрационной зависимости температуры перехода $T_c(x)$ в кристаллах $K(D_x H_{1-x})_2 PO_4$.

Далее все наши рассуждения будут основываться на модели Изинга без привлечения процессов туннелирования, согласно которой

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{k, k'}^{k \neq k'} D_{kk'} \sigma_k^z \sigma_{k'}^z, \quad (2)$$

где

$$D_{kk'} = J_{kk'} (|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_{k'}|) z_k z_{k'}$$

— диполь-дипольное взаимодействие протонов k - и k' -связей; σ_k^z — спиновая матрица Паули. В общем случае величины z_k являются случайными, так как определяются наличием протона либо дейтрона на водородном контакте. Будем считать, что протоны и дейтроны распределены по кристаллу равномерно и однородно [4]. Это исключает возможность расщепления или эктектического упорядочения кристаллического раствора. Последнее предположение подтверждается тем, что наблюдаемый [3] пик диэлектрической проницаемости для любого значения концентрации дейтронов не испытывает уширения. Поэтому при температуре, близкой к температуре перехода, термодинамические средние величины $p_k = \langle \sigma_k^z \rangle$ могут быть определены в приближении среднего поля [1] из линеаризованного по p_k уравнения

$$p_k = \frac{1}{2T} \sum_{k'}^{k' \neq k} J_{kk'} z_k z_{k'} p_{k'}, \quad k_B = 1. \quad (3)$$

Здесь $p_k = p_k(z_k; z_1, \dots, z_N)$ — случайная величина, зависящая в принципе от всех переменных z_k . Однако используем приближение, согласно которому слабая зависимость p_k от $z_{k'} \neq z_k$ заменяется на

$$p_k = p_k(z_k; \bar{z}) \equiv p_k(z_k).$$

Введем функцию распределения

$$F_N = \prod_k^N \Phi(z_k - \bar{z}_k), \quad (4)$$

где $\Phi(z_k)$ — вероятность того, что для k -связи $z = z_k$. В общем случае среднее значение \bar{z}_k зависит от номера k . Учтем это обстоятельство введением уравнения

$$\bar{z}_k - \bar{z} = \sum_{k'}^{k' \neq k} G_{kk'}(z_{k'} - \bar{z}), \quad (5)$$

которое является обобщением известного уравнения регрессии [9] на случай имеющейся корреляции между k - и всеми остальными k' -водородными связями. Смысл введенной корреляции (5) состоит в том, что удлинение дейтерированных водородных контактов при учете эффекта «поворота» относительно жестких групп PO_4 приводит к увеличению длины ближайших ($G_{kk'} = G_{kk'}(|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_{k'}|)$) протонсодержащих контактов. Ограничимся случаем слабой корреляции

$$\text{Max} |G_{kk'}| < 1. \quad (6)$$

Тогда, учитывая, что функция $\Phi(z_k)$ описывает нормальное распределение, из (4) получаем

$$F_N = \prod_k^N \Phi(z_k - \bar{z}) \left\{ 1 + \frac{1}{\Delta^2} \sum_{k, k'}^{k \neq k'} G_{kk'}(z_k - \bar{z})(z_{k'} - \bar{z}) \right\}, \quad (7)$$

где дисперсия

$$\Delta^2 = \int (z_k - \bar{z})^2 \Phi(z_k - \bar{z}) dz_k.$$

Отметим, что благодаря симметрии функции $\Phi(z_k)$ нормировка в (7), естественно, сохраняется. Проведем в (3) усреднение по функции распределения (7). Это приводит к выражению

$$\bar{p} = \frac{J_0}{2T} \overline{z z p} + \frac{J_G}{T} \{ \overline{p z^2} - \overline{z z p} \}, \quad (8)$$

где

$$J_0 = \sum_{k'} J_{kk'}, \quad J_G = \sum_{k'} J_{kk'} G_{kk'}. \quad (9), (10)$$

Значения средних \bar{z} , $\overline{z p}$, $\overline{z^2 p}$, так же как и \bar{A} , определяются выражением

$$\bar{A} = \int A(z_k) \Phi(z_k - \bar{z}) dz_k. \quad (11)$$

Для определения $\overline{z p}$ продифференцируем (3) по z_k и усредним по функции (7). Учитывая, что

$$\int \Phi(z_k - \bar{z}) \frac{dp_k}{dz_k} dz_k = - \int p_k \frac{d\Phi(z_k - \bar{z})}{dz_k} dz_k,$$

а также то, что функция $\Phi(z_k)$ описывает нормальное распределение, получим

$$\overline{z p} = \bar{z} \bar{p} / (1 - J_0 \Delta^2 / 2T).$$

Для определения второго члена правой части (8) умножим (3) на z_k^2 и усредним. Поскольку

$$\overline{z^3} = 3\bar{z}^2 \bar{z} - 2\bar{z}^3,$$

то, пренебрегая корреляционными членами высших порядков, из условия обращения \bar{p} в нуль окончательно имеем

$$T_c = \frac{J_0}{2} \bar{z}^2 + 2J_G \Delta^2 \frac{\bar{z}^2}{z^2}. \quad (12)$$

Получаем, что концентрационная зависимость $T_c(x)$, определяемая выражением (12), зависит от средних величин \bar{z} и \bar{z}^2 . При этом если

$$\bar{z} = (1-x)z_H + xz_D, \quad \bar{z}^2 = (1-x)z_H^2 + xz_D^2,$$

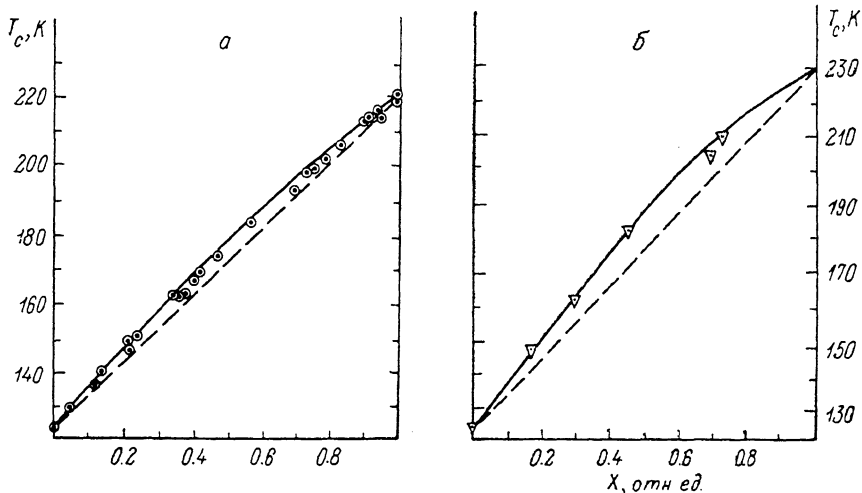
то

$$\Delta^2 \equiv \bar{z}^2 - \bar{z}^2 = x(1-x)(z_D - z_H)^2.$$

Анализ зависимостей $T_c(x)$ для кристаллов $K(D_x H_{1-x})_2 PO_4$ [3, 10⁻¹³] указывает, что экспериментальные данные весьма противоречивы, причем [10] разброс измеряемых величин T_c и x на порядок больше точности эксперимента ($\Delta T_c = \pm 0.2$ К, $\Delta x = \pm 0.01$). В [13] причина этих противоречий предположительно связывалась с дефектами кристаллической структуры, обусловленными как дислокациями, так и примесями. Естественно предположить, что существующая дефектность кристаллов может приводить к уменьшению энергии диполь-дипольного взаимодействия и, следовательно, понижению зависимости $T_c(x)$ в целом и к понижению температуры перехода T_c^D для полностью дейтерированного образца. Различная степень дефектности кристаллов приводит к наблюдаемому разбросу величины T_c^D/T_c^H .

Следует также отметить, что вид зависимостей $T_c(x)$, полученных для различных партий смешанных кристаллов, различен. Так, для зависимости $T_c(x)$ с меньшим значением T_c^D (т. е. для кристаллов со сравнительно высоким содержанием дефектов) наблюдается (см. рисунок) слабое параболическое отклонение от линейной зависимости $T_c^H(x)$. При этом получаем, что выражение (12) описывает экспериментальную зависимость $T_c(x)$, если $J_G^D/J_0 = 0.25$.

В случае больших значений T_c^D (низкая кристаллическая дефектность) функция $T_c(x) - T_c^D(x)$ становится, как это видно из рисунка, более выпуклой, причем максимум данной функции смещен в сторону больших значений x . Отметим, что наблюдаемый эффект смещения максимума объясняется в рамках рассматриваемой нами модели Изинга, поскольку в случае малой дефектности кристаллов при значительных концентрациях дейтронов ($x \approx 1$) корреляция дейтерированных и протонсодержащих связей приводит к тому, что кристалл с ростом x быстрее приобретает свойства полностью дейтерированного. Это отражено в зависимости (12)



Зависимости $T_c(x)$ (сплошные линии) для $J_c=0.25$ (а) и 0.75 (б).

Точки — эксперимент для различных партий кристаллов $K(D_xH_{1-x})_2PO_4$ [10], штриховые линии — линейная теоретическая зависимость $T_c^D(x)$.

множителем \bar{z}^2/\bar{z}^2 . Отметим, что экспериментальные точки $T_c(x)$ согласуются с теоретической зависимостью (см. рисунок) при условии, если параметр корреляции возрастает примерно в три раза, $J_c'/J_c=0.75$.

Проведенный анализ зависимостей $T_c(x)$ дает возможность решать обратную задачу — по экспериментальной зависимости $T_c(x)$ определять степень дефектности кристаллов.

Таким образом, показано, что концентрационная зависимость температуры перехода $T_c(x)$ вполне удовлетворительно описывается с помощью модели Изинга в сочетании с геометрическим изотопическим эффектом. Учет корреляции между дейтерированными и протонсодержащими связями объясняет наблюдаемый различный выпуклый характер зависимостей $T_c(x)$ ($d^2T_c/dx^2 < 0$). Показано, что параметр корреляции возрастает при уменьшении дефектности кристаллов, что позволяет оценивать дефектность реальных кристаллических структур.

Список литературы

- [1] Tokunaga M., Matsubara T. // Progr. Theor. Phys. 1966. V. 35. N 4. P. 581—599.
- [2] Kaminow J. P. // Phys. Rev. 1965. V. A138. N 5. P. 1539—1543.
- [3] Ваддур А., Струков Б. А., Величко И. А., Сеткина В. Н. // Кристаллография. 1972. Т. 17. № 5. С. 1065—1066.
- [4] Вакс В. Г., Зейн Н. Е. // ФТТ. 1975. Т. 17. № 6. С. 1617—1626.
- [5] Строкач А. А., Шадчин Е. А. // Укр. физ. журн. 1989. Т. 34. № 6. С. 921—925.
- [6] Nelms P. J., Mayer G. M., Tibbals J. E. // J. Phys. C. 1982. V. 15. N 1. P. 59—63.
- [7] Ichikawa M. // J. Crystals and Molec. Structure. 1981. V. 11. N 1. P. 167—195.
- [8] Matsuchita E., Matsubara T. // Progr. Theor. Phys. 1982. V. 67. N 1. P. 1—19.
- [9] Гмурман В. Е. Теория вероятностей и математическая статистика. М., 1972. 253 с.

- [10] Волкова Е. Н., Крамаренко В. А., Цибизова М. Д. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. № 5. С. 408—412.
- [11] Loicano G. M., Balascio J. E., Osborn W. // Appl. Phys. Lett. 1974. V. 24. N 10. P. 455—457.
- [12] Bžezina B., Fouskova A., Smutny F. // Phys. St. Sol. (a). 1972. V. 11, N 2. P. 149—151.
- [13] Волкова Е. Н., Подшивалов Ю. С., Рашкович Л. Н., Струков Б. А. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1975. Т. 39. № 4. С. 787—789.

Институт физики АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
12 марта 1990 г.
