

УДК 539.2.537

## О НЕЛИНЕЙНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ ДИПОЛЬНЫХ СТЕКОЛ ТИПА $KCl : OH^-$

*Б. Е. Вугмейстер, В. А. Стефанович*

Дано теоретическое описание нелинейной диэлектрической восприимчивости неупорядоченных дипольных систем, в которых отсутствует равновесный фазовый переход в состояние дипольного стекла. Описание проводится в рамках развитой теории случайного локального поля, явно учитывающей роль тепловых флуктуаций и не предполагающей существование в системе равновесного параметра порядка дипольного стекла. Теория хорошо описывает эксперимент в  $KCl : OH^-$ .

В последние годы большой интерес вызывают исследования особенностей упорядочения хаотически расположенных дипольных примесей в диэлектрических кристаллах. Эти системы принято называть дипольными стеклами, так как из-за знакопеременного характера диполь-дипольного взаимодействия аномалии их физических свойств во многом подобны наблюдаемым в магнитных спиновых стеклах, в которых локализованные магнитные моменты связаны знакопеременным обменным взаимодействием.

Классическими дипольными стеклами являются системы дипольных примесей типа нецентральных ионов  $Li^+$  или дипольных молекул  $OH^-$  в щелочно-галоидных кристаллах [1]. Здесь силы взаимодействия между диполями хорошо известны, так как они носят обычный дипольный характер (в отличие от ситуации в сильнополяризуемых диэлектриках типа  $KTaO_3$  [1]) и концентрационно зависящие аномалии свойств таких систем можно однозначно связать с видом потенциала диполь-дипольного взаимодействия. В спиновых же стеклах ситуация часто осложнена наличием взаимодействий разного типа.

Одним из наиболее интересных вопросов физики дипольных стекол, как и спиновых, является вопрос о том, реализуется ли состояние дипольного стекла в реальных физических системах как термодинамически равновесное состояние или оно отличается от параэлектрического состояния только наличием долговременных релаксационных мод. Хотя экспериментально весьма трудно отличить неравновесное замораживание от истинно равновесного фазового перехода, поскольку эти явления отличаются в эксперименте лишь степенью резкости аномалий характерных физических параметров, недавние исследования нелинейной диэлектрической восприимчивости в  $KCl : OH^-$  [2] вовсе не обнаружили эффектов критического возрастания восприимчивости (в отличие от ситуации в спиновых стеклах типа  $CuMn$  [3]), что явно свидетельствует против реализации равновесного фазового перехода в состояние дипольного стекла.

Таким образом, экспериментальные результаты не могут быть описаны в рамках часто используемой модели Шеррингтона—Киркпатрика [4], предсказывающей критическое поведение нелинейной восприимчивости. Для теоретического описания экспериментальных результатов мы воспользуемся развитым нами ранее методом случайного локального поля [5, 6], в котором в отличие, например, от метода случайного среднего поля [7, 8] не вводится предположение о существовании «стекольного»

параметра порядка. Запишем гамильтониан системы хаотически расположенных в кристалле дипольных примесей в виде

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j\alpha\beta} J_{ij}^{\alpha\beta} l_{i\alpha} l_{j\beta} - \sum_i l_i \mathcal{E}, \quad (1)$$

где  $l_i$  — единичный вектор, характеризующий направление диполя  $\mathbf{d}_i$ , расположенного в точке  $\mathbf{r}_i$  ( $\mathbf{d}_i = d l_i$ );  $\mathcal{E}$  — внешнее поле (в энергетических единицах);  $\alpha, \beta = x, y, z$ ,

$$J^{\alpha\beta}(r) = \frac{d^{*2}}{\varepsilon_0 r^3} \left( 3 \frac{r_\alpha r_\beta}{r^2} - \delta_{\alpha\beta} \right), \quad (2)$$

$d^*$  — эффективный дипольный момент примеси,  $\varepsilon_0$  — статическая диэлектрическая проницаемость кристалла. Будем полагать

$$\int d\mathbf{r} J^{\alpha\beta}(r) = \frac{4\pi}{3} \frac{d^{*2}}{\varepsilon_0} \delta_{\alpha\beta}, \quad (3)$$

что соответствует условию равенства нулю среднего макроскопического поля в образце. Введем величину  $\mathbf{E}_i = \sum_j J_{ij} l_j + \mathcal{E}$ , представляющую собой согласно (1), случайное локальное поле, действующее на  $i$ -й диполь со стороны остальных примесей. Считая вначале поле  $\mathbf{E}_i$  заданным параметром, вычислим тепловое среднее

$$\langle l_i \rangle_{E_i} = \text{Sp } l_i \exp [l_i E_i / kT] / \text{Sp } \exp [l_i E_i / kT]. \quad (4)$$

Для получения наблюдаемого среднего значения дипольного момента  $\overline{\langle \mathbf{d}_i \rangle} = d \overline{\langle l_i \rangle} \equiv d \mathbf{L}$  необходимо провести дальнейшее усреднение уравнения (4) по различным реализациям случайного поля  $\mathbf{E}_i$ . Это дает

$$\mathbf{L} = \int d\mathbf{E} \langle l \rangle_E f(\mathbf{E}), \quad (5)$$

где функция распределения локальных полей  $f(\mathbf{E})$  равна

$$f(\mathbf{E}) = \overline{\langle \delta(\mathbf{E} - \mathbf{E}_i) \rangle}. \quad (6)$$

Черта означает усреднение по пространственным положениям частиц, а угловые скобки — тепловое среднее.

Отметим, что для рассматриваемого далее случая  $l_i \parallel [111]$  соотношение (5) является точным, что можно показать по аналогии со случаем  $l_i = \pm 1$ , рассмотренным в [9].<sup>1</sup> Поэтому функция распределения локальных полей полностью определяет термодинамические характеристики системы.

Так как строгий расчет функции  $f(\mathbf{E})$  представляет значительные трудности, поскольку требует учета многочастичных корреляций в неупорядоченной системе,<sup>2</sup> то представляет несомненный интерес построение модельных теорий, в которых выбор функции  $f(\mathbf{E})$  диктуется теми или иными физическими соображениями. Одной из таких модельных теорий, завоевавших большую популярность применительно к неупорядоченным дипольным системам, явилась теория случайного среднего поля [7, 8], в которой вместо  $\mathbf{E}_i$  вводится усредненное по тепловым флуктуациям поле  $\langle \mathbf{E}_i \rangle = \sum_j J_{ij} \langle l_j \rangle$ , т. е. вместо (6) фигурирует  $\overline{\langle \delta(\mathbf{E} - \langle \mathbf{E}_i \rangle) \rangle}$ . При таком определении тепловые флуктуации локальных полей не учитываются

<sup>1</sup> Для доказательства нужно учесть, что для  $l \parallel [111]$   $\text{Sp } \exp [l_i E_i / kT] = \prod_{\alpha} \text{ch } E_{i\alpha} / \sqrt{3} kT$ .

<sup>2</sup> Некоторый прогресс на этом пути достигнут только благодаря расчетам методом Монте-Карло систем из конечного числа частиц.

вовсе, и потому метод случайного среднего поля дает только весьма грубое представление о поведении метастабильных состояний в низкотемпературной области.

Нас же будет интересовать поведение нелинейной восприимчивости главным образом при конечных температурах, где тепловые флуктуации локальных полей весьма существенны. Более того, в рассматриваемой дипольной системе с потенциалом (2) именно тепловые флуктуации препятствуют реализации фазового перехода в состояние дипольного стекла.

Для приближенного учета тепловых флуктуаций локальных полей мы воспользуемся непосредственно определением (6) для  $f(E)$ , пренебрегая, как и в [7, 8], эффектами корреляций случайных величин  $l_i, l_j$  для различных частиц. Это позволяет записать  $f(E)$  для потенциала (2) при  $L \ll 1$  в виде [5, 6]

$$f(E, L) = \frac{1}{\pi} \frac{\delta}{(E - \delta - E_0 L)^2 + \delta^2}. \quad (7)$$

Для  $l \parallel [111]$   $E_0 = 3.5nd^{*2}/\epsilon_0$ ,  $\delta = 4.5 nd^{*2}/\epsilon_0$ ,

$$\langle l_\alpha \rangle_E = \frac{1}{\sqrt{3}} \operatorname{th} E_\alpha / \sqrt{3} kT. \quad (8)$$

Независимость  $\delta$  от температуры связана с пренебрежением эффектами корреляций между величинами  $l_i, l_j$ .

Таким образом, в отличие от метода случайного среднего поля в нашем подходе функция  $f(E)$  не зависит от температуры при  $L=0$ . Как показано в [6], такой вид  $f(E)$  приводит к хорошему беспараметрическому согласию с экспериментом в KCl:OH<sup>-</sup> рассчитанных значений теплоемкости, а также качественно верно описывает поведение линейной восприимчивости при охлаждении в постоянном поле.<sup>3</sup>

Проведем теперь расчет нелинейной восприимчивости. Восприимчивость диполей с точностью до членов, квадратичных по  $\mathcal{E}$ , представим в виде

$$\chi(\mathcal{E}) = nd^{*2} \frac{L(\mathcal{E})}{\mathcal{E}} = \chi_l - \chi_{nl} (\mathcal{E}/nd^{*2})^2, \quad (9)$$

где  $L(\mathcal{E})$  определяется уравнением (5) с учетом (7) и (8);  $\chi_l$  — линейная восприимчивость, рассчитанная в [6];  $\chi_{nl}$  — нелинейная восприимчивость,

$$\chi_{nl} = \frac{1}{6} (nd^{*2})^3 \left. \frac{\partial^3 L(\mathcal{E})}{\partial \mathcal{E}^3} \right|_{\mathcal{E}=0}. \quad (10)$$

Дифференцируя выражение (5) с учетом зависимости  $f(E, L)$  (7), получаем

$$\chi_{nl} |_{\epsilon_0^3} = \frac{\frac{\sqrt{3}}{\pi (4\pi\tau)^4} I}{\left(1 - \frac{10.5}{\pi \sqrt{3} (4\pi\tau)^2} I_1\right)^4}, \quad (11)$$

$$I = \int_0^\infty \frac{(3x^2 - \eta) dx}{\operatorname{ch}^2 x (x^2 + \eta)^3}, \quad I_1 = \int_0^\infty \frac{dx}{\operatorname{ch}^2 x (x^2 + \eta)}, \quad (12)$$

$$x = d^*E/kT, \quad \eta = 6.75/(4\pi\tau)^2, \quad \tau = \epsilon_0 kT/4\pi nd^{*2}.$$

График зависимости  $\chi_{nl}(\tau)$  приведен на рисунке, а. Видно, что  $\chi_{nl}(\tau)$  непрерывно увеличивается при понижении температуры, достигая наибольшего значения  $\chi_{nl}^{\max} = 0.038 \epsilon_0^3$  при  $\tau = 0$ . На рисунке, а показаны также экспериментальные значения восприимчивости, пересчитанные нами из приведенных в статье [2] значений коэффициента  $a_3(T)^4$  (см. рисунок, б) определяемого, согласно [2], из соотношения

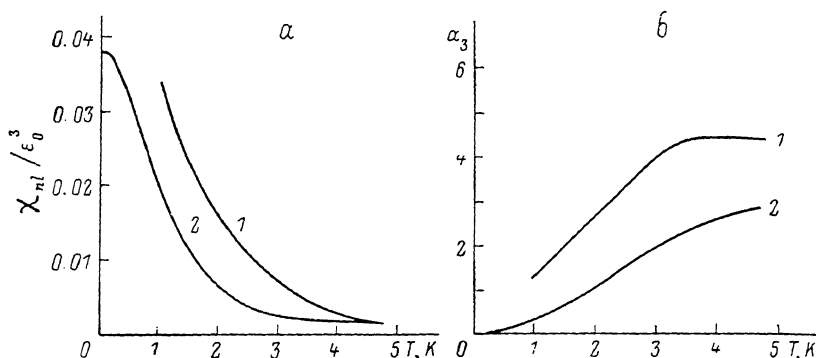
<sup>3</sup> Отметим, что метод случайного среднего поля в отличие от нашего при низких температурах описывает восприимчивость при охлаждении в нулевом поле.

<sup>4</sup> Сплошная кривая на рис. 8 статьи [2].

$$4\pi\chi_{nl} = \frac{9}{5} \frac{\varepsilon_1^3 (\varepsilon_1 - \varepsilon_0) a_3(T) (nd^{*2})^2}{(2\varepsilon_1 + \varepsilon_0) (2\varepsilon_1^2 + \varepsilon_0^2) (kT)^2}, \quad (13)$$

$$\varepsilon_1 = \frac{1}{4} [(\varepsilon_0 + \tau^{-1}) + \sqrt{(\varepsilon_0 + \tau^{-1})^2 + 8\varepsilon_0^3}].$$

В [2] показано, что формулы (13) выделяют из полной восприимчивости эффекты макроскопических дипольных корреляций, феноменологически описываемые реактивным полем Онзагера. Коэффициент  $a_3$  учитывает при этом только корреляции, не описываемые теорией Онзагера. Так как в нашей теории такого искусственного разбиения эффектов корреляций не требуется, мы рассматриваем формулы (13) просто как определение коэффициента  $a_3$  и его связи с  $\chi_{nl}$ .



Температурная зависимость нелинейной восприимчивости (а) и коэффициента  $a_3$  (б). 1 — эксперимент [2], 2 — теория. При пересчете  $\tau$  в  $T$  использовалось значение дипольного момента  $\text{OH}^-$  в  $\text{KCl}$   $d^* = 4.2 D$  [2].  $\varepsilon_0 \text{KCl} = 4.5$ .

Важно подчеркнуть, что в случае критического возрастания нелинейной восприимчивости коэффициент  $a_3$  должен был бы возрастать при понижении температуры. В эксперименте, однако, наблюдалась обратная тенденция, согласующаяся с нашей теорией, — уменьшение коэффициента  $a_3$  при понижении температуры. Такая же тенденция наблюдалась в поведении коэффициента  $a_3$ , определяющего нелинейную восприимчивость четвертого порядка.

Из рисунка видно, что теория качественно хорошо описывает экспериментальные результаты по нелинейной восприимчивости без единого подгоночного параметра (величина эффективного дипольного момента  $\text{OH}^-d^*$  измерялась из независимых экспериментов).<sup>5</sup> Это свидетельствует в пользу того, что заложенная в основу метода случайного локального поля физическая картина низкотемпературного поведения неупорядоченных дипольных систем с потенциалом взаимодействия (2) качественно адекватна экспериментальной ситуации.

Нам также представляется сомнительной возможность описания таких систем в рамках предлагаемой в [2] кластерной модели с антиферромагнитным взаимодействием, в которой количество эффективно взаимодействующих в кластере частиц не зависит от температуры.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Вугмейстер Б. Е., Глинчук М. Д. УФН, 1985, т. 146, № 3, с. 459—489.
- [2] Saint-Paul M., Gilchrist J. G. J. Phys. C, 1986, vol. 19, N 12, p. 2091—2101.
- [3] Omari R., Prejean J. J., Souletie J. J. Physique, 1983, vol. 44, N 10, p. 1069—1075.
- [4] Sherrington D., Kirkpatrick S. Phys. Rev. Lett., 1975, vol. 35, N 26, p. 1792—1796.
- [5] Вугмейстер Б. Е., Стефанович В. А. Sol. St. Commun., 1987, vol. 63, № 4, p. 323—327.

<sup>5</sup> Хотя в  $\text{KCl} : \text{OH}^- 1 \parallel [100]$ , а не  $[111]$ , это отличие не должно заметно сказываться на поведении восприимчивости.

- [6] Вугмейстер Б. Е., Стефанович В. А. Изв. АН СССР, сер. фпзическая, 1987, т. 51, № 12, с. 2113—2118.
- [7] Klein M. W. Phys. Rev., 1968, vol. 173, N 7, p. 552—564.
- [8] Klein M. W., Held C., Zuroff E. Phys. Rev., 1976, vol. B. 13, N 8, p. 3576—3589.
- [9] Thomsen M., Thorpe M. F., Choy T. C., Sherrington D. Phys. Rev., 1984, vol. B. 30, N 11, p. 250—258.

Институт проблем материаловедения  
АН УССР  
Киев

Поступило в Редакцию  
1 ноября 1987 г.  
В окончательной редакции  
11 февраля 1988 г.

---