

Потенциал Ландау кристалла KDP в псевдоспиновой модели в кластерном приближении

© В.А. Абалмасов, А.С. Юрков

Институт автоматизации и электротехники СО РАН,
Новосибирск, Россия

E-mail: abalmassov@iae.nsk.su

Рассматривается связь между микроскопическим и феноменологическим описаниями сегнетоэлектрического фазового перехода в кристалле KDP. В качестве микроскопического описания используется псевдоспиновая модель в кластерном приближении с учетом туннелирования протона на водородной связи, на основании которой строится потенциал Ландау. Температурная зависимость первых коэффициентов разложения потенциала Ландау в ряд по малому параметру порядка представлена графически. Результаты вычислений приводятся для положительных и отрицательных значений параметра дальнего действия микроскопической теории γ , подчеркивается их отличие.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 09-02-00451-А) и фонда междисциплинарных исследований СО РАН (проект № 101).

Общепринятая на сегодняшний день микроскопическая теория сегнетоэлектрического фазового перехода в кристалле KDP [1] появилась спустя несколько лет после открытия сегнетоэлектричества в нем [2] и совершенствовалась в дальнейшем на протяжении нескольких десятилетий [3]. В рамках данной теории фазовый переход связывается с упорядочением ионов водорода в двухъямном потенциале при понижении температуры ниже температуры перехода. Параллельно, на основании общей феноменологической теории фазовых переходов Ландау [4] было развито феноменологическое описание сегнетоэлектрических фазовых переходов [5], которое также позволяет понять некоторые закономерности явления. В рамках феноменологического подхода используется разложение термодинамического потенциала в ряд по малому параметру порядка [6], а численные значения коэффициентов ряда (фиксированные, как правило, при температуре фазового перехода) определяются из эксперимента.

Оба вида описания использовались для обработки многочисленных экспериментальных данных, что позволило независимо друг от друга определить параметры микроскопической теории и коэффициенты ряда Ландау для кристалла KDP (см., например, [7]). В настоящей работе мы выводим феноменологическое описание фазового перехода в кристалле KDP из микроскопической теории и получаем таким образом численные значения коэффициентов ряда Ландау, соответствующие определенным значениям параметров микроскопической теории.

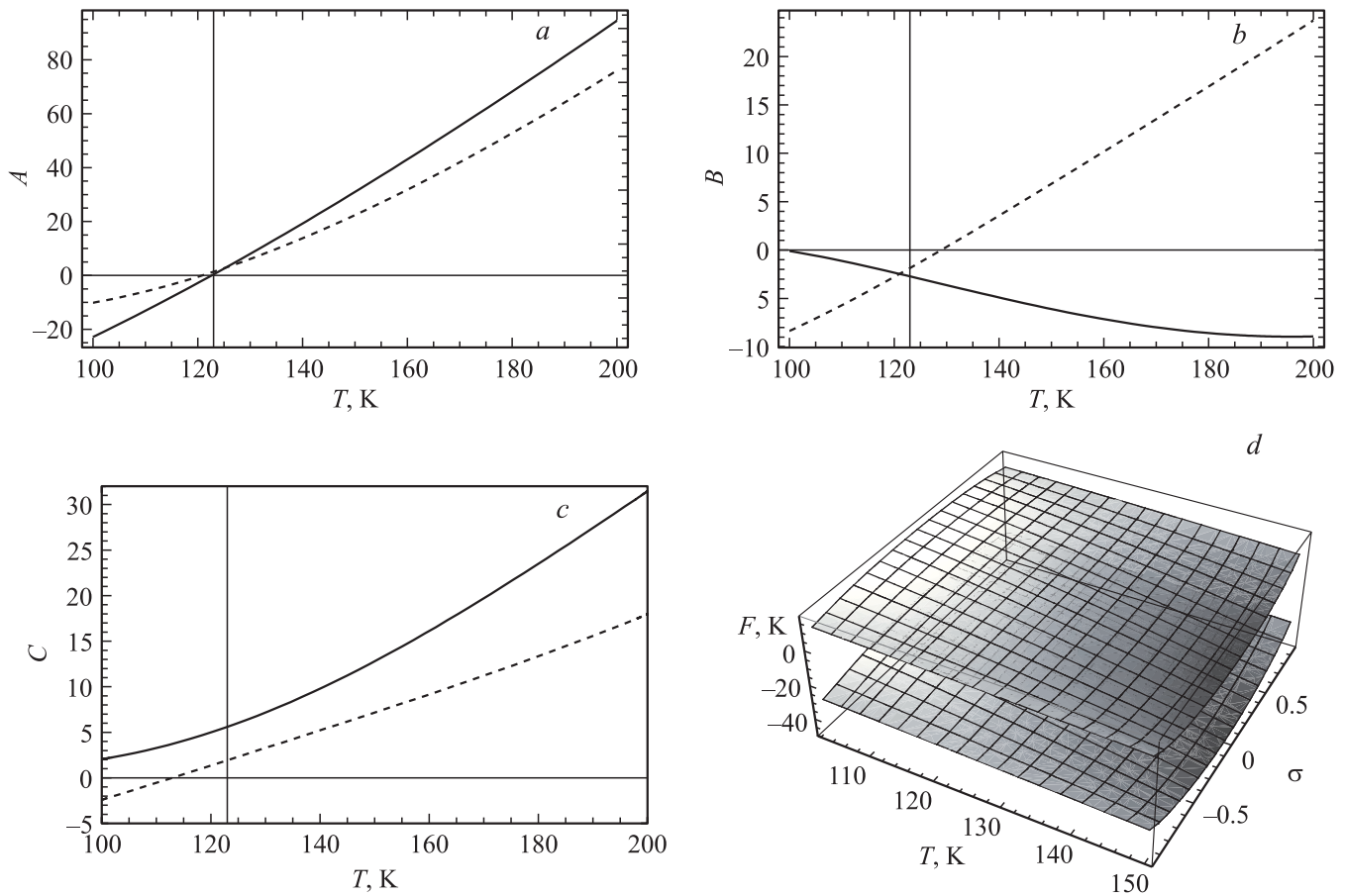
Прежде всего, заметим, что потенциалом Ландау является неравновесный термодинамический потенциал — функция параметра порядка σ и температуры T (будем в дальнейшем рассматривать свободную энергию F). В работах [1,8] для нахождения этой функции в кристалле KDP без учета туннелирования протонов между двумя минимумами потенциала на водородной связи использовали непосредственно определение свободной энергии

$F = U - TS$ (где $U = \langle H \rangle$ — внутренняя энергия (среднее значение гамильтониана H), S — энтропия), которое минимизировали по независимым переменным при фиксированном значении параметра порядка.

Другой подход заключается в вычислении (частичной) статистической суммы $Z(\sigma, T)$ по всем состояниям с заданным значением параметра порядка σ и использовании затем соотношения $F(\sigma, T) = -T \ln Z(\sigma, T)$ (считаем постоянную Больцмана равной единице, $k_B = 1$) [9], что часто является непростой задачей.

Вычисление полной статистической суммы $Z(T)$ позволяет найти лишь термодинамически равновесную свободную энергию. Тем не менее, как отмечено в [10], от равновесной свободной энергии $F(\lambda, T)$ во внешнем поле λ , термодинамически сопряженном параметру порядка σ , можно перейти к потенциалу Ландау посредством преобразования Лежандра $F(\sigma, T) = F(\lambda, T) + \lambda\sigma$, где $\sigma = -\partial F(\lambda, T) / \partial \lambda$, λ — множитель Лагранжа. Нетрудно видеть, что данный способ равносильно использованию исходного определения свободной энергии $F = U - TS$ и его последующей минимизации по всем независимым переменным при заданном значении параметра порядка с помощью метода множителей Лагранжа. Действительно, переходя к описанию кристалла KDP, где параметром порядка в псевдоспиновой модели является среднее значение спина $\sigma = (1/N) \sum_i \langle \sigma_i^z \rangle$, вместо условного минимума свободной энергии при определенном значении σ будем искать минимум по всем переменным (экстремум по λ) функции $F = \langle H \rangle - TS + \lambda(N\sigma - \sum_i \langle \sigma_i^z \rangle)$. Последнее выражение перепишем в виде $F = \langle H_\lambda \rangle - TS + N\lambda\sigma = F(\lambda, T) + N\lambda\sigma$, где $H_\lambda = H - \lambda \sum_i \sigma_i^z$ соответствует гамильтониану частиц во внешнем поле λ , $F(\lambda, T)$ — равновесная свободная энергия в этом поле.

Таким образом, воспользуемся формулой для равновесной свободной энергии в кластерном приближении, полученной в работе [11], и напомним выражение для



Температурная зависимость коэффициентов A–C ряда Ландау (a–c) для двух наборов параметров метода кластеров: $(\varepsilon, \omega, \gamma) = d^2 \cdot (235, 727, -30)$ К и $d^2 \cdot (85, 720, 39)$ К, в обоих случаях $d = 0.78$, $\Gamma = 50$ К. Сплошная линия соответствует $\gamma > 0$, штриховая линия — $\gamma < 0$. d — потенциал Ландау кристалла KDP, $\gamma > 0$ — нижняя поверхность, $\gamma < 0$ — верхняя поверхность.

потенциала Ландау кристалла KDP (в пересчете на два спина или одну молекулу KN_2PO_4)

$$F(\sigma, T) = -T(\ln \text{Tr} \exp(-H_{\lambda 4}/T) - 2 \ln \text{Tr} \exp(-H_{\lambda 1}/T)) + \gamma \sigma^2 + 2\lambda \sigma, \quad (1)$$

где γ — параметр, описывающий взаимодействия с дальними спинами в приближении среднего поля.

Одночастичный гамильтониан и гамильтониан кластера имеют соответственно вид

$$H_{\lambda 1} = -(\lambda + \gamma \sigma + \varphi) \sigma_1^z - (\Gamma - \eta) \sigma_1^x, \quad (2)$$

$$H_{\lambda 4} = - \sum_{i=1}^4 [(\lambda + \gamma \sigma + \varphi/2) \sigma_i^z + (\Gamma - \eta/2) \sigma_i^x] - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^4 J_{ij} \sigma_i^z \sigma_j^z. \quad (3)$$

Константы взаимодействия J_{ij} в (3) определяются энергией ε возбуждения беззарядовых и ω — однозарядовых состояний кластера $J_{12} = J_{23} = J_{34} = J_{41} =$

$\omega/2 - \varepsilon/4$, $J_{13} = J_{24} = -\omega/2 + \varepsilon/2$. Параметр Γ соответствует учету туннелирования протона на водородной связи.

Эффективные поля φ , η и λ определяются из уравнений

$$\frac{\partial F}{\partial \varphi} = \frac{\partial F}{\partial \eta} = \frac{\partial F}{\partial \lambda} = 0. \quad (4)$$

В частном случае отсутствия туннелирования (что соответствует в большей степени кристаллу дейтерированного KDP, ввиду вдвое большей массы туннелирующей частицы), когда $\Gamma = \eta = 0$, мы получаем выражение для потенциала Ландау, приведенное в работе [8].

В вычислениях использовалось матричное представление гамильтониана H_4 из работы [12]. На рисунке (часть d) изображен потенциал Ландау для двух наборов параметров метода кластеров с разным знаком параметра дальнего действия γ , которые одинаково хорошо описывают экспериментальные данные по статической диэлектрической восприимчивости кристалла дейтерированного KDP из эксперимента по комбинационному рассеянию света [13]. Коэффициент d , отражающий изменение энергетических параметров кластерного приближения при дейтерировании, и значение параметра

туннелирования Γ (как указано в надписи к рисунку) были подобраны из соответствия экспериментальным данным по статической диэлектрической восприимчивости кристалла KDP [14]. Область температур снизу ограничена нижним пределом применимости приближения кластеров — порядка отношения параметра туннелирования к температуре Γ/T [11].

На рисунках *a-c* представлена температурная зависимость коэффициентов разложения потенциала Ландау в ряд по параметру порядка σ : $F = F_0 + A\sigma^2/2 + B\sigma^4/4 + C\sigma^6/6 + \dots$. Коэффициент A , как и положено, обращается в нуль при температуре фазового перехода $T_c \approx 123$ К. Коэффициент B в данном случае имеет отрицательные значения при этой температуре, что соответствует переходу первого рода (близкому к переходу второго рода). Отметим, что знак производной коэффициента B по температуре в точке перехода $(dB/dT)_{T=T_c}$ различен в зависимости от знака параметра дальнего действия γ , как было отмечено ранее в работе [7]. Данная производная связана соотношением с производной коэффициента B по давлению, экспериментальное значение которой, согласно [7], свидетельствует в пользу выбора отрицательного значения параметра γ . Отрицательный знак параметра γ приводит к тому, что при низких температурах состояние с отличным от нуля значением параметра порядка становится метастабильным, а минимуму потенциала Ландау соответствует состояние с нулевым параметром порядка. Это явно видно в случае кристалла дейтерированного KDP, где нет ограничения приближения кластеров на область низких температур.

Список литературы

- [1] J.C. Slater. J. Chem. Phys. **9**, 16 (1941).
- [2] G. Busch, P. Scherrer. Naturwiss. **23**, 737 (1935).
- [3] V.H. Schmidt. Ferroelectrics **72**, 157 (1987).
- [4] Л.Д. Ландау. ЖЭТФ **7**, 19 (1937); ЖЭТФ **7**, 627 (1937).
- [5] В.Л. Гинзбург. ЖЭТФ **15**, 739 (1945); ЖЭТФ **19**, 36 (1949).
- [6] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Физматлит, М. (2001). Ч. 1. 616 с.
- [7] S. Torstveit. Phys. Rev. B **20**, 4431 (1979).
- [8] H.B. Silsbee, E.A. Uehling, V.H. Schmidt. Phys. Rev. **133**, A165 (1964).
- [9] В.А. Струков, А.П. Леванюк. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. Наука, М. (1983). 240 с.
- [10] Р. Блинц, Б. Жекш. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки. Мир, М. (1975). 398 с.
- [11] R. Blinc, S. Svetina. Phys. Rev. **147**, 430 (1966).
- [12] В.Г. Вакс, В.И. Зиненко. ЖЭТФ **64**, 650 (1973).
- [13] В.А. Абалмасов, А.М. Пугачев, Н.В. Суровцев. ФТТ **53**, 7, 1301 (2010).
- [14] V.K. Malinovsky, A.M. Pugachev, N.V. Surovtsev. Ferroelectrics **379**, 43 (2009).