

Na prawach rękopisu

INSTYTUT FIZYKI
POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

Raport serii PRE 227/81

TEORIA FERROELEKTRYCZNYCH
I ANTYPFERROELEKTRYCZNYCH
PRZEJŚĆ FAZOWYCH
W KRYSTALACH O ZŁOŻONEJ
STRUKTURZE

/praca doktorska/

Andrzej Radosz

Promotor:

Doc.dr hab. Henryk Konwent

Instytut Fizyki

Politechniki Wrocławskiej

WROCŁAW 1981

Pragnę serdecznie podziękować
Mojemu Nauczycielowi i Opiekunowi,
Panu Docentowi Henrykowi Konwentowi,
za wszechstronną pomoc, liczne
sugestie oraz dyskusje.

Panu Doktorowi Tadeuszowi Paszkiewiczowi
dziękuję za cenne uwagi i objaśnienia.

S p i s t r e ś c i

	Str.
I. WSTĘP	5
1. Modele strukturalnych przejść fazowych	5
2. Ferroelektryczne przejścia fazowe	8
3. Sformułowanie problemu	10
II. MODEL FERROELEKTRYCZNEGO PRZEJŚCIA FAZOWEGO W KRYSZTALE O ZŁOŻONEJ STRUKTURZE	14
1. Sformułowanie problemu	14
2. Uogólniony model przejścia fazowego w kryształach o złożonej strukturze	16
2.1. Hamiltonian modelu	16
2.2. Warunki równowagi	19
2.3. Podukład fononowy	20
2.4. Podukład pseudospinowy	23
2.5. Przejście fazowe w modelu dwu- podsieciowym	25
2.6. Podatność elektryczna	29
3. Przejście fazowe typu przemieszczenia modelu dwupodsieciowym	32
3.1. Sformułowanie problemu	32
3.2. Typy uporządkowań atomów w fazie spolaryzowanej	36
3.3. Podatność elektryczna	41
3.4. Przybliżenie pola molekularnego	46
III. DYNAMICZNE WŁASNOŚCI FERROELEKTRYCZNYCH PRZEJŚĆ FAZOWYCH W RAMACH UOGÓLNIONEGO ORAZ PROSTEGO MODELU	50

1. Wstęp	50
2. Funkcja podatności dynamicznej	51
3. Dyskusja własności funkcji pamięci	57
4. Uwzględnienie fluktuacji energii	65
IV. PRZEJŚCIE FAZOWE W SIARCZANIE TRÓJGLICYN	72
1. Sformułowanie problemu	72
2. Ferroelektrycznie aktywne elementy struktury	74
3. Model przejścia fazowego w TGS-ie	78
V. PODSUMOWANIE. UWAGI KOŃCOWE	88
Dodatek A	94
VI. LITERATURA	98

WSTĘP

1. Modele strukturalnych przejść fazowych.

Strukturalne przejścia fazowe mają miejsce wtedy gdy w kryształach następuje zmiana struktury krystalicznej. Dzieli się je zazwyczaj na dwa typy (Vaks 1973):

- przejścia fazowe typu przemieszczenia oraz
- przejścia fazowe typu porządek - nieporządek.

W pierwszym przypadku zasadnicze znaczenie mają korelacje dynamiczne przemieszczeń atomów.

Przyjmuje się, że zmiana struktury jest wynikiem niestabilności kryształu ze względu na fonony optyczne, których częstość w punkcie przejścia fazowego (PF) jest równa zero. Istotną rolę odgrywają efekty anharmoniczności drgań. Drgania opisywane przez miękką modę są stabilizowane przez korelacje fluktuacji (związane z anharmonizmami) dla $T > T_c$ (T_c oznacza temperaturę PF) natomiast w fazie niskotemperaturowej, $T < T_c$, dodatkowo przez spontaniczne przemieszczenia atomów (patrz np. Axe i Shirane 1973). Dobry opis własności termodynamicznych i dynamicznych, PF typu przemieszczenia, otrzymuje się w ramach przybliżenia fononów samouzgodnionych (SCPA) (Płakida i Aksenov 1978).

W przypadku PF typu porządek - nieporządek, zakłada się, że atom lub grupa atomów w komórce elementarnej posiada dwa (lub więcej) ekwiwalentne położenia równowagi. Istotną rolę w procesie przejścia fazowego odgrywają przeskokki atomów

między położeniami równowagi. PF jest wynikiem niestabilności układu względem statystycznego nieuporządkowania atomów. Dycho-
tomiczny charakter zmiennej dynamicznej opisującej stany atomów
sugeruje analogię z teorią magnetyzmu (Tyablikov 1975) i moż-
liwość opisu modelu przejścia fazowego w ramach formalizmu
operatorów pseudospinowych. Zależność od temperatury takich
charakterystycznych wielkości jak parametr porządku czy podat-
ność, wyznacza się, w najprostszym przypadku, w przybliżeniu
pola molekularnego (MFA) (Vaks 1973).

Oba wymienione typy przejść fazowych mogą być traktowane
jako graniczne przypadki jednego modelu, którego hamiltonian
ma następującą postać:

$$H = \sum_{\underline{l}} \left\{ \frac{p_{\underline{l}}^2}{2M} - \frac{A}{2} S_{\underline{l}}^2 + \frac{B}{4} S_{\underline{l}}^4 \right\} + \frac{1}{4} \sum_{\underline{l}, \underline{l}_1} \Phi_{\underline{l}, \underline{l}_1} (S_{\underline{l}} - S_{\underline{l}_1})^2 \quad (1.1)$$

gdzie $S_{\underline{l}}$ i $p_{\underline{l}}$ oznaczają, odpowiednio lokalną współrzędną nor-
malną oraz kanonicznie sprzężony z nią pęd dla wybranej aktyw-
nej mody (Thomas 1971); M jest masą efektywną atomów w komórce
elementarnej dla danej mody; $\underline{l}$ - numeruje komórki elementarne.
Dla uproszczenia rozważa się przypadek gdy moda nie jest zde-
generowana i $S_{\underline{l}}$ jest jednokomponentowe. A i B są para-
metrami potencjału jednocząstkowego z podwójną studnią, $\Phi_{\underline{l}, \underline{l}_1}$
opisuje oddziaływanie między atomami. Przejście fazowe jest
typu porządek - nieporządek bądź typu przemieszczenia, odpo-
wiednio, dla "słabo" bądź "silnie" oddziałujących cząstek
(patrz np. Stamenković i in. 1976, Radosz 1981). Zakres stoso-

walności MFA i SCPA w zależności od wielkości parametrów modelu był dyskutowany przez Eisenrieglera (1974) oraz Gillisa i Koehlera (1974). Wnioski wynikające z ich prac potwierdzają wcześniejsze wskazania:

przejścia fazowe typu porządek - nieporządek należy opisywać w ramach MFA, natomiast SCPA prowadzi do lepszych rezultatów, w porównaniu z MFA, w teorii przejść fazowych typu przemieszczenia.

Ostatnio, Stamenković i in. (1976) zaproponowali pewną modyfikację modelu (1.1). Wprowadzając operatory rzutowe zdefiniowane jak następuje:

$\sigma_{\underline{l}}^{\alpha} = 1$ lub 0 gdy $\underline{l}$ -ty atom jest odpowiednio w studni α lub $-\alpha$ ($\alpha = +, -$) potencjału jednocząstkowego, autorzy przedstawili współrzędne $S_{\underline{l}}$ w postaci sumy:

$$S_{\underline{l}} = \sigma_{\underline{l}}^{+} S_{\underline{l}}^{+} + \sigma_{\underline{l}}^{-} S_{\underline{l}}^{-} \quad (1.2)$$

Hamiltonian (1.1) zapisany w nowych zmiennych ma postać:

$$H = \sum_{\underline{l}, \alpha} \sigma_{\underline{l}}^{\alpha} \left\{ \frac{p_{\underline{l}\alpha}^2}{2M} - \frac{A}{2} S_{\underline{l}\alpha}^2 + \frac{B}{4} S_{\underline{l}\alpha}^4 \right\} + \frac{1}{4} \sum_{\underline{l}, \underline{l}_1} \sum_{\alpha, \beta} \Phi_{\underline{l}, \underline{l}_1} \sigma_{\underline{l}\alpha} \sigma_{\underline{l}_1\beta} (S_{\underline{l}\alpha} - S_{\underline{l}_1\beta})^2 \quad (1.3)$$

W ramach takiego modelu, nazywanego dalej modelem uogólnionym, układ jest opisywany przez dwa rodzaje zmiennych: przez przemieszczenia względem maksimum potencjału jednocząstkowego, $S_{\underline{l}\alpha}$, oraz przez operatory pseudospinowe,

$\sigma_L = \sigma_L^+ - \sigma_L^-$, opisujące uporządkowanie atomów między dwoma położeniami równowagi, określanymi przez średnie termodynamiczne z hamiltonianem (1.3).

W takim przypadku można stosować jednocześnie oba rodzaje przybliżeń:

MFA dla podukładu pseudospinowego oraz SCPA dla podukładu fononowego.

2. Ferroelektryczne przejścia fazowe.

Ferroelektryczne PF stanowią ważną klasę strukturalnych PF . Charakteryzują się one osobliwością podatności elektrycznej układu w punkcie $T=T_C$. W fazie niskotemperaturowej pojawia się wypadkowy moment dipolowy związany ze spontanicznym przemieszczeniem atomów lub grup atomów, wewnątrz komórki elementarnej. Z punktu widzenia własności dynamicznych sieci krystalicznej, PF typu przemieszczenia jest wynikiem pojawienia się "mięknącego", polarnego fononu długofalowego. Z kolei, w ferroelektrycznych PF typu porządek - nieporządek, uporządkowanie atomów odpowiada uporządkowaniu dipoli elektrycznych, i w efekcie, pojawianiu się polaryzacji spontanicznej poniżej punktu przejścia.

Typowymi przedstawicielami ferroelektryków typu porządek - nieporządek, w których natura PF jest dziś stosunkowo dobrze rozumiana, są kryształy z rodziny KDP(KH_2PO_4) (Scott 1974, Lines i Glass 1977). W wyniku badań eksperymentalnych i teoretycznych stwierdzono, że PF jest związane z ruchem protonów w wiązaniach wodorowych. Własności termodynamiczne PF w KDP są dobrze opisane w ramach modelu pseudospinowego, z uwzględ-

nieniem oddziaływania z fononami optycznymi (Kobayashi 1968, Nettleton 1975). Panuje przekonanie, że badania eksperymentalne nie potwierdziły w pełni istnienia miękkiej mody, jako dobrze określonego wzbudzenia, odpowiadającego "mieszanym" drganiom spinowo - fononowym. W szerokim zakresie temperatur obserwowano silnie tłumioną modę o czasie życia zależnym od temperatury (Kaminow i in. 1968). Częściowe wytłumaczenie tego faktu podał Paszkiewicz (1978). Pokazał on mianowicie, że PF w modelu pseudospinowym może być traktowane jako wywołane obecnością miękkiej mody, która jednak pozostaje przetłumiona, przynajmniej w granicy temperatur bliskich T_c .

Przedstawicielami ferroelektryków, w których PF jest typu przemieszczenia są np. kryształy o strukturze perowskitu - ABO_3 . Ponieważ ferroelektryczne PF w tych kryształach, są z reguły związane z wzajemnymi przemieszczeniami jonów oraz oktaedrów tlenowych (jest tak w przypadku przejść z fazy o symetrii kubicznej do fazy o symetrii tetragonalnej - Lines i Glass 1977), to miękka moda jest zdegenerowana i do opisu stosuje się odpowiednio zmodyfikowane wersje hamiltonianu (1.1) (patrz np. Pytte 1972). Ferroelektryczne PF są pierwszego rodzaju (Lines, Glass 1977), co oznacza, że częstość miękkiej mody ma skończoną (niezerową) wartość w punkcie $T = T_c$. Stwierdzono, że miękka moda, opisująca drgania atomów B, jest niedotłumiona (underdamped) w $PbTiO_3$ i silnie tłumiona, w szerokim przedziale temperatur, w $BaTiO_3$ oraz $KNbO_3$ (Scott 1974). Tłumienie miękkiej mody jest, jak się wydaje, związane z zachowaniami charakterystycznymi dla układów typu porządek - nieporządek, tzn. z przeskokami między dwoma minimami potencjału ^Sjednoczątkowego.

Koncepcja miękkiej mody wykracza więc poza wcześniejsze sformułowane ramy i obejmuje większość znanych dotychczas, strukturalnych **PF**. Liczne badania (patrz np. Lines i Glass 1977) wskazują, że **PF** w realnych strukturach wykazują własności charakterystyczne zarówno dla modeli **PF** typu porządek - nieporządek jak i modeli **PF** typu przemieszczenia.

3. Sformułowanie problemu.

W strukturalnych **PF** wyróżnia się zazwyczaj w komórce elementarnej, jedną grupę atomów, która spełnia istotną rolę w **PF**. Kryształy ferroelektryczne posiadają z reguły skomplikowaną strukturę wewnętrzną i różne elementy strukturalne mogą brać aktywny udział w procesie **PF**. Sytuacja taka ma miejsce w siarczanie trójglicyny (TGS) gdzie, jak się wydaje, oscylacje grup glicynowych oraz oscylacje kompleksów SO_4 odgrywają ważną rolę w przejściu fazowym (Zaskowski i in. 1977, Radosz 1980). W dobrze znanym kryształ KDP (patrz np. Lines i Glass 1977) protony w wiązańach wodorowych, oraz kompleksy PO_4 są aktywne w **PF**. Z drugiej strony, w kryształach antyferroelektrycznych można wyróżnić w fazie uporządkowanej przynajmniej dwa rodzaje nieekwiwalentnych atomów lub kompleksów, aktywnych w **PF** (Okada 1969, 1970, 1974). Również w tzw. kryształach ferrielektrycznych * (Unruh 1970) wyróżnia się przynajmniej dwie, ferroelek-

*Termin ten był stosowany w pracach Sawady i in. (1975) oraz Dvořáka i Ishibashi (1976) dla określania przejścia fazowego, w którym dwie grupy atomów ulegają antyrównoległym, ale niejednakowym przemieszczeniom. W dalszej części pracy, tego typu przejścia będziemy nazywać antyferrielektrycznymi, w odróżnieniu od ferrielektrycznych, gdzie przemieszczenia są równoległe choć również niejednakowe (patrz również Suzuki i Okada 1978).

trycznie aktywne, grupy atomów.

Celem niniejszej pracy jest sformułowanie modelu przejścia fazowego w kryształach o złożonej strukturze. W naszych rozważaniach przyjmiemy model uogólniony jako punkt wyjściowy i rozszerzymy go na przypadek układu z kilkoma nieekwiwalentnymi atomami aktywnymi w komórce elementarnej. Zbadamy pewne własności modelu dwupodsieciowego. W analogii do pracy Stamenkovića i współpracowników (1976), określimy sens pojęć "słabych" i "silnych" oddziaływań oraz wyznaczymy zależności temperaturowe podatności elektrycznej w PF drugiego rodzaju. Oddzielnie rozpatrzymy model PF typu przemieszczenia, w którym sprzężenie między podsieciami może prowadzić do uporządkowań antyferrielektrycznych. Wyznaczenie podatności elektrycznej jako funkcji temperatury umożliwi nam porównanie oraz wskazanie korespondencji z fenomenologicznymi modelami PF (Dvořák, Ishibashi 1976, Suzuki, Okada 1978). Praca ma w tej części charakter jakościowy co jest w pewnej mierze wynikiem stosowania w obliczeniach metod samouzgodnionych. Badania własności dynamicznych i termodynamicznych przeprowadzimy przy zastosowaniu metody dwuczasowych funkcji Greena w przybliżeniu fononów samouzgodnionych (Płakida, Akserov 1978).

Następnym problemem jakim się zajmiemy, będzie badanie własności dynamicznych strukturalnych PF, w pobliżu T_c . O ile bowiem proste przybliżenia średniego pola (MFA, SCPA) prowadzą do rozsądnych rezultatów w szerokim zakresie temperatur (patrz np. Scott 1974) niezbyt blisko T_c , o tyle, w pobliżu T_c pojawiają się efekty nieoczekiwane z punktu widzenia wymienionych przybliżeń. Szczególnie istotne wydają się być

efekty związane z tłumieniem miękkiej mody oraz pojawieniem się tzw. pik centralnego dla $T \sim T_c$ (patrz np. Müller 1979, Bruce i Cowley 1980). W dyskusji dotyczącej zagadnień dynamicznych będziemy się posługiwać metodami nierównowagowej fizyki statystycznej - metodą Mori (1965) w sformułowaniu Götze i Michela (1974). Przedstawimy propozycję zastosowania tej metody (którą w dalszej części nazwiemy metodą **GM**) w przypadku modelu uogólnionego oraz pokażemy, że jeżeli jedynym procesem powolnym są fluktuacje polaryzacji ($T \sim T_c$) to miękka moda jest przetłumiona i w granicy $T \rightarrow T_c$ może być obserwowany pik centralny. Pokażemy również, że sprzężenie miękkiej mody z relaksacyjną modą entropii nie prowadzi do pełnego objaśnienia wyników badań eksperymentalnych (porównaj Müller 1979, Bruce, Cowley 1980).

Na koniec przedstawimy propozycję opisu **PF** w kryształach o złożonej strukturze. Jako przykład posłuży nam kryształ siarczanu trójglicyny. Jakkolwiek **PF** w **TGS**-ie wykryto już w roku 1959 (Hoshino i in. 1959), to jednak do tej pory nie ma zgody co do jego charakteru. Szczególny nacisk w naszych rozważaniach położymy na wybór tych elementów struktury, których zachowanie decyduje o własnościach przejścia fazowego oraz fazy uporządkowanej.

Po wstępnym sformułowaniu problemu w rozdziale pierwszym, w rozdziale drugim zajmiemy się szczegółowo sformułowaniem modelu ferroelektrycznego przejścia fazowego w kryształach o złożonej strukturze. Rozdział trzeci poświęcimy na rozważania dotyczące dynamicznych własności **PF** w ramach prostego oraz uogólnionego modelu. W rozdziale czwartym przedstawimy aktualny

stan badań nad własnościami przejścia fazowego w TGS-ie i sformułujemy prosty model takiego przejścia. Ostatni rozdział pracy zawiera wnioski oraz uwagi. Pracę zamyka spis cytowanego piśmiennictwa.

II. MODEL FERROELEKTRYCZNEGO PRZEJŚCIA FAZOWEGO W KRYSZTALE O ZŁOŻONEJ STRUKTURZE

1. Sformułowanie problemu.

Podział na PF typu przemieszczenia oraz PF typu porządek - nieporządek (Vaks 1973) nie oddaje całej złożoności PF w kryształach ferroelektrycznych. W ostatnich latach sformułowano uogólniony model ferroelektrycznych PF (Stamenković i in. 1976). W ramach tego modelu pokazano, że PF jest typu porządek - nieporządek, przemieszczenia, bądź mieszanego typu w zależności od wartości wielkości Φ_0/A (patrz I.1.1).

Określono sens "słabych",

$$\Phi_0/A \lesssim 0.125$$

i "silnych"

$$\Phi_0/A \gtrsim 0.25$$

oddziaływań. Dla pośrednich wartości wielkości Φ_0/A , PF jest mieszanego typu. Pokazano w jaki sposób można korzystać w obliczeniach jednocześnie z obu przybliżeń MFA i SCPA.

Jak zauważył Eisenriegler (1974) (patrz również Gillis i Koehler 1974) SCPA prowadzi do zadowalającej zgodności ze ścisłymi wynikami otrzymanymi np. w oparciu o rozwinięcia wysokotemperaturowe, w przypadku PF typu przemieszczenia oraz w przypadku niskich temperatur, $T \sim 0K$ (niezależnie od wartości parametrów w modelu (I.1.1)). Z kolei MFA stanowi lepsze przybliżenie w przypadku PF typu porządek - nieporządek oraz w przypadku wysokich temperatur. Wydaje się, że sposób uwzględnienia

obu przybliżeń w ramach jednego modelu, zaproponowany przez Stamenkovića i współpracowników (1976), pozwoli opisać szeroką klasę PF przy pomocy hamiltonianu podobnego do (I.1.3).

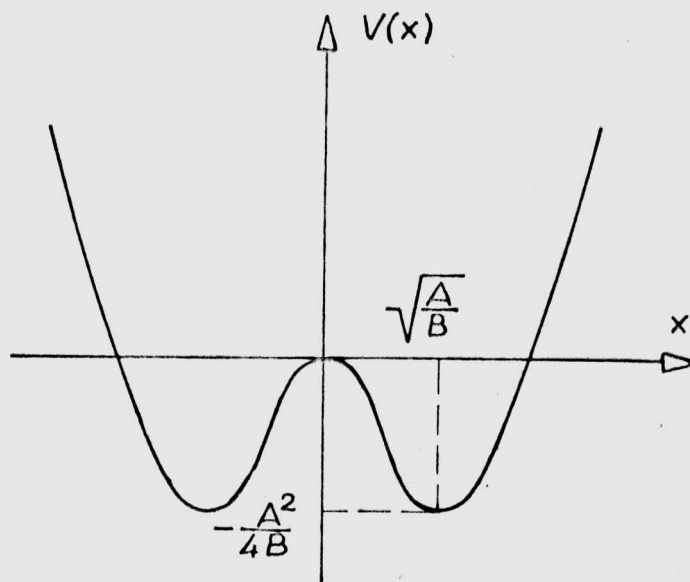
Ostatnie badania, zarówno eksperymentalne jak i teoretyczne (Scott 1974, Lines i Glass 1977), wykazują, że ferroelektryczne przejścia fazowe są zazwyczaj związane z przemieszczeniami różnych grup atomów wewnątrz komórki elementarnej. Celem tej części pracy będzie zaproponowanie oraz przedyskutowanie pewnych własności modelu, który byłby przydatny do opisu PF w kryształach o złożonej strukturze. Na podstawie powyższych uwag wydaje się, że model uogólniony stanowi dobry punkt wyjścia do konstrukcji wspomnianego modelu. Rozszerzymy zatem model uogólniony na przypadek układu, gdy w komórce elementarnej znajdują się dwie lub więcej grup atomów aktywnych w procesie przejścia fazowego. Rozpatrzmy PF w modelu dwupodsieciowym, a w szczególności zbadamy własności układu, w którym faza niskotemperaturowa może być uporządkowana ferro- lub antyferroelektrycznie. Pokażemy jakiego rodzaju oddziaływanie między podukładami może prowadzić do antyferroelektrycznego przejścia typu przemieszczenia, w przypadku gdy niestabilne są drgania o wektorze falowym $\underline{k} = \underline{Q}$. Otrzymane wyniki porównamy z rezultatami fenomenologicznych teorii ferroelektrycznych PF. W tym celu zbadamy postać rozwinięcia energii swobodnej jako funkcji parametrów porządku. Określimy zależność funkcji podatności elektrycznej od temperatury. Zarówno dynamiczne jak i termodynamiczne własności układu zostaną zbadane przy zastosowaniu metody dwuczasowych funkcji Greena w przybliżeniu pseudoharmonicznym.

W obliczeniach dotyczących modelu uogólnionego będziemy dodatkowo zakładać słabe oddziaływanie między układem fononowym i pseudospinowym (porównaj Stamenković i in. 1976).

2. Uogólniony model przejścia fazowego w kryształach o złożonej strukturze.

2.1. Hamiltonian modelu.

Rozpatrujemy kryształ o N komórkach elementarnych o objętości $V = Nv$ z n atomami w jednej komórce. Zakładamy, że atomy wykonują drgania wzdłuż wyróżnionej osi a potencjał jednocząstkowy ma kształt symetrycznej, podwójnej studni.



$$V(x) = -\frac{A}{2}x^2 + \frac{B}{4}x^4$$

W obszarze niezbyt wysokich temperatur $\underline{l}$ -ty atom znajduje się w prawej (+) bądź lewej (-) studni, zatem jego współrzędną można zapisać następująco (porównaj Stamenković i in. 1976):

$$\overline{R}_{\underline{L}\alpha} = \overline{R}_{\underline{L}\alpha}^0 + \sigma_{\underline{L}\alpha}^+ \overline{S}_{\underline{L}\alpha}^+ + \sigma_{\underline{L}\alpha}^- \overline{S}_{\underline{L}\alpha}^- \quad , \quad (2.1.1)$$

gdzie $\alpha (= 1, 2, \dots, n)$ numeruje atomy^{*} w komórce, $\overline{R}_{\underline{L}\alpha}^0$ oznacza położenie równowagi w fazie wysokotemperaturowej. Operatory rzutowe $\sigma_{\underline{L}\alpha}^\alpha$ można wyrazić przez operatory pseudospinowe $\sigma_{\underline{L}\alpha} (= \pm 1)$ (porównaj (I 1.2))

$$\sigma_{\underline{L}\alpha}^\alpha = \frac{1}{2}(1 + \alpha \sigma_{\underline{L}\alpha})$$

Hamiltonian układu proponujemy w następującej postaci:

$$\begin{aligned} H = & \sum_{\underline{L}\alpha\alpha} \sigma_{\underline{L}\alpha}^\alpha \left\{ \frac{(p_{\underline{L}\alpha}^\alpha)^2}{2M_\alpha} - \frac{A_\alpha}{2} (S_{\underline{L}\alpha}^\alpha)^2 + \frac{B_\alpha}{4} (S_{\underline{L}\alpha}^\alpha)^4 \right\} \\ & + \frac{1}{4} \sum_{\underline{L}\alpha\alpha} \sum_{\underline{L}_1\alpha_1\beta} \Phi_{\underline{L}\underline{L}_1}^{\alpha\alpha_1} \sigma_{\underline{L}\alpha}^\alpha \sigma_{\underline{L}_1\alpha_1}^\beta (S_{\underline{L}\alpha}^\alpha - S_{\underline{L}_1\alpha_1}^\beta)^2 \\ = & H_L + H_{L\phi} \end{aligned} \quad (2.1.2)$$

^{*}) Formalnie nasz model jest równoważny modelowi, w którym w komórce elementarnej występuje n atomów aktywnych w PF. Pamiętając o właściwej interpretacji (porównaj Thomas 1971), dla prostoty sformułowań, będziemy mówić o "atomach" bądź "cząsteczkach" w komórce elementarnej.

gdzie

$$H_L = \frac{1}{2} \sum_{\underline{L}\alpha} \left\{ \frac{(p_{\underline{L}\alpha}^\alpha)^2}{2M_\alpha} - \frac{A_\alpha}{2} (S_{\underline{L}\alpha}^\alpha)^2 + \frac{B_\alpha}{4} (S_{\underline{L}\alpha}^\alpha)^4 \right\} + \frac{1}{16} \sum_{\underline{L}\alpha} \sum_{\underline{L}_1\alpha_1\beta} \Phi_{\underline{L}\underline{L}_1}^{\alpha\alpha_1} (S_{\underline{L}\alpha}^\alpha - S_{\underline{L}_1\alpha_1}^\beta)^2, \quad (2.1.2a)$$

$$H_{L\sigma} = \sum_{\underline{L}\alpha} h_{\underline{L}\alpha} \sigma_{\underline{L}\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{\substack{\underline{L}\underline{L}_1 \\ \alpha\alpha_1}} \gamma_{\underline{L}\underline{L}_1}^{\alpha\alpha_1} \sigma_{\underline{L}\alpha} \sigma_{\underline{L}_1\alpha_1}, \quad (2.1.2b)$$

oznaczają odpowiednio hamiltonian fononowy oraz hamiltonian pseudospinowy.

$$h_{\underline{L}\alpha} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=\pm} \alpha \left\{ \frac{(p_{\underline{L}\alpha}^\alpha)^2}{2M_\alpha} - \frac{A_\alpha}{2} (S_{\underline{L}\alpha}^\alpha)^2 + \frac{B_\alpha}{4} (S_{\underline{L}\alpha}^\alpha)^4 \right\} + \frac{1}{8} \sum_{\underline{L}_1\alpha_1\alpha\beta} \Phi_{\underline{L}\underline{L}_1}^{\alpha\alpha_1} \alpha \beta (S_{\underline{L}\alpha}^\alpha - S_{\underline{L}_1\alpha_1}^\beta)^2$$

może być rozpatrywane jako średnie pole ,

$$\gamma_{\underline{L}\underline{L}_1}^{\alpha\alpha_1} = - \frac{1}{8} \sum_{\alpha\beta} \Phi_{\underline{L}\underline{L}_1}^{\alpha\alpha_1} \alpha \beta (S_{\underline{L}\alpha}^\alpha - S_{\underline{L}_1\alpha_1}^\beta)^2$$

spełnia rolę "całki wymiany" (w analogii do modelu Isinga z wieloma spinami w komórce). $p_{\underline{l}\alpha}^{\alpha}$ jest pędem atomu $\underline{l}\alpha$ w studni α , M_{α} , $\Phi_{\underline{l}\alpha}^{\alpha\alpha}$ oznacza, odpowiednio, masę oraz stałą oddziaływania, $S_{\underline{l}\alpha}^{\alpha}$ jest sumą statycznych, S_{α}^{α} , oraz dynamicznych, $u_{\underline{l}\alpha}^{\alpha}$, przemieszczeń

$$S_{\underline{l}\alpha}^{\alpha} = \langle S_{\underline{l}\alpha}^{\alpha} \rangle + u_{\underline{l}\alpha}^{\alpha} \equiv S_{\alpha}^{\alpha} + u_{\underline{l}\alpha}^{\alpha}$$

Natomiast termodynamiczna średnia z hamiltonianem (2.1.2) jest określana w zwykły sposób:

$$\langle \dots \rangle = \text{Tr} \{ \dots \exp(-\beta H) \} / \text{Tr} \{ \exp(-\beta H) \}$$

2.2. Warunki równowagi.

Przemieszczenia statyczne S_{α}^{α} wyznaczamy z warunków równowagi:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \langle p_{\underline{l}\alpha}^{\alpha}(t) \rangle = \langle [p_{\underline{l}\alpha}^{\alpha}, H] \rangle = 0, \quad (k=1) \quad (2.2.1)$$

gdzie $p_{\underline{l}\alpha}^{\alpha}(t)$ jest operatorem pędu w reprezentacji Heisenberga. W przybliżeniu pseudoharmonicznym oraz w przybliżeniu słabego sprzężenia między podukładem fononowym i pseudospinowym, równanie (2.2.1) ma postać (porównaj Radosz 1981)

$$s_{\underline{x}}^{\alpha} \left\{ B_{\underline{x}} (s_{\underline{x}}^{\alpha})^3 + 3B_{\underline{x}} \langle (u_{\underline{l}\underline{x}}^{\alpha})^2 \rangle - A_{\underline{x}} + \sigma_{\underline{x}}^{-} \Phi_{\underline{0}}^{\underline{x}\underline{x}} + \sum_{\underline{x}_1} \Phi_{\underline{0}}^{\underline{x}\underline{x}_1} \right\}$$

$$= \Phi_{\underline{0}}^{\underline{x}\underline{x}} \sigma_{\underline{x}}^{-} s_{\underline{x}}^{-} + \sum_{\underline{x}_1 (\neq \underline{x})} \Phi_{\underline{0}}^{\underline{x}\underline{x}_1} (\sigma_{\underline{x}_1}^{+} s_{\underline{x}_1}^{+} + \sigma_{\underline{x}_1}^{-} s_{\underline{x}_1}^{-}), \quad (2.2.2)$$

$$\sigma_{\underline{x}}^{\alpha} = \langle \sigma_{\underline{l}\underline{x}}^{\alpha} \rangle, \quad \Phi_{\underline{q}}^{\underline{x}\underline{x}_1} = \sum_{\underline{l}_1} \Phi_{\underline{l}\underline{l}_1}^{\underline{x}\underline{x}_1} e^{i\underline{q}(\underline{l}-\underline{l}_1)}$$

Układ równań (2.2.2) posiada rozwiązanie $s_{\underline{x}}^{\alpha} = 0$ odpowiadające fazie nieuporządkowanej oraz rozwiązanie $s_{\underline{x}}^{\alpha} \neq 0$, opisujące fazę uporządkowaną. W tym drugim przypadku polaryzacja spontaniczna P_S :

$$P_S \sim \frac{1}{Nv} \sum_{\underline{l}\underline{x}\alpha} \langle \sigma_{\underline{l}\underline{x}}^{\alpha} s_{\underline{l}\underline{x}}^{\alpha} \rangle \approx \frac{1}{v} \sum_{\underline{x}} (\sigma_{\underline{x}}^{+} s_{\underline{x}}^{+} + \sigma_{\underline{x}}^{-} s_{\underline{x}}^{-}) \quad (2.2.3)$$

może być różna od zera jeżeli przynajmniej jedna ze zmiennych $\sigma_{\underline{x}}$ jest różna od zera.

2.3. Podukład fononowy.

Własności dynamiczne układu: widno wzbudzeń oraz funkcje korelacji przemieszczeń atomów zbadamy w oparciu o metodę funkcji Greena (FG) (Płakida, Aksenov 1978). W tym celu rozpatrzmy następującą FG (porównaj Stamenković i in. 1976):

$$G_{\underline{l}x \underline{l}_1 x_1}^{(\alpha)}(t-t_1) := \ll u_{\underline{l}x}^{\alpha}(t); u_{\underline{l}_1 x_1}(t_1) \gg$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{\underline{q}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega(t-t_1)} G_{\underline{q}xx_1}^{(\alpha)}(\omega) e^{i\underline{q}(\underline{l}-\underline{l}_1)} \quad (2.3.1)$$

(α - oznacza, że atom $\underline{l}x$ znajduje się w studni α ($\delta_{\underline{l}x}^{\alpha} = 1$)).
W takim samym przybliżeniu jakie stosowano w równaniu (2.2.2) otrzymujemy następujące równanie dla FG:

$$\begin{aligned} M_x \omega^2 G_{\underline{q}xx_1}^{(\alpha)}(\omega) &= \delta_{xx_1} - \delta_x^{-\alpha} \Phi_{\underline{q}}^{xx} G_{\underline{q}xx_1}^{(\alpha)}(\omega) \\ &+ G_{\underline{q}xx_1}^{(\alpha)}(\omega) \left\{ 3 B_x [\langle (u_{\underline{l}x}^{\alpha})^2 \rangle + (s_x^{\alpha})^2] - A_x \right. \\ &+ \Phi_{\underline{0}}^{xx} - \Phi_{\underline{q}}^{xx} \delta_x^{\alpha} + \sum_{x'(\neq x)} \Phi_{\underline{q}=0}^{xx'} \left. \right\} \\ &- \sum_{x'(\neq x)} \Phi_{\underline{q}}^{xx'} \left[\delta_{x'}^{+} G_{\underline{q}x'x_1}^{(+)}(\omega) + \delta_{x'}^{-} G_{\underline{q}x'x_1}^{(-)}(\omega) \right], \end{aligned} \quad (2.3.2)$$

które może być zapisane w formie macierzowej

$$\hat{\Lambda}(\underline{q}, \omega) \bar{G}(\underline{q}, \omega) = \bar{\delta} \quad (2.33)$$

gdzie $\hat{\Lambda} [2n^2 \times 2n^2]$ jest macierzą kwazidiagonalną

$$\hat{\Lambda} = \begin{bmatrix} \Lambda_1 & & 0 \\ & \Lambda_2 & \\ 0 & & \ddots \\ & & & \Lambda_n \end{bmatrix}, \quad \bar{G} = \left[\begin{array}{c} G_{11}^+ \\ G_{11}^- \\ \vdots \\ G_{nn}^- \\ G_{12}^+ \\ \vdots \\ G_{nn}^- \end{array} \right] \Bigg\}^{2n}, \quad \bar{\delta} = \left[\begin{array}{c} 1 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ \vdots \\ 1 \end{array} \right] \Bigg\}^{2n}$$

Ponieważ

$$\det \Lambda_1 = \det \Lambda_2 = \dots = \det \Lambda_n,$$

wzbudzenia są określone przez równanie:

$$\det \Lambda_{\kappa}(\underline{q}, \omega) = 0 \quad (2.3.4)$$

"Mieszanie wzbudzeń", określonych dla jednej podsieci, jest wynikiem ich oddziaływania, $\Phi_{\underline{u}_1}^{\kappa\kappa_1} \neq 0$.

Równanie samouzgodnienia dla obszaru wysokich temperatur (przypadek klasyczny $k_B T \gg \omega_D$, gdzie ω_D - częstość Debye'a) ma postać

$$\begin{aligned} \langle (u_{\underline{x}}^{\alpha})^2 \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{\underline{q}} \int_0^{\infty} d\omega \operatorname{cth}\left(\frac{\omega}{2\Theta}\right) \left\{ -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} G_{\underline{q}\kappa\kappa}^{(\alpha)}(\omega + i\varepsilon) \right\} \\ &\approx -\frac{\Theta}{N} \sum_{\underline{q}} \operatorname{Re} G_{\underline{q}\kappa\kappa}^{(\alpha)}(\omega + i\varepsilon) \quad (2.3.4a) \end{aligned}$$

Wielkość $\langle (u_{\underline{L}\underline{x}}^\alpha)^2 \rangle$ należy wstawić do równania (2.2.2)

Wtedy można wyznaczyć $S_{\underline{x}}^\alpha$.

Niezależne określenie $\delta_{\underline{x}}^\alpha$ w oparciu o hamiltonian pseudospinowy pozwala osiągnąć pełne samouzgodnienie.

2.4. Podukład pseudospinowy.

Srednie wartości operatorów pseudospinowych wyznaczymy przy pomocy zasady wariacyjnej Bogolubova (patrz Płakida 1970, Stamenkovic i in. 1976). Próbnny hamiltonian H_0 wybieramy w postaci:

$$H_0 = \tilde{H}_L + \tilde{H}_\sigma,$$

gdzie $\tilde{H}_L$ jest efektywnym hamiltonianem pseudoharmonicznym, natomiast

$$\tilde{H}_\sigma = - \sum_{\underline{L}\underline{x}} \tilde{K}_{\underline{L}\underline{x}} \sigma_{\underline{L}\underline{x}}$$

Parametry wariacyjne wyznaczymy z warunku stacjonarności próbnej energii swobodnej:

$$\frac{\partial F_{tr}}{\partial \tilde{K}_{\underline{L}\underline{x}}} = 0$$

co prowadzi do równań

$$\tilde{K}_{\underline{L}\underline{x}} = \sum_{\underline{L}_1 \underline{x}_1} \langle y_{\underline{L}\underline{L}_1}^{\underline{x}\underline{x}_1} \rangle_0 \sigma_{\underline{x}_1} - \langle h_{\underline{L}\underline{x}} \rangle_0 \equiv \sum_{\underline{x}_1} y_{\underline{L}\underline{x}_1}^{\underline{x}\underline{x}_1} \sigma_{\underline{x}_1} - h_{\underline{x}}, \quad (2.4.1)$$

$$\sigma_{\underline{x}} = \langle \sigma_{\underline{L}\underline{x}} \rangle_0 = \tanh\left(\frac{\tilde{K}_{\underline{L}\underline{x}}}{\Theta}\right) \quad (2.4.2)$$

gdzie

$$y^{xx_1} = \frac{1}{4} \Phi_{\underline{0}}^{xx_1} (s_x^+ - s_x^-) (s_{x_1}^+ - s_{x_1}^-)$$

$$h_x = -\frac{1}{4} A_x \left[(s_x^+)^2 - (s_x^-)^2 + \langle (u_{\underline{1}x}^+)^2 \rangle - \langle (u_{\underline{1}x}^-)^2 \rangle \right]$$

$$+ \frac{1}{8} B_x \left\{ (s_x^+)^4 - (s_x^-)^4 + 3 \left[(s_x^+)^2 \langle (u_{\underline{1}x}^+)^2 \rangle + \langle (u_{\underline{1}x}^+)^2 \rangle^2 - (s_x^-)^2 \langle (u_{\underline{1}x}^-)^2 \rangle - \langle (u_{\underline{1}x}^-)^2 \rangle^2 \right] \right\}$$

$$+ \frac{1}{8} \sum_{\underline{1}x_1} \Phi_{\underline{1}\underline{1}}^{xx_1} \left[2 (s_x^+)^2 - (s_x^-)^2 + \langle (u_{\underline{1}x}^+)^2 \rangle - \langle (u_{\underline{1}x}^-)^2 \rangle \right]$$

$$+ (s_x^- - s_x^+) (s_{x_1}^+ - s_{x_1}^-) + \langle (u_{\underline{1}x}^- - u_{\underline{1}x}^+) (u_{\underline{1}x_1}^+ + u_{\underline{1}x_1}^-) \rangle$$

W rozważaniach dotyczących przejść fazowych typu porządek -

- nieporządek zazwyczaj nie uwzględnia się drgań atomów,

$u_{\underline{1}x}^\alpha = 0$ (Vaks 1973). Wówczas w ramach MFA otrzymuje się następujące równania dla σ_x

$$\sigma_x = \tanh \left\{ \frac{1}{\Theta} \sum_{x_1} \sqrt{\frac{A_x A_{x_1}}{B_x B_{x_1}}} \Phi_{\underline{0}}^{xx} \sigma_{x_1} \right\}, \quad (2.4.3)$$

Jak więc widać (porównaj (2.4.2 - 3)) istnieją zasadnicze różnice między wynikami otrzymanymi w MFA oraz rezultatami do jakich prowadzi model uogólniony. Jedną z nich wynika z faktu pojawienia się średniego pola, $h_x(\Theta)$, zależnego od temperatury Θ (2.4.2). $h_x(\Theta) \rightarrow 0$ gdy $\langle \sigma_{\perp x} \rangle \rightarrow 0$, natomiast, w przeciwieństwie do stwierdzenia zawartego w pracy Stamenkovića i in. (1976) $h_x(\Theta)$ dąży do skończonej wartości, gdy $\Theta \rightarrow 0$. Również "całka wymiany", $\int^{\chi\chi_1}(\Theta)$ zależy od temperatury, co sprawia, że kształt krzywej $\sigma_x(\Theta)$ (2.4.2) może się znacznie różnić od kształtu krzywej $\sigma_x^{MFA}(\Theta)$ (2.4.3).

Równania (2.2.2), (2.3.4), (2.4.2) stanowią pełny układ równań samouzgodnionych, którego rozwiązanie określa zależności temperaturowe S_x^α , σ_x^α , $\langle (u_{\perp x}^\alpha)^2 \rangle$. Termodynamiczne charakterystyki PF zależą od relacji między parametrami modelu:

A_x , B_x , $\Phi_{\underline{q}}^{\chi\chi}$, charakteryzującymi PF wewnątrz danej podsieci i od stałych sprzężeń $\Phi_{\underline{q}}^{\chi\chi_1}$ ($\chi \neq \chi_1$) odpowiedzialnych za rodzaj wzajemnych uporządkowań podsieci atomów.

Zajmiemy się teraz modelem dwupodsieciowym, w przypadku gdy PF następuje do fazy uporządkowanej ferro- bądź antyferroelektrycznie.

2.5. Przejście fazowe w modelu dwupodsieciowym.

Rozważmy model dwupodsieciowy, $\chi = 1, 2$, przyjmując dodatkowe założenia upraszczające:

$$\begin{aligned} M_1 &= M_2 \equiv M, & A_1 &= A_2 \equiv A, \\ B_1 &= B_2 \equiv B, & \Phi_{\underline{ll}_1}^{11} &= \Phi_{\underline{ll}_1}^{22} \equiv \Phi_{\underline{ll}_1}. \end{aligned} \quad (2.5.1)$$

Wprowadzamy następujące parametry bezwymiarowe:

$$f_{\underline{q}} = \frac{1}{A} \Phi_{\underline{q}} \quad , \quad g_{\underline{q}} = \frac{1}{A} \Phi_{\underline{q}}^{12}$$

$$\eta_{\kappa\alpha} = \sqrt{\frac{B}{A}} S_{\kappa}^{\alpha} \quad , \quad y_{\kappa\alpha} = \frac{B}{A} \langle (u_{\kappa}^{\alpha})^2 \rangle \quad , \quad \tau = \frac{\Theta}{A^2/B}$$

(2.5.2)

Przyjmujemy, że $f_0 > 0$. Można pokazać, że z warunku równowagi (2.2.2) wynika, że przejście fazowe jest typu przemieszczenia, gdy:

$$a) \quad f_0 + g_0 > 0.25 \quad \text{dla} \quad g_0 > 0 \quad (2.5.3a)$$

$$b) \quad 2f_0 + |g_0| > 0.5 \quad \text{dla} \quad g_0 < 0 \quad (2.5.3b)$$

Faza niskotemperaturowa może być uporządkowana ferroelektrycznie (a) lub antyferroelektrycznie (b). W fazie wysokotemperaturowej, $\eta_{\kappa\alpha} = 0$, jedna z optycznych mod w układzie staje się "miękką". Niestabilność dynamiczna występuje w temperaturze τ_0 , gdy częstość miękkiej mody jest równa zero, $\omega_{\underline{q}=0} = 0$. Przejście fazowe jest jednak pierwszego rodzaju (patrz paragraf II. 3 oraz Gillis i Kochler (1974)). Zatem τ_0 oznacza w tym przypadku temperaturę graniczną stabilności fazy paraelektrycznej tzw. "temperaturę miękkiej mody".

Szczelina w widmie miękkiej mody, Δ , wyraża się dla $g_0 \gtrless 0$, odpowiednio, wzorami

$$a) \quad \Delta_{g_0 > 0} = 3(\eta_{1+}^2 + y_{1+}) - 1 = 3(\eta_{2+}^2 + y_{2+}) - 1 \quad (2.5.4a)$$

$$b) \quad \Delta_{g_0 < 0} = 3(\eta_{1+}^2 + y_{1+}) - 1 + 2g_0 = 3(\eta_{2-}^2 + y_{2-}) - 1 + 2g_0 \quad (2.5.4b)$$

Jak widać z równań (2.5.4), dla ferroelektrycznych przejść fa-

zowych (FPE), szczelina w widnie jest konsekwencją postaci potencjału jednocząstkowego. Dla antyferroelektrycznych przejść fazowych (APF), Δ jest określone zarówno przez potencjał jednocząstkowy jak i stałą siłową g_0 . Z równań (2.5.4) wynika, że τ_0 jest określone przez następujące wyrażenia:

$$a) \quad \frac{\tau_0}{N} \sum_{\underline{q}} \frac{f_0 + g_0 - f_{\underline{q}}}{(f_0 + g_0 - f_{\underline{q}})^2 - g_{\underline{q}}^2} = \frac{1}{3}, \quad g_0 > 0, \quad (2.5.5a)$$

$$b) \quad \frac{\tau_0}{N} \sum_{\underline{q}} \frac{f_0 + |g_0| - f_{\underline{q}}}{(f_0 + |g_0| - f_{\underline{q}})^2 - g_{\underline{q}}^2} = \frac{1}{3}(1 + 2|g_0|), \quad g_0 < 0. \quad (2.5.5b)$$

Oczekuje się, że PF jest typu porządek - nieporządek w układzie ze "słabym" sprzężeniem między atomami aktywnymi.

$$f_0 + |g_0| \ll 1 \quad (\text{Stamenković i in. 1976, Radosz 1981}).$$

Niestabilność fazy uporządkowanej występuje w temperaturze τ_k (porównaj Stamenković i in. 1976)

$$\tau_k \simeq f_0 + |g_0| \quad (2.5.6)$$

Z równania (2.4.2) wynika, że dla $g_0 < 0$ faza niskotemperaturowa jest uporządkowana antyferroelektrycznie.

Rozpatrzmy nieuporządkowany układ, $\sigma_1 = \sigma_2 \equiv 0$. Temperatura przegrzania fazy, w której $\eta_{xx} \neq 0$, τ_{sh} , ma wartość:

$$a) \quad \tau_{sh} (g_0 > 0) \approx \frac{1}{6} [1 - 2(f_0 + g_0)] , \quad (2.5.7a)$$

$$b) \quad \tau_{sh} (g_0 < 0) \approx \frac{1}{6} [1 + 2(|g_0| - f_0)] . \quad (2.5.7b)$$

PF jest typu porządek - nieporządek gdy niestabilność statystycznego uporządkowania poprzedza niestabilność dynamiczną:

$$\tau_k < \tau_{sh} \quad (2.5.8)$$

Jak wynika z równań (2.5.5-7) PF w układzie jest typu porządek - nieporządek gdy parametry sprzężenia, f_0, g_0 , są dostatecznie małe:

$$a) \quad f_0 + g_0 \lesssim 0.125 , \quad g_0 > 0 , \quad (2.5.9a)$$

$$b) \quad 2f_0 + |g_0| \lesssim 0.25 , \quad g_0 < 0 . \quad (2.5.9b)$$

PF jest mieszanego typu gdy (Stamenković i in. 1976)

$$\delta = 0 , \quad \eta = 0 , \quad (\tau > \tau_c)$$

oraz

$$\delta \neq 0 , \quad \eta \neq 0 , \quad (\tau < \tau_c) ,$$

gdzie τ_c jest temperaturą przejścia. PF jest mieszanego typu gdy stałe oddziaływania, f_0 i g_0 , mają następujące wartości:

$$0.125 \lesssim f_0 + g_0 < 0.25 , \quad g_0 > 0 , \quad (2.5.10a)$$

$$0.25 \lesssim 2f_0 + |g_0| < 0.5 , \quad g_0 < 0 . \quad (2.5.10b)$$

Dla $g_0 > 0$ powyższe rezultaty są takie same jak otrzymane wcześniej dla modelu jednopodsięciowego. Jest to zrozumiałe, jeżeli przypomnimy warunek $f_0^{(1)} = f_0^{(2)} \equiv f_0 > 0$.

Odrzucenie założeń upraszczających (2.5.1) prowadzi do modelu, dyskusja nad którym jest nieco bardziej skomplikowana. W paragrafie II.3 pokażemy jednak, że można wyciągnąć ogólne wnioski dotyczące charakteru przejścia fazowego i w takim modelu.

2.6. Podatność elektryczna.

Zbadamy teraz zachowanie się podatności elektrycznej w modelu opisanym w poprzednim paragrafie. Przyjmijmy, że atomy aktywne obdarzone są takimi samymi efektywnymi ładunkami $e_1 = e_2 \equiv e$. Stwierdzenie, że PF typu porządek - nieporządek jest drugiego rodzaju nie jest oczywiste z powodu występowania $h_x(\theta)$ (porównaj Radosz 1981). Dlatego zbadamy zależność podatności elektrycznej od temperatury dla takiego przejścia fazowego. Przyjmijmy dodatkowe ograniczenie $f_0 + |g_0| \ll 1$. Podatność elektryczną $\chi = \frac{\partial P_s}{\partial E} \Big|_{E=0}$ wyznaczmy przez zróżniczkowanie względem E wyrażenia na polaryzację spontaniczną P_s (2.2.3). Wprowadzamy zewnętrzne pole elektryczne E równoległe do kierunku przemieszczeń atomów. Hamiltonian (2.1.2) zastępujemy przez H_E

$$H_E = H - \sum_{\underline{x}\alpha} eE s_{\underline{x}\alpha}^{\alpha} \quad (2.6.1)$$

W przybliżeniu pola molekularnego ($|\eta_{x\alpha}| = 1$, $u_{\underline{x}}^{\alpha} \equiv 0$)

podatność dla FPF ($g_0 > 0$) oraz APF ($g_0 < 0$) wyraża się następującymi wzorami:

$$a) \quad \chi_{g_0 > 0} \sim \begin{cases} \frac{1}{\tau - \tau_k} & \tau > \tau_k = f_0 + g_0 \\ \frac{1}{2(\tau_k - \tau)} & \tau < \tau_k \end{cases} \quad (2.6.2a)$$

$$b) \quad \chi_{g_0 < 0} \sim \begin{cases} \frac{1}{2|g_0| + \tau - \tau_{k_1}} & \tau > \tau_{k_1} = f_0 + |g_0| \\ \frac{1}{2|g_0| + 2(\tau_{k_1} - \tau)} & \tau < \tau_{k_1} \end{cases} \quad (2.6.2b)$$

Podobne wzory otrzymano w ramach fenomenologicznej teorii (Okada 1969, 1970, 1974, Konwent 1977). W modelu uogólnionym uwzględnienie drgań atomów prowadzi do renormalizacji temperatury PF. Jak pokazują obliczenia, wyraża się ona następującymi wzorami (odpowiednio dla $g_0 \gtrless 0$):

$$\tau_c = (f_0 + g_0) [1 + \gamma(\tau_c)] \quad , \quad (2.6.3a)$$

$$\tau_{c_1} = (f_0 + |g_0|) [1 + \gamma_1(\tau_{c_1})] \quad , \quad (2.6.3b)$$

gdzie

$$\chi(\tau_c) = \frac{2\eta_0^2 (1-\eta_0^2) [6\tau_c - (2\eta_0^2)^2] + (f_0 + g_0)[(2\eta_0^2)^2 + 3\tau_c] + 6\tau_c\eta_0^4}{2\eta_0^2 [(2\eta_0^2)^2 - 6\tau_c] - (f_0 + g_0)[(2\eta_0^2)^2 + 3\tau_c]}$$

$$\eta_0^2 = \eta^2(\tau_c)$$

χ_1 otrzymuje się z χ zastępując odpowiednio g_0 , τ_c przez $|g_0|$, τ_{c1}

Formuła dla podatności elektrycznej w FPF ma postać podobną do otrzymanej w ramach MFA

$$\chi_{g_0 > 0} \sim |\tau - \tau_c|^{-1} \quad (2.64a)$$

tzn. podatność posiada osobliwość w punkcie PF. Podatność APF jest ciągłą funkcją temperatury

$$\chi_{g_0 < 0} \sim \begin{cases} \{A_1 + A_2(\tau - \tau_{c1})\}^{-1} & \tau > \tau_{c1} \\ \{A_1 + A_3(\tau_{c1} - \tau)\}^{-1} & \tau < \tau_{c1} \end{cases}, \quad (2.64b)$$

gdzie A_1 , A_2 , A_3 są bezwymiarowymi stałymi.

Drgania sieci prowadzą więc jedynie do ilościowych zmian, powodując renormalizację temperatury PF oraz współczynników w formule na podatność otrzymaną w MFA. Nie zmieniają natomiast charakteru P.F. W przedstawionym przybliżeniu nie zmieniają również wskaźników krytycznych.

3. Przejście fazowe typu przemieszczenia w modelu dwupodsi- ciowym.

3.1. Sformułowanie problemu.

W niniejszym rozdziale zbadamy własności ferroelektryka dwupodsi-
ciowego typu przemieszczenia (patrz np. Radosz 1979).
Hamiltonian modelu proponujemy w postaci podobnej do postaci
hamiltonianu (I.1.1):

$$H = \sum_{\underline{l}x} \left\{ \frac{p_{\underline{l}x}^2}{2M_x} - \frac{A_x}{2} S_{\underline{l}x}^2 + \frac{B_x}{4} S_{\underline{l}x}^4 \right\} + \frac{1}{4} \sum_{\underline{l}\underline{l}_1} \sum_{xx_1} \Phi_{\underline{l}\underline{l}_1}^{xx_1} (S_{\underline{l}x} - S_{\underline{l}_1x_1})^2, \quad (3.1.1)$$

gdzie $x = 1, 2$

atomami

Pokażemy, że w zależności od znaku stałej oddziaływania między
należącymi do różnych podsi- PF następuje do fazy uporząd-
kowanej ferrielektrycznie bądź antyferrielektrycznie.

W naszych rozważaniach szczególny nacisk zostanie położony na
badania dotyczące zachowania się podatności elektrycznej, w te-
orii ferri- oraz antyferrielektrycznych PF (Dvořák, Ishibashi
1976, Sawada i in. 1975, Okada 1970, 1974). W opisie przejścia
fazowego wykorzystamy zasadę wariacyjną Bogolubowa (Tyablikov
1975, Płakida 1970).

W tym przypadku metoda wariacyjna prowadzi do takich samych rezultatów jak przybliżenie pseudoharmoniczne w metodzie FG. Poza tym pozwala ona wyznaczyć energię swobodną jako funkcję parametrów porządku, a tym samym w prosty sposób określić rodzaj przejścia fazowego.

Próbny hamiltonian harmoniczny H_0 ma następującą postać (porównaj Płakida i in. 1976)

$$H_0 = \sum_{\underline{l}\alpha} \left\{ \frac{p_{\underline{l}\alpha}^2}{2M_\alpha} + \frac{1}{2} \tilde{\Delta}_{\underline{l}\alpha} u_{\underline{l}\alpha}^2 \right\} + \frac{1}{4} \sum_{\substack{\underline{l}\underline{l}_1 \\ \alpha\alpha_1}} \Phi_{\underline{l}\underline{l}_1}^{\alpha\alpha_1} (u_{\underline{l}\alpha} - u_{\underline{l}_1\alpha_1})^2 \quad (3.1.2)$$

gdzie $\Delta_{\underline{l}\alpha}$ jest parametrem wariacyjnym,

$$u_{\underline{l}\alpha} = s_{\underline{l}\alpha} - \langle s_{\underline{l}\alpha} \rangle.$$

Parametry wariacyjne oraz przemieszczenia statyczne wyznaczamy z warunków stacjonarności próbnej energii swobodnej

$$\frac{\partial F_{tr}}{\partial \tilde{\Delta}_{\underline{l}\alpha}} = 0 \Rightarrow \Delta_{\underline{l}\alpha} \equiv \Delta_\alpha = -A_\alpha + 3B_\alpha \left(\langle s_{\underline{l}\alpha}^2 \rangle_0 + \langle u_{\underline{l}\alpha}^2 \rangle_0 \right), \quad (3.1.3a)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_{tr}}{\partial \langle s_{\underline{l}\alpha} \rangle_0} &= B_\alpha \langle s_{\underline{l}\alpha} \rangle_0^3 - (A_\alpha - 3B_\alpha \langle u_{\underline{l}\alpha}^2 \rangle_0) \langle s_{\underline{l}\alpha} \rangle_0 \\ &+ \sum_{\alpha_1} \Phi_{\underline{l}\underline{l}_1}^{\alpha\alpha_1} (\langle s_{\underline{l}\alpha} \rangle_0 - \langle s_{\underline{l}_1\alpha_1} \rangle_0) = 0, \end{aligned} \quad (3.1.3b)$$

gdzie

$$F_{tr} = F_0 + \langle H - H_0 \rangle_0, \quad (3.1.4)$$

$$F_0 = -\Theta \ln \left\{ \text{Tr} \exp(-H_0/\Theta) \right\}, \quad (3.1.5)$$

$$\langle \dots \rangle_0 = \text{Tr} \left\{ \dots \exp(-H_0/\Theta) \right\} / \text{Tr} \left\{ \exp(-H_0/\Theta) \right\}.$$

W dalszej części stosujemy oznaczenie:

$$\langle S_{\perp x} \rangle_0 \equiv S_x$$

Równanie (3.1.3b), równoważne warunkowi równowagi (porównaj (2.2.1)) posiada rozwiązanie $S_1 = S_2 = 0$ (faza nieuporządkowana) oraz rozwiązania odpowiadające fazie uporządkowanej.

Jak łatwo zauważyć PF w jednej podsieci $S_1 \neq 0$, wywołuje PF w drugiej podsieci, $S_2 \neq 0$. Jest to związane z liniowym w obu zmiennych, $S_{\perp 1}, S_{\perp 2}$, sprzężeniem.

Faza nieuporządkowana jest stabilna gdy spełnione są następujące warunki:

$$\left. \frac{\partial^2 F_{tr}}{\partial S_x^2} \right|_{S_x=0} > 0 \quad (3.1.6a)$$

$$\frac{\partial^2 F_{tr}}{\partial S_1^2} \frac{\partial^2 F_{tr}}{\partial S_2^2} - \left(\frac{\partial^2 F_{tr}}{\partial S_1 \partial S_2} \right)^2 \bigg|_{S_1=S_2=0} > 0. \quad (3.1.6b)$$

Graniczna temperatura stabilności fazy nieuporządkowanej (para-elektrycznej), Θ_0 , jest więc określona przez równanie:

$$\left(-A_1 + 3B_1 \langle u_{11}^2 \rangle + \Phi_{\underline{0}}^{12} \right) \left(-A_2 + 3B_2 \langle u_{12}^2 \rangle + \Phi_{\underline{0}}^{12} \right) = \left(\Phi_{\underline{0}}^{12} \right)^2 \quad (3.1.7)$$

Fonony pseudoharmoniczne, których częstości $\Omega_{\underline{q}\lambda}$ ($\lambda=1,2$) są równe (patrz (3.1.2))

$$\Omega_{\underline{q}\lambda}^2 = \frac{1}{2} \left\{ \left[D_{11}(\underline{q}) + D_{22}(\underline{q}) \right] \pm \sqrt{\left[D_{11}(\underline{q}) - D_{22}(\underline{q}) \right]^2 + 4D_{12}^2(\underline{q})} \right\}, \quad (3.1.8)$$

gdzie

$$D_{11}(\underline{q}) = \frac{1}{M_1} \left(\tilde{\Delta}_1 + \Phi_{\underline{0}}^{12} + \Phi_{\underline{0}}^{11} - \Phi_{\underline{q}}^{11} \right),$$

$$D_{22}(\underline{q}) = \frac{1}{M_2} \left(\tilde{\Delta}_2 + \Phi_{\underline{0}}^{12} + \Phi_{\underline{0}}^{22} - \Phi_{\underline{q}}^{22} \right), \quad (3.1.9)$$

$$D_{12}(\underline{q}) = D_{21}(\underline{q}) = - \frac{1}{\sqrt{M_1 M_2}} \Phi_{\underline{q}}^{12},$$

spełniają rolę wzbudzeń elementarnych w układzie. Wektory polaryzacji $\underline{e}_{\underline{q}\lambda}$ odpowiadające obu gałęziom wzbudzeń wyznacza się z równania

$$\Omega_{\underline{q}\lambda}^2 \underline{e}_{\underline{q}\lambda} = \hat{D}(\underline{q}) \underline{e}_{\underline{q}\lambda}, \quad (3.1.10)$$

gdzie elementy macierzy dynamicznej $\hat{D}$ określa wzór (3.1.9a).

Średnie fluktuacje kwadratowe $\langle u_{\underline{x}}^2 \rangle$ wyznacza się w standardowy sposób:

$$\langle u_{\underline{x}}^2 \rangle = \frac{1}{NM_x} \sum_{\underline{q}} \sum_{\lambda=1,2} e_{\underline{q}\lambda}^2(x) \frac{\hbar}{2\Omega_{\underline{q}\lambda}} \coth \frac{\hbar \Omega_{\underline{q}\lambda}}{2\Theta} \quad (3.1.11)$$

Jeżeli przyjąć, że $\Phi_{\underline{q}}^{xx_1}$ osiąga maksimum dla $\underline{q}=\underline{0}$ (patrz również Płakida, Aksenov 1978) to wówczas miękka moda występuje w środku strefy Brillouine'a. Temperaturę, w której częstość miękkiej mody $\Omega_{\underline{q}=\underline{0},1}$, jest równa zero, określa równanie:

$$D_{11}(\underline{0}) D_{22}(\underline{0}) - D_{12}^2(\underline{0}) = 0, \quad (3.1.12)$$

tzn.

$$\left(-A_1 + 3B_1 \langle u_{\underline{x}_1}^2 \rangle + \Phi_{\underline{0}}^{12} \right) \left(-A_2 + 3B_2 \langle u_{\underline{x}_2}^2 \rangle + \Phi_{\underline{0}}^{12} \right) - \left(\Phi_{\underline{0}}^{12} \right)^2 = 0.$$

Niestabilność dynamiczna towarzyszy zatem niestabilności termodynamicznej, co w ramach modelu jednopodsieciowego stwierdzili Płakida i Aksenov (1978)

3.2. Typy uporządkowań atomów w fazie spolaryzowanej.

W teorii antyferroelektrycznych przejść fazowych, dyskusję stabilnych uporządkowań przeprowadza się w oparciu o analizę potencjału termodynamicznego jako funkcji parametrów porządku (patrz Dvořák, Ishibashi 1976, Okada 1974, Suzuki i in. 1978)

Tutaj funkcja $\mathcal{F}_{tr} = \frac{B_1}{A_1^2} \frac{1}{N} F_{tr}$ ma postać (patrz (3.1.4)):

$$\begin{aligned}
 \mathcal{F}_{tr} = & \frac{\tau}{N} \sum_{\underline{q}, \lambda} \ln \left\{ 2 \operatorname{sh} \left(\frac{\hbar \omega_{\underline{q}, \lambda}}{2 \tau} \right) \right\} + \frac{3}{4} (y_1^2 + y_2^2) \\
 & + \frac{1}{2} (g_0 - 1) \eta_1^2 + \frac{1}{2} (g_0 - a) \eta_2^2 \\
 & + \frac{1}{4} (\eta_1^4 + \eta_2^4) - g_0 \eta_1 \eta_2, \quad (3.2.1)
 \end{aligned}$$

gdzie skorzystaliśmy z następujących oznaczeń:

$$\eta_x^2 = \frac{B_1}{A_1} S_x^2, \quad y_x = \frac{B_1}{A_1} \langle u_{\perp x}^2 \rangle,$$

$$g_{\underline{q}} = \frac{1}{A_1} \Phi_{\underline{q}}^{12}, \quad f_{\underline{q}}^{(x)} = \frac{1}{A_1} \Phi_{\underline{q}}^{xx},$$

$$\tau = \frac{\Theta}{(A_1^2/B_1)}, \quad \omega_{\underline{q}, \lambda}^2 = \frac{M_1}{A_1} \Omega_{\underline{q}, \lambda}^2,$$

$$\hbar^2 = \hbar^2 \left(\frac{B_1^2}{A_1^3 M_1} \right), \quad a = \frac{A_2}{A_1},$$

$$b = \frac{B_2}{B_1}, \quad m = \frac{M_2}{M_1}, \quad \delta_x = \frac{1}{A_1} \tilde{\Delta}_x.$$

(3.2.1a)

Ograniczając się do pierwszych wyrazów rozwinięcia $\mathcal{F}_{tr}$ w otoczeniu punktu $\eta_1 = \eta_2 = 0$, z równania (3.2.1) otrzymujemy:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{tr} \approx & \frac{\tau}{N} \sum_{\underline{q}, \lambda} \ln \left\{ 2 \operatorname{sh} \left(\frac{\hbar \omega_{\underline{q}\lambda}}{2\tau} \right) \right\} \Big|_{\eta_1 = \eta_2 = 0} \\ & - \frac{3}{4} (y_1^2 + y_2^2) \Big|_{\eta_x = 0} + \frac{1}{2} (g_0 - 1 + 3y_1 \Big|_{\eta_x = 0}) \eta_1^2 \\ & + \frac{1}{2} (g_0 - a + 3by_2) \Big|_{\eta_x = 0} \eta_2^2 \\ & + \frac{1}{4} \left(1 + 3 \frac{\partial y_1}{\partial \eta_1^2} \Big|_{\eta_x = 0} \right) \eta_1^4 + \frac{1}{4} \left(1 + 3b \frac{\partial y_2}{\partial \eta_2^2} \right) \eta_2^4 \\ & - g_0 \eta_1 \eta_2 \end{aligned} \quad (3.2.2)$$

Wyrażenie (3.2.2) ma podobną postać co potencjał termodynamiczny występujący w teorii fenomenologicznej (Suzuki i in. 1978).

Różnice są spowodowane obecnością stałych a i b tzn. "nie-ekwiwalentnością" obu rozpatrywanych podsieci (patrz również Dvořák, Ishibashi 1976). W przypadku gdy a i b są dowolnymi (dodatnimi) stałymi można oczekiwać, że faza niskotemperaturowa jest uporządkowana ferri- bądź antyferrielektrycznie, odpowiednio, dla $g_0 > 0$ lub $g_0 < 0$ (oznacza to, że $\eta_1(\tau)$, $\eta_2(\tau)$

mogą być różne co do wartości bezwzględnej oraz mogą mieć, odpowiednio, takie same lub różne znaki. Dvořák oraz Ishibashi (1976) rozpatrują model, w którym η_1, η_2 są różnych znaków i określają go mianem ferrielektryka. Wydaje się jednak, również w kontekście dalszych rozważań, że powyżej zaproponowana terminologia jest bardziej odpowiednia).

Aby pokazać, że jest tak rzeczywiście rozpatrzmy najpierw przypadek dwu ekwiwalentnych podsieci (Radosz 1979)

$$a = b = 1, \quad m = 1, \quad f^{(1)} = f^{(2)}. \quad (3.2.3)$$

Wtedy, z równań (3.1.3b) otrzymujemy dwa rozwiązania odpowiadające fazie spolaryzowanej:

$$a) \quad \eta_1 = \eta_2 = \sqrt{1 - 3y}, \quad (3.2.4a)$$

$$b) \quad \eta_1 = -\eta_2 = \sqrt{1 - 3y - 2g_0}, \quad (3.2.4b)$$

gdzie $y_1 = y_2 \equiv y$.

Ponieważ

$$\omega_{q=0,1,2}^2 = 3(\eta^2 + y) - 1 + g_0 \mp |g_0|, \quad (3.2.5)$$

więc widać, że w istocie dla $g_0 > 0$ przejście fazowe następuje do fazy ferroelektrycznej. To jest określone przez równanie (porównaj (2.5.5)):

$$3y - 1 = 0 \quad (3.2.6a)$$

Dla $g_0 < 0$ oraz $\tau < \tau_0^{(1)}$:

$$3y(\tau_0^{(1)}) - 1 + 2g_0 = 0, \quad (3.2.6b)$$

stabilna jest faza uporządkowana antyferroelektrycznie. W obu przypadkach PF jest pierwszego rodzaju, co wynika z faktu, że wyrażenie

$$1 + 3 \frac{\partial y_1}{\partial \eta_1^2} \Big|_{\eta_x=0} = 1 + 3 \frac{\partial y_2}{\partial \eta_2^2} \Big|_{\eta_x=0}$$

jest ujemne dla $\tau = \tau_0$. τ_0 oznacza więc temperaturę przechłodzenia fazy parraelektrycznej.

W przypadku bardziej ogólnym, kiedy odrzucimy założenie (3.2.3), ^bżądanie warunków równowagi, a tym samym analiza typów uporządkowań atomów w fazie niskotemperaturowej jest bardziej skomplikowana. Jeżeli jednak przyjmiemy, zgodnie z ogólną koncepcją miękkiej mody, że przejście fazowe jest wynikiem "wymrażania" drgań atomów, opisywanych przez miękką modę, to uporządkowanie fazy niskotemperaturowej można wyznaczyć badając zwrot składowych wektorów polaryzacji $\underline{e}_{q\lambda}$ dla $\tau > \tau_0$. Z równania (3.1.10) otrzymujemy

$$\underline{e}_{q=0, \lambda}^{(1)} = \frac{D_{12}(0)}{\Omega_{q\lambda}^2 - D_{11}(0)} \underline{e}_{q=0, \lambda}^{(2)} \quad (3.2.7)$$

Ponieważ $D_{12}(\underline{Q}) = -\frac{1}{\sqrt{M_1 M_2}} \Phi_{\underline{Q}}^{12} \sim -g_{\underline{Q}}$, to niższa gałąź wzbudzeń ($\lambda = 1$) opisuje drganie, w którym

- a) $e_{\underline{Q}1}(1)$ oraz $e_{\underline{Q}1}(2)$ są równoległe ($g_{\underline{Q}} > 0$)
- b) $e_{\underline{Q}1}(1)$ oraz $e_{\underline{Q}1}(2)$ są antyrównoległe ($g_{\underline{Q}} < 0$).

Można stwierdzić, że typ uporządkowania atomów w fazie niskotemperaturowej zależy od znaku stałej sprzężenia między podsiemcami, g_0 .

3.3. Podatność elektryczna.

Ferroelektryczne przejścia fazowe drugiego rodzaju charakteryzują się osobliwością podatności elektrycznej w punkcie PF. W antyferroelektrycznych PF, podatność jest ciągłą funkcją temperatury i w myśl teorii fenomenologicznej, osiąga maksimum w punkcie PF. Z kolei, charakterystyczną cechą kryształu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, który, jak się wydaje, jest antyferrielektrykiem, jest mała wartość stałej Curie - Weissa (Unruh 1970, Dvořák i in. 1976) (w porównaniu z charakterystycznymi dla tej wielkości, wartościami w przypadku innych kryształów ferroelektrycznych). Pokażemy w jaki sposób interpretuje się podobne zachowanie podatności elektrycznej na gruncie prezentowanego modelu. Statyczna podatność elektryczna, χ , jest równa

$$\chi = \lim_{\omega \rightarrow 0} \lim_{\underline{q} \rightarrow \underline{0}} \chi_{\underline{q}\omega}, \quad (3.31)$$

gdzie funkcja podatności dynamicznej $\chi_{\underline{q}\omega}$ jest zdefiniowana jako transformata Fouriera funkcji Greena (patrz np. Zubarev 1974)

$$\ll S_{\underline{L}1} + S_{\underline{L}2} \mid S_{\underline{L}'1} + S_{\underline{L}'2} \gg$$

$\chi_{\underline{q}\omega}$ wyznaczamy w przybliżeniu pseudoharmonicznym, rozwiązując równania ruchu dla odpowiednich funkcji Greena. W rezultacie otrzymujemy następujące równanie:

$$\begin{pmatrix} M_1[\omega^2 - D_{11}(\underline{q})] & \Phi_{\underline{q}}^{12} \\ \Phi_{\underline{q}}^{12} & M_2[\omega^2 - D_{22}(\underline{q})] \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_{11}(\underline{q}, \omega) & G_{12}(\underline{q}, \omega) \\ G_{21}(\underline{q}, \omega) & G_{22}(\underline{q}, \omega) \end{pmatrix} = \hat{1} \quad (3.3.2)$$

gdzie $D_{\alpha\alpha}(\underline{q})$ jest zdefiniowane przez (3.1.9). Natomiast

$$\begin{aligned} \chi(\underline{q}, \omega) &= G_{11}(\underline{q}, \omega) + G_{22}(\underline{q}, \omega) + G_{12}(\underline{q}, \omega) + G_{21}(\underline{q}, \omega) \\ &= \frac{M_1[\omega^2 - D_{11}(\underline{q})] + M_2[\omega^2 - D_{22}(\underline{q})] - 2\Phi_{\underline{q}}^{12}}{M_1 M_2 (\omega^2 - \Omega_{\underline{q}1}^2)(\omega^2 - \Omega_{\underline{q}2}^2)} \\ &\xrightarrow[\omega \rightarrow 0]{\underline{q} \rightarrow \underline{0}} -2 \frac{\frac{1}{2} \{ M_1 D_{11}(\underline{0}) + M_2 D_{22}(\underline{0}) \} + \Phi_{\underline{0}}^{12}}{\Omega_{\underline{0}1}^2 \Omega_{\underline{0}2}^2} \quad (3.3.3) \end{aligned}$$

$$G_{x x_1}(\underline{l} - \underline{l}_1, \omega) = \langle\langle u_{\underline{l} x} | u_{\underline{l}_1 x_1} \rangle\rangle_{\omega}$$

Wyrażenie na podatność elektryczną χ , zapiszemy w zmiennych bezwymiarowych (3.2.1a)

$$\chi = \lim_{\omega \rightarrow 0} \lim_{\underline{q} \rightarrow 0} \chi_{\underline{q} \omega} \sim \frac{\frac{1}{2} [3(\eta_1^2 + y_1) - 1 + 3b(\eta_2^2 + y_2) - a] + 2g_0}{\{3(\eta_1^2 + y_1) - 1 + g_0\} \{3b(\eta_2^2 + y_2) - a + g_0\} - \frac{g_0^2}{m}}$$

(3.3.4)

Ze wzorów (3.3.2-3) wynika, że w ogólności, częstości wzbudzeń

$\Omega_{\underline{q} \lambda}$ określają również bieguny podatności dynamicznej, $\chi_{\underline{q} \omega}$.

. Jeżeli przyjąć

$$\Omega_{\underline{q} 1}^2 \sim |\tau - \tau_0| \quad (3.3.5)$$

to podatność elektryczna

$$\chi \sim \{ \omega_{\underline{q} 1}^2 \omega_{\underline{q} 2}^2 \}^{-1} \sim \{ \omega_{\underline{q} 2}^2 \}^{-1} \cdot |\tau - \tau_0|^{-1} \quad (3.3.6)$$

ma osobliwość w punkcie PF,

Jednakże w szczególnym przypadku, kiedy obie podsieci są ekwiwalentne, (3.2.3), $D_M(\underline{q}) = D_{22}(\underline{q})$, to ze wzorów (3.3.3 - 4) otrzy-

mujemy:

$$\chi_{\underline{q}\omega} \sim \frac{\omega^2 - \left\{ D_{11}(\underline{q}) + \frac{\Phi_{\underline{q}}^{12}}{M} \right\}}{\left\{ \omega^2 - \left[D_{11}(\underline{q}) - \frac{\Phi_{\underline{q}}^{12}}{M} \right] \right\} \left\{ \omega^2 - \left[D_{11}(\underline{q}) + \frac{\Phi_{\underline{q}}^{12}}{M} \right] \right\}}$$

$$= \frac{1}{\omega^2 - \left\{ D_{11}(\underline{q}) - \frac{\Phi_{\underline{q}}^{12}}{M} \right\}} \quad , \quad (3.3.3a)$$

tnz.

$$\chi \sim \frac{3(\eta^2 + y) - 1 + 2g_0}{\{ 3(\eta^2 + y) - 1 + 2g_0 \} \{ 3(\eta^2 + y) - 1 \}}$$

$$= \frac{1}{3(\eta^2 + y) - 1} \quad (3.3.4a)$$

Zatem, dla $(-g_0) < 0$

$$\chi \sim \frac{1}{\omega_{01}^2} \xrightarrow{\tau \rightarrow \tau_0} \infty \quad (3.3.7a)$$

natomiast w antyferroelektrycznych PF ($g_0 < 0$), podatność elektryczna χ ma skończoną (niezerową) wartość w punkcie $\tau = \tau_0^{(u)}$ (porównaj (3.3.4a), (3.2.5)):

$$\chi \sim \frac{1}{\omega_{02}^2} \xrightarrow{\tau \rightarrow \tau_0^{(u)}} \frac{1}{2|g_0|} \quad (3.3.7b)$$

Z powyższych rozważań wynika, że antyferroelektryczne PF można traktować jako przejścia również związane z rozbieżnością podatności χ , jednak stała Curie - Weissa (w rozpatrywanym przybliżeniu) zmienia się z temperaturą jak $|\tau - \tau_0^{(u)}|$.

Dlatego

$$\chi(\tau_0^{(u)}) = \frac{1}{3y-1} = (2|g_0|)^{-1}$$

Dla antyferroelektrycznych PF stała Curie - Weissa, proporcjonalna do następującego wyrażenia:

$$\frac{1}{\omega_{20}^2} (\omega_{01}^2 + \omega_{02}^2 - 2g_0)$$

może być dowolnie mała, jeżeli parametry obu podsieci różnią się nieznacznie tzn:

$$|a-1|, |b-1|, |m-1| \ll 1, \quad \left| \frac{f_0^{(1)} - f_0^{(2)}}{f_0^{(1)}} \right| \ll 1$$

Wydaje się, że z takim przypadkiem mamy do czynienia w kryształach $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (patrz Unruh 1970, Sawada i in. 1975, Dvořák i in. 1976). Dvořák oraz Ishibashi (1976) zaproponowali model przejścia

fazowego pierwszego rodzaju, przyjmując, że aktywny udział biorą: grupa SO_4 oraz jedna z grup NH_4 . Badania dotyczące PF w domieszkowanym kryształcie $(\text{NH}_4 \times \text{K}_{1-x})_2 \text{SO}_4$ (Sawada i in. 1975) wskazują, że raczej grupy NH_4 należy traktować jako nieekwiwalentne oraz, że PF jest drugiego, lub bliskie drugiego rodzaju. Decydujące znaczenie mogą mieć wyniki badań eksperymentalnych dotyczących dynamiki kryształu:

Obecność miękkiej mody (o wektorze falowym $\underline{q} = \underline{0}$) potwierdzałaby słuszność drugiej koncepcji (Sawada i in. 1975), oraz otwierała możliwość zastosowania prezentowanego w niniejszym rozdziale modelu do opisu przejścia fazowego w kryształcie $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$.

3.4. Przybliżenie pola molekularnego.

Ze względu na pewne nieścisłości istniejące w literaturze (patrz Dodatek A) przedstawimy opis antyferroelektrycznego PF (3.2.3) w przybliżeniu pola molekularnego:

$$f_{\underline{q}} = g_{\underline{q}} = 0 \quad (\underline{q} \neq \underline{0})$$

Układ równań samouzgodnionych ma wtedy postać:

$$\eta_1^3 - (1 - 3y_1)\eta_1 + g_0(\eta_1 - \eta_2) = 0, \quad (3.4.1a)$$

$$\eta_2^3 - (1 - 3y_2)\eta_2 + g_0(\eta_2 - \eta_1) = 0, \quad (3.4.1b)$$

$$y_1 = y_2 \equiv y = \frac{\hbar}{2\Omega_0} \operatorname{cth} \frac{\hbar\Omega_0}{2\tau}, \quad (3.4.2)$$

$$\Omega_0^2 = 3(\eta^2 + y) - 1 + f_0 + g_0 \quad (3.4.3)$$

Częstość miękkiej mody jest określona następująco (patrz Gillis, Koehler 1974, Radosz 1979)

$$\bar{\omega}^2(\tau) = 3y - 1 - 2|g_0| + 3\eta^2 \quad (3.4.4)$$

W przybliżeniu wysokich temperatur:

$$\tau \gg \hbar\Omega_0$$

$$y \simeq \frac{\tau}{\Omega_0^2} = \frac{\tau}{\bar{\omega}^2 + \varphi_0}, \quad \varphi_0 := f_0 + |g_0|, \quad (3.4.2a)$$

z równania (3.4.4) otrzymujemy wyrażenie na τ_0 ($\bar{\omega}^2(\tau_0) = 0$):

$$\tau_0 = \frac{1}{3} (1 + 2|g_0|)(f_0 + |g_0|). \quad (3.4.5)$$

Jest rzeczą ogólnie znaną, że temperatura przejścia fazowego wyznaczona w przybliżeniu pola molekularnego jest wyższa niż

w rzeczywistości (τ_0 wyznaczone w SCPA jest z kolei mniejsza od wartości temperatury PF (Dunde, Lam 1977 a, b)). PF może być w takim przypadku również drugiego rodzaju. Analiza układu równań samouzgodnionych, podobna do przeprowadzonej przez Gillisa i Koehlera (1974) (patrz również Radosz 1979) pokazuje, że przejście fazowe jest drugiego rodzaju w przypadku dostatecznie silnego sprzężenia wewnątrz podsieci:

$$f_0 > 2 + 3|g_0| \quad (3.4.6)$$

Z równań (3.4.1), (3.4.2a), (3.4.4) otrzymujemy ($\tau \leq \tau_0$)

$$\eta^2(\tau) \simeq (\tau_0 - \tau) \frac{3}{f_0 - (2 + 3|g_0|)}, \quad (3.4.7)$$

$$y(\tau) \simeq y(\tau_0) + (\tau_0 - \tau) \frac{(-1)}{f_0 - (2 + 3|g_0|)}, \quad (3.4.8)$$

$$y(\tau_0) = \frac{1}{3} (1 + 2|g_0|).$$

Podatność elektryczna w pobliżu punktu przejścia fazowego może być zapisana w następującej postaci:

$$\chi \sim \begin{cases} \frac{1}{2|g_0| + a_1(\tau - \tau_0)}, & \tau > \tau_0 \\ \frac{1}{2|g_0| + 2b_1(\tau_0 - \tau)}, & \tau < \tau_0 \end{cases}, \quad (3.4.9)$$

gdzie

$$a_1 = \frac{3}{1 + \overset{\text{no}}{f_0} + 3|g_0|}, \quad b_1 = \frac{3}{f_0 - (2 + 3|g_0|)}, \quad (3.4.10)$$

Otrzymane wyniki (3.4.7,9) są podobne do wyników uzyskanych w ramach teorii fenomenologicznej (patrz np., Konwent 1977).

Charakterystyczna dla modeli fenomenologicznych reguła "2" (dla podatności) jest spełniona jedynie w przybliżony sposób dla granicznie silnych oddziaływań:

$$f_0 \gg 2 + 3|g_0|$$

Jeżeli efekty kwantowe w układzie nie są istotne (PF w wysokich temperaturach):

$$h \lesssim h_{kr} = \frac{1 + |g_0|}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + 2|g_0|}$$

to energia swobodna fazy antyferroelektrycznej jest niższa

($\tau \rightarrow 0$) od energii swobodnej fazy uporządkowanej ferroelektrycznie, co oznacza, że w całym obszarze temperatur, występuje wyłącznie faza antyferroelektryczna.

III. DYNAMICZNE WŁASNOŚCI FERROELEKTRYCZNYCH PRZEJŚĆ FAZOWYCH W RAMACH UOGÓLNIONEGO ORAZ PROSTEGO MODELU

1. Wstęp.

Ostatnie badania eksperymentalne i teoretyczne (Riste i in. 1971, Schneider, Stoll (1976, 1978), Bruce i in. 1980), wskazują na istnienie, w pobliżu punktu PF, ważnych efektów z punktu widzenia standartowych przybliżeń. Mamy tu na uwadze głównie wpływ fluktuacji na tłumienie miękkiej mody oraz pojawienie się tzw. piku centralnego.

Teoria reakcji liniowej na zewnętrzne mechaniczne zaburzenie, sformułowana w pracach Kubo (1959) i Mori (1965) jest właściwą metodą do badania dynamicznych własności układów oddziałujących cząstek. Wersja zaproponowana przez Götze i Michela (1974) jest szczególnie odpowiednia do badania funkcji podatności dynamicznych. Równania dla tych funkcji pozwalają w prosty sposób uwzględnić własności symetrii (np. ze względu na odwrócenie biegu czasu) podatności (patrz np. Paszkiwicz 1978). Formalizm funkcji relaksacji został zastosowany w pracy (Bunde, Diederich 1979) do badania własności dynamicznych prostego modelu (I.1.1).

Schneider i Stoll (1978) w ramach dynamiki molekularnej stosowali do interpretacji wyników obliczeń numerycznych w obszarze wysokoczęstotliwościowym, metodę, podobną do metody Götze i Michela (G M). Celem niniejszego rozdziału będzie zastosowanie metody G M w modelu uogólnionym (I.1.3). Pragniemy tym samym określić,

w jakim stopniu procedura rozdzielania zmiennych może wpłynąć na lepsze zrozumienie dynamicznych własności ferroelektryków w obszarze niskoczęstotliwościowym. Jednakże rezultaty otrzymane w przypadku, gdy za jedyne zmienne powolne przyjmuje się fluktuacje polaryzacji, są takie same jak i w prostym modelu. Rozpatrzmy zachowanie się funkcji podatności dynamicznej. Z założenia, że układ jest niezmienniczy względem odwrócenia biegu czasu oraz odbicia współrzędnych przestrzennych wynika, że urojona część funkcji pamięci jest parzystą funkcją wektora falowego $\underline{k}$ oraz częstości ω (patrz również Paszkiewicz 1978). A zatem miękka moda ($\omega_0(T_c)=0$) jest przetłumiona i przynajmniej w granicy $T \rightarrow T_c$ może być obserwowany pik centralny. Na koniec przedyskutujemy efekty wynikające z uwzględnienia sprzężenia z relaksacyjną modą entropii.

2. Funkcja podatności dynamicznej.

Rozpatrzmy model kryształu ferroelektrycznego opisywanego przy pomocy hamiltonianu (I.1.3). Wzbudzenia w takim modelu zostały określone jako bieguny następującej $F G$ (patrz r.II):

$$\langle\langle S_{\underline{l}}^{\alpha}(t) ; S_{\underline{l}_1} \rangle\rangle = \langle\langle S_{\underline{l}}(t) ; S_{\underline{l}_1} \rangle\rangle \Big|_{\sigma_{\underline{l}}^{\alpha}=1} \quad (2.1)$$

Nie jest jednak całkowicie jasne z jakiego rodzaju ruchami są związane takie wzbudzenia. Nie znamy fizycznego pola sprzężonego ze zmiennymi $S_{\underline{l}}^{\alpha}$. Poza tym, w metodzie $G M$ rozpatrywane są wzbudzenia kolektywne i stosuje się transformaty Fouriera tj.

$$S_{\underline{k}}^{\alpha} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\underline{l}} e^{-i \underline{k} \underline{l}} S_{\underline{l}}^{\alpha} \quad (2.2)$$

Z (2.2) wynika, że rozważamy przypadek gdy wszystkie cząstki znajdują się w studni α . Zamiast rozpatrywać taki przypadek zajmijmy się raczej zachowaniem stanów $X_{\underline{l}}^{\alpha} := \delta_{\underline{l}}^{\alpha} S_{\underline{l}}^{\alpha}$. Stosując metodę G M łatwo otrzymuje się równania dla podatności dynamicznych $\ll X_{-\underline{k}}^{\alpha} | X_{\underline{k}}^{\beta} \gg_{\omega}$. Ponownie jednak pojawia się problem fizycznego sensu wzbudzeń określonych przez tego typu F G.

Rozpatrzmy obszar temperatur w pobliżu ferroelektrycznego przejścia fazowego. Fluktuacje polaryzacji są powoli zmienne przynajmniej w pobliżu T_c . Zgodnie z hipotezą "critical slowing - down". (patrz np. Blinc, Žekš 1972) są one również "długożyjące". W modelu uogólnionym $P_s \sim \frac{1}{N} \sum_{\underline{l} \in \alpha} \langle \delta_{\underline{l}}^{\alpha} S_{\underline{l}}^{\alpha} \rangle$ i z tego względu zmienną powolną $X_{\underline{k}}$ zapisujemy w postaci:

$$X_{\underline{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\underline{l}} e^{-i \underline{k} \underline{l}} (\delta_{\underline{l}}^{+} S_{\underline{l}}^{+} + \delta_{\underline{l}}^{-} S_{\underline{l}}^{-}) \quad (2.3a)$$

Z równania ruchu

$$i \frac{\partial}{\partial t} X_{\underline{k}} = [X_{\underline{k}}, H] = \frac{i}{M} \pi_{\underline{k}}$$

wynika, że

$$\pi_{\underline{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\underline{l}} e^{-i \underline{k} \underline{l}} (\delta_{\underline{l}}^{+} p_{\underline{l}}^{+} + \delta_{\underline{l}}^{-} p_{\underline{l}}^{-}) \quad (2.3b)$$

jest zmienną sprzężoną do $X_{\underline{k}}$.

Taki wybór zmiennych powolnych oznacza, że informacja o dodatkowych stopniach swobody (opisywanych przez $\delta_{\underline{l}}^{\pm}$) nie jest wymagana. Hamiltonian (I.1.1) całkowicie opisuje zmianę w czasie zmiennych powolnych $X_{\underline{k}}, \Pi_{\underline{k}}$. Widzimy więc, że wybór polaryzacji jako jedynej zmiennej powolnej, zarówno w modelu uogólnionym jak i prostym, prowadzi do takich samych rezultatów.

W dalszej części będziemy stosować hamiltonian (I.1.1) i zmienne $S_{\underline{k}}, p_{\underline{k}}$.

W fazie wysokotemperaturowej, $\langle S_{\underline{k}=0} \rangle = 0$, fluktuacje energii nie są liniowo sprzężone z fluktuacjami polaryzacji (patrz np. Schneider, Stoll 1978). Będziemy więc rozpatrywać dwuwymiarową "przestrzeń" zmiennych powolnych:

$$\{a_i\} = \{S_{\underline{k}}, p_{\underline{k}}\}, \quad (i=1,2).$$

Operatory kwantowomechaniczne a_i mogą być traktowane jako wektory w przestrzeni Hilberta $\mathcal{H}$, z iloczynem skalarnym

$$(a_i, a_j) := \chi_{a_i^{\dagger} a_j}(z=0+i\epsilon), \quad (2.4)$$

gdzie

$$\begin{aligned} \chi_{a_i^{\dagger} a_j}(z) &= \pm i \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{izt} \Theta(\pm t) \langle [a_i^{\dagger}(t), a_j] \rangle \\ &= - \ll a_i^{\dagger} | a_j \gg. \quad \text{Im} z \gtrless 0. \end{aligned}$$

W takiej przestrzeni Hilberta operator ewolucji w czasie, $\mathcal{L}$:

$$\mathcal{L} a_i := [H, a_i]$$

jest operatorem hermitowskim i spełnione są następujące tożsamości (Götze, Michel 1974)

$$(\mathcal{L} a_i)^+ = - \mathcal{L} a_i^+ \quad , \quad (2.5a)$$

$$(a_i, \mathcal{L} a_j) = \langle [a_i^+, a_j] \rangle \quad (2.5b)$$

Korzystając z własności operatora rezolwenty $\mathcal{R}(z) = (z - \mathcal{L})^{-1}$ ($\text{Im } z \neq 0$) otrzymuje się następujące równanie dla macierzy podatności dynamicznej (patrz Götze, Michel 1974)

$$\left\{ z - \tilde{\Omega}(\underline{k}) + \tilde{M}(\underline{k}, z) \right\} \tilde{\chi}(\underline{k}, z) = -\tilde{\omega} + m(\underline{k}, z) \quad (2.6)$$

gdzie wszystkie macierze są dwuwymiarowe. Natomiast,

$$\tilde{\Omega}(\underline{k}) = \tilde{\omega} \left(\chi_{\underline{k}}^{(0)} \right)^{-1} \quad , \quad \omega_{ij} = (a_i, \mathcal{L} a_j) = \omega_{ji}^* \quad ,$$

a

$$\tilde{\chi}_{\underline{k}}^{(0)} = \begin{pmatrix} (s_{\underline{k}}, s_{\underline{k}}) & 0 \\ 0 & M \end{pmatrix}$$

jest macierzą podatności statycznej.

Efekty pamięci w układzie są opisane przez macierz $\tilde{M}(\underline{k}, z)$, która z kolei jest określona przez dysypatywne części "prądów" zmiennych powolnych:

$$m_{ij}(\underline{k}, z) = - (Q \mathcal{L} a_i, R_Q(z) Q \mathcal{L} a_j), \quad (2.7)$$

$$R_Q(z) = (z - Q \mathcal{L} Q)^{-1}$$

gdzie, $Q = 1 - P$ jest operatorem rzutowym, rzutującym na podprzestrzeń $\mathcal{H}_Q$ ortogonalną do $\mathcal{H}_P$. Operator P

$$P = \sum_{ij=1,2} (a_i) \left\{ (\chi_{\underline{k}}^{(0)})^{-1} \right\}_{ij} (a_j,$$

rzutuje na podprzestrzeń $\mathcal{H}_P$ rozpiętą przez $s_{\underline{k}}, p_{\underline{k}}$.
Ponieważ

$$Q \mathcal{L} s_{\underline{k}} = Q \left(-\frac{i}{M} p_{\underline{k}} \right) = 0, \quad (2.8a)$$

$$\tilde{m}(\underline{k}, z) = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & m(\underline{k}, z) \end{pmatrix}, \quad (2.8b)$$

otrzymujemy następujące równanie dla funkcji podatności dynamicznej $\ll S_{-\underline{k}} | S_{\underline{k}} \gg_{\omega + i\varepsilon}$:

$$\langle\langle S_{-\underline{k}} | S_{\underline{k}} \rangle\rangle_{\omega+i\varepsilon} = \frac{1}{M} \left\{ \omega^2 - \omega_{\underline{k}}^2 + \omega M(\underline{k}, \omega+i\varepsilon) \right\}^{-1},$$

gdzie

(2.9)

$$\omega_{\underline{k}}^2 := \frac{1}{M} (S_{\underline{k}}, S_{\underline{k}})^{-1}, \quad (2.10a)$$

$$M(\underline{k}, \omega+i\varepsilon) = -\frac{1}{M} (Q\mathcal{L}p_{\underline{k}}, R_Q(\omega+i\varepsilon) Q\mathcal{L}p_{\underline{k}})$$

$$= \frac{1}{M} \left\{ m'(\underline{k}, \omega) + i m''(\underline{k}, \omega) \right\},$$

(2.10b)

$$m(\underline{k}, \omega+i\varepsilon) := m'(\underline{k}, \omega) + i m''(\underline{k}, \omega),$$

$m'(\underline{k}, \omega)$, $m''(\underline{k}, \omega)$ są rzeczywistymi funkcjami $\underline{k}$ oraz ω ; $m''(\underline{k}, \omega) > 0$ (patrz Paszkiewicz 1978).

3. Dyskusja własności funkcji pamięci.

Zbadamy teraz pewne własności funkcji

$$m(\underline{k}, z) = - (Q\mathcal{L} p_{\underline{k}}, R_Q(z) Q\mathcal{L} p_{\underline{k}})$$

W wyniku działania operacji sprzężenia hermitowskiego (+), odwrócenia biegu czasu ($\mathcal{T}$), odbicia współrzędnych przestrzennych ($\mathcal{P}$), dysypacyjna część prądu pędu $\gamma_{\underline{k}} = Q\mathcal{L} p_{\underline{k}}$ transformuje się w następujący sposób:

$$\gamma_{\underline{k}}^+ = -\gamma_{-\underline{k}} = \mathcal{P} \gamma_{\underline{k}} = \mathcal{T} \gamma_{\underline{k}}$$

Z równania

$$(a_i, R(z) a_j)^* = - (a_i^+, R(-z^*) a_j^+) \quad (3.1)$$

(patrz np. Götze, Michel 1974, Paszkiewicz 1978) wynikają następujące własności:

$$m'(-\underline{k}, -\omega) = -m'(\underline{k}, \omega) \quad (3.2a)$$

$$m''(-\underline{k}, -\omega) = m''(\underline{k}, \omega) \quad (3.2b)$$

Niezmienniczość układu względem operacji $\mathcal{P}$ i $\mathcal{T}$ powoduje, że funkcja pamięci $m(\underline{k}, \omega)$ oraz $\omega_{\underline{k}}^2$ są parzystymi funkcjami wektora falowego $\underline{k}$:

$$m(-\underline{k}, z) = m(\underline{k}, z) \quad (3.3)$$

$$\omega_{-\underline{k}}^2 = \omega_{\underline{k}}^2$$

Równanie (2.9) można więc zapisać w następującej postaci:

$$\langle\langle s_{-\underline{k}} | s_{\underline{k}} \rangle\rangle_{\omega} = \frac{1}{M} \left\{ \omega^2 [1 + M'(\underline{k}, \omega)] - \omega_{\underline{k}}^2 + i \omega M''(\underline{k}, \omega) \right\}^{-1} \quad (3.4)$$

gdzie

$$M(\underline{k}, \omega + i\epsilon) := \omega M'(\underline{k}, \omega) + i M''(\underline{k}, \omega),$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} M'(\underline{k}, \omega) = M'(\underline{k}, 0) \neq 0,$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} M''(\underline{k}, \omega) = M''(\underline{k}, 0) \neq 0.$$

Gdy spełnione są nierówności

$$|\omega^2 M'(\underline{k}, \omega)|_{\omega=\omega_{\underline{k}}} \ll \omega_{\underline{k}}^2,$$

$$|\omega M''(\underline{k}, \omega)|_{\omega=\omega_{\underline{k}}} \ll \omega_{\underline{k}}^2,$$

to fluktuacje polaryzacji są opisane przez wzbudzenia o częstości

$$\Omega_{\underline{k}}^2 = \frac{\omega_{\underline{k}}^2}{1 + M'(\underline{k}, \omega_{\underline{k}})} \simeq \omega_{\underline{k}}^2 [1 - M'(\underline{k}, \omega_{\underline{k}})] \quad (3.5a)$$

i czasie życia $\tau_{\underline{k}}$ proporcjonalnym do $\{M''(\underline{k}, \omega_{\underline{k}})\}^{-1}$ tzn.

$$\tau_{\underline{k}} \sim \frac{1}{M''(\underline{k}, \omega_{\underline{k}})} \quad (3.5b)$$

Układ opisany przez hamiltonian (I 1.1) nie jest translacyjnie niezmienniczy^{*)} (Schneider, Stoll 1978, Kerr 1979), dlatego

$$\lim_{\underline{k} \rightarrow 0} \gamma_{\underline{k}} = \gamma_0 \neq 0$$

(porównaj Götze, Michel 1974, Radosz 1981) (3.6). Z równań (3.2) i (3.3) wynika, że

$$\tau_{\underline{k}} \sim \frac{1}{M''(\underline{0}, \omega_0) + o(k^2)}, \quad (\underline{k} \rightarrow \underline{0}), \quad (3.7)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} M''(\underline{0}, \omega) = M''(\underline{0}, 0) \neq 0$$

Oznacza to, że miękka moda, jest silnie tłumiona w pobliżu T_c i przetłumiona, przynajmniej w granicy $T \rightarrow T_c$, $\Omega_0^2(T_c) = 0$.

Aby określić obszar w jakim miękka moda jest przetłumiona rozpatrzmy $m(\underline{k}, \omega)$. Stosując metodę opisana w pracy (Götze,

^{*)} Układ opisywany przy pomocy hamiltonianu (I 1.1) nie jest translacyjnie niezmienniczy (np. Kerr 1979 r. (2.9 - 2.12)), co wynika ze sposobu określenia lokalnej współrzędnej normalnej (np. Lines, Glass 1977). Dlatego całkowity pęd nie jest zachowany, a w konsekwencji $\mathcal{L}p_0 \neq 0$ (patrz również Schneider, Stoll 1978 r. (16 - 19)).

Michel 1974) otrzymujemy

$$m(\underline{k}, z) = - \frac{\chi_{\underline{k}}^{(1)}}{\omega + (\chi_{\underline{k}}^{(1)})^{-1} m_1(\underline{k}, z)}, \quad (3.8)$$

gdzie

$$\begin{aligned} \chi_{\underline{k}}^{(1)} &= (Q\mathcal{L}p_{\underline{k}}, Q\mathcal{L}p_{\underline{k}}) = (Q\mathcal{L}p_{\underline{k}}, \mathcal{L}p_{\underline{k}}) \\ &= \langle [(Q\mathcal{L}p_{\underline{k}})^+, p_{\underline{k}}] \rangle \\ &= (3 B \langle s_{\underline{k}}^2 \rangle - A + \Phi_0 - \Phi_{\underline{k}}) - M\omega_{\underline{k}}^2 \gtrsim 0, \end{aligned} \quad (3.9a)$$

$$m_1(\underline{k}, z) = - (Q_1 Q \mathcal{L} Q Q \mathcal{L} p_{\underline{k}}, \mathcal{R}_{Q_1 Q}(z) Q_1 Q \mathcal{L} Q Q \mathcal{L} p_{\underline{k}}). \quad (3.9b)$$

$$\mathcal{R}_{Q_1 Q}(z) = (z - Q_1 Q \mathcal{L} Q Q_1)^{-1}$$

Q_1 jest operatorem rzutującym na podprzestrzeń ortogonalną do wektora $Q\mathcal{L}p_{\underline{k}}$. $\chi_{\underline{k}}^{(1)}(T)$ przyjmuje maksymalną wartość dla $T = T_c$, a następnie, wraz ze wzrostem T , gwałtownie maleje do zera. Tak jest, przynajmniej dla przejść fazowych typu przemieszczenia. Miękka moda jest wówczas przetłumiona jedynie w małym obszarze blisko T_c (patrz również Bunde, Diederich 1979).

Urojona część funkcji $\ll S_{-\underline{k}} | S_{\underline{k}} \gg_{\omega+i\varepsilon}$ (3.4)

może być zapisana w następującej postaci ($\omega \rightarrow 0$) :

$$\text{Im} \ll S_{-\underline{k}} | S_{\underline{k}} \gg_{\omega+i\varepsilon} = \frac{1}{M} \frac{\omega M''(\underline{k}, 0)}{\left\{ \omega^2 [1 + M'(\underline{k}, 0)]^2 - \omega_{\underline{k}}^2 \right\}^2 + \omega^2 [M''(\underline{k}, 0)]^2}$$

$$\approx \frac{1}{M} \omega \frac{\Gamma_{\underline{k}}^2}{\omega^2 + \Gamma_{\underline{k}}^2} \frac{M''(\underline{k}, 0)}{\omega_{\underline{k}}^4} \quad (3.10)$$

gdzie

$$\Gamma_{\underline{k}}^2 = \frac{\omega_{\underline{k}}^2}{[M''(\underline{k}, 0)]^2 - 2 \omega_{\underline{k}}^2 [1 + M'(\underline{k}, 0)]} \quad (3.10a)$$

Zatem wąski pik centralny o szerokości $\Gamma_{\underline{k}} \sim \omega_{\underline{k}}^2$ i natężeniu proporcjonalnym do $\frac{1}{\omega_{\underline{k}}^4}$ (wzrasta do nieskończoności dla $T \rightarrow T_c$ i $\underline{k} \approx \underline{0}$). Może on być obserwowany, gdy spełniony jest następujący warunek (porównaj Bunde, Diederich 1979):

$$\omega_{\underline{k}}^2 < \frac{1}{2} \frac{[M''(\underline{k}, 0)]^2}{1 + M'(\underline{k}, 0)} \quad (3.11)$$

Z równości:

$$M'(\underline{k}, 0) = - \frac{1}{M} \left(\frac{\chi_{\underline{k}}^{(1)}}{m_1''(\underline{k}, 0)} \right)^2 \left(\chi_{\underline{k}}^{(1)} + m_1'(\underline{k}, 0) \right), \quad (3.12a)$$

$$M''(\underline{k}, 0) = \frac{1}{M} \frac{\left(\chi_{\underline{k}}^{(1)} \right)^2}{m_1''(\underline{k}, 0)}, \quad (3.12b)$$

gdzie

$$m_1(\underline{k}, \omega + i\varepsilon) \simeq \omega m_1'(\underline{k}, 0) + i m_1''(\underline{k}, 0), \quad (\omega \rightarrow 0)$$

wynika, że warunek (3.11) może być spełniony w pobliżu T_c gdzie $\chi_{\underline{k}}^{(1)}(T)$ jest istotnie różne od zera.

$m_1(\underline{k}, z)$ można zapisać w podobnej postaci do $m(\underline{k}, z)$

$$m_1(\underline{k}, z) = - \frac{\chi_{\underline{k}}^{(2)}}{z + \left(\chi_{\underline{k}}^{(2)} \right)^{-1} m_2(\underline{k}, z)},$$

gdzie $m_2(\underline{k}, z)$ oznacza jądro pamięci wyższego rzędu,

$$\chi_{\underline{k}}^{(2)} = (Q_1 Q_2 Q_3 Q_4 p_{\underline{k}}, Q_1 Q_2 Q_3 Q_4 p_{\underline{k}}) = g \frac{B}{M N^2} \sum_{\underline{k}_1 \underline{k}_2 \underline{k}_3}$$

$$\sum_{q_1 q_2 q_3} \delta_{\underline{k}_1, q_1} \Delta(\underline{k}_1 + \underline{k}_2 + \underline{k}_3 - \underline{k}) \Delta(q_1 + q_2 + q_3 - q) \left\langle s_{\underline{k}_2} s_{\underline{k}_3} s_{q_2} s_{q_3} - s_{q_1} s_{q_3} \langle s_{\underline{k}_2} s_{\underline{k}_3} \rangle \right\rangle.$$

Należy podkreślić, że $\chi_{\underline{k}=\underline{0}}^{(1)}(T)$ jest wolniej zmieniającą się funkcją temperatury niż $\det \chi_{\underline{k}=\underline{0}}^{(0)} = \{\omega_{\underline{k}=\underline{0}}^2\}^{-1}$

choć $\frac{d}{dT} \chi_{\underline{k}=\underline{0}}^{(1)}(T) \rightarrow \infty$ dla $T \rightarrow T_c$. Podobnie,

$\chi_{\underline{k}=\underline{0}}^{(2)}(T)$ jest funkcją, zmieniającą się wolniej wraz z temperaturą w porównaniu z funkcją $\chi_{\underline{k}=\underline{0}}^{(1)}(T)$.

$$\frac{d}{dT} \chi_{\underline{k}=\underline{0}}^{(2)}(T) \Big/ \frac{d}{dT} \chi_{\underline{k}=\underline{0}}^{(1)}(T) \xrightarrow{T \rightarrow T_c} 0$$

Oczekujemy więc, że $m_1(\underline{k}, \omega + i\varepsilon)$ jest także powoli zmieniającą się funkcją temperatury, w tym sensie, jak jest nią $\chi_{\underline{k}}^{(2)}(T)$.

4. Uwzględnienie fluktuacji energii.

Interpretacja wyników badań dotyczących struktury widma niskoczęstotliwościowego dla temperatur bliskich T_c (np. Müller 1979), wskazuje iż pik centralny występujący dodatkowo obok

piku odpowiadającego miękkiej modzie jest związany z efektami "zewnętrznymi" (domieszki) lub "wewnętrznymi" (tzw. slow motion regime, Bruce i in. 1979).

W rozważaniach jakie dotąd prowadziliśmy ewentualne wystąpienie piku centralnego może być tłumaczone jako wynik efektów wewnętrznych. Należy przy tym zauważyć, że właściwy pik centralny nazywany czasem "krytycznym" (critical) jest bardzo wąski (np. dla SrTiO_3 , szerokość połówkowa $\Gamma \lesssim 6 \text{ MHz}$ dla $T \approx T_c + 11 \text{ K}$) i występuje w małym obszarze temperatur powyżej T_c , oraz, że może być obserwowany dla małych wektorów falowych $|\underline{k}| \sim 0$. Wydaje się, że własności struktury widma kryształu, w którym występuje strukturalne PF są dobrze opisane ($T \sim T_c$) przez fenomenologiczną formułę (patrz np. Müller 1979, Bruce, Cowley 1980) dla funkcji gęstości spektralnej $S(\underline{k}, \omega)$

$$S(\underline{k}, \omega) \simeq \frac{1}{\omega} \text{Im} \frac{1}{\omega_{so}^2(\underline{k}, T) - \omega^2 - i\omega[\Gamma_0 + \Gamma(\omega, T)]}, \quad (4.1)$$

gdzie

ω_{so} oznacza częstość miękkiej mody, $\Gamma_0 > 0$, $\Gamma(\omega, T) = \frac{\delta^2(T)}{\gamma - i\omega}$ opisuje dodatkowy proces (relaksacyjny). $\delta(T)$ i γ są to parametry, przy czym przyjmuje się, że $\Gamma_0 \ll \delta^2/\gamma$ ($T \sim T_c$, $\omega_{so}(Q, T_c) = 0$).

Z formuły (4.1) wynika, że zrenormalizowana częstość miękkiej mody:

$$\omega_{s\infty}^2 = \omega_{s0}^2 + \delta^2(T)$$

jest skończona w punkcie PF ($\omega_{s\infty}^2(T_c) = \delta^2(T_c)$).

Dla $\omega \ll \gamma$ (tzw. collision dominated regime) otrzymujemy (Bruce, Cowley 1980)

$$S(\underline{k}, \omega) \sim \frac{\delta^2(T)}{\omega_{s\infty}^2 \omega_{s0}^2} \left(\frac{\gamma'}{\omega^2 + \gamma'^2} \right), \quad (4.1a)$$

$$\gamma' = \gamma \frac{\omega_{s0}^2}{\omega_{s\infty}^2}$$

Zatem, wąski i bardzo intensywny (w granicy $T \rightarrow T_c$ o nieskończonej intensywności) pik centralny może być obserwowany w obszarze niskoczęstotliwościowym.

Ohnari oraz Takada (1979) stwierdzili, że opisane wyżej efekty są wynikiem (między innymi) sprzężenia fluktuacji krytycznych z fluktuacjami gęstości energii. Otrzymany przez tych autorów wynik jest konsekwencją dość specyficznej procedury rozszczepienia dokonanej na funkcji pamięci $m_{pp}(\underline{k}, z)$. Również w ramach przedstawionej metody G M można pokazać, że biegun dyfuzyjny rzeczywiście daje wkład do funkcji gęstości spektralnej, także w granicy $\underline{k} \rightarrow 0$. Otrzymane wyniki różnią się nieco od wyników pracy (Ohnari, Takada 1979).

Zmienną $\varepsilon_{\underline{k}}$

$$\varepsilon_{\underline{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\underline{l}} e^{-i \underline{k} \underline{l}} \varepsilon_{\underline{l}} , \quad (4.2)$$

gdzie

$$H = \sum_{\underline{l}} \varepsilon_{\underline{l}} ,$$

należy oczywiście uznać za zmienną powolną. Sprzężenie ze zmiennymi $s_{\underline{k}}$, $p_{\underline{k}}$, następuje poprzez oddziaływanie prądów $Q \mathcal{L} \varepsilon_{\underline{k}}$, $Q \mathcal{L} p_{\underline{k}}$:

$$(\varepsilon_{\underline{k}}, s_{\underline{k}}) = (\varepsilon_{\underline{k}}, p_{\underline{k}}) = 0 , \quad (4.3)$$

$$(s_{\underline{k}}, \mathcal{L} \varepsilon_{\underline{k}}) = (p_{\underline{k}}, \mathcal{L} \varepsilon_{\underline{k}}) = 0$$

Postępując analogicznie jak w przypadku dwóch zmiennych powolnych (porównaj (2.9)) otrzymujemy następujące równanie dla funkcji $\ll s_{-\underline{k}} | s_{\underline{k}} \gg$:

$$\ll s_{-\underline{k}} | s_{\underline{k}} \gg_{\omega+i\varepsilon} = \frac{1}{M} \left\{ \omega^2 - \omega_{\underline{k}}^2 + \omega \left(M_{pp} - \frac{M_{pe} M_{ep}}{\omega + M_{ee}} \right) \right\}^{-1} , \quad (4.4)$$

gdzie:

$$\begin{aligned}
 M_{pp} &= -\frac{1}{M} (Q\alpha p_{\underline{k}}, R_Q(\omega+i\varepsilon) Q\alpha p_{\underline{k}}), \\
 M_{\varepsilon\varepsilon} &= -\frac{1}{c_{\underline{k}}} (Q\alpha \varepsilon_{\underline{k}}, R_Q(\omega+i\varepsilon) Q\alpha \varepsilon_{\underline{k}}), \\
 M_{p\varepsilon} &= -\frac{1}{M} (Q\alpha p_{\underline{k}}, R_Q(\omega+i\varepsilon) Q\alpha \varepsilon_{\underline{k}}), \quad (4.5) \\
 M_{\varepsilon p} &= -\frac{1}{c_{\underline{k}}} (Q\alpha \varepsilon_{\underline{k}}, R_Q(\omega+i\varepsilon) Q\alpha p_{\underline{k}}), \\
 c_{\underline{k}} &= (\varepsilon_{\underline{k}}, \varepsilon_{\underline{k}})
 \end{aligned}$$

Z faktu, że energia całkowita układu jest zachowana oraz z niezmienniczości względem operacji $\mathcal{P}$ i $\mathcal{T}$ wynikają następujące własności symetrii dla elementów macierzy pamięci (porównaj (3.1 - 3) oraz Radosz 1981 a) ($|\underline{k}| \rightarrow 0, \omega \rightarrow 0$)

$$M_{\varepsilon\varepsilon}(\underline{k}, \omega) \simeq i \lambda_{ij} k_i k_j, \quad (4.6a)$$

$$M_{\varepsilon p}(\underline{k}, \omega+i\varepsilon) \simeq \mu_i k_i \sim M_{p\varepsilon}(\underline{k}, \omega+i\varepsilon). \quad (4.6b)$$

Jeżeli w rozwinięciu ułamka łańcuchowego ograniczymy się do wyrazów pierwszego rzędu, to równanie (4.4) może być zapisane w następującej postaci ($|\underline{k}| \rightarrow 0, \omega \rightarrow 0$):

$$\begin{aligned} \langle\langle s_{-\underline{k}} | s_{\underline{k}} \rangle\rangle_{\omega+i\varepsilon} \approx & \frac{1}{M} \left\{ \omega^2 [1 + M'_{pp}(\underline{0},0)] - \omega_{\underline{k}}^2 \right. \\ & \left. + i\omega M''_{pp}(\underline{0},0) + \frac{\mu^2 k^2}{\lambda^2 k^2 - i\omega} \right\}^{-1} \end{aligned} \quad (4.7)$$

Jak widać, otrzymujemy wyrażenie podobne do fenomenologicznej formuły (4.1), jednak zarówno δ^2 jak i γ są proporcjonalne do kwadratu wektora falowego - $\underline{k}^2$. W takim przybliżeniu, sprzężenie fluktuacji krytycznych z fluktuacjami energii znika w granicy $|\underline{k}| \rightarrow 0$ tzn. biegun dyfuzyjny nie daje wkładu do funkcji gęstości spektralnej

$$S(\underline{k}=\underline{0}, \omega) \sim \text{Im} \langle\langle s_{-\underline{k}} | s_{\underline{k}} \rangle\rangle_{\omega+i\varepsilon} \Big|_{\underline{k}=\underline{0}}$$

Wykonajmy dalsze rozwinięcie ułamka łańcuchowego (porównaj Götze, Michel 1974), W przestrzeni zmiennych b_i :

$$b_i = \left\{ Q \mathcal{L} p_{\underline{k}} , \quad Q \mathcal{L} \varepsilon_{\underline{k}} \right\} , \quad (i=1,2)$$

operator ewolucji $\mathcal{L}^{(u)}$ jest zdefiniowany następująco

$$\mathcal{L}^{(u)} = Q \mathcal{L} Q$$

Równanie dla macierzy $\Phi^{(1)}(\underline{k}, z)$

$$\Phi_{ij}^{(1)} = (b_i, R_Q(z) b_j) \quad (4.8a)$$

ma postać:

$$\tilde{\Phi}^{(1)}(z) = \left\{ z - \tilde{\Omega}^{(1)} + \tilde{M}^{(1)}(\underline{k}, z) \right\}^{-1} \tilde{\chi}^{(1)}$$

gdzie

$$\chi_{11}^{(1)} = (Q\mathcal{L}p_{\underline{k}}, Q\mathcal{L}p_{\underline{k}}) \quad , \quad (4.9)$$

$$\chi_{22}^{(1)} = (Q\mathcal{L}\varepsilon_{\underline{k}}, Q\mathcal{L}\varepsilon_{\underline{k}}) \sim k^2 \quad (\underline{k} \rightarrow \underline{0}),$$

$$\chi_{12}^{(1)} = (Q\mathcal{L}p_{\underline{k}}, Q\mathcal{L}\varepsilon_{\underline{k}}) = \langle [(Q\mathcal{L}p_{\underline{k}})^\dagger, \varepsilon_{\underline{k}}] \rangle$$

$$\equiv 0 = \chi_{21}^{(1)} ,$$

$$\omega_{ij}^{(1)} = \langle [b_i^\dagger, b_j] \rangle \equiv 0 \quad , \quad (4.10)$$

$$m_{ij}^{(1)}(z) = (Q_1 \mathcal{L}_Q b_i, R_{Q,Q}(z) Q_1 Q \mathcal{L}_Q b_j) , \quad (4.11)$$

$$R_{Q,Q}(z) = (z - Q_1 \mathcal{L}_Q Q_1)^{-1} ,$$

Q_1 jest operatorem rzutującym na podprzestrzeń ortogonalną do przestrzeni rozpiętej na wektorach $Q\mathcal{L}p_k$, $Q\mathcal{L}\varepsilon_k$.
Z równania (4.8b) wyznaczamy $m_{pp}(k, \omega + i\varepsilon)$:

$$(Q\mathcal{L}p_k, R_Q(z) Q\mathcal{L}p_k) = \chi_m^{(1)} \times$$

$$\times \frac{z + \frac{m_{22}^{(1)}}{\chi_{22}^{(1)}}}{\left(z + \frac{m_{11}^{(1)}}{\chi_m^{(1)}}\right) \left(z + \frac{m_{22}^{(1)}}{\chi_{22}^{(1)}}\right) - \frac{m_{12}^{(1)} m_{21}^{(1)}}{\chi_m^{(1)} \chi_{22}^{(1)}}} \quad (4.12)$$

gdzie, dla uproszczenia zapisu opuszczono po prawej stronie równości argumenty k oraz ω .

Ponieważ

$$m_{12}(k, \omega + i\varepsilon) \simeq \mu_i k_i, \quad (|k| \rightarrow 0)$$

więc w granicy $k \rightarrow 0$, wyrażenie (4.12) przyjmuje następującą postać:

$$m_{pp}(\underline{0}, \omega + i\varepsilon) = - \chi_{11}^{(1)}(\underline{k}=0) \times$$

$$\times \frac{\omega + i\lambda^{(1)}}{(\omega + i\tau^{(1)})(\omega + i\lambda^{(1)}) - (\gamma^{(1)})^2}, \quad (4.13)$$

gdzie

$$\tau^{(1)} = \frac{m_{11}^{(1)''}(\underline{0}, \omega)}{\chi_{11}^{(1)}(\underline{0})},$$

$\gamma^{(1)}$ jest stałą rzeczywistą, a

$\lambda^{(1)}$ jest większe od zera

Na podstawie równań (4.4) oraz (4.13) możemy stwierdzić, że również w granicy $|\underline{k}|=0$, biegun odpowiadający dyfuzji ciepła daje niezerowy wkład w funkcji gęstości spektralnej.

Powyższy wniosek jest zgodny z wynikami badań prowadzonych w ramach techniki dynamicznej grupy renormalizacyjnej (porównaj np. Bruce, Colwey 1980). Jest on również jakościowo zgodny z wynikiem pracy (Ohnari, Takada 1979).

Różnice wynikają z faktu, że przybliżenie oparte na "rozszerzaniu" funkcji pamięci nie odpowiada w pełni przybliżeniu wyżej przedstawionemu (4.4, 13).

IV. PRZEJŚCIE FAZOWE W SIARCZANIE TRÓJGLICYNY (TGS).

1. Sformułowanie problemu.

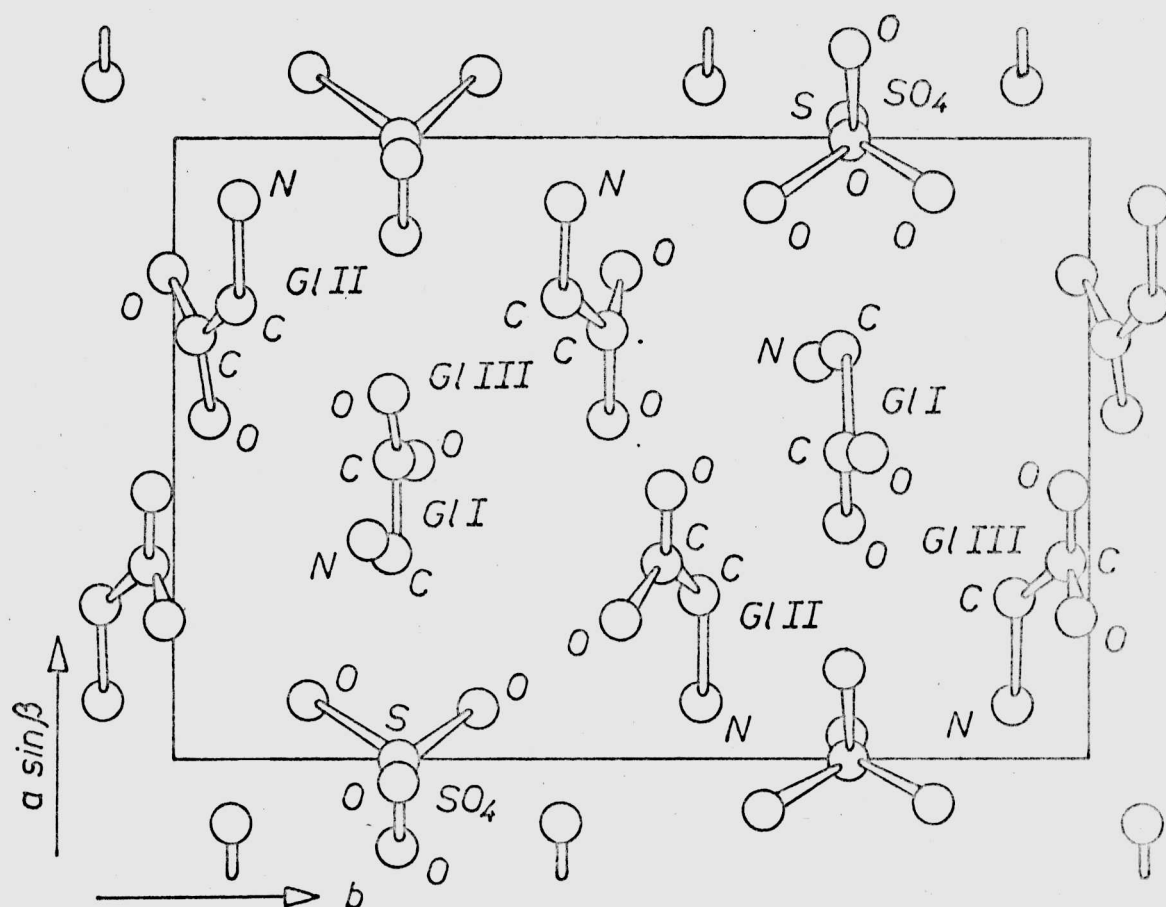
Ferroelektryczne PF w siarczanie trójglicyny $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_3\text{H}_2\text{SO}_4$ jest drugiego rodzaju i ma miejsce w temperaturze $T_c = 49^\circ\text{C}$. TGS charakteryzuje się w fazie paraelektrycznej przestrzenną grupą symetrii $P2_1/m$ a w fazie ferroelektrycznej - $P2_1$ (Hoshino i in. 1959). W komórce elementarnej znajdują się dwie molekuly. Molekula składa się z trzech grup glicynowych (oznaczanych zwykle jako Gl I, Gl II, Gl III - patrz rysunek 1 oraz kompleksu SO_4^{2-} . Molekuly w kryształach są połączone przez układ wiązań wodorowych. Badania spektroskopowe wskazują (Galanow 1968), że widmo wzbudzeń w TGS-ie można podzielić na dwa zakresy:

a) niskoczęstotliwościowy: $0 - 250 \text{ cm}^{-1}$

b) wysokoczęstotliwościowy: $250 - 4000 \text{ cm}^{-1}$

Częstotliwości wzbudzeń kolektywnych, ze względu na stosunkowo słabe oddziaływania międzymolekularne, należą do obszaru (a). Częstotliwości wzbudzeń wewnątrz-molekularnych należą do obszaru wysokoczęstotliwościowego (b).

Mimo, że dotychczas zaproponowano wiele różnych modeli PF w TGS-ie (Hoshino i in. 1959, Bjorkstam 1967, Blinc i in. 1971, Zasławski i in. 1977) to jednak nie jest w pełni zrozumiałe jakiego rodzaju mechanizm jest odpowiedzialny za PF. Celem niniejszego rozdziału będzie przedyskutowanie roli tych elementów struktury, które są istotne dla ferroelektrycznego PF. Na pod-



Rys.1. Komórka elementarna kryształu TGS
(wg Hoshino i in.1959)

stawie faktów eksperymentalnych oraz ich interpretacji proponujemy prosty model, który mógłby objaśnić pewne charakterystyczne cechy PF. Dyskusja nad modelem opartym na pracy Zaslawskiego i współpracowników (1977) nie prowadzi jednak do zadowalających rezultatów. Natomiast alternatywny model rozpatrywany w dalszej części jest sprzeczny z założeniami przyjętymi w wyżej wymienionej pracy.

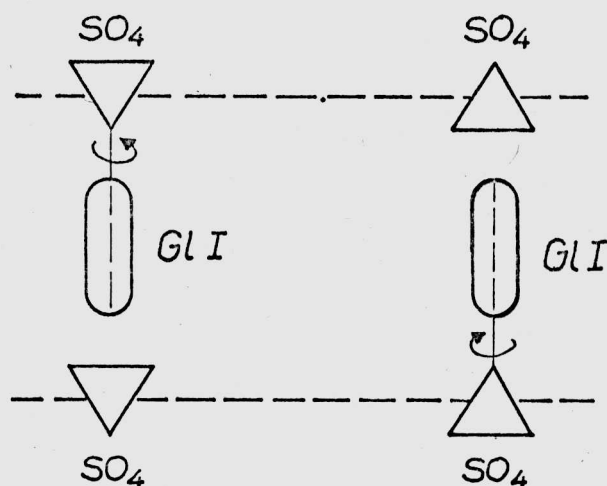
2. Ferroelektrycznie aktywne elementy struktury.

Po raz pierwszy PF w TGS-ie było dyskutowane przez Hoshino i in. (1959). Autorzy ci sugerowali, że PF jest wynikiem porządkowania wiązań C-N w molekułach Gl II oraz wskazywali na istotną rolę wiązań wodorowych. Późniejsze badania, w szczególności dotyczące izotopowego efektu w deuteryzowanym TGS-ie (DTGS) nie potwierdziły tego ostatniego wniosku (Shabanov, Sorokin 1975). Przyjmowano, że Gl I i Gl III są płaskie w obu fazach. Rezultaty otrzymane przez Bjorkstama (1967) metodą deuteronowego rezonansu magnetycznego, zdawały się wskazywać, że grupy glicynowe są płaskie w fazie paraelektrycznej i przejście fazowe ma charakter przemieszczeniowy. Z drugiej strony Blinc i współpracownicy (1971) w oparciu o rezultaty badań przeprowadzonych metodą rezonansu pulsacyjnego protonowo-azotowego proponowali model PF typu porządek - nieporządek. PF w ramach tego modelu jest efektem porządkowania płaskich grup Gl I między dwoma symetrycznymi względem płaszczyzny $y = \frac{1}{4}$, położeniami.

Ostatnie badania (Zasławski i in. 1977, Hoffman i in. 1977, Stankowski 1975), pokazują, że w istocie grupy Gl I spełniają istotną rolę w PF, oraz, że nie są one płaskie, przynajmniej w fazie ferroelektrycznej.

W ostatnich latach, Zasławski i współpracownicy (1977) zaproponowali nowy model PF. Za punkt wyjścia posłużył tu fakt, że w widmie wzbudzeń TGS-u obserwuje się dwie mody, których częstotliwości zmieniają się wraz ze wzrostem temperatury ($T < T_c$). Moda o niższej częstotliwości, $\omega_1 \sim 55 \text{ cm}^{-1}$, $T \ll T_c$ odpowiada za translacyjne drgania grup SO_4 wzdłuż osi b . Moda o wyższej częstotliwości, $\omega_2 \sim 75 \text{ cm}^{-1}$, $T \ll T_c$ opisuje rotacyjne drgania grup Gl I względem osi $a \sin \beta$ (patrz rysunek). W pobliżu punktu PF drgania rotacyjne są silnie tłumione oraz $\omega_1 \approx \omega_2 \approx 66 \text{ cm}^{-1}$ ($T \sim T_c$). PF interpretowano (Zasławski i in. 1977) jako wynik rezonansu nieliniowego zachodzącego między drganiami rotacyjnymi i oscylacyjnymi. Zgodnie z powyższym, grupy SO_4 (obok Gl I) spełniają ważną rolę w mechanizmie PF. Stankowski (1975) zwrócił uwagę na fakt (patrz również Hoffman i in. 1977) że polaryzacja spontaniczna jest związana z orientacją wiązań C - N w Gl I.

Uwzględniając wyżej przedstawione fakty oraz interpretacje, przedstawimy teraz uproszczony model PF w TGS-ie.



Rys. 2.

Harmoniczne drgania translacyjne jonów SO_4^{2-} są sprzężone z rotacyjnymi oscylacjami grup Gl I oraz wiązań C - N. Drgania Gl I zależą w istotny sposób od temperatury (Shabanov, Sorokin 1975). Drgania wiązań C - N są silnie anharmoniczne. Położenia równowagi grup NH_3^+ są symetryczne względem płaszczyzny C - C - O₂ (Blinc i in. 1971). Proponujemy więc model oparty o następujący uproszczony hamiltonian

$$H = \sum_{i=1}^3 h_i + H_{\text{int}}, \quad (2.1)$$

gdzie h_i ($i = 1, 2, 3$)

$$h_1 = \sum_{\underline{l}} \left\{ \frac{p_{\underline{l}}^2}{2M_1} + \frac{A_1}{2} u_{\underline{l}}^2 \right\} + \frac{1}{4} \sum_{\underline{l}, \underline{l}_1} \Phi_{\underline{l}, \underline{l}_1}^{11} (u_{\underline{l}} - u_{\underline{l}_1})^2,$$

$$h_2 = \sum_{\underline{l}} \left\{ \frac{P_{\underline{l}}^2}{2M_2} - \frac{A_2}{2} S_{\underline{l}}^2 + \frac{D_2}{4} S_{\underline{l}}^4 \right\} + \frac{1}{4} \sum_{\underline{l}, \underline{l}_1} \Phi_{\underline{l}, \underline{l}_1}^{22} (S_{\underline{l}} - S_{\underline{l}_1})^2,$$

$$h_3 = \sum_{\underline{l}} \left\{ \frac{\pi_{\underline{l}}^2}{2M_3} - \frac{A_3}{2} X_{\underline{l}}^2 + \frac{B_3}{4} X_{\underline{l}}^4 \right\} + \frac{1}{4} \sum_{\underline{l}, \underline{l}_1} \Phi_{\underline{l}, \underline{l}_1}^{33} (X_{\underline{l}} - X_{\underline{l}_1})^2,$$

oznaczają odpowiednio hamiltoniany jednocząstkowe dla grup

$$SO_4(1), \quad Gl\ I(2), \quad C-N(3) \quad H_{int}$$

opisuje oddziaływanie między wyróżnionymi podukładami. M_i jest masą efektywną mody drgań sieciowych, $(u_{\underline{l}}, p_{\underline{l}})$, $(S_{\underline{l}}, P_{\underline{l}})$, $(X_{\underline{l}}, \pi_{\underline{l}})$ oznaczają zmienne kanonicznie sprzężone: współrzędną oraz pęd uogólniony. Dla prostoty zakładamy, że każda z grup molekularnych aktywnych w przejściu fazowym jest opisana przez jednokomponentową zmienną, którą oczywiście należy interpretować jako lokalną współrzędną normalną. Masy efektywne odpowiadające danej modzie związanej z rotacjami grup molekularnych mają sens momentów bezwładności.

Hamiltonian (2.1) opisuje układ trzech oddziałujących podukładów. Jednakże w TGS-ie grupy $Gl\ I$ oddziałują ze sobą

głównie poprzez jony SO_4^{2-} (Zasławski i in. 1977) tzn.

$\Phi_{\underline{u}\underline{u}}^{22} \approx 0$, $\Phi_{\underline{u}\underline{u}}^{33} \approx 0$. Zgodnie z poprzednimi sugestiami (Blinic i in. 1971) PF w układzie wiązań C - N jest typu porządek - nieporządek zaś przejście fazowe w podukładzie grup Gl I ma charakter przemieszczeniowy (Hoffman i in. 1977), aczkolwiek rezultaty pewnych badań zdają się temu przeczyć (patrz np. Blinc i in. 1967)

3. Model PF w TGS-ie.

Jeżeli przyjmiemy założenie modelu Zasławskiego i współpracowników (1977), że drgania grup SO_4 występują wzdłuż ferroelektrycznej osi b (patrz również Shabanov, Sorokin 1975) wówczas H_{int} (2.1) będzie miał następującą postać (uwzględniamy wyrazy najniższego rzędu w zmiennych u, s, X):

$$H_{int} = - \sum_{\underline{u}\underline{u}} \Phi_{\underline{u}\underline{u}}^{12} u_{\underline{u}} s_{\underline{u}} - \sum_{\underline{u}\underline{u}} \Phi_{\underline{u}\underline{u}}^{13} u_{\underline{u}} X_{\underline{u}} - \sum_{\underline{u}\underline{u}} \Phi_{\underline{u}\underline{u}}^{23} s_{\underline{u}} X_{\underline{u}} \quad (3.1)$$

Wtedy z warunków równowagi:

$$a_1 \mu - g_0^{12} \eta - g_0^{13} \xi = 0 \quad (3.2a)$$

$$\eta^3 - (1-3\gamma)\eta - g_0^{12} \mu - g_0^{23} \xi = 0, \quad (3.2b)$$

$$b_3 \xi^3 - (a_3 - 3b_3 w) \xi - g_0^{13} \mu - g_0^{23} \eta = 0, \quad (3.2c)$$

gdzie

$$\mu = \sqrt{\frac{B_2}{A_2}} \langle u_{\perp} \rangle, \quad \eta = \sqrt{\frac{B_2}{A_2}} \langle s_{\perp} \rangle, \quad \xi = \sqrt{\frac{B_2}{A_2}} \langle x_{\perp} \rangle,$$

$$y = \frac{B_2}{A_2} \left\langle \left(s_{\perp} - \langle s_{\perp} \rangle \right)^2 \right\rangle, \quad w = \frac{B_2}{A_2} \left\langle \left(x_{\perp} - \langle x_{\perp} \rangle \right)^2 \right\rangle,$$

$$a_1 = \frac{A_1}{A_2}, \quad a_3 = \frac{A_3}{A_2}, \quad b_3 = \frac{B_3}{B_2},$$

$$g_q^{xx_1} = \frac{1}{A_2} \Phi_q^{xx_1}, \quad (x \neq x_1),$$

wynika, że charakter przejścia fazowego z fazy nieuporządkowanej, w której $\mu = 0$, $\eta = 0$, $\xi = 0$, do fazy uporządkowanej $\mu \neq 0$, $\eta \neq 0$, $\xi \neq 0$, zależy od wzajemnych relacji między parametrami modelu. Jakkolwiek, ze względu na znaczną ich liczbę nie jest możliwa analiza podobna do przeprowadzonej przez Stamenkovića i in. (1976) (patrz również rozdział II25) to jednak przybliżone oszacowania pozwalają stwierdzić, że jeśli spełnione są relacje:

$$\frac{(g_0^{12})^2}{a_1} \gtrsim \frac{1}{3}, \quad (3.3)$$

$$g_0^{13}, g_0^{23} \ll g_0^{12},$$

to przejście fazowe w podsieci (2) (Gl I) jest typu przemieszczenia, a w układzie wiązań C - N, typu porządek - nieporządek. Częstości wzbudzeń fononowych w układzie są wtedy określone w następujący sposób:

$$\begin{aligned}\Omega_{\underline{q}_1}^2 &= \frac{1}{2} (\nu_{\underline{q}_1}^2 + \nu_{\underline{q}_2}^2) - \frac{1}{2} \left\{ (\nu_{\underline{q}_1}^2 - \nu_{\underline{q}_2}^2)^2 + \frac{4}{m_1} (g_{\underline{q}}^{12})^2 \right\}^{1/2}, \\ \Omega_{\underline{q}_2}^2 &= \frac{1}{2} (\nu_{\underline{q}_1}^2 + \nu_{\underline{q}_2}^2) + \frac{1}{2} \left\{ (\nu_{\underline{q}_1}^2 - \nu_{\underline{q}_2}^2)^2 + \frac{4}{m_1} (g_{\underline{q}}^{12})^2 \right\}^{1/2}, \\ \Omega_{\underline{q}_3}^2 &= \nu_{\underline{q}_3}^2\end{aligned}\tag{3.4}$$

gdzie

$$\nu_{\underline{q}_1}^2 = \frac{1}{m_1} \left(a_1 + f_0^{(1)} - f_{\underline{q}}^{(1)} \right),$$

$$\nu_{\underline{q}_2}^2 = 3(\eta^2 + \gamma) - 1 + f_0^{(2)} - f_{\underline{q}}^{(2)} \simeq 3(\eta^2 + \gamma) - 1,$$

$$\nu_{\underline{q}_3}^2 = \frac{1}{m_3} \left\{ 3b_3(\xi^2 + \omega) - a_3 + f_0^{(3)} - f_{\underline{q}}^{(3)} \right\} \simeq \frac{1}{m_3} \left\{ 3b_3(\xi^2 + \omega) - a_3 \right\},$$

$$m_i = \frac{M_i}{M_2}, \quad f_q^{(x)} = \frac{1}{A_2} \Phi_q^{xx},$$

są częstościami wzbudzeń w podukładach 1, 2, 3.

Próba dopasowania parametrów modelu do opisu PF w TGS-ie (porównanie Ω_{qi}^2 z częstościami wzbudzeń obserwowanych w eksperymencie (Shabanov, Sorokin 1975, Sawatimova i in. 1968)) prowadzi do wniosku, że $\frac{(g_{12}^{12})^2}{a_1}$ ma wartość mniejszą od oczekiwanej,

$$\frac{(g_{12}^{12})^2}{a_1} \lesssim \frac{1}{6}$$

Wtedy w szerokim zakresie temperatur może być spełniona równość:

$$\frac{\Omega_{01}^2}{\Omega_{02}^2} \approx \frac{\omega_1^2}{\omega_2^2}$$

Jednakże, w fazie niskotemperaturowej, ω_2 maleje ze wzrostem temperatury, natomiast ω_1 pozostaje praktycznie stałe i wzrasta w obszarze temperatur bliskich T_c (dla TGS jest to obszar

$T_c - T \lesssim 15 \text{ K}$, dla innych kryształów z rodziny tzn. TGSe, TGFe, jest nieco mniejszy i dla TGSe $T_c - T \lesssim 3 \text{ K}$). Natomiast, zarówno Ω_{01} jak i Ω_{02} , maleją ze wzrostem temperatury oraz

$$\Omega_{01}(T_c) = 0$$

W fazie nieuporządkowanej ($T > T_c$), w widmie wzbudzeń obserwuje się jedno wzbudzenie o częstości $\omega_3 \geq \omega_1(T_c)$, zamiast dwóch poprzednich ω_1, ω_2 (Shabanov, Sorokin 1975). Proponowany powyżej model, (2.1), (3.1) nie opisuje tej charakterystycznej cechy PF w kryształach z rodziny siarczanu trójglicyny.

Jeżeli zrezygnujemy z założenia modelu Zaskawskiego i współpracowników (1977) tzn. przyjmiemy, że rozważane drgania grup SO_4 występują wzdłuż osi innej niż oś ferroelektryczna, to również wyrazy opisujące oddziaływanie w H_{int} (2.1) mogą mieć inną postać. Asymetria faz, związana z faktem, że w fazie uporządkowanej ($T < T_c$) mamy dwa wzbudzenia, a w fazie nieuporządkowanej, ($T > T_c$), jedno, pozwala przypuszczać, że wyrazy najniższego rzędu w energii oddziaływania mogą być zapisane w następującej postaci:

$$H_{int} = - \sum_{\underline{l}, \underline{l}_1} \Phi_{\underline{l}, \underline{l}_1}^{12} u_{\underline{l}} s_{\underline{l}_1}^2 - \sum_{\underline{l}, \underline{l}_1} \Phi_{\underline{l}, \underline{l}_1}^{13} u_{\underline{l}} x_{\underline{l}_1}^2 - \sum_{\underline{l}, \underline{l}_1} \Phi_{\underline{l}, \underline{l}_1}^{23} x_{\underline{l}} s_{\underline{l}_1}. \quad (3.1a)$$

W tym przypadku, z warunków równowagi:

$$a_1 \mu - g_0^{12} (\eta^2 + y) - g_0^{13} (\xi^2 + w) = 0,$$

$$\eta^3 - (1-3y)\eta - 2g_{\underline{0}}^{12}\eta\mu - g_{\underline{0}}^{23}\xi - 2\sqrt{\frac{B_2}{A_2^3}} \sum_{\underline{l}_1} \Phi_{\underline{l}_1}^{12} \langle s_{\underline{l}_1} u_{\underline{l}_1} \rangle = 0,$$

$$b_3 \xi^3 - (a_3 - 3b_3 w)\xi - 2g_{\underline{0}}^{13}\xi\mu - g_{\underline{0}}^{23}\eta - 2\sqrt{\frac{B_2}{A_2^3}} \sum_{\underline{l}_1} \Phi_{\underline{l}_1}^{13} \langle x_{\underline{l}_1} u_{\underline{l}_1} \rangle = 0,$$

wynika, że w fazie nieporządkowanej

$$\mu \neq 0, \eta = 0 = \xi,$$

a w fazie uporządkowanej

$$\mu \neq 0, \eta \neq 0, \xi \neq 0.$$

Sens oznaczeń pozostał taki sam jak poprzednio (3.3), przy czym

$$g_{\underline{q}}^{12} = \frac{1}{\sqrt{A_2 B_2}} \Phi_{\underline{q}}^{12}, \quad g_{\underline{q}}^{13} = \frac{1}{\sqrt{A_2 B_2}} \Phi_{\underline{q}}^{13}$$

Oddziaływanie między kompleksami SO_4 (1) a grupami Gl I (2) i wiązaniami C - N ma charakter rozproszeniowy^{*} w fazie nieporządkowanej. W fazie uporządkowanej pojawia się również rezonansowa część oddziaływania, H_{re} :

^{*}) Takiego sformułowania użyto dla określenia oddziaływania biliniowego w jednych i liniowego w drugich zmiennych (Pytte 1970) w odróżnieniu od oddziaływania rezonansowego, w obu zmiennych (tamże).

$$H_{re} = - 2\langle s_{\underline{z}} \rangle \sum_{\underline{ll}_1} \Phi_{\underline{ll}_1}^{12} s_{\underline{z}} u_{\underline{l}_1} - 2\langle x_{\underline{z}} \rangle \sum_{\underline{ll}_1} \Phi_{\underline{ll}_1}^{13} x_{\underline{z}} u_{\underline{l}_1} \quad (3.6)$$

W przybliżeniu pseudoharmonicznym otrzymujemy następujące równanie ruchu dla FG:

$$\begin{pmatrix} M_1(\omega^2 - \frac{A_2}{M_2} \nu_{1q}^2) & 2\Phi_{\underline{0}}^{12}\langle s_{\underline{z}} \rangle & 2\Phi_{\underline{0}}^{13}\langle x_{\underline{z}} \rangle \\ 2\Phi_{\underline{0}}^{12}\langle s_{\underline{z}} \rangle & M_2(\omega^2 - \frac{A_2}{M_2} \nu_{2q}^2) & \Phi_{\underline{q}}^{23} \\ 2\Phi_{\underline{0}}^{13}\langle x_{\underline{z}} \rangle & \Phi_{\underline{q}}^{23} & M_3(\omega^2 - \frac{A_2}{M_2} \nu_{3q}^2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G^{uu} & G^{us} & G^{ux} \\ G^{su} & G^{ss} & G^{sx} \\ G^{xu} & G^{xs} & G^{xx} \end{pmatrix} = \mathbb{I} \quad (3.7)$$

gdzie np. $G^{us} = \langle\langle u | s \rangle\rangle_{q\omega}$ $\nu_{1q}^2, \nu_{2q}^2, \nu_{3q}^2$

oznaczają częstości wzbudzeń w podukładach (1), (2), (3), a hamiltonian ma postać (2.1), (3.1a). Zatem w fazie nieuporządkowanej częstości wzbudzeń są określone następująco:

$$\Omega_{1q}^2 = \nu_{1q}^2, \quad \Omega_{2,3q}^2 = \frac{1}{2} \left\{ (\nu_{2q}^2 + \nu_{3q}^2) \mp \sqrt{(\nu_{2q}^2 - \nu_{3q}^2)^2 + 4 \frac{(g_q^{23})^2}{m_1 m_3}} \right\} \quad (3.4a)$$

Jeżeli przyjąć, że PF w podukładach (2) i (3) jest typu porządek - nieporządek ($f_0^{(1)} \ll 1$, $f_0^{(2)} \ll 1$) oraz, że sprzężenie g^{23} między tymi podukładami jest na tyle słabe, że nie zmienia jego charakteru, to można przypuszczać, że miękka moda jest przetłumiona ($T > T_c$) (patrz Scott 1974, Lines, Glass 1977). W fazie uporządkowanej obecność w hamiltonianie członów odpowiedzialnych za oddziaływanie rezonansowe może prowadzić do istotnych modyfikacji. Jeżeli spełniony jest warunek

$$2 \Phi_0^{12} \langle S_z \rangle \gg 2 \Phi_0^{13} \langle X_z \rangle, \Phi_0^{23}, \quad (3.8)$$

to, z (3.7) wyznaczamy częstości wzbudzeń:

$$\Omega_{1,2q}^2 \simeq \frac{1}{2} (\nu_{1q}^2 + \nu_{2q}^2) \mp \frac{1}{2} \sqrt{(\nu_{1q}^2 - \nu_{2q}^2)^2 + \frac{4}{m_1} (g_{q}^{12})^2 \eta^2},$$

$$\Omega_{3q}^2 \simeq \nu_{3q}^2, \quad (3.4b)$$

Jak stwierdzono na podstawie wstępnych oszacowań rachunkowych, zadawalające, w porównaniu z eksperymentalnymi, wyniki, otrzymuje się dla

$$\frac{(g_0^{12})^2}{a_1} \lesssim \frac{1}{10}, \quad g_0^{12} \gg g_0^{13}, \quad g_0^{12} \eta \gg g_0^{23},$$

$$\frac{a_1}{m_1} \sim 1 \div 2,$$

oraz a_3 i b_3 niewiele różniących się od jedności. Wtedy częstość mody Ω_{20} maleje a częstość mody Ω_{01} pozostaje stała lub nieco wzrasta dla ν_{01} bliskich ν_{02} (w fazie uporządkowanej).

Można więc przypuszczać, że model sformułowany w oparciu o uproszczony hamiltonian (2.1), gdzie H_{int} jest zdefiniowane w (3.1a), opisuje przejście fazowe w kryształ siarczanu trójglicyny. Potwierdzenie takiego przypuszczenia może stanowić rozwiązanie układu równań (3.2a) oraz (3.4b) oraz porównanie temperaturowych zależności, polaryzacji spontanicznej i częstości wzbudzeń z danymi doświadczalnymi. Obok problemów natury technicznej (znaczną liczbą parametrów w modelu) istnieje jeszcze jeden zasadniczy problem. Przedstawiony model w przybliżeniu pseudoharmonicznym jest modelem przejścia fazowego z miękką modą. Specyficzny charakter oddziaływań między podukładami nakazuje jednak zbadanie charakteru PF w ramach innych metod, pozwalających uwzględnić tłumienie. Z tego względu przedstawione rezultaty, otrzymane w przybliżeniu pseudoharmonicznym mogą być traktowane jako punkt wyjścia do dalszych badań teoretycznych nad zaproponowanym modelem.

Podsumowując, należy zwrócić uwagę na ^{rolę} ~~aktywne~~ w PF grup molekularnych. Istotne znaczenie, z punktu widzenia własności statycznych (polaryzacja spontaniczna), mają podsieci grup glicynowych oraz wiązania C - N. Wydaje się, że grupy SO_4 wraz z grupami Gl I spełniają istotną rolę w mechanizmie przejścia fazowego tzn. opisują dynamiczne własności układu. Dodajmy, że w fazie uporządkowanej obserwuje się jeszcze jedną modę (Sawati

mová, Šimová 1968), której częstość zmienia się z temperaturą. W myśl powyższych rozważań należałoby ją wiązać ze wzbudzeniami $C-N$ (opisującymi oscylacje wokół osi $\alpha \sin \beta$). Do tej pory brak identyfikacji tego wzbudzenia. Jak jednak stwierdził G-łanov (1968) częstości rotacyjnych drgań grup $C-H$ powinny być zawarte w obszarze niskoczęstotliwościowym ($10 - 100 \text{ cm}^{-1}$).

V. PODSUMOWANIE. UWAGI KOŃCOWE.

W pierwszej części rozdziału drugiego przedstawiono rozszerzenie uogólnionego modelu ferroelektrycznych przejść fazowych na przypadek układu z wieloma atomami aktywnymi w komórce elementarnej. Rozpatrywano model dwupodsieciowy, gdzie określono sens "słabych" i "silnych" oddziaływań między atomami. Wskazano, że faza niskotemperaturowa może być uporządkowana ferro- lub antyferroelektrycznie w zależności od znaku stałej sprzężenia między podsieciami. W wyniku przyjętych założeń PF następuje bez zmiany symetrii translacyjnej. Badając podatność elektryczną jako funkcję temperatury, pokazano, że model uogólniony prowadzi do rezultatów podobnych do wyników otrzymanych w fenomenologicznych modelach ferroelektrycznych przejść fazowych. W dalszej części rozdziału dyskutowano nad pewnymi aspektami ferrielektrycznego PF typu przemieszczenia. Pokazano, że postępując zgodnie z koncepcją miękkiej mody jako mechanizmu odpowiedzialnego za PF można określić, na drodze analizy składowych wektorów polaryzacji, rodzaj uporządkowania w fazie niskotemperaturowej. Metodę taką można stosować w przypadku bardziej skomplikowanych układów wielopodsieciowych. W nawiązaniu do prac doświadczalnych oraz modeli teoretycznych ferrielektrycznego przejścia fazowego w kryształach $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, rozpatrywano zachowanie się podatności. Funkcja podatności, posiada osobliwość w punkcie PF, zarówno ferri- jak i antyferrielektrycznego. Jedynie w przypadku antyferroelektrycznego PF,

$\chi(T)$ - jest ciągłą funkcją temperatury ponieważ wielkość, która jest proporcjonalna do stałej Curie - Weissa, jest równa zeru w punkcie $T=T_c$. Tym samym, PF w kryształach $(NH_4)_2SO_4$ jest, jak się wydaje, wynikiem wzajemnych przemieszczeń, raczej dwu nieekwiwalentnych grup NH_4 (Unruh, Rudiger 1972) niż grupy SO_4 i jednej z grup NH_4 (Dvořák, Ishibashi 1976). Anomalnie mała wartość stałej Curie - Weissa w temperaturze T_c , odpowiada sytuacji, kiedy PF ma charakter antyferroelektryczny bliski antyferroelektrycznego tzn. parametry obu podsieci różnią się nieznacznie. Dodatkowym argumentem świadczącym o słuszności ostatniego wniosku może być fakt, że polaryzacja spontaniczna w niskich temperaturach ma małą wartość (dwa rzędy mniejszą niż np. w TGS-ie). Również wyniki badań izomorficznego związku $(NH_4 \times K_{1-x})_2SO_4$ (Sawada i in. 1975) stanowią potwierdzenie naszych sugestii, a jednocześnie przeczą koncepcji Dvořáka oraz Ishibashi (1976). Autorowi nie są znane wyniki badań dynamiki niskoczęstotliwościowej, dlatego nie potwierdzono obecności miękkiej mody o wektorze falowym $q_1=0$.

W ostatnim paragrafie rozdziału drugiego w ramach dodatkowo przyjętego przybliżenia pola molekularnego, zbadano zachowanie się podatności oraz parametrów porządku dla ferro- i antyferroelektrycznych PF. Otrzymane rezultaty są jakościowo zgodne z wynikami teorii fenomenologicznej. Różnice dotyczą wartości współczynników i np. nie jest spełniona reguła "2" dla podatności. Zarówno^w rozdziale II jak i w rozdziale IV, przy formułowaniu modeli PF w kryształach o złożonej strukturze, korzystano z następującego przybliżenia: energia potencjalna

układu molekuł może być przedstawiona jako suma energii potencjalnych nieoddziałujących molekuł oraz członów opisujących oddziaływanie. Szczegółową dyskusję tego zagadnienia można znaleźć np. w monografii Wolkenshtein i in. 1972.

Warto w tym miejscu podkreślić istotę rozważań przeprowadzonych dla modeli dwupodsieciowych. W przypadku większej liczby wyróżnionych podukładów możliwe są różne typy przejść fazowych, jak również różne rodzaje wzajemnych uporządkowań. Wówczas, ogólna dyskusja może być oparta głównie na rozwiązaniach numerycznych skomplikowanych układów równań z wieloma parametrami. Natomiast dla układów dwupodsieciowych wskazano pewne ogólne własności PF a w szczególności zbadano zachowanie się podatności oraz rodzaje możliwych uporządkowań, bez odwoływania się do analizy numerycznej układu równań samouzgodnionych.

W rozdziale trzecim dyskutowano nad zagadnieniami dotyczącymi dynamicznych własności ferroelektrycznych PF. Wychodząc z ogólnych własności symetrii hamiltonianu modelowego, a mianowicie, niezmienniczość¹ ze względu na inwersję przestrzenną i czasową, pokazano, że miękka moda jest przetłumiona, przynajmniej w granicy $T \rightarrow T_c$. A zatem może być obserwowany pik centralny. Obecność piku centralnego o bardzo dużym natężeniu, w małym obszarze temperatur bliskich T_c ($\chi''_k(T) > 0$) jest związana z nieliniowymi efektami oraz faktem, że częstość miękkiej mody $\Omega_{k=0} \sim \omega_{k=0}$ zmierza do zera przy $T \rightarrow T_c$. Z drugiej strony, istnieje szereg ferroelektryków typu porządek - nieporządek, gdzie miękka moda jest silnie tłumiona bądź przetłumiona, poza obszarem przejścia, $(T - T_c / T_c) \sim 1$ (patrz np. Scott 1974). W świetle otrzymanych rezultatów, z sytuacją

taką mamy do czynienia w przypadku gdy $\chi_k^{(1)}$

$$\chi_k^{(1)} = \left(3B\langle s_L^2 \rangle - A + \Phi_0 - \Phi_k \right) - M\omega_k^2$$

jest istotnie większe od zera. Przypomnijmy jednak, że wyrażenie $\frac{1}{M}(3B\langle s_L^2 \rangle - A + \Phi_0 - \Phi_k)$ oznacza częstość drgań w ramach SCPA (w pracy Bunde, Diederich 1979 określono je jako RPA). Nasze spostrzeżenie jest zgodne z ogólnie znanym faktem że SCPA nie prowadzi do zadowalających rezultatów w przypadku PF typu porządek - nieporządek (Eisenriegler 1974, Gillis, Koehler 1974, Radosz 1981a).

Na podstawie dotychczasowych badań struktury widma nisko-częstościowego w pobliżu punktu PF (np. Müller 1979, Bruce, Cowley 1980) przyjmuje się, że pik centralny jest związany z dodatkowym, obok fluktuacji odpowiadających miękkiej modzie, procesem relaksacyjnym. Ostatnio pojawiły się prace, których autorzy sugerują, że efekt ten może być również związany z nieliniowym sprzężeniem ($T > T_c$) pomiędzy miękką modą a fluktuacjami energii (Ohnari, Takada 1979). W paragrafie III.4. pokazano, że uwzględnienie fluktuacji gęstości energii prowadzi do istotnych modyfikacji funkcji gęstości spektralnej. Otrzymane formuły nie są jednak w pełni zgodne z proponowanymi (np. Müller 1979), co sugerowali Ohnari i Takada (1979). Problem piku centralnego wymaga dalszych badań teoretycznych. W oparciu o rezultaty symulacji komputerowych (np. Schneider, Stoll 1976, 1978) można stwierdzić, że mechanizmy "wewnętrzne" wynikające z obecności miękkiej mody, prowadzą do powstania

piku centralnego. Jak się wydaje, opis tego zjawiska sprowadza się do określenia zmiennej hydrodynamicznej związanej z procesem o charakterze makroskopowego tunelowania (Beck 1976, Bruce, Cowley 1980).

Rozdział czwarty był poświęcony na dyskusję własności oraz próbę sformułowania modelu przejścia fazowego w kryształach izomorficznych z kryształem siarczynu trójglicyny. Na podstawie dotychczasowych wyników eksperymentalnych i teoretycznych wyróżniono trzy elementy struktury istotne dla PF. Porządkowanie wiązań C-N między symetrycznymi, względem płaszczyzny wyznaczonej przez pozostałe atomy Cl I, położeniami równowagi, daje główny wkład do polaryzacji spontanicznej (Stankowski 1975). Harmoniczne oscylacje kompleksów SO_4 oraz ich sprzężenie z rotacyjnymi drganiami Cl I, prowadzi do zbliżania się częstości wzbudzeń w fazie niskotemperaturowej. Pokazano, że jeżeli postępować zgodnie ze wskazówkami i założeniami. Zaskawskiego i współpracowników (1977), to obraz PF otrzymany w takim modelu, niewiele ma wspólnego z obserwowanym. Ze względu na asymetrię fazy nisko- i wysokotemperaturowej, niespotykaną w innych związkach, wydawało się uzasadnione przyjęcie oddziaływania kwadratowego w jednych i liniowego w drugich zmiennych. Założenie o dominującej roli jednego z trzech rodzajów sprzężeń między podukładami, pozwoliło na osiągnięcie rezultatów znacznie bliższych oczekiwanym. W związku z zastosowanym przybliżeniem, przejście z fazy niskotemperaturowej do fazy wysokotemperaturowej jest wywołane niestabilnością względem drgań odpowiadających miękkiej modzie. W fazie wysokotemperaturowej gdzie znika sprzężenie rezonansowe (1) - (2), (1) - (3), przyj-

muje się że oddziaływania, zarówno pomiędzy, jak i wewnątrz podsięci (2) i (3), są na tyle słabe, że przejście fazowe jest typu porządek - nieporządek. Można oczekiwać, że miękka moda jest przetłumiona i tym samym nie może być obserwowana jako dobrze określone wzbudzenie. Zasadniczym mankamentem stosowanego przybliżenia jest całkowite pomijanie efektów związanych z tłumieniem wzbudzeń.

Warto na koniec dodać, że rozpatrywane w pracy modele ferroelektrycznych przejść fazowych były w gruncie rzeczy oparte na prostym hamiltonianie zawierającym informację o istnieniu w widmie wzbudzeń układu, miękkiej mody. Jak wykazują eksperymenty, obecność miękkiej mody może być maskowana, w wyniku silnego tłumienia, jak np. w przypadku przejścia fazowego typu porządek - nieporządek w KDP. Z punktu widzenia własności termodynamicznych, PF w TGS-ie nie różni się od innych znanych PF w układach należących do klasy uniwersalności modelu Isinga (np. Nakamura i in. 1972). Ostatnie badania wykazały również istnienie piku centralnego (Miyakawa, Yagi 1980) w TGS-ie.

W związku z powyższymi uwagami, wydaje się, że przedstawiony model może służyć jako punkt wyjściowy do dalszych badań teoretycznych, jak również eksperymentalnych, a w szczególności badań struktury i własności widma w obszarze częstości $0 - 100 \text{ cm}^{-1}$.

Dodatek A

Jak wiadomo, przybliżenie fononów samouzgodnionych prowadzi do rozsądnych rezultatów w szerokim zakresie temperatur dla układów typu przemieszczenia. Eisenriegler (1974) pokazał że SCPA jest również odpowiednie w przypadku niskich temperatur (bliskich OK) niezależnie od wyboru parametrów w modelu (jednopodsieciowym). Bunde i Diederich (1979) pokazali, że przybliżenie to, określane jako RPA, zawodzi w niskich temperaturach, w modelu nieoddziałujących oscylatorów anharmonicznych. Ścisłe rozwiązanie takiego modelu, przedstawione przez Onoderę (1970), wykazuje, że średnie fluktuacje kwadratowe zachowują się jak $1 - \tau$ dla $\tau \rightarrow 0$ (przybliżenie klasyczne). Według Bunde i Diedericha (1979), średnie fluktuacje kwadratowe zachowują się jak $\frac{1}{3} + \tau$ (wynik otrzymany w ramach RPA). Poniżej pokażemy gdzie tkwi nieścisłość w rozwiązaniu. (Bunde, Diederich 1979).

Dla hamiltonianu (I 1.1) warunek równowagi ma postać:

$$\eta^3 - (1 - 3y) \eta = 0 \quad , \quad (1)$$

gdzie

$$y = \frac{\hbar}{N} \sum_{\underline{q}} \frac{1}{2\Omega_{\underline{q}}} \coth \frac{\hbar\Omega_{\underline{q}}}{2\tau} \quad , \quad (2)$$

$$\Omega_{\underline{q}}^2 = 3(\eta^2 + y) - 1 + f_{\underline{e}} - f_{\underline{q}} \quad , \quad (3)$$

Sens bezwymiarowych zmiennych pozostaje taki jak dotychczas (porównaj II. 4). W przybliżeniu pola molekularnego, $f_{\underline{q}} = 0$ ($\underline{q} \neq \underline{0}$) temperatura niestabilności fazy nieuporządkowanej jest określona w równaniu:

$$3y - 1 = 0 \Rightarrow \tau_0 = \frac{1}{3} \Omega_{\underline{0}}^2,$$

skąd

$$\tau_0 = \frac{1}{3} f_{\underline{0}} \quad (4)$$

W przypadku oscylatorów nieoddziałujących

$$\Phi_{\underline{ll}_1} \equiv 0,$$

$$f_{\underline{0}} = f_{\underline{q}} \equiv 0, \quad \tau_0 = 0. \quad (4a)$$

Jak jednak wynika z pracy (Gillis, Koehler 1974) (patrz również rozdział II. 3) przejście fazowe jest pierwszego rodzaju dla $f_{\underline{0}} < 2$, w szczególności dla $f_{\underline{0}} = 0$. W niskich temperaturach współistnieją dwie fazy

$$a) \quad \eta = 0 \quad (5a)$$

$$b) \quad \eta^2 = 1 - 3y \quad (5b)$$

Energie swobodne obu faz są odpowiednio równe (porównaj II.3.2)

$$a) \quad \mathcal{F}_a = \tau \ln \left\{ 2 \operatorname{sh} \left(\frac{\hbar \Omega_a}{2 \tau} \right) \right\} + \frac{3}{4} y_a^2, \quad (6a)$$

$$b) \quad \mathcal{F}_b = \tau \ln \left\{ 2 \operatorname{sh} \left(\frac{\hbar \Omega_b}{2 \tau} \right) \right\} + \frac{3}{4} y_b^2 - \frac{1}{2} \eta^2 + \frac{1}{4} \eta^4, \quad (6b)$$

gdzie

$$y_a \simeq \frac{\tau}{\Omega_a^2} = \frac{\tau}{3 y_a - 1}, \quad (7a)$$

$$y_b \simeq \frac{\tau}{\Omega_b^2} = \frac{\tau}{3(\eta^2 + y) - 1} \quad (7b)$$

Z równań (7) oraz (5b) otrzymujemy:

$$y_a = \frac{1}{6} \left(1 + \sqrt{1 + 12\tau} \right) \simeq \frac{1}{3} + \tau, \quad (\tau \rightarrow 0) \quad (8a)$$

$$y_b = \frac{1}{6} \left(1 - \sqrt{1 - 6\tau} \right) \simeq \frac{1}{2} \tau, \quad (\tau \rightarrow 0). \quad (8b)$$

Zatem, w przybliżeniu klasycznym ($\hbar \rightarrow 0$), dla $\tau \rightarrow 0$:

$$f_b \approx -\frac{1}{4} + h < \frac{1}{12} \approx f_a, \quad (9)$$

faza (b) ma niższą energię swobodną tzn. odpowiada stabilnemu stanowi. Ze wzoru (8a) widać, że średnie fluktuacje kwadratowe w fazie (a) ($\eta = 0$) są takie jak określono w pracy (Bunde, Diederich 1979). Natomiast w fazie (b), wielkość odpowiadająca średnim fluktuacjom kwadratowym:

$$\frac{B}{A} \langle S_{\perp}^2 \rangle = \eta^2 + y_b = 1 - 2y_b \approx 1 - \tau, \quad (10)$$

$(\tau \rightarrow 0)$

jest taka sama jak otrzymana przez Onoderę (1970). Warto dodać, że Wehner i Baeriswyl (1975) rozwinęli skomplikowaną technikę rachunkową, przy pomocy której otrzymali wynik niewiele różniący się od rezultatu (8a).

VI. LITERATURA

- Axe J.D., Shirane G. (1973) Phys.today 23, 32
- Beck H. (1976) J.Phys.- C Solid St. 9, 33
- Bjorkstam J.L. (1967) Phys. Rev. 153, 599
- Blinic R., Mali M., Osredkar R., Prelesnik A., Župancić I.,
Ehrenberg (1971), J.Chem.Phys. 55, 4843
- Blinic R., Pintar M., Župancić I. (1967) J.Phys.Chem.Solids
28, 405
- Blinic R., Žekš B. (1974) Soft modes in Ferroelectrics and
Antiferroelectrics, North - Holland, Amsterdam
- Bruce A.D., Cowley R.A. (1980) Adv.Phys. 29, 219
- Bruce A.D., Müller K.A., Berlinger W. (1979) Phys. Rev
Lett 42, 185
- Bunde A., Diederich S. (1979) Phys. Rev. B. 19, 4069
- Bunde A., Lam L. (1977a) Z.Phys. B 28, 225
- Bunde A., Lam L. (1977b) Solid State Commun. 21, 71
- Dvořák V., Ishibashi Y. (1976) J.Phys.Soc.Jap. 41, 548
- Eisenriegler E. (1974) Phys.Rev. B 9, 1029
- Galanov E.K., (1968) Optika i spektroskopija 24, 137.
- Gillis N.S., Koehler T.R. (1974) Phys. Rev. B 9, 3806.
- Götze W., Michel K. (1974) w Dynamical Properties of Solids,
wyd. Maradudin A.A., Horton K.,
North Holland, Amsterdam
- Hoffmann S.K., Szczepaniak L.S., Stankowski J. (1977) Prace
Naukowe Instytutu Fizyki Politechniki Wrocławskiej, Wrocław,
362

- Hoshino S., Okaya Y., Pepinsky R. (1959) Phys. Rev. 115, 323
- Kaminow I.P., Damen T.C. (1968) Phys. Rev. Lett. 20, 1105
- Kerr W.C. (1979) Phys. Rev. B 19, 5773
- Kobayashi K.K. (1968) J. Phys. Soc. Japan 24, 497
- Konwent H. (1977) Acta Univ. Wratislaviensis, Wrocław, 81
- Kubo R. (1957) J. Phys. Soc. Japan 12, 570
- Lines M.E., Glass A.M. (1977) Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials, Calderon Press, Oxford
- Miyakawa K., Yagi T. (1980) J. Phys. Soc. Japan 49, 1881
- Mori H. (1965) Prog. Theor. Phys. 33, 423
- Müller K.A. (1979) w Proc. Int. Conf., Switzerland, wyd. C.P. Enz
- Nakamura E. (1972) Phys. Rev. B 5, 1072
- Nettleton R.E. (1975) J. Phys. C Solid St. 8, 943
- Ohnari I., Takada S. (1979) J. Phys. Soc. Japan 61, 11
- Okada K. (1969) J. Phys. Soc. Japan 27, 420
- (1970) J. Phys. Soc. Japan 28 S, 58
- (1974) J. Phys. Soc. Japan 37, 1226
- Onodera Y. (1970). Prog. Theor. Phys. 44, 1477
- Paszkiewicz T. (1978) Acta Phys. Polon. A 53, 799
- Płakida N.M., Aksenov V.L. (1978) Teor. Mat. Fiz. 35, 104
- Płakida N.M. (1970) Phys. Lett. A 32, 134
- Płakida N.M., Aksenov V.L., Kowalski J.M., Priezzhev V.B.
- Braeter H, Fiz. Tverd. Tela 18, 2920
- Pytte E. (1970) Phys. Rev. B 1, 924
- (1972) Phys. Rev. B 5, 3758
- Radosz A. (1979) Raporty Fust. Fizyki Polit. Wr. SPR. nr 14
- (1980) Raporty Inst. Fizyki Polit. Wr. S. PRE nr 178

- (1981) Acta Phys. Polon. A 59, (369)
- (1981a) (w druku)
- Riste T., Samuelson E.J., Otnes K., Feder J. (1971), Solid State Commun. 9, 1455
- Sawada A., Ohya S., Ishibashi Y., Takagi Y. (1975) J. Phys. Soc. Japan 38, 1408
- Sawatimova S., Simova A. (1968) Optika i spektroskopija 24, 236
- Schneider T., Stoll E. (1976) Phys. Rev. B 13, 1216
- (1978) Phys. Rev. B 17, 1302
- Scott J.F. (1974) Rev. Mod. Phys. 46, 83
- Shabanov V.F., Sorokin A.V. (1975) Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz. 39, 734
- Stamenković S., Plakida N.M., Aksenov V.L., Sikloš T., (1976) Phys. Rev. B 14, 5080
- Stankowski J. (1975) Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz. 39, 708
- Suzuki I., Okada K. (1978) J. Phys. Soc. Japan 45, 1302
- Thomas H. (1971) w Structural Phase Transitions and Soft Modes, wyd. E.J. Samuelson, E. Anderson, J. Feder (Universitetsforlaget) Oslo, 15
- Tyablikov S.V. (1975) Metody kvantowej teorii magnetizma, Nauka, Moskwa
- Unruh (1970) Solid State Commun 8, 1951
- Unruh, Rudiger (1972) J. Phys. 33, 77
- Vaks V.G. (1973) Vvedenije v mikroskopическую teoriu segnetoelektrikov, Nauka, Moskwa
- Wehner R.K., Baeriswyl D. (1975) Physica A 81, 129
- Wolkenshtein M.V., Gribov L.A., Eliszawicz M.A., Stiepanov B.I. (1972) Kolebanija molekul, Nauka, Moskwa

Zaslowski G.M., Skabanov V.F., Aleksandrov K.S., Aleksandrova

J.P. (1977) Zhurn.Eksp.Teor.Fiziki 72, 602.

Zubarew D.N.(1974) Termodynamika statystyczna (tłum.),

Warszawa, PWN

L I S T A O D B I O R C Ó W

1. Biblioteka I-9	1 egz.
2. Biblioteka Główna	1 egz.
3. Doc.dr hab. Henryk Konwent	1 egz.
4. Recenzenci	2 egz.
5. Dr Tadeusz Paszkiewicz	1 egz.
6. Instytut Fizyki Teoretycznej UW	1 egz.
7. Autor	1 egz.

Razem	8 egz.
-------	--------
