

Приближение независимых ангармонических осцилляторов в теории структурных фазовых переходов в кристаллах

© М.Б. Смирнов, J. Hlinka*

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук,
199155 Санкт-Петербург, Россия

* Институт физики Чешской академии наук,
CZ-18221 Прага, Чехия

E-mail: mike@isc.nw.ru

(Поступила в Редакцию 21 марта 2000 г.
В окончательной редакции 10 мая 2000 г.)

Обсуждается приближение независимых ангармонических осцилляторов — новый метод микроскопической теории динамики ангармонических кристаллов. Проведено сравнение этого метода с традиционными методами среднего поля и перенормированных самосогласованных фононов с точки зрения анализа основных приближений. Рассмотрены результаты, получаемые разными методами в описании структурного фазового перехода в одноатомном ангармоническом кристалле, что позволило оценить численную точность различных приближений. Показано, что для этой модели в области неустойчивости типа смещения новый метод в отличие от метода самосогласованных фононов правильно описывает фазовый переход как переход второго рода. Вычисленное значение температуры фазового перехода в пределе смещения монотонно стремится к точному значению в отличие от результата, полученного в методе среднего поля.

Работа частично поддержана грантом INCO Copernicus (N ERBICI 15 CT 970712).

Корректная физическая теория должна, с одной стороны, учитывать основные факторы, влияющие на изучаемое явление, а с другой стороны, быть достаточно простой, чтобы с ее помощью можно было получать количественно значимые результаты для реальных объектов. Совместное выполнение этих требований в большинстве случаев оказывается непростой задачей. Именно так обстоит дело в микроскопической теории структурных фазовых переходов (СФП) в кристаллах. Кристаллы, испытывающие СФП и представляющие значительный интерес в силу сопутствующих аномалий различных физических характеристик, часто являются сложными структурами с низкой симметрией и большим числом атомов в ячейке. Динамика таких кристаллических решеток при низкой температуре сравнительно просто описывается в квазигармоническом приближении (QHA — *quasiharmonic approximation*), но в области СФП, где возрастает роль ангармонических вкладов и некоторые моды становятся гармонически неустойчивыми, QHA уже неприменимо. Существующие теоретические методы микроскопического описания динамики сильно ангармонических кристаллов слишком сложны, чтобы быть применимыми к сложным многоатомным кристаллам. Создание новых методов в теории динамики ангармонических кристаллов и достаточно точных и применимых к исследованию сложных низкосимметричных структур остается актуальной задачей физики твердого тела.

В работе [1], где рассматривалась динамика решетки и СФП в кристалле RbCaF_3 , был предложен способ, как, сохраняя концептуальную простоту QHA, расширить его применимость в область термодинамических условий, где некоторые нормальные колебания решетки становятся гармонически неустойчивыми, т.е. характе-

ризуются комплексными частотами. Для этого оказалось достаточным при вычислении их вклада в энтропию учесть ангармонические поправки для каждого из осцилляторов, сохраняя представление об их независимости. Поэтому такой подход можно назвать приближением независимых ангармонических осцилляторов (IAO — *independent anharmonic oscillators*). В работе [2] этот метод был применен для исследования СФП в кварце. С его помощью удалось описать аномальное тепловое расширение кварца, а полученные в работе [1,2] теоретические оценки температуры СФП оказались весьма близки к наблюдаемым в эксперименте. Однако ни строгого обоснования приближений, лежащих в основе IAO, ни его сравнения с другими (традиционными) методами до сих пор сделано не было. Цель данной работы — заполнить этот пробел.

1. Теоретическое обоснование: анализ основных приближений

Расчет свободной энергии в классическом приближении связан с вычислением статистического интеграла

$$Z = \iiint_{x_1 \dots x_n} e^{-\frac{U(x_1, \dots, x_n)}{T}} dx_1 \dots dx_n, \quad (1)$$

здесь T — температура, x_n — координаты атомов, а U — потенциальная энергия. Интегрирование по координатам всех атомов в бесконечном кристалле является сложной математической задачей, решение которой невозможно без использования упрощающих приближений. Обычно используют представление потенциальной функции

(ПФ) в виде суммы одночастичных функций

$$U(x_1, \dots, x_n) = \sum_i \phi_i(x_i). \quad (2)$$

В этом случае статистический интеграл разбивается на произведение простых интегралов

$$Z_i = \int e^{-\frac{\phi_i(x)}{T}} dx. \quad (3)$$

Наиболее широко используемый прием, приводящий к разложению (2), — это идея среднего поля, состоящая в том, что при анализе вариации ПФ вдоль одной из координат мгновенные значения других координат полагаются равными их термодинамическим средним. Идея среднего поля реализована в приближении независимых узлов (ISA — independent-site approximation) [3], где полагают, что каждый атом решетки движется независимо в некотором среднем поле, определяемом одночастичным потенциалом

$$\phi(x) = U(\bar{x}_1, \dots, x, \dots, \bar{x}_n). \quad (4)$$

В этом приближении не накладывают никаких ограничений на конкретный вид ПФ. Такая универсальность ISA приводит к значительным трудностям при вычислении соответствующих статистических интегралов (3). Вычисления значительно упрощаются, если идею среднего поля применить не к самой ПФ, а к ее разложению в степенной ряд в окрестности точки $x = \bar{x}$. Если затем перейти к нормальным координатам решетки $q(\mathbf{k})$, то квадратичная часть такого разложения примет диагональный вид. В простейшем варианте, QHA, это разложение обрывают на квадратичных членах. В таком случае сразу получаем расщепление координат, одномодовые потенциалы имеют простой вид

$$\phi(q_i(\mathbf{k})) = \frac{1}{2} \lambda_i(\mathbf{k}) |q_i(\mathbf{k})|^2, \quad (5)$$

и интегралы (3) вычисляются элементарно при условии, что все собственные числа динамической матрицы $\lambda(\mathbf{k})$ положительны. Это условие не выполняется в области СФП, где необходим учет высших членов разложения. Чтобы это совершить и при этом сохранить расщепление вкладов разных мод, в ангармонических членах разложения выделяют произведения $q_i(\mathbf{k})q_i(-\mathbf{k})$ и заменяют выражения для коэффициентов при этих членах их средними значениями. В результате такой операции получают одномодовые потенциалы

$$\phi(q_i(\mathbf{k})) = \frac{1}{2} (\lambda_i(\mathbf{k}) + \Delta_i(\mathbf{k})) |q_i(\mathbf{k})|^2. \quad (6)$$

Величины $\Delta_i(\mathbf{k})$ зависят от ангармонических коэффициентов разложения и от средних значений $\langle q_j(\mathbf{k})q_j(-\mathbf{k}) \rangle$. Стабилизирующая ангармоническая поправка $\Delta_i(\mathbf{k})$ растет с повышением температуры, и сумма $\lambda + \Delta$ остается положительной даже в области СФП. В работе [3] такой

подход получил название приближения независимых мод (ИМА — independent-mode approximation). Это приближение чаще называют приближением перенормированных (или самосогласованных) фононов. Изложение формализма этого метода в общем виде можно найти, например, в обзоре [4]. В следующем разделе мы рассмотрим этот подход более подробно применительно к случаю одномодового кристалла.

Рассматриваемый нами метод ИАО использует ту же идею среднего поля, что и метод ISA. Применяя к разложению ПФ в пространстве нормальных координат способ определения одночастичных потенциалов (4) и учитывая, что среднее значение $q_i(\mathbf{k})$ равно нулю, получаем разложение, в котором отсутствуют перекрестные члены, соответствующие взаимодействию между разными модами, но одномодовые потенциалы содержат ангармонические вклады

$$\phi(q_i(\mathbf{k})) = \frac{1}{2} \lambda_i(\mathbf{k}) |q_i(\mathbf{k})|^2 + \frac{1}{24} \mu_i(\mathbf{k}) |q_i(\mathbf{k})|^4 + \dots \quad (7)$$

Приближение ИАО, так же как и ИМА, остается физически содержательным и в случае, когда некоторые $\lambda < 0$, так как оно учитывает стабилизирующее действие ангармонических вкладов. Соответствующие интегралы (3) несложно вычислить, используя специальную функцию $G(p)$ (см. [2] и Приложение).

2. Фазовый переход в модельной системе 2—4

Вопрос о применимости или преимуществах того или иного приближения в теории СФП вряд ли можно окончательно решить исходя лишь из общих соображений, рассматривая и сравнивая лежащие в их основе допущения. Представляет несомненный интерес сравнение численных результатов, полученных в разных приближениях для модельной системы, в которой характер СФП может вырваться от типа смещения до типа порядок—беспорядок. В качестве такой системы может служить сравнительно простая и хорошо изученная модель 2—4. Это одноатомная кубическая решетка, каждый атом которой находится в локальном двухминимумном потенциале вида $\nu(x) = -\frac{1}{2}\alpha x^2 + \frac{1}{4}\beta x^4$ и связан с шестью ближайшими соседями гармоническими силами, потенциал которых имеет вид $\frac{1}{2}\gamma(x_i - x_j)^2$. Чтобы упростить ситуацию, рассматривают одномерное движение, полагая, что гармонические силы между соседними атомами изотропны. Эта система служит простейшей моделью активной при фазовом переходе подрешетки, взаимодействие которой со всеми прочими подрешетками заменяется потенциальным полем пассивной среды.

Перейдем к безразмерным величинам, приняв за единицу длины $(\alpha/\beta)^{1/2}$, а за единицу энергии — α^2/β . ПФ

примет вид

$$U(x) = \sum_i \left(\nu(x_i) + \frac{1}{2} \kappa \sum_j (x_i - x_j)^2 \right), \quad (8)$$

где $\nu(x) = -\frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{4}x^4$, а $\kappa = \frac{\gamma}{\alpha}$ — единственный параметр модели. В дальнейшем будет удобнее использовать величину $\chi = 6\kappa$. Положим также, что масса атомов равна единице.

При любых значениях параметра χ рассматриваемая система статически устойчива при $x = \pm 1$. Это низкотемпературная низкосимметричная α -фаза. При повышении температуры термодинамически предпочтительной становится статически неустойчивая высокосимметричная β -фаза, соответствующая $x = 0$. При некоторой температуре T_c система испытывает фазовый переход II рода. Характер этого перехода зависит от величины χ : при $x \gg 1$ — это фазовый переход типа смещения, а при $\chi \ll 1$ — это фазовый переход типа порядок-беспорядок [3]. Величина T_c оказывается почти пропорциональной значению χ , поэтому в дальнейшем при обсуждении численных результатов будем вместо T_c рассматривать отношение $\tau_c = T_c/\chi$.

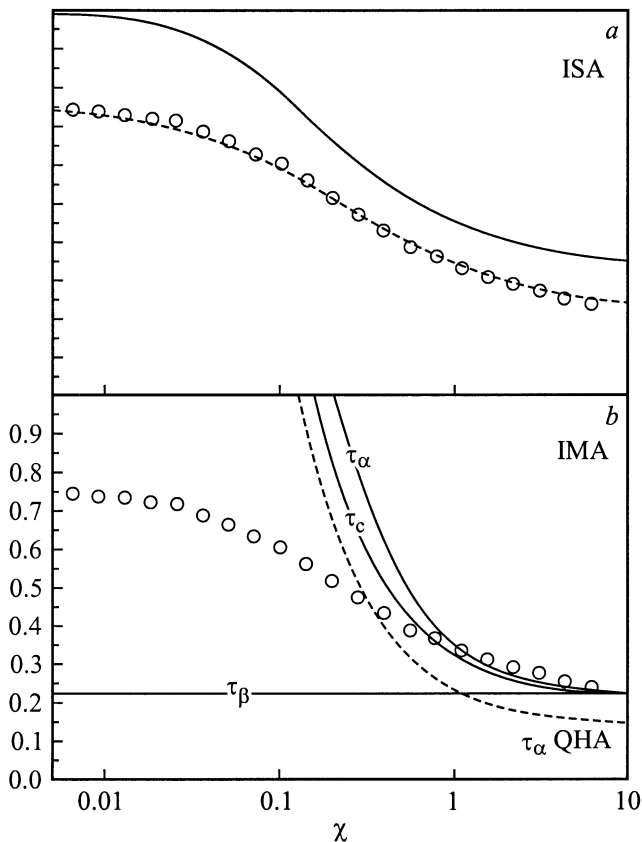


Рис. 1. Зависимость τ_c от χ : рассчитанная методом Монте-Карло [5] (кружки, *a*); экстраполированная по эвристической формуле [6] (штриховая линия, *a*); вычисленная методом ISA (сплошная линия, *a*) и методом IMA (сплошная линия, *b*). На рис. *b* также изображены соответствующие кривые для $\tau_\alpha(\chi)$ и $\tau_\beta(\chi)$. Штриховая линия — зависимость $\tau_\alpha(\chi)$, вычисленная в приближении QHA.

В работе [5] методом Монте-Карло рассчитаны значения \bar{x} при разных температурах и при разных значениях параметра χ . Это позволило установить зависимость τ_c от χ , изображенную на рис. 1, *a*. В дальнейшем будем ссылаться на этот результат как на точное решение задачи. В работе [6] предложена простая аппроксимация этой зависимости

$$\tau_c = 0.76 - 0.49 \text{th } \chi, \quad (9)$$

также представленная на рис. 1, *a*. Посмотрим, как воспроизводит этот результат каждое из рассмотренных выше приближений.

2.1. ISA. В соответствии с определением (4) получаем одночастичный потенциал $\varphi(x, \bar{x}) = -\frac{1}{2}(\chi - 1)x^2 + \frac{1}{4}x^4 - \chi x \bar{x} + \frac{1}{2}\chi \bar{x}^2$. Значение $\bar{x}(T)$, определяющее структуру кристалла при заданной температуре, находят из условия минимума свободной энергии $F = -T \ln Z$. Известно [3], что ISA правильно описывает СФП в этой рассматриваемой модели как переход II рода. В таком случае величину T_c можно определить из условия $d^2F/dx^2|_{x=0} = 0$, которое в нашем случае приводит к уравнению

$$\tau_c = \frac{\int x^2 \exp(-\varphi(x, 0)/T_c) dx}{\int \exp(-\varphi(x, 0)/T_c) dx}. \quad (10)$$

Интегралы, входящие в это выражение, можно выразить через рассматриваемую в Приложении функцию $G(p)$ и ее производную; там же обсуждаются и детали вычислений. Кривая $\tau_c(\chi)$, полученная в методе ISA, также приведена на рис. 1, *a*.

Для рассмотрения других приближений необходимо перейти к нормальным координатам решетки, связь которых с атомными координатами имеет следующий вид:

$$x_n = \bar{x} + \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} q(\mathbf{k}), \quad (11)$$

где \mathbf{n} — вектор с целочисленными компонентами, нумерующий ячейки, а $\mathbf{k} = (k_1, k_2, k_3)$ — волновой вектор, каждая компонента которого изменяется в интервале от $-\pi$ до π . Подставляя (11) в (8) и учитывая нормировку гармонических функций

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} = \Delta(\mathbf{k}),$$

получаем выражение для плотности энергии

$$\begin{aligned} u(\bar{x}, q) &= \frac{U}{N} = \nu(\bar{x}) + \nu'(\bar{x})q(0) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} (\nu''(\bar{x}) + f(\mathbf{k})) q(\mathbf{k})q(-\mathbf{k}) \\ &+ \frac{\nu'''(\bar{x})}{6} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3} q(\mathbf{k}_1)q(\mathbf{k}_2)q(\mathbf{k}_3)\Delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3) \\ &+ \frac{\nu''''(\bar{x})}{24} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} q(\mathbf{k}_1)q(\mathbf{k}_2)q(\mathbf{k}_3)q(\mathbf{k}_4)\Delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4). \end{aligned} \quad (12)$$

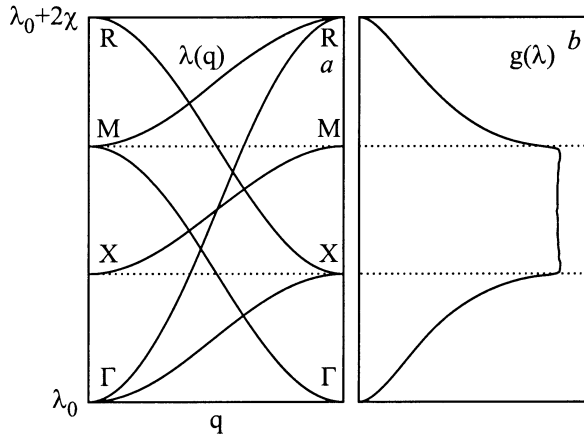


Рис. 2. Дисперсия квадрата фоновной частоты между особыми точками зоны Бриллюэна (а) и соответствующая плотность состояний (b) для модельной системы 2–4.

Коэффициент $f(\mathbf{k})$ описывает дисперсионное соотношение для гармонического взаимодействия между ближайшими соседями одноатомной кубической решетки и имеет простой вид

$$f(\mathbf{k}) = \chi \left(1 - \frac{1}{3}(\cos k_1 + \cos k_2 + \cos k_3) \right). \quad (13)$$

В дальнейшем не будем рассматривать в разложении (12) вклады от нормальной координаты $q(0)$, поскольку по ней не нужно интегрировать при вычислении неполной свободной энергии; по существу, эта координата описывает те же степени свободы, что и \bar{x} .

2.2. QHA. Прежде чем приступить к рассмотрению результатов, получаемых методами ИМА и ИАО, целесообразно обсудить, что полезного может дать применительно к нашей задаче квазигармоническое приближение. Если в разложении (12) пренебречь членами третьего и четвертого порядков, то ПФ будет соответствовать системе независимых гармонических осцилляторов, квадрат частоты которых определяется дисперсионным соотношением

$$\lambda(\mathbf{k}) = \lambda_0(\bar{x}) + f(\mathbf{k}), \quad (14)$$

где $\lambda_0 = \nu'' = -1 + 3\bar{x}^2$. На рис. 2,а изображены дисперсионные ветви вдоль направлений, соединяющих особые точки зоны Бриллюэна, а на рис. 2,б показана соответствующая плотность состояний $g(\lambda)$.

Выражение для свободной энергии в QHA имеет простой вид

$$F(\bar{x}) = \nu(\bar{x}) + \frac{T}{2N} \sum_{\mathbf{k}} \ln \lambda(\mathbf{k}). \quad (15)$$

Заметим, что в рассматриваемой модели зависимость λ от \bar{x} определяется лишь первым членом дисперсионного соотношения (14), поэтому

$$\frac{d\lambda(\mathbf{k})}{d\bar{x}} = \nu''' = 6\bar{x}. \quad (16)$$

Используя это соотношение, получаем условие равновесия

$$F'(\bar{x}) = \nu'(\bar{x}) + \frac{3\bar{x}T}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\lambda(\mathbf{k})} = 0. \quad (17)$$

Решая это уравнение, получим $\bar{x}(T, \chi)$. Постепенно повышая температуру, найдем температуру T_α , выше которой уравнение (16) не имеет решений, кроме тривиального $\bar{x} = 0$. Соответствующая зависимость $\tau_\alpha(\chi)$ показана штриховой линией на рис. 1,б. Найденные таким образом значения T_α соответствуют температуре, ниже которой низкосимметричная фаза имеет локальный минимум (т.е. метастабильна). Напомним, что приближение QHA в принципе неприменимо для высокосимметричной фазы, где $\lambda_0 < 0$. Поэтому найденное в этом подходе значение T_α дает лишь верхнюю оценку температуры фазового перехода. Она, как это следует из рис. 1,б, получается сильно завышенной для $\chi < 1$ и заниженной для $\chi > 1$. При больших χ предельное значение τ_α в приближении QHA составляет 2/3 от точного значения.

2.3. ИМА. Если оставить в разложении (12) лишь члены, содержащие произведения $q(\mathbf{k})q(-\mathbf{k})$, и в разложении в степенной ряд по девиациям $q(\mathbf{k})q(-\mathbf{k}) - \langle q(\mathbf{k})q(-\mathbf{k}) \rangle$ оставить лишь линейные члены, то получим представление ПФ в приближении ИМА

$$u(\bar{x}, q) = \nu(\bar{x}) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} (\lambda(\mathbf{k}) + 3I) |q(\mathbf{k})|^2 - \frac{3}{4} I^2, \quad (18)$$

где

$$I = \sum_{\mathbf{k}} \langle q(\mathbf{k})q(-\mathbf{k}) \rangle = \frac{T}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\lambda(\mathbf{k}) + 3I}. \quad (19)$$

Теперь можно написать выражение для свободной энергии

$$F = \nu(\bar{x}) + \frac{T}{2N} \sum_{\mathbf{k}} \ln(\lambda(\mathbf{k}) + 3I) - \frac{3}{4} I^2 \quad (20)$$

и условие равновесия

$$F' = \nu'(\bar{x}) + 3\bar{x}I = 0. \quad (21)$$

Заметим, что выражение для производной F' можно получить двумя способами: либо рассматривая I как функцию x и дифференцируя (20) по x с учетом этой зависимости, либо рассматривая F как функцию двух независимых параметров: x и I . В последнем случае частная производная по x дает уравнение (21), а условие минимума F по I приводит к соотношению (19). Возможность рассматривать I как независимый параметр свободной энергии лежит в основе вариационного подхода к формулированию метода самосогласованных фононов [4].

Решая уравнения (19), (21), находим $\bar{x}(T, \chi)$, а затем и критические значения температуры T_α и T_β , которые определяют следующим образом: локальный минимум $F(\bar{x})$ в низкосимметричной фазе существует при

$0 < T < T_\alpha$, а локальный минимум в высокосимметричной фазе существует при $T > T_\beta$. При фазовом переходе II рода $T_\alpha = T_\beta = T_c$. При фазовом переходе I рода $T_\alpha > T_\beta$; в этом случае температура фазового перехода T_c лежит между T_α и T_β и определяется условием равенства свободной энергии в двух локальных минимумах. В методе ИМА T_α и T_β оказываются различными, следовательно, ИМА ошибочно описывает рассматриваемый СФП как переход I рода [3]. Вычисленные в приближении ИМА зависимости τ_α , τ_β и τ_c от χ показаны на рис. 1, b. В области больших χ выполняется $\tau_\beta \approx \tau_c \approx \tau_\alpha \approx 0.22$, что соответствует точному пределу при $\chi \rightarrow \infty$. В области малых значений χ вычисленные методом ИМА величины τ_α и τ_c значительно превышают точные значения τ_c и оказываются даже больше, чем величина τ_α , вычисленная в приближении QHA.

2.4. ИАО. Разложение (10) для нашей модели состоит из двух членов

$$\psi(q(\mathbf{k})) = \frac{1}{2}\lambda(\mathbf{k})|q(\mathbf{k})|^2 + \frac{3}{4}|q(\mathbf{k})|^4. \quad (22)$$

Очевидно, что в рассматриваемой модели ангармоническая поправка одинакова для всех мод фононного спектра. Вычисление интеграла (3) с таким потенциалом обсуждается в Приложении. С помощью определенных там функций $G(p)$ и $H(p)$ получаем выражение для свободной энергии

$$F = \nu(\bar{x}) - \frac{T}{N} \sum_{\mathbf{k}} \ln G \left(\frac{\lambda(\mathbf{k})}{2(3T)^{\frac{1}{2}}} \right) \quad (23)$$

и уравнение равновесия

$$F' = \nu'(\bar{x}) + \frac{\bar{x}(3T)^{\frac{1}{2}}}{N} \sum_{\mathbf{k}} H \left(\frac{\lambda(\mathbf{k})}{2(3T)^{\frac{1}{2}}} \right) = 0. \quad (24)$$

Решая уравнение (24), находим значения T_α и T_β . При этом оказывается, что в области СФП типа смещения (при $\chi \geq \chi_0 \approx 0.5$) строго выполняется соотношение $T_\beta = T_\alpha$. Это означает, что в отличие от ИМА приближение ИАО правильно описывает фазовый переход в рассматриваемой модели как переход II рода. Вычисленная в приближении ИАО зависимость τ_c от χ показана на рис. 3. Отметим, что в пределе смещения, т.е. при $\chi \rightarrow \infty$, вычисленное в приближении ИАО значение τ_c монотонно стремится к точному предельному значению $\tau_c \approx 0.22$ в отличие от результата, полученного в методе ISA, где предельное значение составляет $\tau_c = \frac{1}{3}$ [3].

В области неустойчивости типа порядок–беспорядок (при $\chi < 0.5$) приближение ИАО дает явно завышенное значение T_c . Заметим, что в этой области вычисленные в методе ИАО значения T_α и T_β слегка различны. Таким образом, следует заключить, что метод ИАО, как и метод ИМА, очевидно не применим к системам, испытывающим СФП типа порядок–беспорядок.

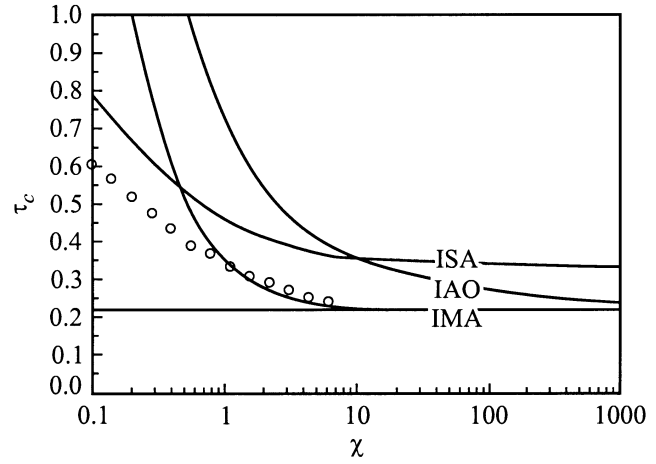


Рис. 3. Зависимость τ_c от χ , вычисленная в различных приближениях. Кружками изображены значения, вычисленные методом Монте-Карло [5]. Для приближения ИМА приведены зависимости $\tau_\alpha(\chi)$ и $\tau_\beta(\chi)$.

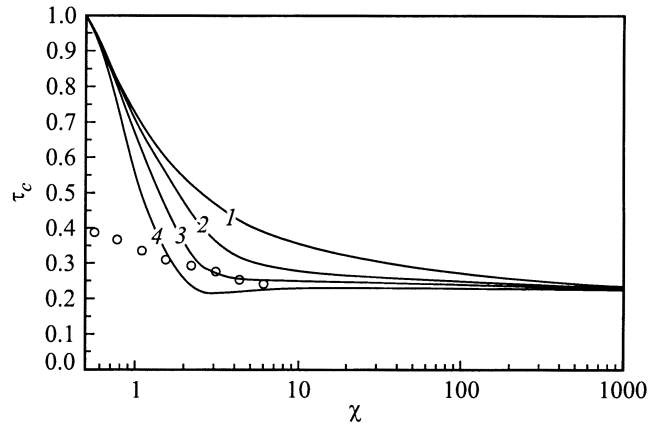


Рис. 4. Зависимость $\tau_c(\chi)$, вычисленная методом ИАО при обрезании коэффициентов $\mu = \frac{1}{4} \exp(-\lambda^2/g^2)$ для $\lambda > 0$. 1 — $g = \infty$; 2 — $g = 1$; 3 — $g = 0.5$; 4 — $g = 0.25$. Кружками изображены значения, вычисленные методом Монте-Карло [5].

Применение метода ИАО в исследовании динамики решетки сложных многоатомных кристаллов связано с необходимостью определения при каждой рассматриваемой геометрии как квазигармонических частот ($\lambda_i(\mathbf{k}) = \omega_i^2(\mathbf{k})$), так и параметров четвертого порядка $\mu_i(\mathbf{k})$. Если первые определяют с помощью стандартных методов составления и диагонализации динамической матрицы, то определение численных значений параметров $\mu_i(\mathbf{k})$ требует определенных усилий. В работах [1,2] их определяли, исследуя численно зависимость $\phi(q)$ для некоторых гармонически неустойчивых мод. При этом было установлено, что величина $\mu_i(\mathbf{k})$ почти одинакова для всех мод $\lambda_i(\mathbf{k}) < 0$. В работе [2] было предложено использовать одно значение μ для всех мод фононного

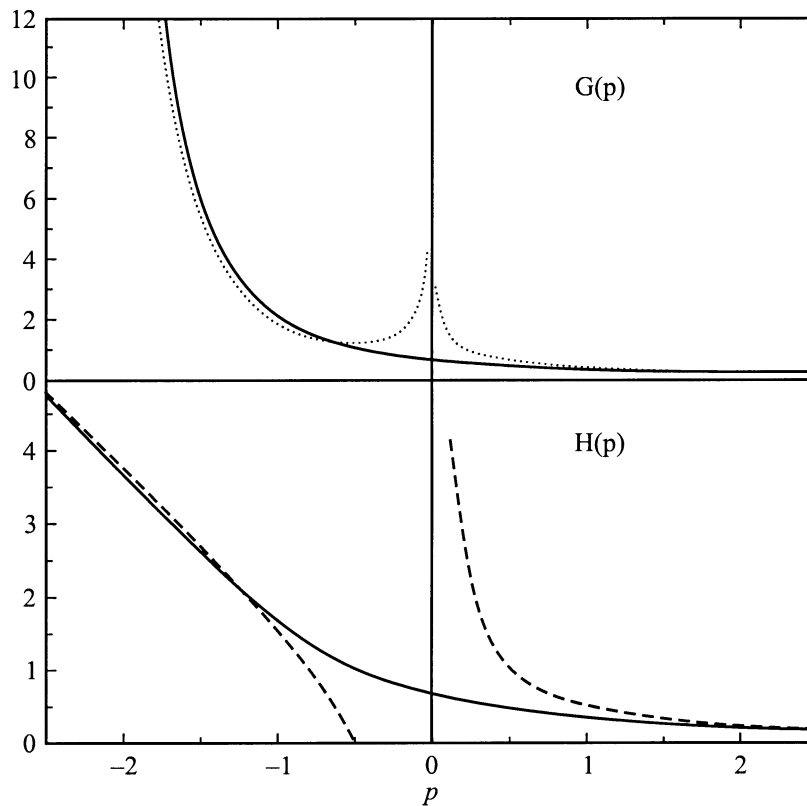


Рис. 5. Функции $G(p)$ и $H(p)$ (сплошные линии) и их асимптотики (штриховые).

спектра (в рассматриваемой выше модели реализуется как раз такой случай). В работе [1] для всех гармонически устойчивых мод использовалось обычное квазигармоническое приближение, т. е. полагалось $\mu_i(\mathbf{k}) = 0$. Интересно рассмотреть, как изменяются вычисленные значения τ_c , если принять это допущение. Чтобы исключить численные неустойчивости и обеспечить непрерывность всех функций, мы ввели в рассмотренную выше модель следующее "обрезание" коэффициентов μ : $\mu = \frac{3}{4}$ при $\lambda \leq 0$ и $\mu = \frac{3}{4} \exp(-\lambda^2/g^2)$ при $\lambda > 0$. Зависимости $\tau_c(\chi)$, вычисленные при нескольких значениях параметра g , представлены на рис. 4. Эти результаты позволяют сделать вывод, что исключение ангармонических поправок для всех гармонически устойчивых мод приводит к некоторому понижению значения τ_c , но не изменяет ни род СФП, ни величину τ_c в пределе смещения. Можно даже сказать, что такая коррекция параметров μ дает численные результаты, лучше совпадающие с точным решением.

3. Обсуждение результатов

Представления, лежащие в основе метода IAO, весьма сходны с исходными положениями приближений ISA и IMA. Строго говоря, IAO — это приближение, получаемое при формальном применении идеи среднего поля (замены мгновенных значений координат их средними)

к разложению ПФ решетки в ряд по ее нормальным координатам.

Проведение численных расчетов в приближении IAO лишь немногим сложнее, чем расчет в квазигармоническом приближении. Некоторое усложнение вычислений, связанное с учетом в статистическом интеграле члена четвертой степени, легко преодолеть, используя таблицу значений специальных функций $G(p)$ и $H(p)$.

Будучи примененным к модельной системе 2–4 IAO позволяет правильно описать СФП в области неустойчивости типа смещения как переход II рода. Величина T_c , вычисленная в приближении IAO, хотя и превышает точное решение, но стремится к нему в пределе смещения. Исключение ангармонических поправок для гармонически устойчивых мод приводит к понижению величины T_c и улучшает численную точность метода.

Таким образом, представленные в данной статье результаты, как и результаты, полученные ранее при применении IAO к исследованию структурных превращений сложных кристаллов [1,2], дают основания рассматривать его как эффективный и перспективный метод микроскопической теории СФП.

Авторы выражают глубокую благодарность А.В. Соловьеву и А.В. Менщиковой за помощь в проведении расчетов и признательны А.П. Миргородскому за участие в обсуждении результатов.

Приложение

Статистический интеграл (3) с потенциалом $\varphi(x) = \lambda/2x^2 + \mu/4x^4$ можно представить следующим образом:

$$Z = \int \exp\left(-\frac{\varphi(x)}{T}\right) dx = \sqrt{2} \left(\frac{T}{\mu}\right)^{1/4} G\left(\frac{\lambda}{2\mu^{1/2}T^{1/2}}\right), \quad (\text{П1})$$

где $G(p) = e^{p^2} f(p)$, а $f(p) = \int \exp[-(x^2 + p)^2] dx$.

Интеграл $f(p)$ можно вычислить методом Гаусса–Кристоффеля (см., например, [7]). Свойства и график этой функции приведены в работе [2].

Задача минимизации свободной энергии связана с вычислением функции $H = -\frac{G'}{G}$. Функции $G(p)$ и $H(p)$ изображены на рис. 5. Приведем их некоторые свойства.

При $\lambda > 0$ функция $G(p)$ дает значение интеграла (П1) для осциллятора с учетом ангармонической поправки четвертой степени. Заметим, что при $\lambda \gg \mu$ мы имеем предельный случай гармонического осциллятора

$$G(p) \approx \frac{1}{2\sqrt{p}}, \quad H(p) \approx \frac{1}{2p}, \quad p \rightarrow \infty.$$

При $\lambda < 0$ функция $G(p)$ позволяет вычислить интеграл (П1) для системы с двухъямным потенциалом 2–4. Заметим, что в этом случае $p^2 = \varepsilon/T$, где ε — глубина потенциальной ямы,

$$G(p) = \frac{e^{p^2}}{\sqrt{-2p}}, \quad H(p) \approx -2p + \frac{1}{2p}, \quad p \rightarrow -\infty.$$

При $\lambda = 0$ реализуется случай кватерного осциллятора, и $G(0) = (1/2\sqrt{2\pi})\Gamma(1/4)$.

Отметим также, что функции $G(p)$ и $H(p)$ суть решения дифференциальных уравнений

$$G'' = G + 2pG',$$

$$H' = H^2 + 2pH - 1,$$

откуда легко получить формулы для высших производных.

В частности, функция $H(p)$ позволяет вычислить величину T_c в методе ISA. Уравнение (12) можно записать в виде

$$\frac{T_c^{1/2}}{\chi} = H(z), \quad z = \frac{\chi - 1}{2T_c^{1/2}}.$$

Из этих соотношений можно получить

$$\chi = \frac{1}{1 - 2zH(z)}, \quad \frac{T_c}{\chi} = \frac{H^2(z)}{1 - 2zH(z)},$$

что и определяет в параметрическом виде зависимость $\tau_c(\chi)$.

Список литературы

- [1] L.L. Boyer, J.R. Hardy. Phys. Rev. **B24**, 5, 2577 (1981).
- [2] M.B. Smirnov. Phys. Rev. **B59**, 6, 4036 (1999).
- [3] A.D. Bruce, R.A. Cowley. Structural Phase Transitions. London: Taylor and Francis (1981).
- [4] В.Л. Аксенов, Н.М. Плакида. С. Стаменкович. Рассеяние нейтронов сегнетоэлектриками. Энергоатомиздат. М. (1983).
- [5] A.N. Rubtsov, J. Hlinka, T. Janssen. Phys. Rev. **E61**, 1, 126 (2000).
- [6] J. Hlinka, T. Janssen, V. Dvořák. J. Condens. Matter **11**, 16, 3209 (1999).
- [7] Н.Н. Калиткин. Численные методы. Наука, М. (1978). С. 94.