

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. Л.В.КИРЕНСКОГО
СО АН СССР

Препринт ИФСО-72Ф

Г.М.Заславский, А.Ф.Садреев, В.Ф.Шабанов, К.С.Александров

РЕЗОНАНСНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕЛИНЕЙНЫХ
КОЛЕБАНИЙ РЕШЕТКИ И СТРУКТУРНЫЙ
ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД

Красноярск 1978

Рассмотрен структурный фазовый переход, обусловленный резонансом между локализованными ангармоническими колебаниями молекулярных групп и ангармоническими коллективными колебаниями решетки. Получены термодинамические и динамические характеристики системы. Результаты работы позволяют дать качественную интерпретацию данных по комбинационному рассеянию на кристаллах семейства триглицинсульфата: наличие в низкочастотных температурных зависимостях характерной "вилки" и отсутствие мягкой моды.

G.M.Zaslavsky, A.F.Sadreev, V.F.Shabanov, K.S.Aleksandrov
RESONANCE INTERACTION OF NONLINEAR LATTICE OSCILLATIONS
AND STRUCTURAL PHASE TRANSITION

A structural phase transition due to the resonance between the localized anharmonic oscillations of the molecular groups and the collective anharmonic oscillations of the lattice is considered. Thermodynamical and dynamical properties of the system are obtained. The results of the consideration allow to give qualitative interpretation of the Raman scattering data in the crystals of the tri-glycine sulfate family. The data has shown the characteristic "fork" and an absence of the soft mode in the low-frequency spectrum of the Raman scattering.

I. Введение

Известно, что динамический анализ поведения кристаллической решетки играет определяющую роль для понимания критических явлений в кристаллах и, в частности, в сегнетоэлектриках [1-3]. Колебания решетки могут иметь четко выраженный ангармонический нелинейный характер. Тем не менее, методы, используемые для учета нелинейности колебаний в теории сегнетоэлектричества, остаются на уровне элементарной теории возмущений по параметру нелинейности и сильно отстают от возможностей современного нелинейного анализа.

Новая модель структурного фазового перехода за счет нелинейного резонанса была рассмотрена в работах [4,5]. В ее основу положен "захват" колебаний локализованного и коллективизированного типа в нелинейный резонанс, который осуществляется при параметре нелинейности колебаний большем, чем параметр их взаимодействия. Модель была стимулирована открытием нового явления в экспериментах по комбинационному рассеянию света в кристаллах типа триглицинсульфата (ТГС). Основная черта этого явления заключается в отсутствии мягкой моды и в появлении характерной "вилки" в температурной зависимости спектра низкочастотных колебаний [6-9, 4] при $T < T_c$.

За последнее время число экспериментальных данных по наблюдению фазового перехода из-за нелинейного резонанса резко возросло. Оно наблюдалось в следующих кристаллах: ТГС [6,8,10-13], триглицинселенате (ТГСел) [4,11,12], триглицинфторберилате (ТГФБ)

[14, 15], фторберилате аммония (ФБА) [9], натрийаммонийселенатедигидрате [7]. Несмотря на количественные расхождения экспериментальных данных по температурным зависимостям частот колебаний, основные качественные характеристики явления проявляются в следующем: отсутствует мягкая мода и существует "вилка" в спектре частот. Типичный вид "вилки" приведен на рис. I. Частоты ω_1, ω_2 лежат в области $\sim 50 \text{ см}^{-1}$, ширина "вилки" $\sim 20 \text{ см}^{-1}$, $T_c \geq 300^\circ\text{K}$ (за исключением ФБА, для которого $T_c = 180^\circ\text{K}$). К центру "вилки" могут сходитьсь в области $T \leq T_c$ и другие линии (ω_3, \dots), но существенно меньших по интенсивности, чем линии ω_1, ω_2 . Наконец, при $T > T_c$, по-видимому, существует одна или более линий показанных пунктиром на рис. I), которые либо не активны в спектрах КР, либо очень сильно уширены. Заметим также, что в кристаллах типа ТПС мягкая мода (в случае ее существования) должна была бы быть КР-активной при $T < T_c$.

В работах [4, 5] для объяснения описанного явления были использованы соображения о существовании нелинейного резонанса между двумя затравочными колебаниями. Основанием для этого служило не только сближение частот в окрестности T_c , но и сильное перераспределение интенсивностей критических мод, что можно было бы рассматривать как результат их эффективного взаимодействия. В [5] было показано, что в модели с гамильтонианом, описывающим резонанс между нелинейными локализованными и линейными коллективизированными колебаниями решетки, возможен структурный фазовый переход. Проблема получения динамической картины при фазовом переходе, которая могла бы описать данные по рассеянию типа изображенных на рис. I, до сих пор остается открытой.

Кристаллы группы ТПС обычно относят к кристаллам с фазовым переходом типа порядок-беспорядок. Гамильтониан системы представляется в виде:

$$H = \sum_j [p_j^2/2m + V(q_j)] + \omega \xi^* \xi + \sum_j \sigma_j q_j (\xi^* + \xi), \quad (I.1)$$

где $V(q_j)$ - двухминимумный потенциал атомной группы J -ой ячейке, ξ - комплексная амплитуда фонона с частотой ω , σ_j - матричный элемент взаимодействия J -ой атомной группы с фононами. Гамильтониан (I.1) легко может быть приведен к спин-фононной задаче [3] и, кроме ветвей колебаний атомных групп, дает в спектре мягкую моду за счет конденсации фононов. Таким образом, следствия из обычных представлений о переходе порядок-беспорядок находятся в противоречии с данными для семейства ТПС. По-видимому, выяснение физических особенностей такой задачи, в которой мягкая мода не возникает, а структурный переход в кристалле, тем не менее, существует, не является тривиальным и должно играть принципиальную роль в теории структурных переходов.

§2. Качественный анализ модели

Ниже предлагается механизм структурного перехода, в котором характерный спектр частот, как функция температуры, имеет вид, изображенный на рис. I. Новым в этом исследовании, по сравнению с результатами работы [5], является учет существенной роли ангармонизма фононной подсистемы и анализ динамических свойств всей системы. Приведем качественные соображения, лежащие в основе настоящей работы.

Пусть потенциальные ямы локализованных (ориентационных) колебаний и коллективизированных (фононных) колебаний* имеют вид, изображенный на рис. 2 (а,б). Расщеплением уровней в двухминимумном потенциале за счет туннелирования пренебрегаем ввиду его малости. Как показано в [5], в окрестности фазового перехода можно также пренебречь зависимостью спектра оптических фононов от волнового числа k . Энергетический спектр является неэквидистантным вследствие ангармонизма потенциалов. Будем предполагать также, что состояния системы заполняют большое число высоколежащих уровней с номерами $n \gg 1$. Допустим, что возможен резонанс между ориентационной и фононной модами на некоторой частоте ω_0 . Это означает, что существуют переходы между соседними уровнями с частотой ω_0 , как в ориентационной потенциальной яме, так и в фононной. При слабом ангармонизме неэквидистантность уровней мала и в резонансе участвует большое число уровней. Однако наличие ангармонизма приводит, в то же время, к тому, что переходы между уровнями, достаточно далеко отстоящими от парн уровней с частотой перехода ω_0 , оказываются нерезонансными и не дают существенного вклада во взаимодействие мод. Таким образом, вследствие ангармонизма можно выделить в каждом из потенциалов группы уровней (зоны резонансов) участвующих в резонансном взаимодействии (на рис. 2 эти зоны обведены рамками). Утверждение, доказываемое ниже, заключается в том, что именно взаимодействие между ориентационными

* Строго говоря, наличие взаимодействия между указанными двумя модами приводит к их гибридизации, что не позволяет их считать чисто ориентационными или чисто фононными. Мы предполагаем, что влияние этой гибридизации не слишком велико и, простоты ради, будем пользоваться приведенной терминологией.

колебаниями и фононами, уровни которых лежат в зонах резонансов, приводит к критическому поведению всей системы. Отличие этой ситуации от обычно рассматриваемой связано с большим числом возможных резонансных переходов.

Температурные флуктуации выше T_c разрушают резонансную связь между модами. Ниже T_c резонансная связь между модами приводит к своеобразному "плениению" фононов в группах атомов, совершающих ориентационные колебания, т.е. к конденсации фононов в зоне резонансов.

§3. Описание модели

Принимая во внимание, что в зонах резонансов число уровней достаточно велико, естественно перейти к классическому рассмотрению задачи аналогично тому, как это делалось в работе [5], но с учетом ангармонизма фононов. Запишем гамильтониан системы в переменных действие-угол в виде:

$$H = H_c(I_c) + \sum_{j=1}^N H_j(I_j) + \frac{2\varepsilon}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N V(I_c, I_j) \cos \psi_j, \quad (3.1)$$

$$\psi_j = \vartheta_c - \vartheta_j,$$

где: I_c, ϑ_c - действие и угол коллективной моды, I_j, ϑ_j - действие и угол ориентационного колебания, локализованного в j -ой ячейке; H_c, H_j - гамильтонианы невзаимодействующих полей; ε - безразмерная константа взаимодействия, в котором оставлен только резонансный член ($\varepsilon \ll 1$). Существование зон резонансов означает, что при некоторых значениях I_{cr}, I_{jr} выполняется условие резонанса:

$$\omega_c(I_{cr}) = \omega_j(I_{jr}), \quad (3.2)$$

где нелинейные частоты колебаний равны

$$\omega_s = \frac{dH_s}{dI_s}, \quad s = c, j.$$

Учитывая идентичность ячеек обозначим:

$$I_{j,r} = I_r, \quad \omega_j(I_{j,r}) = \omega, \quad H_j(I_{j,r}) = H_0.$$

$$d\omega_j(I_{j,r})/dI_j = \omega', \quad d\omega_c(I_{c,r})/dI_c = \omega'_c.$$

Разложим (3.1) в окрестности резонанса до членов $(I_c - I_{c,r})^2, (I_j - I_{j,r})^2$ включительно:

$$H = H_c(I_{c,r}) + NH_0 + \omega(\Delta I_c + \sum_j \Delta I_j) + \frac{1}{2} \omega'_c (\Delta I_c)^2 + \frac{1}{2} \omega' \sum_j (\Delta I_j)^2 + \frac{2\varepsilon}{\sqrt{N}} \sum_j V(I_c, I_j) \cos \psi_j, \quad (3.3)$$

где использовано условие (3.2) и введены обозначения:

$$\Delta I_c = I_c - I_{c,r}, \quad \Delta I_j = I_j - I_{j,r}.$$

Гамильтониан (3.3) отличается от использованного в [5] тем, что $\omega'_c \neq 0$. Как будет видно далее, это существенно изменяет характер поведения фоновой моды. Из (3.3) следует уравнения движения

$$\begin{aligned} \dot{I}_c &= -\partial H / \partial \vartheta_c = \frac{2\varepsilon}{\sqrt{N}} \sum_j V(I_c, I_j) \sin \psi_j, \\ \dot{I}_j &= -\partial H / \partial \vartheta_j = -\frac{2\varepsilon}{\sqrt{N}} V(I_c, I_j) \sin \psi_j, \end{aligned} \quad (3.4)$$

$$\dot{\vartheta}_c = \partial H / \partial I_c = \omega + \omega'_c \Delta I_c + \frac{2\varepsilon}{\sqrt{N}} \sum_j \partial V / \partial I_c \cos \psi_j,$$

$$\dot{\vartheta}_j = \partial H / \partial I_j = \omega + \omega' \Delta I_j + \frac{2\varepsilon}{\sqrt{N}} \partial V / \partial I_j \cos \psi_j.$$

Из (3.4) следует интеграл движения:

$$\Delta I_c + \sum_j \Delta I_j = \text{const} = C, \quad (3.5)$$

который определяет полное число возбужденных над резонансным уровнем фононов и ориентонов. Член ωC в гамильтониане (3.3) может быть исключен с помощью канонического преобразования к новым переменным:

$$(I_c, \vartheta_c) \rightarrow (\Delta I_c, \vartheta_c - \omega t), \quad (I_j, \vartheta_j) \rightarrow (\Delta I_j, \vartheta_j - \omega t). \quad (3.6)$$

В первом приближении можно считать, что потенциал взаимодействия (в пренебрежении быстро осциллирующими членами) имеет вид:

$$V = g |\Delta I_c \Delta I_j|^{1/2}, \quad (3.7)$$

где g - некоторая константа, имеющая размерность частоты.*

Таким образом, из (3.3) с учетом (3.6), (3.7) мы получаем следующий эффективный гамильтониан резонансного взаимодействия мод:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \omega'_c (\Delta I_c)^2 + \frac{1}{2} \omega' \sum_j (\Delta I_j)^2 + \frac{2\varepsilon g}{\sqrt{N}} \sum_j |\Delta I_c \Delta I_j|^{1/2} \cos \psi_j. \quad (3.8)$$

Его характерные особенности в следующем. Величины ΔI_s ($s = c, j$) играют роль обобщенных импульсов, а член $\cos \psi_j$ учитывает связанную фазу колебаний.

Из (3.8) следует, что существуют финитные колебания величин ΔI_c и $\cos \psi_j$, соответствующие захвату в потенциальную яму резонанса. Нетрудно из (3.8) оценить максимальные амплитуды колебаний, определяющих ширину зон резонансов:

* В (3.7) учитывается, что амплитуды колебаний пропорциональны корню из действий, отсчитанных от резонансных значений. Записанное выражение для V означает взаимодействие диполь-дипольного типа.

$$\frac{\max |\Delta I_c|}{I_{cr}} \sim \frac{\varepsilon g}{\alpha \omega} \left| \frac{N \omega'_c}{\omega'} \right|^{1/4},$$

$$\frac{\max |\Delta I_j|}{I_{jr}} \sim \frac{\varepsilon g}{\alpha \omega} \left| \frac{\omega'}{N \omega'_c} \right|^{1/4}. \quad (3.9)$$

Здесь введен безразмерный параметр нелинейности $\alpha = \frac{d\omega}{dI} \cdot \frac{I}{\omega}$, а появление множителя N при ω'_c обусловлено, как будет видно далее, конечностью величин $\Delta I_c/N, I_c/N$, имеющих смысл плотности фононов. Из (3.9) следует, что относительные изменения действий при резонансе и потенциале (3.7) имеет порядок $\frac{\varepsilon}{\alpha}$. Условие их малости означает

$$\alpha \gg \varepsilon \quad (3.10)$$

и выражает условие захвата в резонанс^{*)}.

Далее для определенности будем считать, что

$$\omega'_c > |\omega'|. \quad (3.11)$$

В этом случае, как будет видно ниже, статистическая сумма оценивается сравнительно просто. Физический смысл условия (3.11) в том, что фононы не находятся в двухминимумном потенциале ($\omega'_c > 0$), в то время как ориентационные колебания могут соответствовать двухминимумному потенциалу (в этом случае $\omega' < 0$)^{**)}.

*) Более подробно о различных случаях захвата в резонанс смотрите в [16, 17].

***) Если $\omega'_c < 0$ или если $\omega' < 0$ и $0 < \omega'_c < |\omega'|$, то в гамильтониане (3.1) следует учесть члены более высоких порядков по ΔI_c , чем это сделано в (3.3). Это необходимо для того, чтобы уравнение состояния рассматриваемой системы лежало в пределах применимости эффективного гамильтониана.

§4. Определение температуры перехода

Статистическая сумма системы определяется выражением:

$$\mathcal{Z} = (2\pi)^N \int d(\Delta I_c) \prod_{j=1}^N d(\Delta I_j) d\psi_j \exp(-\beta \mathcal{H}), \quad (4.1)$$

где интегрирование по всем действиям ведется в пределах (3.9).

Выполняя в (4.1) интегрирование по фазам ψ_j получаем:

$$\mathcal{Z} = \text{const} \int dy \exp \left\{ -N \left[\frac{1}{2} \beta \bar{\omega}'_c y^2 - \ln Q(y) \right] \right\}, \quad (4.2)$$

где

$$y = \Delta I_c / N, \quad \bar{\omega}'_c = \omega'_c / N,$$

$$Q(y) = \int d(\Delta I_j) \exp \left[-\frac{1}{2} \beta \omega' (\Delta I_j)^2 \right] I_0(2\beta \varepsilon g \sqrt{y} \Delta I_j) \quad (4.3)$$

и $I_0(x)$ — функция Бесселя мнимого аргумента.

При $N \rightarrow \infty$ выражение для \mathcal{Z} определяется точкой y_0 , в которой достигается максимум показателя экспоненты в (4.2). Уравнение для y_0 имеет вид:

$$\beta \bar{\omega}'_c y_0 = \frac{1}{Q(y_0)} \frac{dQ(y_0)}{dy} = \quad (4.4)$$

$$= \frac{\beta \varepsilon g}{\sqrt{y_0} Q(y_0)} \int d(\Delta I_j) \sqrt{\Delta I_j} \exp \left[-\frac{1}{2} \beta \omega' (\Delta I_j)^2 \right] I_1(2\beta \varepsilon g \sqrt{y_0} \Delta I_j).$$

Качественный анализ выражения (4.4) с учетом пределов интегрирования (3.9) приводит к зависимости $y_0(T)$, изображенной на рис. 3

Критическая температура T_c находится из (4.4) при $y_0 \rightarrow 0$:

$$T_c = \frac{2(\varepsilon g)^2}{\bar{\omega}'_c} \lim_{y_0 \rightarrow 0} \frac{1}{y_0} \frac{\int d(\Delta I_j) \Delta I_j \exp \left[-\frac{1}{2} \beta_c \omega' (\Delta I_j)^2 \right]}{\int d(\Delta I_j) \exp \left[-\frac{1}{2} \beta_c \omega' (\Delta I_j)^2 \right]}. \quad (4.5)$$

Заметим, что интегрирование в (4.5) по ΔI_j проводится в пределах (3.9). В отсутствие взаимодействия эти пределы симметричны и $\langle \Delta I_j \rangle$, стоящее под знаком предела, обращается в нуль. Отличие $\langle \Delta I_j \rangle$ от нуля возникает только благодаря учету взаимодействия, т.е. при $\langle \Delta I_c \rangle \neq 0$. Физический смысл величины y_0 содержится в определении:

$$y_0 = \langle |\Delta I_c| \rangle / N, \quad (4.6)$$

поскольку y_0 есть точка перевала. В точке резонанса $\Delta I_c = 0$ и, следовательно, точка фазового перехода $y_0 = 0$ совпадает с состоянием системы при точном резонансе. Усредняя выражение (3.5) вблизи резонанса (т.е. вблизи T_c) находим, что

$$\langle \Delta I_j \rangle = \frac{\chi}{N} \langle |\Delta I_c| \rangle = \chi y_0 \quad \text{при } y_0 \rightarrow 0, \quad (4.7)$$

где χ - константа порядка единицы. Подстановка (4.7) в (4.5) дает:

$$T_c = 2\chi (\epsilon g)^2 / \bar{\omega}'_c \sim \frac{(\epsilon g)^2}{\alpha \omega} \cdot \frac{I_c}{N}. \quad (4.8)$$

Из (3.7) и (3.9) нетрудно получить, что величина T_c того же порядка, что и энергия взаимодействия мод. Это раскрывает физический смысл полученного фазового перехода. Ниже T_c существуют связанные колебания ориентационного типа с фононами, обусловленные захватом в нелинейный резонанс (наличие захвата проявляется также в ограничениях (3.9)). В результате связи колебаний и достаточно сильной нелинейности (неравенство (3.10)) возникает фазовая модуляция мод. Фазовые колебания ниже T_c так же, как и мягкая мода в переходах типа смещения, повышает симметрию системы [18]. Выше T_c температурные флуктуации разрушают фазовые колебания и эффективное взаимодействие между критическими модами, в среднем, исчезает. Это происходит тогда, когда температура сравнивается с глубиной потенциальной ямы фазовых колебаний, что и выражается соотношением (4.8). Заметим,

что формула (4.8) для T_c была приведена из качественных соображений в работе [4].

Дальнейшие особенности рассматриваемого фазового перехода, могут быть установлены из анализа различных термодинамических средних. Как уже отмечалось, в точке T_c имеет место точный резонанс между критическими модами и равенство нулю взаимодействия. При $T < T_c$ величина $\frac{1}{N} \langle \Delta I_c \rangle \neq 0$. Она определяет плотность конденсированных фононов и пропорциональна параметру порядка $y_0(T)$. Согласно (3.8) величина

$$Y_c = \omega'_c \langle \Delta I_c^2 \rangle = \bar{\omega}'_c y_0^2(T) N \quad (4.9)$$

определяет число модуляционных фазовых колебаний ("модулонов"). Именно эта величина определяет эффективный (средний) ангармонизм фононов.

В окрестности T_c справедливо соотношение (4.7) и поэтому

$$\langle \Delta I_j \rangle \propto y_0(T). \quad (4.10)$$

Это показывает, что локализованные ориентационные колебания атомных групп приобретают регулярное смещение действия ниже T_c . Для более полной характеристики ориентационной моды заметим, что [5]

$$\langle \cos \psi_j \rangle \propto y_0(T). \quad (4.11)$$

Из него следует важное утверждение: ориентационные колебания при $T < T_c$ обладают свойством когерентности, которое разрушается при $T \geq T_c$. Степень когерентности локализованных колебаний также пропорциональна параметру порядка. Таким образом, при $T < T_c$ появление связанного состояния между фононами и локализованными колебаниями приводит к когерентизации последних. Более того, можно сказать, что когерентное упорядочение по фазе распространяется по ячейкам кристалла бла-

годаря когерентным фазовым колебаниям. Далее мы увидим, как этот механизм позволяет получить наглядное представление об усредненных динамических характеристиках решетки. Для этого заметим, что спонтанное нарушение симметрии локализованных колебаний относительно инверсии координат $q_j \rightarrow -q_j$ может произойти только за счет отличия от нуля среднего значения энергии взаимодействия

$$\langle H_{int} \rangle \sim \langle \sum_j q_j \xi_j \rangle,$$

где ξ_j — обобщенная координата фонона. Согласно (3.1) это означает, что

$$\langle H_{int} \rangle \sim \sum_j \langle V(I_c, I_j) \cos \psi_j \rangle. \quad (4.12)$$

Из (4.10), (4.11) следует, что правая часть в (4.12) пропорциональна параметру порядка $y_0(T)$ и, следовательно, ниже T_c возникают структурные изменения и спонтанная поляризация в кристалле.

Полезно отметить, что в существующих теориях сегнетоэлектрического упорядочения основное внимание обычно направлено на выяснение условий, при которых в системе появляется отличное от нуля смещение атомов или атомных групп. В настоящей работе получена более полная информация. Наличие смещения ниже T_c означает возникновение некоторого статического порядка, одновременно с которым появляется когерентность колебаний атомных групп в различных ячейках решетки.

§5. Динамика фазового перехода

В этом разделе будут исследованы динамические характеристики системы. Для этого необходимо вычислять временные корреляционные функции

$$R_c(t) = \langle \xi_j(t) \xi_j^*(0) \rangle - \langle \xi_j \rangle^2 + \text{к.с.},$$

$$R(t) = \langle q_j(t) q_j(0) \rangle - \langle q_j \rangle^2 + \text{к.с.} \quad (5.1)$$

Аналогично (4.12) имеем:

$$\xi_j(t) \approx A(I_{cr}) \exp i \vartheta_c(t),$$

$$q_j(t) \approx B(I_r) \exp i \vartheta_j(t), \quad (5.2)$$

где опущены следующие члены разложения по параметру нелинейности α и по величине ΔI_s . Подставляя (5.2) в (5.1) и используя (3.4) получаем:

$$R_c(t) = |A|^2 \langle \exp i [\vartheta_c(t) - \vartheta_c(0)] \rangle + \text{к.с.} =$$

$$= |A|^2 \left\langle \exp i \int_0^t [\omega + \omega'_c \Delta I_c(\tau) + \frac{\varepsilon g}{\sqrt{N}} \sum_j \left| \frac{\Delta I_j}{\Delta I_c} \right|^{1/2} \cos \psi_j(\tau)] d\tau \right\rangle, \quad (5.3)$$

$$R(t) = |B|^2 \left\langle \exp i \int_0^t [\omega + \omega' \Delta I_j(\tau) + \frac{\varepsilon g}{\sqrt{N}} \left| \frac{\Delta I_c}{\Delta I_j} \right|^{1/2} \cos \psi_j(\tau)] d\tau \right\rangle. \quad (5.4)$$

Точное вычисление выражений (5.3) является сложной задачей. Однако достаточно полная информация о колебаниях в условиях нелинейного резонанса позволяет оценить $R_c(t)$, $R(t)$ вблизи T_c .

Поскольку усреднение в (5.3), (5.4) производится по функции распределения, имеющей острый максимум в точке $y_0(T)$, то можно записать

$$R_c(t) \sim \exp[i(\omega + \Omega_c)t - \Gamma_c t],$$

$$R(t) \sim \exp[i(\omega + \Omega)t - \Gamma t], \quad (5.5)$$

где

$$\Omega_c = \Omega_c(T) = \omega'_c \langle \Delta I_c \rangle + \varepsilon g \langle |\Delta I_j / y|^{1/2} \cos \psi_j \rangle \propto \bar{\omega}'_c y_0, \quad (5.6)$$

$$\Omega = \Omega(T) = \omega' \langle \Delta I_j \rangle + \varepsilon g \langle |y / \Delta I_j|^{1/2} \cos \psi_j \rangle \propto \omega' y_0,$$

а ширины Γ_c, Γ определяются максимальным тепловым разбросом:

$$\Gamma_c \sim \varepsilon g \delta(|\Delta I_j / y|^{1/2} \cos \psi_j), \quad (5.7)$$

$$\Gamma \sim \omega' \delta(\Delta I_j) + \varepsilon g \delta(|y / \Delta I_j|^{1/2} \cos \psi_j),$$

где $\delta(z)$ обозначает тепловой разброс величины z .

Интенсивность света при комбинационном рассеянии при определяется выражениями

$$J_c(\nu) \sim \Gamma_c \int dt e^{i\nu t} R_c(t), \quad (5.8)$$

$$J(\nu) \sim \Gamma \int dt e^{i\nu t} R(t).$$

Таким образом, выражения (5.5)–(5.7) дают возможность определить основные характеристики линий рассеяния.

Из (5.5) и (5.6) следует, что характерные частоты колебаний раздвинуты на величину

$$\Delta \omega = |\Omega_c - \Omega| \propto y_0(T).$$

Это выражение означает, что в спектре частот появляется характерная "вилка" $\Delta \omega(T)$, ширина которой обращается в ноль при $T \rightarrow T_c$. Кроме того, ширинавилки пропорциональна $\omega'_j \omega'_c$ и, следовательно, обязана своим происхождением отличной от нуля нелинейности. Более точное определение $\Delta \omega$ связано с необходимостью определения знаков ω'_c и $\langle \Delta I_c \rangle, \langle \Delta I_j \rangle$. В рамках рассмотренного метода это принципиально невозможно, т.к. $\langle \Delta I_c \rangle$ и $\langle \Delta I_j \rangle$ содержат неопределенную фазу.

По-видимому, такая возможность появилась бы лишь при достаточно хорошей информации о структурных особенностях связи атомных групп.

Из соотношений (5.5) следует, что

$$\Gamma > \Gamma_c \sim \omega' \delta(\Delta I_j), \quad (5.9)$$

т.е. ширина линии ориентационных колебаний вблизи T_c должна быть больше ширины фононной линии. В тех случаях, когда в экспериментах по рассеянию удавалось произвести достоверное отнесение линий, такое неравенство, действительно, наблюдалось [10]. Далее

$$\delta(\Delta I_j) \sim [\sum_j \langle (\Delta I_j - \langle \Delta I_j \rangle)^2 \rangle]^{1/2}, \quad (5.10)$$

где в правой части стоит сумма всех флуктуаций, обусловленных разбросом величин ΔI_j . Необходимость суммирования вытекает также и из интеграла движения S , определенного в (3.5). Как известно из теории среднего поля, выражение в квадратных скобках (5.10) при $T \rightarrow T_c$ расходуется как τ^{-1} , где $\tau = (T_c - T) / T_c$. Отсюда следует

$$\Gamma, \Gamma_c \propto \tau^{-1/2} \quad (5.11)$$

При $T > T_c$ динамические особенности системы отличаются от свойств, присущих обычным системам, для которых справедливо приближение среднего поля. Это связано с тем, что рассматриваемая модель кристалла состоит из двух подсистем: коллективизированной и локализованной. Характеристики первой из них, по существу те же, что и для систем типа молекулярного поля. Поэтому корреляционная функция R_c и восприимчивость отличны от нуля при $T > T_c$. Наоборот, для второй подсистемы коррелятор

$$R_{jj'} = \langle \Delta I_j \Delta I_{j'} \rangle = 0, \quad (5.12)$$

что легко установить непосредственно аналогично тому, как это делалось в работах [19,20]. Условие (5.12) означает, что когерентность

ориентационных колебаний в различных ячейках кристалла пропадает при $T > T_c$. Одновременно происходит резкое уменьшение интенсивности и сильное уширение соответствующей линии. Это замечание может объяснить исчезновение одной из ветвей при $T > T_c$ в экспериментальных данных. Возникающая здесь ситуация аналогична известным эффектам, происходящим в квантовых генераторах света при переходе их через порог генерации.

§6. Заключение

Рассмотренная классическая модель фазового перехода содержит те же принципиальные черты, что и модель в работе [5]. Различие заключается в том, что учтена нелинейность фононов и взаимодействие между фононами и ориентационными колебаниями отсчитывается от значения при точном резонансе. Анализ термодинамики и динамики системы позволяет удовлетворительно объяснить следующую совокупность экспериментальных данных:

- 1) образование "вилки" в температурной зависимости спектра колебаний при $T < T_c$ и отсутствие мягкой моды;
- 2) сильное уширение в спектрах КР выше T_c одной из критических затравочных мод из-за рассеяния на некогерентных локализованных колебаниях, что проявляется в эксперименте, как "исчезновение" этой моды;
- 3) аномальное поведение ширины линий в окрестности фазового перехода;
- 4) спонтанную поляризацию и изменение структуры кристалла при фазовом переходе.

Может показаться, что явление спонтанного нарушения симметрии системы и отсутствие в спектрах КР мягкой моды противоречит концеп-

ции мягкой моды, как моды восстанавливающей высокотемпературную симметрию [18]. Однако, как видно из уравнений (4.11)-(4.13), понижение симметрии обусловлено спонтанной когерентностью ориентационных колебаний, приводящей к тому, что

$$\langle \cos \psi_j \rangle = \langle \cos [(\Omega_c - \Omega)t + \psi_0] \rangle \neq 0,$$

где фононная частота Ω_c и ориентационная частота Ω определены при $T < T_c$ в (5.5). Отсюда видно, что существует колебание (фазовое) с частотой $\Delta\omega = \Omega_c - \Omega$, обращающейся в ноль при $T \rightarrow T_c$ и восстанавливающей высокотемпературную симметрию.

Особое замечание следует сделать о точности существующих экспериментов. Она обусловлена двумя факторами: разрешающей способностью спектрометров и ориентацией кристаллов при различных температурах. Результирующая точность экспериментальных данных, приведенных во введении, недостаточна, например, для описания температурных поведений ширины линий вблизи T_c .

По этой причине в настоящей работе мы воздерживались от количественных оценок и не рассматривали более тонкие эффекты, связанные, например, с увеличением числа "зубцов" в спектральной "вилке". Кроме того, мы надеемся, что дальнейшие экспериментальные исследования фазового перехода в кристаллах группы ТТС позволяет не только уточнить картину фазового перехода в кристаллах этой группы, но и понять более детально роль нелинейности в критической динамике решетки.

ЛИТЕРАТУРА

- I В.Л.Гинзбург, ЖЭТФ, 19, 36, 1949; УФН, 38, 430, 1949; УФН, 77, 621, 1962.
- 2 W.Cochran, Phys. Rev. Letters, 2, 412, 1959; Adv. Phys., 2, 387, 1960; 10, 401, 1961.
- 3 В.Г.Вакс, Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков, "Наука", М., 1973.
- 4 К.С.Александров, И.П.Александрова, Г.М.Заславский, А.В.Сорокин, В.Ф.Шабанов. Письма в ЖЭТФ, 21, 58, 1975.
- 5 Г.М.Заславский, В.Ф.Шабанов, К.С.Александров, И.П.Александрова. ЖЭТФ, 72, 602, 1977.
- 6 В.Ф.Шабанов, И.П.Александрова, А.В.Сорокин, В.С.Репета, К.С.Александров. II конф. Европейского физического общества по конденсированному состоянию вещества, тезисы, стр.212, Будапешт, 1974.
- 7 И.П.Александрова, В.Ф.Шабанов, В.И.Юзвак, К.С.Александров. ДАН СССР, 216, 1030, 1974.
- 8 В.Ф.Шабанов, А.В.Сорокин. Изв. АН СССР, сер. физ. 39, 734, 1975.
- 9 Ю.А.Поисков, В.Ф.Шабанов, В.Е.Еременко, К.С.Александров. Физика низких температур, 1, 936, 1975.
- 10 P.O.Cervenka, A.D.Prasad Rao, S.P.S.Porto, Ferroelectrics, 11, 511, 1976.
- 11 V.Winterfeldt, G.Schaack, A.Klöpperpieper, Ferroelectrics, 15, 21, 1977.
- 12 G.Schaack, V.Winterfeldt, Ferroelectrics, 15, 35, 1977.
- 13 V.Winterfeldt, G.Schaack, Phys. Status Sol.(b), 80, 559, 1977.
- 14 А.В.Сорокин, В.М.Варикаш, В.Ф.Шабанов. ЖПС, 26, 509, 1977.
- 15 M.Wada, A.Sawada, Y.Ishibashi, Y.Takagi, J. Phys. Soc. Japan, 43, 950, 1977.
- 16 Г.М.Заславский, Б.В.Чириков. УФН, 105, 3, 1971.
- 17 В.И.Арнольд. Математические методы классической механики, "Наука", М., 1974.
- 18 Р.Блинд, Б.Жекш. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, "Мир", М., 1975.
- 19 Г.М.Заславский, Ю.А.Куденко, А.П.Сливинский, ЖЭТФ, 68, 2276, 1975.
- 20 Г.М.Заславский, Ю.А.Куденко, А.П.Сливинский. ТМФ, 33, 95, 1977.

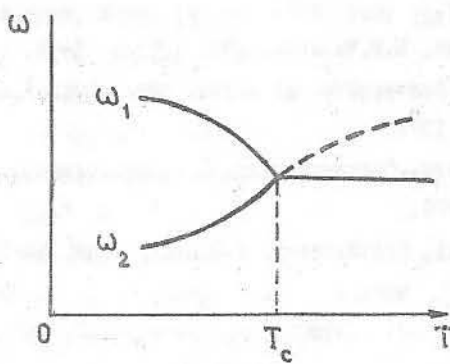


Рис. 1

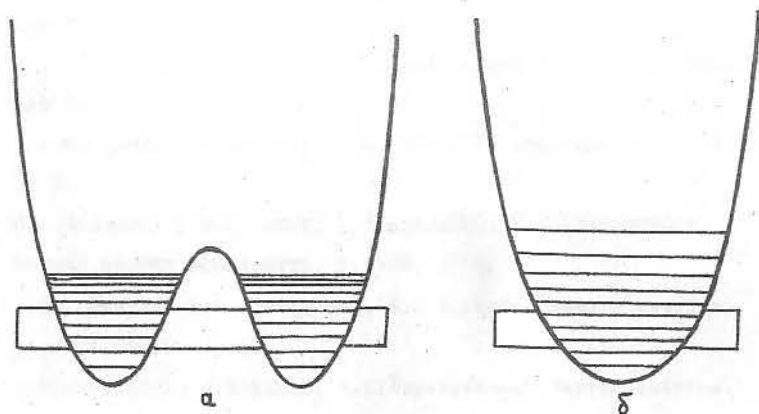


Рис. 2