

有序-无序型铁电和反铁电相变的格林函数理论

李 婷 秦自楷

(山东大学物理系)

1987年11月16日收到

本文在对称截断近似下,对格林函数在研究有序-无序型铁电和反铁电相变中的应用做了初步探讨. 还发现,可以直接利用所得的序参数 S 随温度 T 变化关系,同时确定相变的二个临界参数 S_c 和 T_c ,从而自然得出相变级数(一级相变或二级相变)的结论. 本文较详细地讨论了所得结果,并给出了几种晶体的理论结果与实验的比较.

一、引 言

格林函数方法用于处理铁磁系统,较好地解释了铁磁体的实验规律^[1],获得了很大的成功. 由于铁电赝自旋模型与磁性系统的伊辛模型和海森堡模型的相似性^[2],人们很自然地想到将格林函数方法用于研究铁电系统,并期望获得成功.

格林函数方法用于研究有序-无序型铁电系统的相变性质,人们已做了不少工作. Ramakrishnan 等人^[3]利用费密型格林函数处理 KDP 晶体,求出了系统的本征频率,但计算较为繁杂,难于进行到底. Ganguli 等人^[4]选用玻色型格林函数研究了 KDP 型晶体的相变,求解过程中采用了非对称截断近似. Chaudhuri 等人^[5]用同样的方法研究了 KDP-DKDP 混合晶体. 他们得到的结果与平均场的结果相差一倍数因子. 秦自楷等人^[6]注意到由于玻色型格林函数中算符相差任意 c 数时对格林函数本身没有影响,会导致用谱定理求关联函数时给出矛盾结果. 他们利用待定常数法消除了这一矛盾,并在非对称截断近似下研究了 KDP 晶体及 KDP 型超晶格的铁电相变,得到了与平均场理论相同的结果. 过去,在求解格林函数时,人们大都采用非对称截断近似,而对称截断近似被认为较为复杂和困难,仅被用于求解系统的色散关系^[4,7]. 众所周知,平均场理论和格林函数方法的非对称截断近似能较好地处理有序-无序型铁电系统的二级相变问题,但对一级相变的研究存在一定困难. 本文在对称截断近似下,对格林函数应用于研究赝自旋系统做了初步探讨,发现它能处理赝自旋系统的一级相变问题.

确定相变的临界参数(相变温度 T_c 和相变点序参数 S_c),是研究铁电和反铁电相变的重要内容. 对于二级相变 $S_c = 0$,在求得序参数随温度变化关系($S-T$ 关系)后,利用顺电和铁电(反铁电)相的连续条件即可得到相变温度 T_c ^[2]. 而对于一级相变,顺电相和铁电(反铁电)相之间的变化是不连续的,这就给临界参数的确定带来了困难. 由于相变时,两相自由能相等,因此在理论上借助自由能来确定临界参数引起了人们的注意. 可

是,在一般情况下,自由能的求解本身就是一个较为困难的问题. 本文对确定临界参数问题做了较详细的讨论,发现直接利用 S - T 关系式,便可给出相变点的两个参数 T_c 和 S_c , 并不必借助其它条件. 由解得的 S_c 值,即可判断出相变级数.

二、哈密顿量和格林函数方法

为使结果具有较普遍的意义,我们通过仔细分析有序-无序型铁电和反铁电晶体结构发现,它们大都可看成是“层状”结构. 不考虑分子间的氢键,具体画出 KDP 和 ADP 型晶体的分子分布图如图 1 所示,处在 ac 面上的分子构成了一“平面分子层”,不难看出,相邻两层上分子的排列不同,整个晶体可看成是这两种不同的分子层(分别以 1,2 表示)沿 b 轴方向交替叠加而成.

中子衍射实验证实^[2],在 KDP 晶体中发生分子极化方向沿 c 轴的铁电相变,在 ADP 晶体中发生反铁电相变, a 轴为其反铁电轴(如图 7 所示). 因此在本文的讨论中,我们假定对铁电相其极化轴为 c 轴,对反铁电相其极化轴为 a 轴. 还应指出,不可能出现图 7 中每个“分子”极化都指向 a 的铁电相. 由图 7 可知,若与 b 轴垂直的某一层上的分子极化方向为 a 轴正向,则说明是右端的两个质子靠近原子团,左端的两个质子远离原子团(PO₄ 集团). 那么,对与其相邻的分子层上的分子,若要其极化方向也为 a 轴正向,则必须也出现右端两质子靠近原子团,左端两质子远离原子团的排列,由图 7 易看出,这是不可能的. 从能量的观点来说,这种构形代表着较高的能态,在晶体熔点以下不会热填充到对相变有影响的程度^[2].

由上讨论,我们得到了这样一个晶体“层状”模型: 同一层内各分子的情况完全相同,自发极化沿同一方向(a 轴或 c 轴);相邻层上分子的排列不同,若为铁电相,则两层上分子自发极化方向一致,若为反铁电相,则两层上分子自发极化方向相反. 整个晶体的极化图象可以由这样两个相邻的分子层沿 b 轴方向平移得出.

利用隧道穿透的赝自旋模型,可将有序-无序铁电和反铁电系统的哈密顿量形式地写为

$$H = -Q \sum_{i_\alpha, m, \alpha} S_{i_\alpha}^x(m) - \frac{1}{2} \sum_{i_\alpha, m, n, \alpha} J_{mn} S_{i_\alpha}^z(m) S_{i_\alpha}^z(n) - \frac{1}{2} \sum_{\substack{i_\alpha, j_\beta, m, n \\ (i_\alpha \neq j_\beta)}} I_{mn} S_{i_\alpha}^z(m) S_{j_\beta}^z(n), \quad (1)$$

其中 i_α, j_β 为分子层序号 ($\alpha, \beta = 1, 2; i, j = 1, 2, 3, 4 \dots$); J_{mn} 和 I_{mn} 分别为同一层上和不同层上分子间的相互作用; Q 为隧道穿透频率; S^x 和 S^z 为赝自旋算符的 x 分量和 z 分量.

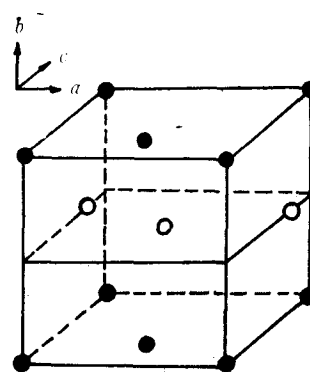


图 1 KDP 型和 ADP 型晶体的“层状”结构 ● 和 ○ 分别表示不同种层上的分子; 最近邻分子间以氢键相连

玻色型格林函数的定义为

$$\langle\langle A(\mathbf{r}, t), B(\mathbf{r}', t') \rangle\rangle = \begin{cases} -i\theta(t-t')\langle[A(\mathbf{r}, t), B(\mathbf{r}', t')]\rangle & (\text{推迟}); \\ i\theta(t'-t)\langle[A(\mathbf{r}, t), B(\mathbf{r}', t')]\rangle & (\text{超前}). \end{cases} \quad (2)$$

根据对易关系的性质,若 c_1, c_2 为“ c 数”,则应有

$$[A(\mathbf{r}, t) + c_1, B(\mathbf{r}', t') + c_2] = [A(\mathbf{r}, t), B(\mathbf{r}', t')], \quad (3)$$

故得

$$\langle\langle A(\mathbf{r}, t) + c_1, B(\mathbf{r}', t') + c_2 \rangle\rangle = \langle\langle A(\mathbf{r}, t), B(\mathbf{r}', t') \rangle\rangle. \quad (4)$$

另一方面,对平均值而言

$$\langle(B + c_2)(A + c_1)\rangle \neq \langle BA\rangle. \quad (5)$$

这里分别以 A, B 表示 $A(\mathbf{r}, t), B(\mathbf{r}', t')$, 由上式可知,谱定理可写为

$$\langle(B + c_2)(A + c_1)\rangle = i \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{\langle\langle A, B \rangle\rangle_{\omega+i0^+} - \langle\langle A, B \rangle\rangle_{\omega-i0^+}}{e^{\beta\omega} - 1} e^{-i\omega(t-t')}, \quad (6)$$

式中 $\beta = 1/kT$, T 为温度, k 为玻耳兹曼常数. $\langle\langle A, B \rangle\rangle_{\omega}$ 为格林函数 $\langle\langle A, B \rangle\rangle$ 的时间傅氏变换分量,

$$\langle\langle A(\mathbf{r}, t), B(\mathbf{r}', t') \rangle\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \langle\langle A(\mathbf{r}), B(\mathbf{r}') \rangle\rangle_{\omega} e^{-i\omega(t-t')}. \quad (7)$$

其空间傅氏变换为

$$\langle\langle A(\mathbf{r}), B(\mathbf{r}') \rangle\rangle_{\omega} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} G^{(AB)}(\mathbf{q}, \omega) e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}. \quad (8)$$

格林函数的运动方程具有如下形式:

$$\omega \langle\langle A(\mathbf{r}), B(\mathbf{r}') \rangle\rangle_{\omega} = \langle[A(\mathbf{r}), B(\mathbf{r}')]\rangle + \langle\langle [A(\mathbf{r}), H], B(\mathbf{r}') \rangle\rangle_{\omega}. \quad (9)$$

对上式等号右端出现的由三个算符组成的格林函数通常采用二种截断近似,以便能够近似求解方程.

1) 非对称截断近似(又称 Tyablikov 近似)

$$\langle\langle AD, B \rangle\rangle \approx \langle D \rangle \langle\langle A, B \rangle\rangle. \quad (10)$$

2) 对称截断近似

$$\langle\langle AD, B \rangle\rangle \approx \langle D \rangle \langle\langle A, B \rangle\rangle + \langle A \rangle \langle\langle D, B \rangle\rangle. \quad (11)$$

非对称截断近似应用于研究有序-无序型铁电系统的相变问题,能给出与平均场理论相同的结果^[6],对处理二级相变是较为成功的. 对称截断近似的应用是本文研究的重点.

三、对称截断近似下系统的格林函数解

取算符 $A(\mathbf{r}, t) = S_{i\alpha}^+ (\mathbf{m}, t), S_{i\alpha}^- (\mathbf{m}, t), S_{i\alpha}^z (\mathbf{m}, t)$ 分别与算符 $B(\mathbf{r}', t') = S_{j\beta}^x \times (\mathbf{n}, t'), S_{j\beta}^z (\mathbf{n}, t')$ 组成格林函数, $\alpha, \beta = 1, 2$. 利用运动方程(9)和(11)式可得到格林函数满足的方程

$$MG_z = N_z, \quad (12)$$

$$MG_x = N_x, \quad (13)$$

式中

$$M = \begin{bmatrix} \omega - A & 0 & B(\mathbf{q}) & 0 & 0 & -I_q X \\ 0 & \omega + A & -B(\mathbf{q}) & 0 & 0 & I_q X \\ \frac{Q}{2} & -\frac{Q}{2} & \omega & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -I_q X & \omega \mp A & 0 & B(\mathbf{q}) \\ 0 & 0 & I_q X & 0 & \omega \pm A & -B(\mathbf{q}) \\ 0 & 0 & 0 & \frac{Q}{2} & -\frac{Q}{2} & \omega \end{bmatrix}; \quad (14)$$

$$G_s = \begin{bmatrix} G_{11}^{(+z)}(\mathbf{q}, \omega) \\ G_{11}^{(-z)}(\mathbf{q}, \omega) \\ G_{11}^{(zz)}(\mathbf{q}, \omega) \\ G_{21}^{(+z)}(\mathbf{q}, \omega) \\ G_{21}^{(-z)}(\mathbf{q}, \omega) \\ G_{21}^{(zz)}(\mathbf{q}, \omega) \end{bmatrix}; \quad G_r = \begin{bmatrix} G_{11}^{(+x)}(\mathbf{q}, \omega) \\ G_{11}^{(-x)}(\mathbf{q}, \omega) \\ G_{11}^{(zx)}(\mathbf{q}, \omega) \\ G_{21}^{(+x)}(\mathbf{q}, \omega) \\ G_{21}^{(-x)}(\mathbf{q}, \omega) \\ G_{21}^{(zx)}(\mathbf{q}, \omega) \end{bmatrix};$$

$$N_s = \begin{bmatrix} -X \\ X \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}; \quad N_r = \begin{bmatrix} S \\ -S \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (15)$$

矩阵元 M_{ss} 和 M_{rr} 中的正、负号表示的是系统相邻两层上的分子自发极化大小相等, 方向相同和相反两种情况(在这里仅考虑同一层上分子完全相同的情形):

(1) 相邻两层上分子自发极化方向相同, 系统发生铁电相变, 此时

$$M_{ss} = \omega - A; \quad M_{rr} = \omega + A; \quad S = \langle S_{i_1}^z \rangle = \langle S_{i_2}^z \rangle; \quad X = \langle S_{i_1}^x \rangle = \langle S_{i_2}^x \rangle;$$

$$A = (mj + nl)S; \quad B(\mathbf{q}) = Q - J_q X; \quad J_q = J \sum_{\mathbf{a}'} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}'};$$

$$I_q = I \sum_{\mathbf{b}'} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{b}'}. \quad (16)$$

(2) 相邻两层上分子自发极化方向相反, 系统发生反铁电相变, 此时

$$M_{ss} = \omega + A; \quad M_{rr} = \omega - A; \quad S = \langle S_{i_1}^z \rangle = -\langle S_{i_2}^z \rangle; \quad X = \langle S_{i_1}^x \rangle = \langle S_{i_2}^x \rangle;$$

$$A = (mj - nl)S; \quad B(\mathbf{q}) = Q - J_q X; \quad J_q = J \sum_{\mathbf{a}'} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}'}; \quad I_q = I \sum_{\mathbf{b}'} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{b}'}.$$

(17)

这里用了最近邻近似。 m, n 分别为分子在平面层内及相邻层上的配位数(最近邻分子数); $\mathbf{a}', \mathbf{b}'$ 分别表示层内和相邻层上最近邻分子间的相对位矢; J 和 I 则分别为对应的分子间相互作用; $G_{\alpha\beta}^{(AB)}(\mathbf{q}, \omega)$ 表示 i_α 层算符 A 和 i_β 层算符 B 构成的格林函数的空间傅氏分量。

由(14)式的行列式 $|M| = 0$ 即得系统的本征能谱(色散关系)

$$\omega^2 = 0, \quad (18)$$

$$\omega^2 = A' + Q\{Q - (J_q \pm I_q)X\}. \quad (19)$$

对铁电相变, 由于 $J > 0$, $I > 0$, 故其软模波矢为

$$q_0 = 0. \quad (20)$$

相应的软模频率为

$$\omega_s^2(q_0) = A' + Q\{Q - (mJ + nI)X\}. \quad (21)$$

对反铁电相变, 由于 $J > 0$, $I < 0$, 故其软模波矢为

$$q_0 = \frac{1}{2} (b_0)^*, \quad (22)$$

式中 b_0 为相邻层间的距离, $(b_0)^*$ 为倒格基矢. 相应的软模频率为

$$\omega_s^2(q_0) = A' + Q\{Q - (mJ - nI)X\}. \quad (23)$$

软模的凝结导致晶体结构的变化, q_0 模在相变过程中起重要作用, 故可近似为

$$\omega^2(q) \simeq \omega^2(q_0). \quad (24)$$

于是, 由方程(6), (12) 和 (13) 可求得系统的解

$$AX = QS, \quad (25)$$

$$\frac{X'}{4(S^2 + X^2)} = \frac{QX}{4} \left(\frac{\text{ctgh}(\sqrt{A' - QD_1}/2T)}{\sqrt{A' + QD_1}} + \frac{\text{ctgh}(\sqrt{A' + QD_2}/2T)}{\sqrt{A' + QD_2}} \right), \quad (26)$$

$$\frac{S'}{4(S^2 + X^2)} = \frac{AS}{4} \left(\frac{\text{ctgh}(\sqrt{A' + QD_1}/2T)}{\sqrt{A' + QD_1}} + \frac{\text{ctgh}(\sqrt{A' + QD_2}/2T)}{\sqrt{A' + QD_2}} \right), \quad (27)$$

其中

$$D_1 = Q - (mJ + nI)X; \quad (\text{铁电相变}) \quad (28)$$

$$D_2 = Q - (mJ - nI)X.$$

$$D_1 = Q - (mJ - nI)X; \quad (\text{反铁电相变}) \quad (29)$$

$$D_2 = Q - (mJ + nI)X.$$

由上述方程可分别得到系统发生顺电-铁电相变、顺电-反铁电相变的解.

1) 顺电相 系统处于相变温度 T_c 以上, 此时有

$$S = \langle S_{i1}^z \rangle = \langle S_{i2}^z \rangle = 0, \quad (30)$$

$$\frac{1}{QX} = \frac{1}{\sqrt{QD_1} \text{tgh}(\sqrt{QD_1}/2T)} + \frac{1}{\sqrt{QD_2} \text{tgh}(\sqrt{QD_2}/2T)}. \quad (31)$$

2) 铁电相 系统处于相变温度 T_c 以下,

$$S = \langle S_{i1}^z \rangle = \langle S_{i2}^z \rangle \neq 0, \quad (32)$$

$$X = \frac{QS}{A} = \frac{Q}{mJ + nI}. \quad (33)$$

序参数 S 随温度 T 变化的关系式为

$$\frac{A}{[A' + Q^2]S} = \frac{1}{A \text{tgh}(A/2T)} + \frac{1}{\sqrt{A' + QD_1} \text{tgh}(\sqrt{A' + QD_1}/2T)}. \quad (34)$$

3) 反铁电相 温度低于 T_c ,

$$S = \langle S_{i_1}^z \rangle = -\langle S_{i_2}^z \rangle \approx 0, \quad (35)$$

$$X = \frac{Q}{mJ - nl}. \quad (36)$$

S 随 T 变化关系为

$$\frac{A}{[A^2 + Q^2]S} = \frac{1}{A \operatorname{tgh}(A/2T)} + \frac{1}{\sqrt{A^2 + QD_2} \operatorname{tgh}(\sqrt{A^2 + QD_2}/2T)}. \quad (37)$$

不难看出, 以上方程与平均场理论和非对称截断近似下所得的结果是有区别的. 它的一个特点是 $S = 0$ 不再在任何情况下都是方程 (34) 和 (37) 的解. 这预示着出现不连续相变(一级相变)的可能性.

四、结果与讨论

由于上述解给出顺电-铁电(反铁电)相间的变化未必连续的结果, 使相变临界参数的确定变得困难. 有序相的 S - T 关系式是研究相变问题的较关键性方程. 本文所得到的方程 (34) 和 (37) 给出的结果是否具有物理意义? 能否与实际相符? 本节对这一问题将进行较详细深入的讨论.

我们的观点是, 如果方程 (34) 和 (37) 是所求系统的实际解, 那么它既反映的是有序相的序参数 S 和温度 T 的关系, 就应该将临界点的参数 S_0 和 T_0 在式中自然地反映出来, 因此就应该能够直接从式中将临界参量求出, 而不必借助其它条件.

以反铁电相变为例, 对一系列确定的参数 Q , mJ 和 nl , 图 2 和图 3 具体给出了由

(37) 式确定的 T - S 关系曲线.

由图可以明显地看出:

(1) 对确定的参数 Q , mJ 和 nl , (37)

式给出关于 T 轴对称的两支曲线 $\widehat{ABC}$ 和 $\widehat{A'B'C'}$ (特殊情况下缩为一条关于 T 轴对称的曲线 $\widehat{C'BC}$).

(2) 曲线具有极大值点 $B(S_0, T_0)$, $B'(-S_0, T_0)$ (特殊情况下极大值点在 T 轴上, 即 $S_0 = 0$).

(3) $T < T_0$ 时, 每个 T 值对应有多多个

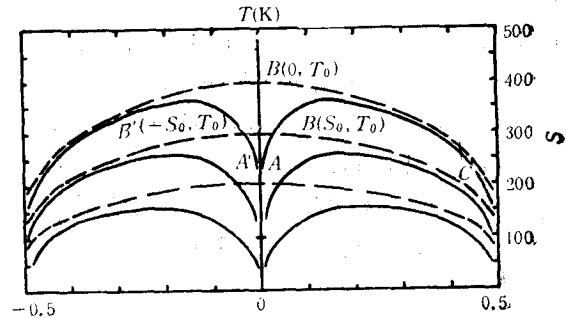


图 2 T - S 关系曲线 --- 为 $Q = 0$; ——— 为 $Q = 100(\text{K})$; 上面一组曲线(二条): $mJ = 800(\text{K})$, $nl = -800(\text{K})$; 中间一组曲线(二条): $mJ = 600(\text{K})$, $nl = -600(\text{K})$; 下面一组曲线(二条): $mJ = 400(\text{K})$, $nl = -400(\text{K})$

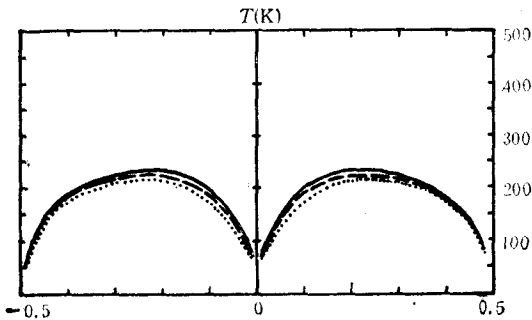


图 3 $Q = 150(\text{K})$, $mJ - nl = 1200(\text{K})$ 时的 T - S 关系曲线 ... 为 $mJ = 1000(\text{K})$, $nl = -200(\text{K})$; --- 为 $mJ = 800(\text{K})$, $nl = -400(\text{K})$; ——— 为 $mJ = 600(\text{K})$, $nl = -600(\text{K})$

S 值。

首先我们注意到, 由于 S 代表自发极化, S 的正、负号表示极化沿相反的方向。对 (37) 式所描述的反铁电系统来说, 如果假定 $\langle S_{i1}^z \rangle > 0$, 则有 $\langle S_{i2}^z \rangle = -\langle S_{i1}^z \rangle < 0$, 那么 $\widehat{ABC}$ 给出的应是 $\langle S_{i1}^z \rangle$ - T 关系曲线, 而 $\widehat{A'B'C'}$ 是 $\langle S_{i2}^z \rangle$ - T 关系曲线。由于 $\widehat{ABC}$ 和 $\widehat{A'B'C'}$ 关于 T 轴对称, 故以下仅讨论 $S > 0$ 的情况即可。

其次注意到极大值点 $B(S_0, T_0)$ 即为所求的临界点, 因为当 $T > T_0$ 时, S 无解与之对应, 当 $T = T_0$ 时, 对应 $S = S_0$, 这也就是说 T_0 为开始出现自发极化 S 时所对应的温度, 即相变温度 T_c , 对应的 S_0 则为相变点的序参数 S_c 。

$T < T_0$ 时, 曲线 $\widehat{ABC}$ 上每个 T 值对应有两个 S 值, 这显然是不合理的。为此考察系统的内能表达式

$$U = \langle H \rangle = -\Omega X - \frac{mJ - nl}{8} \cdot \frac{S^2}{S^2 + X^2}. \quad (38)$$

在有序相, $X = \Omega/(mJ - nl)$ 为定值, U 随温度 T 的变化关系包含在 S 中。曲线 $\widehat{AB}$ 段中, S 随 T 减小而减小, 由 (38) 式可知是不合理的, 故应舍去。曲线 $\widehat{BC}$ 中, S 随 T 减小而增大, 由 (38) 式知是允许的, 故应保留。

由上面的讨论, 我们可以得这样一个相变过程图象: 在高温区, $T > T_0 (T_c)$, 系统没有自发极化, 随着温度的降低, $T \rightarrow T_0$, 系统开始出现自发极化 S_0 , 当 $T < T_0$ 时, 随温度的降低, 自发极化强度 (S 代表) 逐渐增大, 最后达到某一饱和值。

将 (37) 式形式地写为 $T = f(s)$, 则相变温度 T_c 和相变点的序参数 S_c 由下列方程确定:

$$T_c = f(S_c), \quad (39)$$

$$\left. \frac{dT}{dS} \right|_{S_c} = 0. \quad (40)$$

若解得 $S_c = 0$, 则表明是二级相变, 若 $S_c \neq 0$, 则说明序参数在相变点发生突变, 这是一级相变的特征。

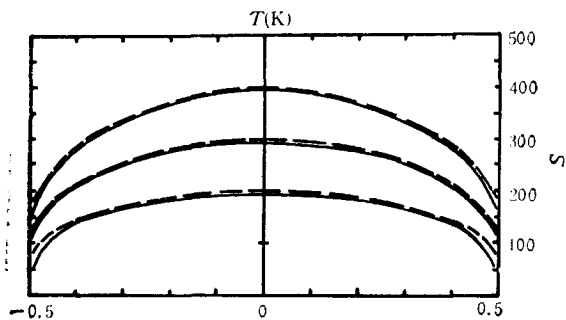


图4 非对称截断近似下的 T - S 关系曲线 ---为 $\Omega = 0$;
——为 $\Omega = 100(\text{K})$; 上面一组曲线: $mJ = -nl = 800(\text{K})$;
中间一组曲线: $mJ = -nl = 600(\text{K})$;
下面一组曲线: $mJ = -nl = 400(\text{K})$

图2和图3还给出了各参数 Ω , mJ 和 nl 对相变点及 T - S 关系曲线的影响。由图2可清楚地看出, 在 mJ , nl 不变的情况下, 随 Ω 的减小, T_c 向高温方向移动, 预示了同位素效应的出现, Blinc^[9] 引入量子隧道穿透概念就是为了解释实验上观察到的有序-无序型铁电、反铁电相变中出现的大的同位素效应。作为比较, 图4给出了(1)式所描述的系统采用格林函数的非对称截断近似 (或平均场近似) 所得到的 T - S 关系曲线, 不

难看出, 它仅能反映 $S_c = 0$ 的二级相变, 并且取与图2中各曲线同样的参数。图4所显

示的同位素效应要比图 2 的小得多。图 2 与图 4 比较还可看出, $Q = 0$ 时, 对称截断近似与非对称截断近似所得的结果是一致的。另外, 必须指出, 图 2 显示的相变点序参数随 Q 减小而减小的结果还有待理论和实验上的进一步研究。

图 5 给出了 $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_6$ 反铁电晶体有序相 S 随 $\tau (\tau = (T_c - T)/T_c)$ 变化的理论和实验曲线^[8], 显见, 本文的结果比 Zinenko^[10] 的好, 但在定量上与实验结果仍有差距。图 6 为 ADP 型晶体简化模型(参见附录)的 S - τ 关系曲线的理论计算结果, 它与实验结果是定性相符的。

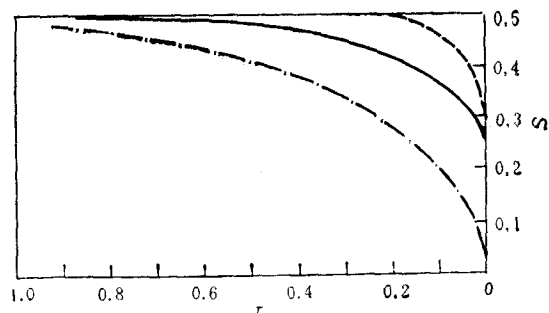


图 5 $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_6$ 反铁电晶体的 S - τ 关系曲线 ($m = 4, n = 8$) ——为本文结果 ($Q = 150(\text{K}), J = 390.75(\text{K}), I = -32(\text{K})$); ---为实验结果^[8], $T_c = 371\text{K}$; -·-·-为文献[10]的结果

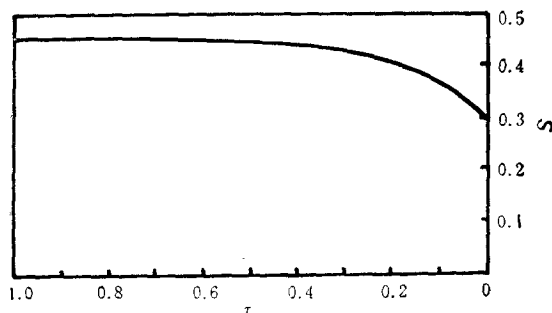


图 6 ADP 晶体简化模型系统的 S - τ 关系曲线 $m = n = 2; Q = 150(\text{K}); J = 219.9(\text{K}); I = -219.9(\text{K})$; 实验 $T_c = 148\text{K}$; 理论计算 $T_c = 148.089\text{K}$

附 录

ADP 型反铁电晶体简化模型

ADP 晶体在 148K 发生一级反铁电相变, 有序相其质子的排列如图 7 所示, 亚晶格的自发极化沿四个不同方向, 情况较为复杂, 给理论研究带来一定的困难。过去所采用的模型^[7]是较繁杂的, 计算也相当复杂, 而结果却给出二级相变的结论。

作为初步研究, 我们考虑略去 ac 平面上晶体自发极化沿 b 轴方向的分量(同一面上, 相邻格点的极化强度在 b 轴方向的分量大小相等, 方向相反), 便得到晶格极化方向分别沿 a 轴正向和负向的分子层沿 b 轴方向交替叠合的晶体简化模型。采用这一简化模型用本文的方法所计算的结果与实验结果定性相符。

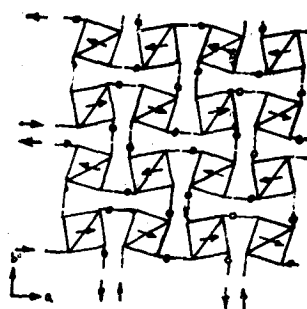


图7 低温相, ADP晶体的质子有序排列, a 轴为反铁电轴

- [1] 蔡建华、龚昌德、姚希贤、孙鑫、李正中、吴萱如, 量子统计的格林函数理论, 科学出版社, (1982).
- [2] R. Blinc and B. Žekš, Soft modes in ferroelectrics and antiferroelectrics, (1974).
- [3] V. Ramakrishnan and T. Tanaka, *Phys. Rev.*, **B16**(1977), 422.
- [4] S. Ganguli, D. Nath and B. K. Chaudhuri, *Phys. Rev.*, **B21**(1980), 2937.
- [5] B. K. Chaudhuri and M. Saha, *Ferroelectr.*, **18**(1978), 213.
- [6] Qin Zikai and Zhang Jingbo, *Phys. Rev.*, *B*, in the press.
- [7] S. Banedjee, D. Nath and B. K. Chaudhuri, *Phys. Rev.*, **B24**(1981), 6469.
- [8] W. Kuhn, H. D. Maier and J. Petersson, *Solid State Commu.*, **32**(1979), 249.
- [9] R. Blinc, *J. Phys. Chem. Solids*, **13**(1960), 204.
- [10] V. I. Zinenko, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **78**(1976), 721.

GREEN'S FUNCTION THEORY OF PHASE TRANSITION IN ORDER-DISORDER TYPE FERROELECTRICS AND ANTIFERROELECTRICS

LI TING QIN ZI-KAI

(Department of Physics, Shandong University, Jinan)

ABSTRACT

In this paper, we use the Green's function method with the symmetry decoupling scheme to study the phase transition in H-bond ferroelectric system. Some interesting results are obtained. Also, we find that the temperature and the order parameter at transition point, T_c and S_c , can be determined directly from the T - S relation, and the order of phase transition can be obtained naturally. The results are discussed in detail and compared with experiments.