

Jahn-Teller 效应和 LiNbO_3 的结构相变 (I)*

吴 建 斌

浙江大学物理系, 杭州, 310027

王 志 成

上海交通大学应用物理系, 上海, 200030

1990 年 8 月 20 日收到

本文从类 Jahn-Teller 效应出发, 研究 LiNbO_3 在 75°C 处的结构相变问题, 结果定性与实验符合.

PACC: 6300; 6320K

一、引 言

LiNbO_3 是重要的铁电和非线性光学材料, 近年来其应用日趋广泛. 它有标准的钙钛矿型结构, 因此关于它的结构相变的研究, 可提供高温超导材料结构的部分信息.

LiNbO_3 是以 NbO_6 八面体为基元, 结合 LiO_3 三角体而成的. 早期, 人们已观测到 LiNbO_3 单晶在 125°C 到 1220°C 之间有 11 个相变点, 其中 1220°C 的相变点对应于铁电-顺电相变. 在顺电相时, 材料的对称性为 R_{3c} ; 在铁电相时, 对称性为 $R_{3c}^{11,21}$. Lines 等人^[3]认为, 此相变起因于其中 NbO_6 八面体的集体 Jahn-Teller 效应. Johnston 等人^[4]确在此处观测到软模. Tostnikov 等人^[5]在 $-30\sim 300^\circ\text{C}$ 之间测量了材料的低频内耗, 证实 29°C 相变点具有马氏体相变的特征, 但他们未观测到 290°C 以下的低频内耗峰, 说明 290°C 以下的结构相变 (例如 125°C 处) 是由光学振动模软化所致. 王业宁等人^[7-10]通过测量 LiNbO_3 单晶热膨胀系数、光学双折射率、生长条纹、超声衰减、内耗、Mössbauer 谱及贗考塞耳线, 证实在 75°C 处也存在着结构相变, 它对应于光学振动模的软化, 且与 125°C 处的相变有相似性. 只是在这两个相变点处沿 c 轴方向热膨胀系数大小相近, 符号相反. 75°C 处的相变前后晶格对称性没有变化. 我们推测, $300\sim 1140^\circ\text{C}$ 之间的 10 个相变点紧密相关, 起因于 NbO_6 八面体的 Jahn-Teller 效应, 而 125°C , 75°C 的相变又是相互联系的. 前者拟另文发表, 这里主要考虑 75°C 处的结构相变. 至于热膨胀系数的计算, 以及和 125°C 相变点的关联, 再作考虑.

目前, 尚无 LiNbO_3 电子结构的详细信息. 但从晶体的各向异性来看, 电子沿 c 轴

* 国家自然科学基金资助的课题.

方向运动与沿 (a, b) 平面运动应当有差异。对材料反射率的测量^[1]证实了这一观点。一般认为, NbO_6 八面体的 Jahn-Teller 效应起因于 $\text{Nb}d$ 轨道的简并行为。但畸变以后电子的能级依然为 d 能级。然而吸收边的测量^[2], 却说明材料的费密面在以 p 轨道成份为主的能带上。电子迁移实验^[3]证明, 载流子具有小极化子的特征。因此, 费密面附近的电子与晶格有很强的耦合。这里假定, 这种强耦合起因于电子基态到低激发态跃迁所致的类 Jahn-Teller 效应。这一效应同时也导致 75°C 处的结构相变。其实, Shukla 等人^[12]在研究 BaTiO_3 时, 也曾建议, 可能存在 TiO_6 八面体的集体 Jahn-Teller 效应和 Ti-O-Ti 对称元的类 Jahn 效应。

本文取一维 “ Nb-Li-Nb-Li ” 对称链为研究对象, 考虑等价 “ Nb-Li-Nb ” 对称原胞的类 Jahn-Teller 效应, 在忽略 NbO_6 八面体 Jahn-Teller 畸变影响的情况下, 研究 75°C 相变点的行为, 结果与已知实验定性相符。

二、模 型

在文献[15]图 1 中, 取由 O 八面体串成的对称链 “ Nb-Li ”, 把对称单元 “ Nb-Li-Nb ” 看成原胞(见图 1)。同时, 把 $\text{NbO}_6, \text{LiO}_3$ 看

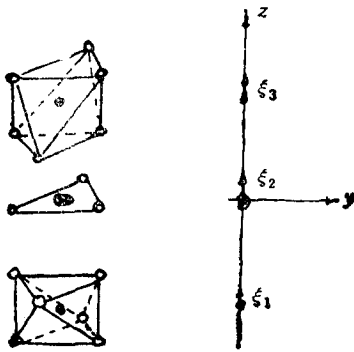


图 1 LiNbO_3 沿 c 轴的半个原胞
○, ●, ⊗ 分别为 $\text{O}, \text{Nb}, \text{Li}$

成荷电分别为 z_1e, z_2e 的有效点电荷。设一电子在其中运动。计及离子振动的情况下, 电子所受到的有效势为

$$\begin{aligned} \hat{V} = & -\frac{z_2e^2}{\epsilon} / |z - \xi_2| \\ & -\frac{z_1e^2}{\epsilon} / \left| z + \frac{3}{2}l - \xi_1 \right| \\ & -\frac{z_1e^2}{\epsilon} / \left| z - \frac{3}{2}l - \xi_3 \right|, \end{aligned} \quad (1)$$

ϵ 为材料的介电常数; z 为电子坐标; l 为 O 八面体中两个平行 O 三角形的间距; ξ_1, ξ_2, ξ_3 分别为 $\text{Nb}, \text{Li}, \text{Nb}$ 的振动坐标。忽略振动时电子哈密顿量为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_0^{(1)} + V_0^{(2)} + V_0^{(3)}, \quad (2)$$

$$V_0^{(1)} = -(z_1e^2/\epsilon) / |z + 3/2l|, \quad V_0^{(2)} = -(z_2e^2/\epsilon) / |z|,$$

$$V_0^{(3)} = -(z_1e^2/\epsilon) / |z - (3/2)l|.$$

电子若分别为 $V_0^{(1)}, V_0^{(2)}, V_0^{(3)}$ 束缚, 则对应的基态能量分别为

$$\epsilon_g^{(1)} = -\frac{\alpha'^2 \hbar^2}{8m_e}, \quad \epsilon_g^{(2)} = -\frac{\alpha''^2 \hbar^2}{8m_e}, \quad \epsilon_g^{(3)} = -\frac{\alpha'^2 \hbar^2}{8m_e},$$

式中 $\alpha' = (2m_e/\hbar)(z_1e^2)$, $\alpha'' = (2m_e/\hbar)(z_2e^2)$; 波函数分别为

$$\phi_1(z) = (2|z + (3/2)l| / (2/\alpha')^{3/2}) e^{-\alpha'|z + (3/2)l|/2},$$

$$\phi_2(z) = (2|z| / (2/\alpha'')^{3/2}) e^{-\alpha''|z|/2},$$

$$\phi_3(z) = (2|z - (3/2)l| / (2/\alpha')^{3/2}) e^{-\alpha'|z - (3/2)l|/2}.$$

构造中心反演操作下对称的两个相互正交波函数

$$\phi_{s_1}(z) = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 + \phi_2 - 2\phi_3), \quad \phi_{s_2}(z) = \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3), \quad (3)$$

于是,在忽略 $\langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle, \langle \phi_i | V_{\text{JT}}^0 | \phi_j \rangle$ ($i \neq j$) 近似下,

$$E_{s_1} = \langle \phi_{s_1} | \hat{H} | \phi_{s_1} \rangle \approx \frac{1}{3}(2\varepsilon_s^{(2)} + \varepsilon_s^{(1)}),$$

$$E_{s_2} = \langle \phi_{s_2} | \hat{H} | \phi_{s_2} \rangle \approx \frac{1}{3}(2\varepsilon_s^{(1)} + \varepsilon_s^{(2)}). \quad (4)$$

考虑振动时,原胞有两个关于中心反演反对称的振动坐标

$$Q_{s_1} = M(\xi_1 + \xi_3) - \gamma m \xi_2; \quad Q_{s_2} = M(\xi_1 + \xi_3) + \gamma m \xi_2$$

和一个对称坐标

$$Q_s = M(\xi_1 - \xi_3),$$

式中 $\gamma = \sqrt{2M/m}$, M 为 Nb 原子的有效质量, m 为 Li 原子的有效质量. 由(1)式知,电-声作用为

$$\delta V(z) = V(z) - V^{(0)}(z) \approx V_{s_1}^{(1)}(z) + V_{s_2}^{(2)}(z) + V_{s_3}^{(3)}(z), \quad (5)$$

$$V_{s_1}^{(1)}(z) = \left((z_1 e^2 / \varepsilon) / |z + \frac{3}{2} l|^2 \right) (Q_{s_1} + Q_{s_2} + 2Q_s) / 4M,$$

$$V_{s_2}^{(2)}(z) = (\text{关于 } Q_{s_1}, Q_{s_2} \text{ 的一次项}),$$

$$V_{s_3}^{(3)}(z) = (z_1 e^2 / 2M\varepsilon) Q_s / |z - \frac{3}{2} l|^2 + (Q_{s_1}, Q_{s_2} \text{ 的一次方}).$$

可验证,对 ϕ_{s_1}, ϕ_{s_2} 而言,只有 Q_s 为 Jahn-Teller 坐标. 其 Jahn-Teller 哈密顿量为

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{JT}} = \hat{V}_s^{(J)} \cdot Q_s = (z_1 e^2 / 2M\varepsilon) Q_s \left[\frac{1}{|z - \frac{3}{2} l|^2} + \frac{1}{|z + \frac{3}{2} l|^2} \right], \quad (6)$$

$$V_{s_1 s_2} = \langle \phi_{s_1} | \hat{V}_s^{(J)} | \phi_{s_2} \rangle$$

$$\approx \frac{1}{3\sqrt{2}} (\langle \phi_1 | \hat{V}_s^{(J)} | \phi_1 \rangle + \langle \phi_3 | \hat{V}_s^{(J)} | \phi_3 \rangle - 2\langle \phi_2 | \hat{V}_s^{(J)} | \phi_2 \rangle)$$

$$= \sqrt{2}/3 (\langle \phi_1 | \hat{V}_s^{(J)} | \phi_1 \rangle - \langle \phi_2 | \hat{V}_s^{(J)} | \phi_2 \rangle).$$

上述运算中,忽略了 $\langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle, \langle \phi_i | V_{s_1}^{(1)} | \phi_j \rangle$ ($i \neq j$), 取 $\langle \phi_1 | \hat{V}_s^{(J)} | \phi_1 \rangle = \langle \phi_3 | \hat{V}_s^{(J)} | \phi_3 \rangle$. 由附录 C 知, $\langle \phi_1 | \hat{V}_s^{(J)} | \phi_1 \rangle = (z_1 e^2 / 2M\varepsilon) \alpha''$; $\langle \phi_2 | \hat{V}_s^{(J)} | \phi_2 \rangle = (z_2 e^2 / 2M\varepsilon) \alpha''$. 从而有

$$V_{s_1 s_2} = \sqrt{2}/3 (e^2 / 2M\varepsilon) (z_1 \alpha'' - z_2 \alpha''). \quad (7)$$

在 (ϕ_{s_1}, ϕ_{s_2}) 表象下,

$$\hat{H}_{\text{JT}} = \begin{bmatrix} 0 & -V_{s_1 s_2} Q_s \\ -V_{s_1 s_2} Q_s & 0 \end{bmatrix}.$$

不考虑 Jahn-Teller 效应时,关于 Q_s 的振动势若为 $\frac{1}{2} \omega_s^2 Q_s^2$, 则 $\hat{H}_{\text{JT}} + \frac{1}{2} \omega_s^2 Q_s^2$ 的本征值为

$$U_{\pm}(Q_s) = \frac{1}{2} \omega_s^2 Q_s^2 \pm |V_{s,s}| Q_s,$$

$U_{-}(Q_s)$ 为关于 Q_s 对称的, 有两个能量相等的极小点:

$$Q_{s1}^{(0)} \approx 2M|V_{s,s}|/\omega_s^2; \quad Q_{s2}^{(0)} \approx -2M|V_{s,s}|/\omega_s^2. \quad (8)$$

前者对应于原胞的收缩, 后者对应于膨胀。考虑到原胞中事实上包含 NbO_6 八面体, 它的 Jahn-Teller 畸变虽然不直接影响 Q_s 模的 Jahn-Teller 效应, 但它所导致的晶格畸变使 Li^+ 偏离原胞中心, 从而更有利于原胞收缩。可以认为 $U_{-}(Q_{s1}^{(0)})$ 对应于 75°C 处的结构相变, $U_{-}(Q_{s2}^{(0)})$ 则对应于 125°C 处的结构相变。

三、集体 Jahn-Teller 效应与相变温度 T_c

计入 Jahn-Teller 效应后, 一个原胞的哈密顿量为

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_v + \hat{H}_{\text{JT}}, \quad (9)$$

式中 $\hat{H}_e = |\phi_{s1}\rangle E_{s1} \langle \phi_{s1}| + |\phi_{s2}\rangle E_{s2} \langle \phi_{s2}|$,

$$\begin{aligned} \hat{H}_v = & \frac{1}{2} c_1 (P_{s1}^2 + \omega_{s1}^2 Q_{s1}^2) + \frac{1}{2} c_2 (P_{s2}^2 + \omega_{s2}^2 Q_{s2}^2) \\ & + \frac{1}{2} (P_s'^2 + \omega_s'^2 Q_s'^2), \end{aligned}$$

$$\hat{H}_{\text{JT}} = |\phi_{s1}\rangle V_{s,s} \langle \phi_{s2}| Q_s + |\phi_{s2}\rangle V_{s,s} \langle \phi_{s1}| Q_s,$$

$$Q_s' = M(\xi_1 - \xi_2)/\sqrt{2M}, \quad P_s' = Q_s'; \quad P_{s1} = Q_{s1}; \quad P_{s2} = Q_{s2}, \quad C_1 = C_2 = 4M.$$

取

$$\begin{aligned} \hat{S} = & ig[|\phi_{s1}\rangle \langle \phi_{s2}| Q_s - |\phi_{s2}\rangle \langle \phi_{s1}| Q_s], \\ g = & V_{s,s}/|E_{s1} - E_{s2}|, \end{aligned}$$

得到微振动情形下的哈密顿量为

$$\begin{aligned} \hat{H}_T \approx & |\phi_{s1}\rangle E_{s1} \langle \phi_{s1}| + |\phi_{s2}\rangle E_{s2} \langle \phi_{s2}| + \hat{H}_v \\ & - \frac{|\phi_{s1}\rangle |V_{s,s}|^2 Q_s^2 \langle \phi_{s1}|}{E_{s1} - E_{s2}} + \frac{|\phi_{s2}\rangle |V_{s,s}|^2 Q_s^2 \langle \phi_{s2}|}{E_{s2} - E_{s1}}. \end{aligned}$$

取电子基态平均值, 得到

$$\begin{aligned} \hat{H}' = & \frac{1}{2} c_1 (P_{s1}^2 + \omega_{s1}^2 Q_{s1}^2) + \frac{1}{2} c_2 (P_{s2}^2 + \omega_{s2}^2 Q_{s2}^2) \\ & + \frac{1}{2} (P_s'^2 + \omega_s'^2 Q_s'^2), \end{aligned}$$

$$\omega_s'^2 = \omega_s^2 - 4|V_{s,s}|^2/|E_{s1} - E_{s2}|. \quad (10)$$

对具有 N 个原胞的体系, 不考虑 Jahn-Teller 效应时, 其振动哈密顿量为

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}(\{\xi_{1i}\}, \{\xi_{2i}\}), \quad (11)$$

ξ_{1i}, ξ_{2i} 分别为第 i 个原胞中 Nb 原子, Li 原子的振动坐标。

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} M \dot{\xi}_{1i}^2 + \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \dot{\xi}_{2i}^2$$

$$= \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} P_{si}'' + \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} c_1 P_{1,i}^2 + \sum_{i=1}^N \frac{c_2}{2} P_{2,i}^2,$$

式中 $Q_{si} = M(\xi_{1,i} - \xi_{1,i+1})/\sqrt{4M}$, $Q_{1,i} = \frac{M}{2}(\xi_{1i} + \xi_{1,i+1}) - \gamma m \xi_{1i}$,

$$Q_{2,i} = \frac{M}{2}(\xi_{1i} + \xi_{1,i+1}) + \gamma m \xi_{1i},$$

$$P_{si} = \dot{Q}_{si}', \quad P_{\alpha\beta,i} = \dot{Q}_{\alpha\beta,i} \quad (\alpha = 1, 2),$$

$$\hat{V} = \sum_{i,j} [C_{ij}^{(0)} \xi_{1i} \xi_{1j} + C_{ij}^{(2)} \xi_{1i} \xi_{2j} + C_{ij}^{(0)} \xi_{2i} \xi_{2j}] + \dots$$

$$\begin{aligned} &\approx \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2} \omega_{si}^2 Q_{si}^2 + \frac{C_1}{2} \omega_{1,i}^2 Q_{1,i}^2 + \frac{C_2}{2} \omega_{2,i}^2 Q_{2,i}^2 \right] \\ &+ \sum_{l,m,\lambda,\mu} a_{lm} Q'_{l\lambda} Q'_{m\mu} + \sum_{l,m,n,\lambda,\mu,\nu} b_{lmn} Q'_{l\lambda} Q'_{m\mu} Q'_{n\nu} \\ &+ \sum_{j,l,m,n,\lambda,\mu,\nu,\delta} c_{jlmn} Q'_{j\delta} Q'_{l\lambda} Q'_{m\mu} Q'_{n\nu}. \end{aligned}$$

式中 l, m, n, j 为原胞指标; $\lambda, \mu, \nu, \delta$ 为原胞中正则坐标的指标; a_{lm} 为与电偶极矩耦合有关的系数; b_{lmn}, c_{jlmn} 为非谐振项系数.

考虑第 l 个原胞关于 Q_{1i} 的 Jahn-Teller 效应, 相当于把 ω_{1i}^2 换成

$$\omega_{1i}'' = \omega_{1i}^2 - \frac{8M|V_{111}|^2}{|E_{1i}^{(1)} - E_{1i}^{(2)}|}.$$

于是, 计及 Jahn-Teller 效应后体系的哈密顿量为

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \sum_i \sum_{\lambda \neq i} \frac{1}{2} (P_{1i}'' + \omega_{1i}^2 Q_{1i}'') + \sum_i \frac{1}{2} (P_{2i}'' + \omega_{2i}^2 Q_{2i}'') \\ &+ \sum_{l,m,\lambda,\mu} a_{lm} Q_{l\lambda} Q_{m\mu} + \sum_{l,m,n,\lambda,\mu,\nu} b_{lmn} Q_{l\lambda} Q_{m\mu} Q_{n\nu} \\ &+ \sum_{j,l,m,n} \sum_{\delta,\lambda,\mu,\nu} c_{jlmn} Q_{j\delta} Q_{l\lambda} Q_{m\mu} Q_{n\nu}, \end{aligned} \quad (12)$$

$\mathcal{H}$ 应有关于原胞指标的平移和关于原胞中心反演的不变性. 如果不考虑非谐振和 Jahn-Teller 耦合, 声子谱有 3 支, 与 O_{11} 振动对应的声学支(用“a”标记), 与 Q_{11}, Q_{12} 对应的光学支(分别用“o'”, “o”标记), σ 为波矢, $\sigma_\rho = (\sigma, \omega_\sigma(\sigma))$, $\rho \in (a, o', o)$.

作 Fourier 变换, 由附录 A 知

$$\mathcal{H} \approx \hat{H}_o + \hat{H}_o^0 + \hat{H}_{o'} + \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_3 + \hat{H}_4, \quad (13)$$

$$\hat{H}_a = \sum_{\sigma} \hbar \omega_{\sigma}^a \left(\hat{b}_{\sigma}^{a+} \hat{b}_{\sigma}^a + \frac{1}{2} \right), \quad \hat{H}_o = \sum_{\sigma \neq 0} \hbar \omega_{\sigma}^o \left(\hat{b}_{\sigma}^{o+} \hat{b}_{\sigma}^o + \frac{1}{2} \right),$$

$$\hat{H}_o^0 = \hbar \omega_0^0 \left(\hat{b}_0^{o+} \hat{b}_0^0 + \frac{1}{2} \right), \quad \hat{H}_{o'} = \sum_{\sigma} \hbar \omega_{\sigma}^{o'} \left(\hat{b}_{\sigma}^{o'+} \hat{b}_{\sigma}^{o'} + \frac{1}{2} \right),$$

$$\hat{H}_1 = \frac{1}{\sqrt{N}} (\hbar/2)^{3/2} \frac{B_{00,11}}{\omega_0^0 \omega_0^{1/2}} (\hat{b}_0^{o+} + \hat{b}_0^0) (\hat{b}_{-o}^{1+} + \hat{b}_o^1),$$

$$\hat{H}_2 = \frac{1}{N} (\hbar/2)^2 \sum_{\sigma} c_{\sigma a, 0} / \omega_0^0 \omega_{\sigma}^2 \cdot (\hat{b}_0^{1+} + \hat{b}_0^1) (\hat{b}_{-\sigma}^1 + \hat{b}_{-\sigma}^{1+}) (\hat{b}_{-\sigma}^a + \hat{b}_{-\sigma}^{a+}),$$

$$\hat{H}_3 = 1/N(\hbar/2)^2 \frac{c_{0,0}}{(\omega_0^0)^2} (\hat{\delta}_0^0 + \hat{\delta}_0^{0+})^2 + 1/N(\hbar/2)^2 \sum_{\sigma} \frac{c_{\sigma,0}}{\omega_0^0 \omega_{\sigma}^0} (\hat{\delta}_0^0 + \hat{\delta}_0^{0+})^2 (\hat{\delta}_0^{0+} + \hat{\delta}_{-\sigma}^0) (\hat{\delta}_{-\sigma}^{0+} + \hat{\delta}_{\sigma}^0).$$

在此, $\omega_{\sigma}^{0+} = \omega_{\sigma}^{0(0)} + D(\sigma)$; $\omega_{\sigma}^{0(0)}$ 为 $\omega_{l\rho}$ 的 Fourier 分量. 在(13)式中, 忽略了 Q_{σ_1} 与 Q_{σ_2} 振动的耦合, 亦即略去两不同光频支的耦合, 这在温度不很高时成立.

由于 Jahn-Teller 效应, Q_{σ} 振动中的许多模可能不稳定. 对应这种不稳定性发生的相变温度, 又取决于这种模式与声学振动的耦合. 就 LiNbO_3 而言, 由引言论述知, 对应的软模当发生在 $\sigma = 0$. 为此, 主要研究此软模随温度的变化情况. 由附录 B 知, 对角化的哈密顿量为

$$\begin{aligned} \hat{H}_{Td} \approx & \sum_{\sigma} \hbar \omega_{\sigma}^0 \left(\hat{\delta}_{\sigma}^{0+} \hat{\delta}_{\sigma}^0 + \frac{1}{2} \right) + \sum_{\sigma \neq 0} \hbar \omega_{\sigma}^0 \left(\hat{\delta}_{\sigma}^{0+} \hat{\delta}_{\sigma}^0 + \frac{1}{2} \right) \\ & + \frac{1}{2} \left\{ P_0^{0+} + q_0^{0+} \left[\sum_{\sigma} c_{\sigma,0} \langle Q_{\sigma}^{0+} \rangle + \sum_{\sigma \neq 0} c_{\sigma,0} \langle Q_{\sigma}^0 \rangle \right] \right\} \\ & + \sum_{\sigma} \hbar \omega_{\sigma}^0 \left(\hat{\delta}_{\sigma}^{0+} \hat{\delta}_{\sigma}^0 + \frac{1}{2} \right), \end{aligned} \quad (14)$$

$$\omega_0^{0+} = \omega_0^{0(0)}(\sigma = 0) + D(\sigma = 0),$$

N 为原胞数, $\omega_{\sigma}^{0+}(\sigma = 0)$ 为不考虑 Jahn-Teller 效应时, Q_{σ} 在 $\sigma = 0$ 处的振动频率.

为求 T_c , 略去光学声子之间的耦合, 且取 $\langle Q_{\sigma}^{0+} \rangle = k_B T / \omega_{\sigma}^{0+}$, 从而

$$\omega_0^{0+}(T) = 2/N \sum_{\sigma} c_{\sigma,0} \frac{k_B}{\omega_{\sigma}^{0+}} (T - T_c),$$

$$T_c = -\{\omega_0^{0(0)}(\sigma = 0) + D(\sigma = 0)\} / \frac{2}{N} \sum_{\sigma} c_{\sigma,0} \frac{k_B}{\omega_{\sigma}^{0+}}.$$

若 $V_{s_1 s_2}^{(l)} = V_{s_1 s_2}$, $|E_{s_1}^{(l)} - E_{s_2}^{(l)}| = |E_{s_1} - E_{s_2}|$, 则有

$$\omega_0^{0(0)}(\sigma = 0) = \omega_0^{0(0)}(\sigma = 0) - 8M |V_{s_1 s_2}|^2 / |E_{s_1} - E_{s_2}|.$$

取 $\omega_0^{0(0)}(\sigma) = 4\delta' \cdot \sin^2(\sigma x)$, δ' 为原子所受的力常数, x 为原胞长度, 这里 $x = 3l$.

$$c_{\sigma,0} = c_{0,\sigma} = \sum_{h', h'', h'''} c_{1,1+h', 1+h'', 1+h'''} \exp(i\sigma_s R_{h'}).$$

由系统对称性得知^[12], $(2/N) \sum_{\sigma} c_{0,\sigma} k_B / \omega_{\sigma}^{0+} = 4k_B c / \delta'$, 其中 $c = c_{1,1,1,1}$.

因此

$$T_c = \left[\frac{8M |V_{s_1 s_2}|^2}{|E_{s_1} - E_{s_2}|} - D(\sigma = 0) - \omega_0^{0(0)}(0) \right] / 4k_B c / \delta'. \quad (15)$$

下面, 根据原子之间的库仑作用, 估算 $D(\sigma = 0)$, $4k_B c / \delta'$.

在本模型中, 两个电偶极作用势为

$$V = -4P^2 / (3l)^3,$$

$$P = z_2 e \xi_2 + z_1 e (\xi_1 + \xi_3) = \left(z_1 e / 2M + \frac{z_2 e}{2\gamma m} \right) Q_{s_1} - \frac{z_2 e Q_{s_2}}{2\gamma m},$$

故 $D(\sigma = 0) = 0$.

为求 c / δ' , 先看一个 Nb 原子受到的库仑作用势

$$V_{\text{Nb}} = -3kz_1e^2 / \left[(\xi_3 + l/2)^2 + \frac{1}{3}a^2 \right]^{\frac{1}{2}} - 3ke^2z_1 / \left[\left(\xi_3 - \frac{l}{2} \right)^2 + \frac{1}{3}a^2 \right]^{\frac{1}{2}} \\ + z_1z_2e^2 / \left| \xi_3 + \frac{3}{2}l \right| + z_1z_2e^2 / \left| \xi_3 - \frac{3}{2}l \right|,$$

式中 k 为 O 原子的有效电荷数; $z_1, z_2, a, l, \xi_1, \xi_3$ 在图 1 已有定义.

$$V_{\text{Nb}}^{(2)} = 3kz_1e^2/2 \left\{ 1 / \left[(l/2)^2 + \frac{1}{3}a^2 \right]^{\frac{3}{2}} - 3(l/2) / \left[(l/2)^2 + \frac{1}{3}a^2 \right]^{\frac{5}{2}} \right\} \xi_3^2 \\ + \left(z_1z_2e^2 / \left(\frac{3}{2}l \right)^3 \right) \xi_3^4,$$

$$V_{\text{Nb}}^{(4)} = \frac{1}{4!} (z_1z_2e^2) \frac{12}{\left(\frac{3}{2}l \right)^5} \xi_3^4 - 3/4! (kz_1l) \xi_3^4,$$

$$I = \left(\frac{17}{4}l^4 + 2a^4 - \frac{78}{6}l^2a^2 \right) / (l^2/4 + a^2/3)^{3/2}.$$

已知

$\xi_3 = (Q_{a_1} - Q_{a_2})/4M - Q_3/2M$; δ', c 分别为 Q_3^2, Q_3^4 项的系数, 于是

$$4k_Bc/\delta' \approx \frac{4}{9} \frac{k_B}{2Ml^2} \times 121.913. \quad (16)$$

由(7)式知,

$$8|V_{a_1a_2}|^2M/|E_{a_1} - E_{a_2}| = \frac{1}{3} (z'e^2/a)^2 \alpha'^2 \frac{4}{M} / \frac{\hbar^2}{8m_e} \left| 1 - \frac{\alpha''^2}{\alpha'^2} \right|,$$

$$z' = z_1 - (z_2/z_1)^2 z_2.$$

由实验知^[1,14], $z_2 = 1$, $z_1 = 3$, $a \approx 30$, $l = 2.313 \text{ \AA}$, 得

$$T_c = \left[\frac{3288.76}{93} \times 10^{24} - \omega_3^2 \right] / \frac{4}{9} \cdot \frac{k_B}{2Ml^2} \times 121.913,$$

当 $T_c = 75^\circ\text{C}$ 时, $\omega_3'(\sigma = 0) = 3 \times 10^{12} \text{ Hz}$.

Kaminow 等人^[13]在室温下测量 LiNbO_3 材料的 Raman 谱, 当沿 c 轴测量时, 发现两个布里渊区中心纵振动模 ($E(L)$), 其频率分别为 $\nu_1 \approx 3.5 \times 10^{12} \text{ Hz}$, $\nu_2 \approx 5.9 \times 10^{12} \text{ Hz}$. 前者与 $\omega_3'(\sigma = 0)$ 值相对应. 我们知道, Q_3 只是某个三维振动模式在 c 轴上的投影, 如果它与某纵振动模构成点群的 E 表示, 前者是 Jahn-Teller 坐标, 而后者不是. 那么, 在不考虑 Jahn-Teller 效应时, 它们应具有相近的中心振动频率, 考虑 Jahn-Teller 效应后, 与 Q_3 相应的振动不稳定性导致晶格畸变, 产生电荷密度波, 从而使振动频率升高, 于是理论与实验定性相符. 为了进一步证实理论结果, 详细测量声子谱随温度的变化, 测量电子的结构及小极化子的各向异性行为是必不可少的.

四、讨 论

1. 本文在考虑沿 c 轴 “Nb—Li—Nb” 原胞振动问题时, 略去 NbO_6 八面体中 Jahn-Teller 效应的影响. 事实上, 晶格振动取决于振动势. 对于有多种 Jahn-Teller 效应共存的体系, 其振动势应包含它们的总效应, 故有效振动势在正则坐标空间中的曲面形状可

能很复杂。但若在某一正则坐标方向,曲面的形状主要为某一 Jahn-Teller 效应所决定,则当考虑该正则坐标振动问题时,只须考虑相关的 Jahn-Teller 效应,而略去其余的影响。在 LiNbO_3 中, NbO_6 八面体的 Jahn-Teller 效应是由 Nbd 电子所致,本文所使用的电子态是把 NbO_6 , LiO_3 看成有效点电荷求解的,故受 NbO_6 Jahn-Teller 效应的影响较小。另一方面,能量最低原理要求,所有 NbO_6 按同一方向畸变(在同一“Nb—Li—Nb”链上而言),这种畸变显然并未直接影响到沿 O_z 的振动,只是通过氧晶格畸变间接地影响势场极小值处的行为,从而使“Nb—Li—Nb”原胞的收缩畸变较膨胀畸变的能量低。正如上面所述,可以认为后者对应于 125°C 处的相变,具体计算另文发表。

2. 本文所选的原胞长度要比三维情况下沿 c 轴方向的长度短一半,因而模型中的对称性较真实材料高。真实材料的低对称性(指沿 c 轴方向平移 $c/2$ 对称性破缺)主要是氧晶格所导致的,如果氧晶格对所考虑的电子态以及振动模式作用非对称(就 $c/2$ 平移而言)因素不强,则决定物理结果的,还是较高的对称性。

3. 到目前为止实验信息相当不完全,因此建议能测量 75°C 处的软模行为、电导率行为、电子能谱结构、临界指数等,以便能确证多种 Jahn-Teller 效应共同存在的可能性,给研究 La_2CuO_4 结构相变提供一条新的途径。

感谢南京大学王业宁教授、复旦大学陆栋教授和浙江大学刘古教授的讨论。

附 录 A

作 Fourier 变换

$$Q_{i\zeta} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\sigma_\zeta} q_{\sigma_\zeta} \exp(i\sigma R_i + i\omega_\zeta^i t),$$

$$P_{i\zeta} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\sigma_\zeta} p_{\sigma_\zeta} \exp(i\sigma R_i + i\omega_\zeta^i t),$$

式中

$$\sigma_\zeta = (\sigma, \omega_\zeta(\sigma)), \quad q_{\sigma_\zeta} = \sqrt{\hbar/2\omega_\zeta^i} (\hat{b}_\sigma^i + \hat{b}_{-\sigma}^{i+}) \equiv q_\sigma^i,$$

$$p_{\sigma_\zeta} = \sqrt{\hbar\omega_\zeta^i/2} (\hat{b}_\sigma^{i+} - \hat{b}_{-\sigma}^i) \equiv p_{-\sigma}^i,$$

代入(12)式,得

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{\sigma_\zeta} \frac{1}{2} (p_{\sigma_\zeta} p_{\sigma_\zeta}^* + \omega_{\sigma_\zeta}^i q_{\sigma_\zeta}^* q_{\sigma_\zeta}) \\ & + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\sigma_\lambda, \sigma'_\mu, \sigma''_\nu} q_{\sigma_\lambda} q_{\sigma'_\mu} q_{\sigma''_\nu} B_{\sigma_\lambda, \sigma'_\mu, \sigma''_\nu} \Delta(\sigma_\lambda + \sigma'_\mu + \sigma''_\nu - k) \\ & + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\sigma_\theta, \sigma'_\lambda, \sigma''_\mu, \sigma'''_\nu} q_{\sigma_\theta} q_{\sigma'_\lambda} q_{\sigma''_\mu} q_{\sigma'''_\nu} c_{\sigma_\theta, \sigma'_\lambda, \sigma''_\mu, \sigma'''_\nu} \\ & \cdot \Delta(\sigma_\theta + \sigma'_\lambda + \sigma''_\mu + \sigma'''_\nu - k), \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

式中 k 为倒格矢, $\omega_{\sigma_\zeta}^i = \omega_\zeta^i + D_k$, D_k , $B_{\sigma_\lambda, \sigma'_\mu, \sigma''_\nu}$, $c_{\sigma_\theta, \sigma'_\lambda, \sigma''_\mu, \sigma'''_\nu}$ 分别为振动坐标二次、三次、四次耦合系数的 Fourier 分量。于是

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{\sigma_\zeta} \hbar\omega_{\sigma_\zeta}^i/2 (\hat{b}_\sigma^{i+} \hat{b}_\sigma^i + \hat{b}_\sigma^i \hat{b}_\sigma^{i+}) \\ & + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\sigma_\lambda, \sigma'_\mu, \sigma''_\nu} (\hbar/2)^{3/2} (B_{\sigma_\lambda, \sigma'_\mu, \sigma''_\nu} / (\omega_{\sigma_\lambda} \omega_{\sigma'_\mu} \omega_{\sigma''_\nu}))^{1/2} (\hat{b}_\sigma^i + \hat{b}_\sigma^{i+}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \cdot (\hat{b}_{\sigma''}^{\sigma} + \hat{b}_{\sigma''}^{\sigma+}) (\hat{b}_{\sigma'}^{\sigma} + \hat{b}_{\sigma'}^{\sigma+}) \Delta(\sigma_1 + \sigma_{\mu}' + \sigma_{\mu}'' - k) \\
& + \frac{1}{N} \sum_{\sigma_0, \sigma_1, \sigma_{\mu}', \sigma_{\mu}'', \sigma_{\mu}'''} (\hbar/2)^2 (c_{\sigma_0 \sigma_1 \sigma_{\mu}' \sigma_{\mu}'' \sigma_{\mu}'''} / (\omega_{\sigma_0} \omega_{\sigma_1} \omega_{\sigma_{\mu}'} \omega_{\sigma_{\mu}''} \omega_{\sigma_{\mu}'''}))^{1/2} \\
& \cdot (\hat{b}_{\sigma}^{\sigma} + \hat{b}_{\sigma}^{\sigma+}) (\hat{b}_{\sigma'}^{\sigma} + \hat{b}_{\sigma'}^{\sigma+}) (\hat{b}_{\sigma''}^{\sigma} + \hat{b}_{\sigma''}^{\sigma+}) (\hat{b}_{\sigma'''}^{\sigma} + \hat{b}_{\sigma'''}^{\sigma+}) \\
& \cdot \Delta(\sigma_0 + \sigma_1 + \sigma_{\mu}' + \sigma_{\mu}'' + \sigma_{\mu}''' - k).
\end{aligned} \tag{A.2}$$

由对称性分析可知, $B_{0,0,0,0}$, $B_{0,0,0,0}$, $B_{0,0,0,0}$, $B_{0,0,0,0}$ 均为零。

附 录 B

引入

$$\begin{aligned}
\hat{S} &= \frac{i}{\sqrt{N}} \omega_0^0 G (\hat{b}_0^{\sigma+} - \hat{b}_0^{\sigma}) (\hat{b}_0^{\sigma+} + \hat{b}_0^{\sigma}), \\
\hat{H}_{Td} &= e^{-i\hat{S}} \hat{H} e^{i\hat{S}} = \hat{H} + i[\hat{H}, \hat{S}] + \frac{i^2}{2} [\hat{H}, [\hat{H}, \hat{S}]] + \dots,
\end{aligned}$$

$\hat{H}$ 即为本文中(13)式。令 $i[\hat{H}, \hat{S}] + \hat{H}_1 = 0$, 得

$$G = B_{0,0,0,0} \sqrt{\hbar/2} \omega_0^0 \omega_0^0 / 2\omega_0^0.$$

略去数量级为 $N^{-3/2}$ 的项,且令

$$\begin{aligned}
& - \frac{1}{2N} (\hbar/2)^2 (B_{0,0,0,0}^2 / \omega_0^0 \omega_0^0) (\hat{b}_0^{\sigma+} + \hat{b}_0^{\sigma})^2 + \frac{1}{N} \left(\frac{\hbar}{2}\right)^2 \frac{c_{0,0,0}}{(\omega_0^0)^2} (\hat{b}_0^{\sigma} + \hat{b}_0^{\sigma+})^2 \\
& + \frac{1}{N} (\hbar/2)^2 \sum_{\sigma_0} (c_{\sigma_0,0,0} / (\omega_0^0 \omega_0^0)) (\hat{b}_0^{\sigma} + \hat{b}_0^{\sigma+})^2 (\hat{b}_{\sigma_0}^{\sigma+} + \hat{b}_{\sigma_0}^{\sigma}) (\hat{b}_0^{\sigma} + \hat{b}_0^{\sigma+}) \\
& \approx \left\{ \frac{1}{N} \sum_{\sigma_0} c_{\sigma_0,0,0} \langle q_{\sigma_0}^2 \rangle + \frac{1}{N} \sum_{\sigma_0} c_{\sigma_0,0,0} \langle q_{\sigma_0}^2 \rangle - \frac{1}{2N} (B_{0,0,0,0}^2 / \omega_0^0) \langle q_0^2 \rangle \right. \\
& \left. + \frac{1}{N} c_{0,0,0} \langle q_0^2 \rangle \right\} q_0^2.
\end{aligned}$$

在低温下略去 $\langle q_0^2 \rangle$ 项,即得(14)式。

附 录 C

$$\langle \phi_1 | \hat{V}_1^{(1)} | \phi_1 \rangle = \pi_1 e^2 / 2M\epsilon \langle \phi_1 | \left[1/|x + (3/2)l|^2 + 1/|x - \frac{3}{2}l|^2 \right] | \phi_1 \rangle.$$

由于 $\phi_1(x)$ 局域在 Nb 原子⁴¹附近(如图1),故可取近似

$$\langle \phi_1 | \hat{V}_1^{(1)} | \phi_1 \rangle \approx (\pi_1 e^2 / 2M\epsilon) \int_{-2l}^{2l} |\phi_1(x)|^2 / |x + \frac{3}{2}l|^2 dx \approx (\pi_1 e^2 / 2M\epsilon) \alpha'^4.$$

同理

$$\langle \phi_1 | \hat{V}_1^{(1)} | \phi_1 \rangle \approx (\pi_1 e^2 / 2M\epsilon) \alpha'^4.$$

- [1] A. R  ber, Current Topics in Material Science, Vol. 1, North Holland, (1978).
- [2] H. Г. Исмаилов, Кристаллография, 13(1968), 33.
- [3] M. E. Lines et al., Phys. Rev., 168(1968), 1045.
- [4] W. D. Johnston et al., Phys. Rev., 177(1969), 797; 812; 819.
- [5] V. S. Postnikov et al., Phys. Stat. Sol. (a), 47(1978), 65.
- [6] I. Földvári et al., Acta Physica Hungarica, 55(1984), 321.
- [7] 许自然、沈惠敏、王业宁,科学通报,13(1981), 586.
- [8] 夏元复、许自然等,科学通报,9(1980), 527.
- [9] 范得培等,物理学报,34(1985), 390.

- [10] Y. Wang *et al.*, *Electronics Lett.*, 6(1986), 1.
- [11] E. Wiesendanger *et al.*, *Solid Stat. Comm.*, 14(1974), 303.
- [12] G. C. Shulla *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids*, 27(1966), 519.
- [13] I. P. Kaminow & W. D. Johnston, *Phys. Rev.*, 160(1967), 519.
- [14] L. Hafid, F. M. Michel-Calendini, *J. Phys. C.*, 10(1986), 2907.
- [15] 吴建斌, 王志成, 本刊本期, 1313.

JAHN-TELLER EFFECT AND THE STRUCTURAL PHASE TRANSITIONS IN LiNbO_3 (I)

WU JIAN-BIN

Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou, 310027

WANG ZHI-CHENG

Department of Applied Physics, Shanghai Jiaotong University, Shanghai, 200030

(Received 20 August 1990)

ABSTRACT

Starting from the Jahn-Teller-like effect, we studied theoretically the problem of structural phase transition of LiNbO_3 at 75°C . The results are qualitatively consistent with experimental data.

PACC: 6300; 6320K