

氢键铁电体相变的格林函数理论 (I)

王春雷 张晶波 秦自楷

山东大学物理系

林 多 樑

美国纽约州立大学 Buffalo 分校物理学和天文学系

1988 年 10 月 6 日收到

本文总结了近几年来用格林函数方法研究氢键铁电体相变所取得的一些进展。首先讨论了在计入四体相互作用的赝自旋系统中,用玻色型格林函数求相关函数时,需用待定常数方法才能得到正确的结果。其次提出了根据序参数与温度之间的关系式,如何通过极值条件确定系统相变性质的方法。第三得到了赝自旋系统临界相变所满足的关系式和相图,以及系统一级铁电相变的产生是四体相互作用贡献的结果。

一、引 言

对于氢键型(或称有序无序型)铁电体通常是通过研究其质子运动探讨其相变性质的。赝自旋系统^[1]把铁电体的相变过程归结到氢键上质子的有序无序运动过程。对于这一模型的求解有多种方法。平均场近似方法^[2,3]常用于研究系统在临界区域以外的平衡性质。无规相位近似^[4]可以用来确定赝自旋系统的本征能量等动态性质。集团近似方法^[4]可以求系统的配分函数,进而求出所需的物理量。格林函数方法^[5,6]使动态和静态问题统一起来研究。格林函数的极点给出系统的激发能量,其相关函数给出物理量的平均值。但是,利用玻色型格林函数研究氢键铁电体时,如果不考虑自旋算符包含一个任意 c 数的问题,则由谱定理求得的相关函数不能自治,并将得到错误的结果。这一问题需通过待定常数法解决^[7]。

在实验上已发现氢键型铁电体的相变可分为一级铁电相变和二级铁电相变。但在微观理论上,大多数的研究仅限于二级铁电相变,而对一级铁电相变很少涉及。虽然有人曾企图用计入晶格振动与赝自旋之间的耦合^[10]来处理一级相变问题,但未取得成功。这主要是由于系统产生一级相变时,序参数发生突变以及没有计入四体相互作用等因素所致。最近几年人们对伊辛模型多自旋耦合的研究^[11-13]中得到了当自旋耦合的个数大于 4 时,系统才能出现一级相变的结论。本文中在赝自旋系统中引入四体相互作用项,并根据所求得的序参数与温度之间的关系式,通过求极值条件确定系统的相变性质。这个方法可以较满意地处理一级和二级铁电相变问题。

关于如何用系统自由能进一步分析讨论一级相变过程,以及一、二级铁电相变的理论结果与朗道理论和实验结果相比较等问题,将另文报道。

二、玻色型格林函数中的待定常数法

推迟、超前玻色型格林函数定义为

$$\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle^r = -i\theta(t-t')\langle[A(t), B(t')]\rangle, \quad (1)$$

$$\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle^a = i\theta(t'-t)\langle[A(t), B(t')]\rangle, \quad (2)$$

式中 $[A, B] = A \cdot B - B \cdot A$, θ 为阶跃函数, $\langle \dots \rangle$ 为统计平均值.

格林函数的傅里叶分量满足的运动方程为

$$\omega \langle\langle A|B\rangle\rangle_\omega = (2\pi)^{-1} \langle[A, B]\rangle + \langle\langle[A, H]|B\rangle\rangle, \quad (3)$$

式中 H 为系统的哈密顿量.

相关函数 $\langle B \cdot A \rangle$ 与玻色型格林函数 $\langle\langle A|B\rangle\rangle$ 之间的关系由谱定理确定,

$$\langle BA \rangle = i \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{\langle\langle A|B\rangle\rangle_{\omega+i0^+} - \langle\langle A|B\rangle\rangle_{\omega-i0^+}}{e^{\omega/kT} - 1} e^{-i\omega(t-t')}. \quad (4)$$

由玻色型格林函数 (1), (2) 式不难看出, 当构成格林函数的算符相差任意 c 数时, 格林函数本身不变, 即

$$\langle\langle A + \gamma|B + \gamma'\rangle\rangle = \langle\langle A|B\rangle\rangle,$$

式中 γ, γ' 为任意 c 数. 而相关函数要发生变化, 即

$$\begin{aligned} \langle(B + \gamma')(A + \gamma)\rangle &= \langle BA \rangle + \gamma\langle B \rangle + \gamma'\langle A \rangle + \gamma\gamma' \\ &\approx \langle BA \rangle. \end{aligned}$$

因此, 出现不能自洽的方程. 这一问题可通过引入待定常数^[9]来解决.

在赝自旋系统中计入四体相互作用的哈密顿量为

$$H = -Q \sum_i S_i^z - \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} S_i^z S_j^z - \frac{1}{4} \sum_{ijkl} J'_{ijkl} S_i^z S_j^z S_k^z S_l^z, \quad (5)$$

式中 Q 为隧道穿透频率; S_i^z 为赝自旋 x 分量, 它表示隧道穿透算符; S_i^z 为赝自旋 z 分量, 它表示在 i 位置上衡量质子有序化程度的算符或偶极矩算符; J_{ij} 为两体相互作用常数; J'_{ijkl} 为四体相互作用常数. 选择算符 $A = S_i^z, S_i^+, S_i^-$ 和 $B = S_i^z, S_i^z$ 构成格林函数. 在运动方程 (3) 中由于两体相互作用而导致的高阶格林函数可采用 Tyablikov 近似^[14], 即

$$\langle\langle AB|C\rangle\rangle = \langle B \rangle \langle\langle A|C\rangle\rangle. \quad (6)$$

由于四体相互作用而导致的高阶格林函数, 采用下述非对称截断近似^[15]:

$$\langle\langle ABDE|c\rangle\rangle = \langle B \rangle \langle D \rangle \langle E \rangle \langle\langle A|c\rangle\rangle, \quad (7)$$

再考虑到赝自旋 y 分量 $\langle S^y \rangle = 0$, 即可得到格林函数所满足的运动方程

$$\begin{pmatrix} \omega & \frac{Q}{2} & -\frac{Q}{2} & 0 & 0 & 0 \\ Q & \omega - Q & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -Q & 0 & \omega + Q & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \omega & \frac{Q}{2} & -\frac{Q}{2} \\ 0 & 0 & 0 & Q & \omega - Q & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -Q & 0 & \omega + Q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G^{zz} \\ G^{+z} \\ G^{-z} \\ G^{zx} \\ G^{+x} \\ G^{-x} \end{pmatrix} = \frac{1}{2\pi} \begin{pmatrix} 0 \\ -\langle S^z \rangle \\ \langle S^z \rangle \\ 0 \\ \langle S^x \rangle \\ -\langle S^x \rangle \end{pmatrix}, \quad (8)$$

式中 $G^{ms} = \langle S^m | S^s \rangle$, $Q = J \langle S^z \rangle + J' \langle S^z \rangle^3$,

$$J = \sum_j J_{ij}, \quad J' = \sum_{jkl} J'_{ijkl},$$

$$\langle S_i^z \rangle = \langle S_i^+ \rangle = \langle S^z \rangle, \quad \langle S_i^+ \rangle = \langle S_i^- \rangle = \langle S^+ \rangle.$$

从(8)式的系数行列式为零,可求得系统的本征能谱为

$$\omega_0 = [Q^2 + (J + J' \langle S^z \rangle^2) \langle S^z \rangle^2]^{1/2} \quad (9)$$

和

$$\omega_1 = 0.$$

又从(8)式可解出系统的格林函数为

$$\begin{aligned} G^{zz} &= \frac{1}{2\pi} \frac{Q \langle S^z \rangle}{\omega^2 - \omega_0^2}, \\ G^{+z} &= \frac{-1}{2\pi} \frac{\omega + (J + J' \langle S^z \rangle^2) \langle S^z \rangle}{\omega^2 - \omega_0^2} \langle S^+ \rangle, \\ G^{-z} &= \frac{1}{2\pi} \frac{\omega - (J - J' \langle S^z \rangle^2) \langle S^z \rangle}{\omega^2 - \omega_0^2} \langle S^- \rangle, \\ G^{z+} &= \frac{-1}{2\pi} \frac{Q}{\omega^2 - \omega_0^2} \langle S^+ \rangle, \\ G^{z-} &= \frac{1}{2\pi} \frac{\omega + (J + J' \langle S^z \rangle^2) \langle S^z \rangle}{\omega^2 - \omega_0^2} \langle S^- \rangle, \\ G^{-+} &= \frac{-1}{2\pi} \frac{\omega - (J - J' \langle S^z \rangle^2) \langle S^z \rangle}{\omega^2 - \omega_0^2} \langle S^+ \rangle. \end{aligned} \quad (10)$$

将(10)式分别代入谱定理的表示式(4)中,求得相关函数为

$$\frac{1}{4} = \frac{Q \langle S^z \rangle}{2\omega_0} \operatorname{cth} \frac{\omega_0}{2kT}, \quad 0 = \frac{(J + J' \langle S^z \rangle^2) \langle S^z \rangle}{2\omega_0} \operatorname{cth} \frac{\omega_0}{2kT}, \quad (11)$$

式中 k 为玻耳兹曼常数,不难看出(11)式中两式是自相矛盾的.这个矛盾是由于赝自旋算符包含 c 数所造成的.为了消除这个矛盾,使求得的相关函数能自洽,需引入待定常数 γ_1, γ_2 和 γ_3 , 即令

$$S^z \sim S^z + \gamma_1, \quad S^+ \sim S^+ + \gamma_2, \quad S^- \sim S^- + \gamma_3,$$

代入谱定理的表示式(4)中,重复上述计算过程即得

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= \langle S^z \rangle \left[-1 \pm \sqrt{1 - \frac{1}{4(\langle S^+ \rangle^2 + \langle S^- \rangle^2)}} \right], \\ \gamma_2 &= \langle S^+ \rangle \left[-1 \pm \sqrt{1 - \frac{1}{4(\langle S^+ \rangle^2 + \langle S^- \rangle^2)}} \right] \end{aligned} \quad (12)$$

和

$$\begin{aligned} [(J + J' \langle S^z \rangle^2) \langle S^z \rangle - Q] \langle S^z \rangle &= 0, \\ \frac{\langle S^z \rangle}{2[\langle S^+ \rangle^2 + \langle S^- \rangle^2]} &= \frac{Q}{\omega_0} \operatorname{cth} \frac{\omega_0}{2kT}. \end{aligned} \quad (13)$$

通过待定常数法得到的(13)式两式中不存在任何矛盾,它就是能满足要求的相关函数.还要指出,所求得的待定常数只与赝自旋分量 $\langle S^z \rangle, \langle S^+ \rangle$ 有关,而与赝自旋之间的

耦合常数 J, J' 无关; 其次, 如在 (13) 式中令 $J' = 0$ (即忽略四体相互作用) 可得到与文献 [9] 相同的结果. 这也表明, 对于赝自旋系统用玻色型格林函数求相关函数时, 需引入待定常数, 才能得到正确的结果.

三、赝自旋系统的相变性质

方程 (13) 有两组解.

1. 顺电相解 这时 $\langle S^z \rangle = 0$, 于是从 (13) 式得

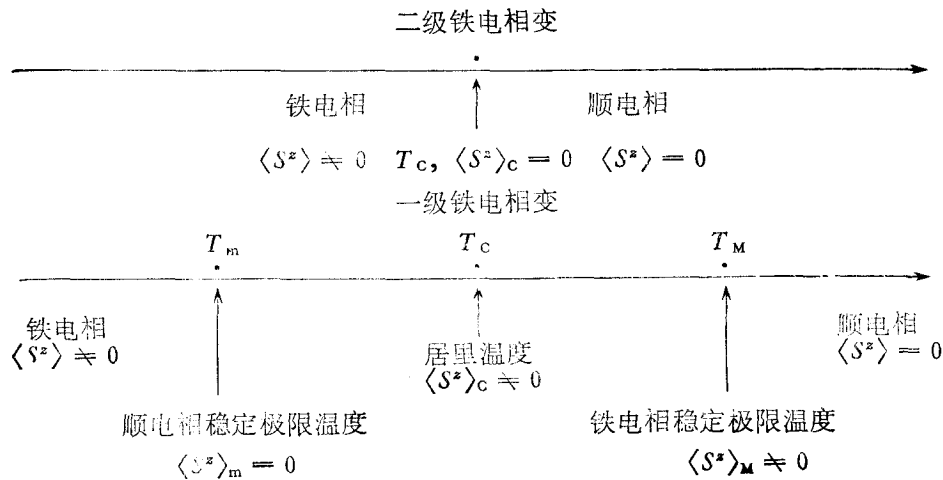
$$\langle S^z \rangle = \frac{1}{2} \tanh \frac{Q}{2kT}. \quad (14)$$

2. 铁电相解 这时 $\langle S^z \rangle \neq 0$, 从 (13) 式得

$$\langle S^z \rangle = \frac{Q}{J + J' \langle S^z \rangle^2}, \quad (15)$$

$$1 = \frac{J + J' \langle S^z \rangle^2}{2\omega_0} \tanh \frac{\omega_0}{2kT}. \quad (16)$$

(16) 式给出序参数 $\langle S^z \rangle$ 与温度 T 之间的关系式. 我们知道, 系统发生二级铁电相变时, 序参数随温度的变化是连续的, 即当温度 $T = T_c$ 时, 有 $\langle S^z \rangle = 0$, 利用此条件从 (16) 式可直接确定二级铁电相变的居里温度 T_c 的数值. 但是对于一级铁电相变序参数在居里点 T_c 处是不连续的, 即 $T = T_c$ 时, 有 $\langle S^z \rangle \neq 0$, 而且在 T_c 处顺电相、铁电相可以两相共存. 因而增加了理论研究工作的困难. 但是对铁电相变性质的进一步分析, 不难发现它们具有如下特点:



在二级铁电相变中, 只有一个极限温度 T_c , 即铁电相所能达到的最高温度, 就是居里温度. 而在一级铁电相变中, 存在三个有意义的温度. 其中一个为居里温度 T_c , 另外两个为铁电相稳定极限温度 T_m 和顺电相稳定极限温度 T_m . 以往只注意了利用两相的自由能相等的条件确定 T_c 和 $\langle S^z \rangle_c$, 而忽视了利用极值条件也能确定铁电相变的性

质。由于(16)式是铁电相中 $\langle S^z \rangle$ 与 T 所遵守的关系式,它当然应包含上述这些特性。就是说利用求极限的方法即可确定系统相变的性质。为了方便,先讨论 $Q = 0$ 的情况,然后再推广到 $Q \neq 0$ 的情况。

1. $Q = 0$ 的情况

当 $Q = 0$ 时,(16)式可简化为

$$kT = (J + J'\langle S^z \rangle^2)\langle S^z \rangle / \ln [(1 + 2\langle S^z \rangle)/(1 - 2\langle S^z \rangle)]. \quad (17)$$

由于系统接近居里温度时 $\langle S^z \rangle$ 很小,故可将(17)式按 $\langle S^z \rangle$ 的级数展开,并保留至 $\langle S^z \rangle^4$ 项

$$T = J \left[1 + \left(\frac{J'}{J} - \frac{4}{3} \right) \langle S^z \rangle^2 - \frac{4}{3} \left(\frac{J'}{J} + \frac{16}{15} \right) \langle S^z \rangle^4 \right] / 4k. \quad (18)$$

然后对 T 求一阶和二阶导数得

$$\frac{\partial T}{\partial \langle S^z \rangle} = \frac{J}{2k} \left[\left(\frac{J'}{J} - \frac{4}{3} \right) - \frac{8}{3} \left(\frac{J'}{J} + \frac{16}{15} \right) \langle S^z \rangle^2 \right] \langle S^z \rangle, \quad (18)$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial \langle S^z \rangle^2} = \frac{J}{2k} \left[\left(\frac{J'}{J} - \frac{4}{3} \right) - 8 \left(\frac{J'}{J} + \frac{16}{15} \right) \langle S^z \rangle^2 \right]. \quad (19)$$

满足 $\frac{\partial T}{\partial \langle S^z \rangle} = 0$ 的解有三个,或者说具有极值的点有三个。

$$\langle S^z \rangle_m = 0, \quad (20)$$

$$\langle S^z \rangle_m = \pm \left[\frac{3}{8} \left(\frac{J'}{J} - \frac{4}{3} \right) / \left(\frac{J'}{J} + \frac{16}{15} \right) \right]^{1/2}. \quad (21)$$

由于 $\langle S^z \rangle_m \neq 0$ 的两个解代表同一种情况,一般只考虑两者之一即可。与(20),(21)式相对应的二阶导数分别为

$$\frac{\partial^2 T}{\partial \langle S^z \rangle^2} \Big|_m = \frac{J}{2k} \left(\frac{J'}{J} - \frac{4}{3} \right), \quad (22)$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial \langle S^z \rangle^2} \Big|_m = - \frac{J}{k} \left(\frac{J'}{J} - \frac{4}{3} \right). \quad (23)$$

为了方便讨论,按照(17)式作温度 T 随 $\langle S^z \rangle$ 变化的关系曲线,如图1所示。图1中 $T_0 = J/4k$ 为特征温度;曲线 a, b 和 c 分别对应于 $J'/J = 1/3, 4/3$ 和 $7/3$ 时的三种情况。结合(18)式至(23)式和图1可以看出:

1) 当 $J'/J < 4/3$ 时,在 $\langle S^z \rangle_m = 0$ 处温度出现极大值。这个极大值 T_m 可通过(17)式求得 $T_m = J/4k$ 。曲线 a 就代表这种情况。当温度下降时, $\langle S^z \rangle$ 的变化从 $\langle S^z \rangle = 0$ 开始,最后增加到饱和值 $1/2$,并有 $T_m = T_0 = T_c$ 。这正是二级铁电相变的特点。因此得到,若系统要出现二级铁电相变,则必存在一个 $\langle S^z \rangle_m = 0$ 的点,且满足如下条件:

$$\frac{\partial T}{\partial \langle S^z \rangle} \Big|_m = 0, \quad \frac{\partial^2 T}{\partial \langle S^z \rangle^2} \Big|_m < 0. \quad (24)$$

2) 当 $J'/J > 4/3$ 时,在 $\langle S^z \rangle_m \neq 0$ 处温度出现极大值 T_m 。而 $\langle S^z \rangle_m = 0$ 处的

温度出现极小值。曲线 c 就代表这种情况，其中虚线为系统的不稳定态。当温度下降时， $\langle S^z \rangle$ 的变化不是从零开始，而是从一个有限大小的非零值开始最后增加到饱和值，并有 $T_M = T_f \approx T_0$ 。这正是一级铁电相变的特点。还要指出， $\langle S^z \rangle_M$ 处的温度 T_M 对应为铁电相的稳定极限温度 T_f ，而 $\langle S^z \rangle_m = 0$ 处的温度 T_0 则对应于顺电相的稳定极限温度。在一级相变中两者不重合。最后得到，若系统要发生一级铁电相变，则必存在 $\langle S^z \rangle_M \approx 0$ 的点，它所满足的条件为

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial \langle S^z \rangle} \Big|_M &= 0, \\ \frac{\partial^2 T}{\partial \langle S^z \rangle^2} \Big|_M &< 0, \end{aligned} \quad (25)$$

或者说存在 $\langle S^z \rangle_m = 0$ 的点，它满足如下条件：

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial \langle S^z \rangle} \Big|_m &= U, \\ \frac{\partial^2 T}{\partial \langle S^z \rangle^2} \Big|_m &> 0. \end{aligned} \quad (26)$$

3) 当 $J'/J = 4/3$ 时，有

$$\frac{\partial T}{\partial \langle S^z \rangle} \Big|_{m,M} = 0$$

和 $\frac{\partial^2 T}{\partial \langle S^z \rangle^2} \Big|_{m,M} = 0$ 及 $\langle S^z \rangle_m = \langle S^z \rangle_M = 0$ 等结果，这是临界相变的情况，是一级和二级铁电相变的分界线，如图 1 中曲线 b 所示。

从以上讨论可以得到如下结论：赝自旋系统的相变性质可通过极值条件处理，即

$$\frac{\partial^2 T}{\partial \langle S^z \rangle^2} \Big|_m = \begin{cases} < 0 & \text{二级相变;} \\ = 0 & \text{临界相变;} \\ > 0 & \text{一级相变.} \end{cases} \quad (27)$$

2. $\Omega \neq 0$ 的情况

当 $\Omega \neq 0$ 时，可将 (16) 式改写成

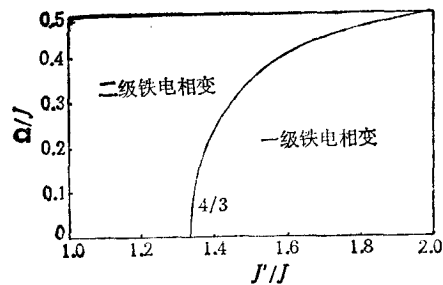


图 2 赝自旋系统的相图

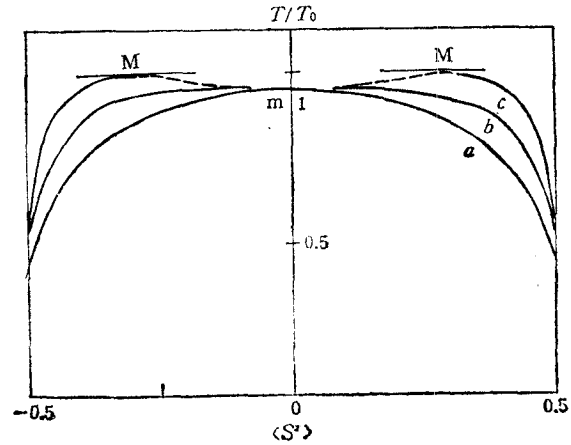


图 1 不同模型参数下温度 T 与赝自旋 $\langle S^z \rangle$ 之间的关系
 a 为 $J'/J = 1/3$; b 为 $J'/J = 4/3$; c 为 $J'/J = 7/3$

$$kT = \frac{\omega_0}{\ln \left[\frac{2\epsilon\omega_0 + (J + J'\langle S^z \rangle^2)}{-2\epsilon\omega_0 + (J + J'\langle S^z \rangle^2)} \right]}. \quad (28)$$

重复类似于 $\Omega = 0$ 情况的计算，也得到上述结果，只是计算过程较复杂，故从略。为了得到系统一级和二级铁电相变与四体相互作用之间一个全面的了解，利用临界相变的条件，对

$Q \neq 0$ 的情况作进一步的讨论还是很有意义的。将 (28) 式代入到 (27) 式中的第二式, 即得临界相变所满足的关系式

$$\frac{J'}{J} = 2 \left(\frac{J}{2Q} \right)^2 - \left(\frac{J}{2Q} \right)^3 \left[1 - \left(\frac{2Q}{J} \right)^2 \right] \ln \frac{J+2Q}{J-2Q}. \quad (29)$$

按照 (29) 式作 $Q/J - J'/J$ 曲线如图 2 所示, 这就是赝自旋系统的相图。从图 2 中看出, 满足临界相变条件的曲线将一级和二级铁电相变划分成两个区域。二级铁电相变区域位于 J'/J 较小的一侧。这表明对穿透频率较大、四体相互作用较小的氢键铁电体, 一般只会发生二级铁电相变, 理论研究时不计入四体相互作用也能得到较满意的结果。熟知的 KH_2PO_4 晶体就是属于这个类型。对于具有一级铁电相变的晶体, 如不计入四体相互作用则难于得到与实验相符的结果, 也可以说一级铁电相变的产生是四体相互作用贡献的结果。

- [1] R. Blinc and B. Zeks, *Soft modes in ferroelectrics and antiferroelectrics*, North-Holland, (1974), Chap. 5.
- [2] M. Tokunaga and T. Matsubara, *Prog. Theor. Phys.*, **35**(1966), 581.
- [3] P. S. Peercy, *Phys. Rev.*, **B12**(1975), 2725.
- [4] S. Havlin, F. Litov and Sompolinsky, *Phys. Rev.*, **B14**(1976), 1297.
- [5] V. Ramakrishnan and T. Tanaka, *Phys. Rev.*, **B16**(1977), 422.
- [6] K. N. Pak, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **60**(1973), 233.
- [7] B. K. Chandhuri and M. Saha, *Indian J. Phys.*, **50**(1976), 925.
- [8] S. Ganguli, D. Nath and B. K. Chandhuri, *Phys. Rev.*, **B21**(1980), 2937.
- [9] J. B. Zhang and Z. K. Qin, *Phys. Rev.*, **A36**(1987), 915.
- [10] K. K. Kobayashi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **24**(1968), 497.
- [11] L. Turban, *J. Phys. C*, **15**(1982), L65.
- [12] K. A. Penson, R. Jullion and P. Pfenty, *Phys. Rev.*, **B26**(1982), 6334.
- [13] F. Igloi, D. V. Kapor, M. Krijjar and J. Solyom, *J. Phys. A*, **19**(1986), 1189.
- [14] N. N. Bogulyubov and S. V. Tyablikov, *Doklady Akad. Nauk. S. S. R.*, **126**(1950), 53.
- [15] C. L. Wang, Z. K. Qin and J. B. Zhang, *Ferroelectrics*, **77**(1987), 21.

GREEN'S FUNCTION THEORY OF PHASE TRANSITIONS IN HYDROGEN-BOND FERROELECTRICS (I)

WANG CHUN-LEI ZHANG JIN-BO QIN ZI-KAI

Department of Physics, Shandong University, Jinan

D. L. LIN

Department of Physics and Astronomy, State University of New York at Buffalo, Amherst, NY 14260, U.S. A.

(Received 6 October 1988)

ABSTRACT

In this paper, our study on the hydrogen-bond ferroelectrics with Green's function method is reviewed. First we show how to apply the bose-type Green's function method properly to the pseudo-spin model. Then we introduce the four-body interaction in the pseudo-spin model in order to treat the first order phase transition. Analysing the equation describing the phase transition process, we propose a new condition to determine the nature of the system. Also we obtain the critical value of the model parameters and the phase diagram. Our conclusion is that the first order phase transition is induced by the fourbody interaction.