Письма в ЖЭТФ, том 23, вып. 5, стр. 244 – 248 *5 марта 1976 г.*

ВЛИЯНИЕ КОЛЛЕКТИВНЫХ МОД НА РОД ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Б.А.Волков, Ю.В.Копаев

Показано, что вклад в энергию системы от нулевых колебаний параметра порядка вблизи точки фазового перехода существенно определяет его род. Например, в случае структурного фазового перехода таким колебанием является мягкая фононная мода, с которой связана решеточная неустойчивость и которая обращается в нуль только в точке перехода. Такое поведение ветви коллективных возбуждений приводит к фазовому переходу первого рода.

1. Известно, что в системах, электронный спектр $\epsilon(\mathbf{k})$ которых удовлетворяет вблизи поверхности Ферми условию $\epsilon(\mathbf{k}) = -\epsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q})$, имеет место структурная неустойчивость. Симметрия перестроенной решетки определяется векторами $\mathbf{q}$. При этом переход в приближении самосогласованного поля оказывается переходом второго рода и является следствием появления мягкой моды, частота колебаний которой при импульсах $\mathbf{q}$ обращается в нуль только в точке перехода. Такая неаналитичность приводит к особенности в полной энергии вблизи точки перехода более сильной, чем особенность в самосогласованной части энергии (энергии Хартри). В результате структурное превращение происходит путем фазового перехода первого рода. В начале покажем это на двухзонной модели с гибридизацией, исследованной в работе [1], поскольку в ней фазовый переход может иметь место из-за изменения параметра гибридизации при $T = 0$.

2. Будем пренебрегать кулоновским взаимодействием по сравнению с электрон-фононным. Учет кулоновского взаимодействия приводит просто к перенормировке эффективной константы связи.

Тогда гамильтониан системы может быть записан в следующем виде [1]:

$$H = \sum_{\mathbf{k}}\left\{\epsilon(\mathbf{k})\left(a^+_{1\mathbf{k}}a_{1\mathbf{k}} - a^+_{2\mathbf{k}}a_{2\mathbf{k}}\right) + \frac{\hbar}{m_0}\left(\mathbf{pk}\, a^+_{1\mathbf{k}}a_{2\mathbf{k}} + \text{к.с.}\right)\right\} + \tag{1}$$

$$g\sum_{\mathbf{k},\mathbf{q}}\left\{a^+_{1\mathbf{k}}a_{2\mathbf{k}+\mathbf{q}}(b^+_{\mathbf{q}} + b_{-\mathbf{q}}) + \text{к.с.}\right\} + \hbar\omega_0\sum_{\mathbf{k}} b^+_{\mathbf{k}}b_{\mathbf{k}}\,.$$

Здесь ω_0 – затравочная частота неустойчивой фононной моды, g – константа электрон-фононной связи, $\mathbf{p}$ – матричный элемент оператора импульса для межзонного перехода. Межзонный член $(\hbar/m_0)\mathbf{pk} \equiv V$ будем для простоты считать постоянным по модулю $|V|$ и меняющим знак при тех импульсах $\mathbf{k}$, когда скалярное произведение проходит через нуль.

Вводя аномальные электронные функции Грина $G_{21} = -i\langle Ta_{1\mathbf{k}}a^+_{2\mathbf{k}}\rangle$ и фононные средние $\langle b^+_0 + b_0\rangle$ [1], получим при $T = 0$ для величины параметра порядка Δ, пропорциональной среднему $\langle b^+_0 + b_0\rangle$, следующее выражение:

$$\Delta = \sqrt{\Delta_0^2 - |V|^2}, \tag{2}$$

где $\Delta_0 = 2\epsilon_F \exp\left\{\dfrac{-1}{4N(0)\,g^2/\omega_0}\right\}$, а $N(0)$ – плотность состояний на уровне Ферми. Из выражения (2) видно, что фазовый переход происходит при изменении величины V или константы связи g, когда $\Delta_0 \geqslant |V|$.

Прямым усреднением гамильтониана (1) можно получить следующее выражение для изменения энергии E_c (в приближении самосогласованного поля) при фазовом превращении:

$$E_c = -\Delta^2 + |V|^2\ln\left(1 + \frac{\Delta^2}{|V|^2}\right). \tag{3}$$

При малых $\Delta(\Delta \ll |V|)$, т. е. вблизи точки фазового перехода, отсюда получим

$$E_c \approx -\Delta^4/|V|^2\,, \tag{4}$$

т. е. вторая производная от E_c по $|V|$ (или по объему, поскольку V зависит от объема) имеет скачок, что и должно быть для фазового перехода второго рода.

При фиксированном значении величины V (в том числе и при $V = 0$) скачок имеет вторая производная от свободной энергии по температуре.

3. Покажем теперь, что учет в энергии кроме самосогласованной части еще и вклада от нулевых колебаний коллективных мод (влияние квантовых флуктуаций) приводят к фазовому переходу первого рода. При структурном превращении такими колебаниями являются фононы "мягкой моды". Изменение свободной энергии системы за счет электрон-фононного взаимодействия может быть выражено через полную D-функцию Грина фононов [2]:

$$\delta F = T \int_0^g \frac{dg}{g} \sum_{\omega_n} \int \frac{d\mathbf{k}^3}{(2\pi)^3} D_0^{-1}(\omega_n, \mathbf{k})[D(\omega_n, \mathbf{k}) - D_0(\omega_n, \mathbf{k})], \tag{5}$$

где D_0 – функция Грина свободных фононов.

Выражение (4) содержит сумму от корреляционной и обменной энергий. Энергия Хартри (см. выражение (3)) в нее не входит. В приближении высокой плотности поляризационный оператор в уравнении Дайсона для D-функции выражается через петлевые диаграммы на нормальных и аномальных электронных функциях с нулевыми вершинами. Для длинноволновых колебаний мягкой оптической моды из полюса D-функции получим

$$\omega(\mathbf{k}) = \sqrt{\omega^2(0) + c^2\mathbf{k}^2}; \tag{6}$$

$$\omega^2(0) \sim 4g^2 N(0)\omega_0 |\eta|, \qquad \eta = \frac{|V| - \Delta_0}{\Delta_0}. \tag{7}$$

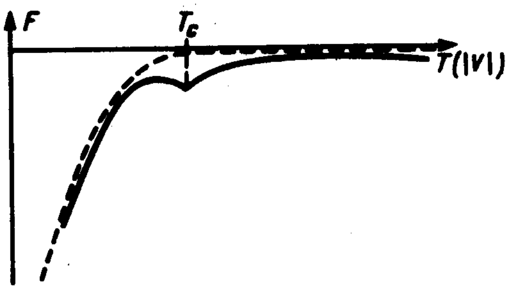
Таким образом, из выражений (6) и (7) видно, что при приближении к точке перехода частота $\omega(\mathbf{k})$ моды падает, обращается в нуль при $\mathbf{k} = 0$ в точке перехода и начинает расти от нуля ниже точки перехода. Аналогичное поведение имеет место и при изменении температуры. Только в точке перехода эта мода становится звуковой, что является следствием фиксации фазы параметра порядка как из-за гибридизационного члена в (1), так и из-за электрон-фононного взаимодействия [1]. В модели "желе" или при несоизмеримости периода решетки и волны смещений фаза параметра порядка является произвольной [3] и поэтому ниже точки перехода появляется две моды. Одна из них ведет себя аналогично (7), а другая является звуковой всюду ниже точки перехода.

Формула (5) для δF может быть преобразована по аналогии с теорией плазмы [4] к виду

$$\delta F = \int \frac{d\mathbf{k}^3}{(2\pi)^3} [F(\omega_{(\mathbf{k})}) - F(\omega_0)], \qquad F(x) = \frac{\hbar x}{2} + T\ln(1 - e^{-\hbar x/T}), \tag{8}$$

т. е. сводится к суммированию по **k** от разности свободных энергий гармонических осцилляторов перенормированных и неперенормированных частот.

Подставляя в (8) при $T = 0$ выражения (6) и (7) для $\omega(\mathbf{k})$ легко видеть, что δF, а следовательно и полная энергия, как функция η (а следовательно и объема) ведет себя в окрестности точки перехода неаналитическим образом (см. рисунок). Первая производная энергии по η, пропорциональная давлению имеет скачок в точке перехода, т. е. имеет место переход первого рода. Поэтому полученный в работе [5] результат о первом роде фазового перехода в модели экситонного изолятора при учете аннигиляционного взаимодействия фактически обусловлен особым (типа (6)) поведением коллективной экситонной моды. В случае вырождения по фазе, если кроме звуковой ветви коллективных возбуждений имеется и ветвь типа (6) (как в одномерной модели желе [3]), – переход будет первого рода.



Штриховая линия изображает зависимость от T (или $|V|$) свободной энергии в приближении самосогласованного поля. Сплошная – то же, но с учетом вклада от коллективных колебаний

4. Приведем теперь феноменологическое рассмотрение влияния квантовых флуктуаций параметра порядка вблизи критической температуры T_c на род фазового перехода в общем случае. Нам необходимо найти температурную зависимость частот колебаний, а затем воспользоваться выражением (8) для свободной энергии. Для этого введем уравнение Шредингера, в котором роль потенциальной энергии играет разложение Ландау для свободной энергии [6]. При фиксированной фазе можно выбрать параметр порядка Δ действительным. В вырожденном по фазе случае могут независимо изменяться как действительная u, так и мнимая v части параметра порядка. В пределе $\mathbf{k} = 0$ оператор кинетической энергии $\hat{T}$ имеет вид $\hat{T} = -\dfrac{\hbar^2}{2M}\dfrac{\partial^2}{\partial\Delta^2}$ в первом случае, и $\hat{T} = -\dfrac{\hbar^2}{2M}\left(\dfrac{\partial^2}{\partial u^2} + \dfrac{\partial^2}{\partial v^2}\right)$ – во втором случае. Здесь

M – эффективная масса, отвечающая квантовому движению параметра порядка. При $T > T_c$ равновесное значение Δ_p параметра порядка равно нулю. Тогда в уравнении Шредингера для потенциальной энергии можно ограничиться квадратичными по Δ членами ($a\Delta^2$ в первом и $a(u^2+v^2)$ во втором случаях, $a \infty T - T_c$). Тогда в обоих случаях получаем уравнения гармонических осцилляторов, частоты колебаний которых при приближении T к T_c сверху падают как $\sqrt{T - T_c}$.

Аналогичные вычисления для $T < T_c$ показывают, что между случаем с фиксированной фазой и случаем с вырождением по фазе имеются существенные отличия. В первом случае существует одно колебание, частота которого (при $\mathbf{k} = 0$) пропорциональна равновесному параметру порядка $\Delta_p \infty \sqrt{T_c - T}$. Во втором случае есть два типа колебаний. Частота одного из них, находящегося в фазе с Δ_p, пропорциональна $\sqrt{T_c - T}$. Частота же другого, сдвинутого по фазе на $\pi/2$, всюду ниже T_c имеет нулевую частоту при $\mathbf{k} = 0$.

Наличие в обоих случаях таких колебаний, квадраты частот которых вблизи T_c пропорциональны $|T - T_c|$, в соответствии с выражением (8) приводят к появлению в свободной энергии δF особого члена, пропорционального $-|T - T_c|$. Поэтому энтропия в точке T_c изменяется скачком, т. е. имеет место фазовый переход первого рода. Из-за взаимодействия флуктуаций эта особенность в T_c может оказаться "замазанной", но уже в области гауссовских флуктуаций особый член в δF приводит к нарушению теоремы о выпуклости термодинамического потенциала, что обеспечивает первый род фазового перехода.

Физический институт
им. П.Н.Лебедева
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
14 января 1976 г.

Литература

[1] Б.А.Волков, Ю.В.Копаев. ЖЭТФ, 64, 2184, 1973.

[2] А.А.Абрикосов, Л.П. Горьков, И.Е.Дзялошинский. Методы квантовой теории поля в статистической физике, М., 1962.

[3] P.A.Lee, T.M.Rice, P.W.Anderson. Sol. St. Comm. 14, 703, 1974.

[4] Д.Таулес. Квантовая механика систем многих частиц. М., 1963.

[5] Р.Р.Гусейнов, Л.В.Келдыш. ЖЭТФ, 63, 2255, 1972.

[6] Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. Статистическая физика, М., 1964.