KDP型晶体铁电相变的格林函数理论(I)

物理系电介质室　史隆培

提　要

本文运用格林函数方法研究KDP型晶体的鉄电相变問題。获得了决定自发极化、隧道效应和量子化轴的方程組。还推导出转变溫度以及接近相变时自发极化和极化率与溫度的依赖关系。我們还严格地証明了当溫度到达转变溫度时軟摸的频率变为零，以及KDP型晶体鉄电相变是一級相变或二級相变，并給出了一級相变的条件。

一、引　言

KDP型铁电晶体是属于有序无序类型，可用赝自旋模型来描写，过去一般采用平均场近似处理，在这种近似下只能给出系统的粗略的本征频率和铁电相变温度的公式[1]。最近V. Ramakrishnan 等人[2]用严格的量子统计方法处理KDP型铁电相变问题，他们求得了系统的本征频率，但是由于为避免格林函数的发散困难，他们采用了费米型格林函数，致使其计算难于进行到底，不能给出自发极化和隧道效应与温度的依赖关系。因而文献[2]无法论证（只能猜想）在铁电相的转变温度时会出现q＝0的本征频率变为零的现象。

本文选用更为合适的玻色型格林函数，它不仅满足赝自旋系统互作用过程的能量动量守恒条件，而且正确地反映了赝自旋波服从玻色统计的性质，并使计算能够进行到底，给出决定自发极化、隧道效应、和量子化轴的方程组，并论证了系统的量子化轴的选取不同都能给出同一的本征频率，且不存在零模。当利用系统自由能极小的条件决定量子化轴后就能够给出正确的自发极化和极化率与温度的依赖关系，和转变温度（居里点）等一些结果。并严格证明强烈地依赖于温度的软模存在，当到达转变温度时，q＝0的本征频率将变为零。同时还证明了KDP型铁电相变是一级相变或二级相变，并给出了一级相变的条件以及自发极化和软模频率在转变点的突变数值。

二、理 论

对KDP型铁电晶体，可用赝自旋模型来描写[1]，其哈密顿量为

$$H = -\Omega\sum_f S_f^x - \frac{1}{2}\sum_{f_1 f_2} J_{f_1 f_2} S_{f_1}^z S_{f_2}^z \tag{1}$$

赝自旋算符的z分量S^z为偶极矩算符，其平均值对应自发极化，它代表氢核占据"左边"和"右边"平衡位置数之差。赝自旋算符的x分量S^x为隧道算符，其平均值对应隧道效应，它代表氢核占据对称与反对称能态之差。

由于存在着横向隧道场Ω和纵向互作用场J_0，一般来说系统的量子化轴既不在横向，也不在纵向。假如将旧坐标系中自旋算符S_f变换到量子化轴为z'的新坐标系，这时自旋算符为S_f'。通过坐标变换可找到两种坐标系的自旋算符的关系为

$$\begin{pmatrix} S_f^x \\ S_f^y \\ S_f^z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\beta_1\beta_3}{\sqrt{1-\beta_3^2}} & -\frac{\beta_2}{\sqrt{1-\beta_3^2}} & \beta_1 \\ \frac{\beta_2\beta_3}{\sqrt{1-\beta_3^2}} & \frac{\beta_1}{\sqrt{1-\beta_3^2}} & \beta_2 \\ -\sqrt{1-\beta_3^2} & 0 & \beta_3 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} S_f^{x'} \\ S_f^{y'} \\ S_f^{z'} \end{pmatrix} \tag{2}$$

其中$\beta_1\beta_2\beta_3$是z'轴在旧坐标系中的方向余弦。

对$S=\frac{1}{2}$情形，如用泡利算符代替自旋算符[3]

$$S_f^{x'} = \frac{1}{2}\left(b_f^+ + b_f\right),\quad S_f^{y'} = \frac{i}{2}\left(b_f^+ - b_f\right) \quad S_f^{z'} = \frac{1}{2} - n_f \tag{3}$$

泡利算符满足对易关系

$$\left.\begin{aligned} & b_{f_1} b_{f_2}^+ - b_{f_2}^+ b_{f_1} = (1-2n_{f_1})\delta_{f_1 f_2} \\ & b_{f_1} b_{f_2} - b_{f_2} b_{f_1} = 0 \qquad b_{f_1}^+ b_{f_2}^+ - b_{f_2}^+ b_{f_1}^+ = 0 \\ & b_f^2 = b_f^{+2} = 0 \\ & n_f = b_f^+ b_f = 0,1 \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

则由(2)式和(3)式可得

$$2S_f^\alpha = \beta_\alpha\left(1-2n_f\right) + A_\alpha b_f + A_\alpha^* b_f^+ \tag{5}$$

其中（$\beta_x\beta_y\beta_z$）即（$\beta_1\beta_2\beta_3$）为量子化轴z'的方向

$$A_x=\frac{\beta_1\beta_3+i\beta_2}{\sqrt{1-\beta_3^2}}\qquad A_y=\frac{\beta_2\beta_3-i\beta_1}{\sqrt{1-\beta_3^2}}\qquad A_z=-\sqrt{1-\beta_3^2}$$

(5) 式类似于тябликов变换[4]

对于本文讨论的情况即只存在沿z方向的互作用场和沿x方向的隧道场的情形，量子化轴处于xz平面上，即$\beta_2=0$。这时(5)式变为

$$\left.\begin{aligned}&2S_f^x=\beta_1(1-2n_f)+\beta_3(b_f^++b_f)\\&2S_f^y=i(b_f^+-b_f)\\&2S_f^z=\beta_3(1-2n_f)-\beta_1(b_f^++b_f)\\&\beta_1^2+\beta_3^2=1\end{aligned}\right\}\tag{6}$$

由于总作用场处于 xz平面，因此〈S_f^y〉$=0$，由(6)式可得〈b_f^+〉=〈b_f〉。〈 〉表示统计平均

$$\left.\begin{aligned}&\text{令}\qquad\langle 1-2n_f\rangle=\sigma\\&\qquad\langle b_f^++b_f\rangle=2\langle b_f^+\rangle=2\langle b_f\rangle=\delta\\&\text{定义}\qquad\langle S_f^z\rangle=S\qquad\langle S_f^x\rangle=x\end{aligned}\right\}\tag{7}$$

由(6)式(7)式得到

$$\left.\begin{aligned}&2x=\beta_1\sigma+\beta_3\delta\\&2S=\beta_3\sigma-\beta_1\delta\end{aligned}\right\}\tag{8}$$

将(6)式代入(1)式得到

$$\begin{aligned}H=&-\frac{\Omega}{2}\beta_3\sum_f(b_f+b_f^+)-\frac{\Omega}{2}\beta_1\sum_f(1-2n_f)-\frac{\beta_1^2}{8}\sum_{f_1f_2}J_{f_1f_2}(b_{f_1}+b_{f_1}^+)\\&(b_{f_2}+b_{f_2}^+)+\frac{\beta_1\beta_3}{4}\sum_{f_1f_2}J_{f_1f_2}(1-2n_{f_1})(b_{f_2}+b_{f_2}^+)\\&-\frac{\beta_3^2}{8}\sum_{f_1f_2}J_{f_1f_2}(1-2n_{f_1})(1-2n_{f_2})\end{aligned}\tag{9}$$

作玻色型格林函数[5]

$$\left.\begin{aligned}G_{gf}^{(1)r,a}(tt') &= \langle\langle b_g(t)|n_f(t')\rangle\rangle^{r,a}\\ G_{gf}^{(2)r,a}(tt') &= \langle\langle b_g^{+}(t)|n_f(t')\rangle\rangle^{r,a}\\ \Gamma_{gf}^{r,a}(tt') &= \langle\langle n_g(t)|n_f(t')\rangle\rangle^{r,a}\end{aligned}\right\}\quad(10)$$

角标r表示推迟格林函数

$$\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle^{r} = -i\theta(t-t')\langle[A(t)B(t')]_\eta\rangle$$

角标a表示超前格林函数

$$\langle\langle A(t)|B(t')\rangle\rangle^{a} = i\theta(t'-t)\langle[A(t)B(t')]_\eta\rangle$$

其中$\eta=1$即取波色对易关系

可将推迟和超前格林函数用能量复平面上统一的函数表示，如将(10)式格林函数变换到能量表象或能量动量表象。

$$\left.\begin{aligned}G_{gf}^{(1)}(tt') &= \int_{-\infty}^{\infty} G_{gf}^{(1)}(\omega)e^{-i\omega(t-t')}d\omega\\ &= \frac{1}{N}\sum_g e^{i(g-f'q)}\int_{-\infty}^{\infty} G_q^{(1)}(\omega)e^{-i\omega(t-t')}d\omega\\ G_{gf}^{(2)}(tt') &= \int_{-\infty}^{\infty} G_{gf}^{(2)}(\omega)e^{-i\omega(t-t')}d\omega\\ &= \frac{1}{N}\sum_q e^{i(g-f,q)}\int_{-\infty}^{\infty} G_q^{(2)}(\omega)e^{-i\omega(t-t')}d\omega\\ \Gamma^{gf}(tt') &= \int_{-\infty}^{\infty}\Gamma_{gf}(\omega)e^{-i\omega(t-t')}d\omega\\ &= \frac{1}{N}\sum_q e^{i(g-f'q)}\int_{-\infty}^{\infty}\Gamma_q(\omega)e^{i-\omega(t-t')}d\omega\end{aligned}\right\}\quad(11)$$

则

$$\left.\begin{aligned}\langle n_f b_f\rangle &= \frac{1}{N}\sum_q i\int\frac{G_q^{(1)}(\omega+i\varepsilon)-G_q^{(1)}(\omega-i\varepsilon)}{e^{\omega/\theta}-1}d\omega\\ \langle n_f b_f^{+}\rangle &= \frac{1}{N}\sum_q i\int\frac{G_q^{(2)}(\omega+i\varepsilon)-G_q^{(2)}(\omega-i\varepsilon)}{e^{\omega/\theta}-1}d\omega\\ \langle n_f^2\rangle &= \frac{1}{N}\sum_q i\int\frac{\Gamma_q(\omega+i\varepsilon)-\Gamma_q(\omega-i\varepsilon)}{e^{\omega/\theta}-1}d\omega\end{aligned}\right\}\quad(12)$$

根据格林函数的运动方程，可得格林函数的能量表象所满足的方程

$$
\left.\begin{aligned}
\omega\langle\langle b_g|n_f\rangle\rangle_\omega &= \frac{1}{2\pi}\langle[b_g\ n_f]\rangle + \langle\langle[b_g\ H]|n_f\rangle\rangle_\omega \\
\omega\langle\langle b_g^+|n_f\rangle\rangle_\omega &= \frac{1}{2\pi}\langle[b_g^+ n_f]\rangle + \langle\langle[b_g^+ H]|n_f\rangle\rangle_\omega \\
\omega\langle\langle n_g|n_f\rangle\rangle_\omega &= \frac{1}{2\pi}\langle[n_g\ n_f]\rangle + \langle\langle[n_g\ H]|n_f\rangle\rangle_\omega
\end{aligned}\right\} \quad (13)
$$

其中 $G_{gf}^{(1)}(\omega)=\langle\langle b_g|n_f\rangle\rangle_\omega$, $G_{gf}^{(2)}(\omega)=\langle\langle b_g^+|n_f\rangle\rangle_\omega$　　$\Gamma_{gf}(\omega)=\langle\langle n_g|n_f\rangle\rangle_\omega$

求解方程组(13)时作了如下的截断近似，这点类似于〔2〕

$$
\left.\begin{aligned}
\langle\langle b_{f_1}b_{f_2}|n_f\rangle\rangle &= \langle b_{f_1}\rangle\langle\langle b_{f_2}|n_f\rangle\rangle + \langle b_{f_2}\rangle\langle\langle b_{f_1}|n_f\rangle\rangle \\
\langle\langle b_{f_1}^+b_{f_2}|n_f\rangle\rangle &= \langle b_{f_1}^+\rangle\langle\langle b_{f_2}|n_f\rangle\rangle + \langle b_{f_2}\rangle\langle\langle b_{f_1}^+|n_f\rangle\rangle \\
\langle\langle b_{f_1}^+b_{f_2}^+|n_f\rangle\rangle &= \langle b_{f_1}^+\rangle\langle\langle b_{f_2}^+|n_f\rangle\rangle + \langle b_{f_2}^+\rangle\langle\langle b_{f_1}^+|n_f\rangle\rangle \\
\langle\langle b_{f_1}n_{f_2}|n_f\rangle\rangle &= \langle b_{f_1}\rangle\langle\langle n_{f_2}|n_f\rangle\rangle + \langle n_{f_2}\rangle\langle\langle b_{f_1}|n_f\rangle\rangle \\
\langle\langle b_{f_1}^+n_{f_2}|n_f\rangle\rangle &= \langle b_{f_1}^+\rangle\langle\langle n_{f_2}|n_f\rangle\rangle + \langle n_{f_2}\rangle\langle\langle b_{f_1}^+|n_f\rangle\rangle \\
\langle\langle n_{f_1}n_{f_2}|n_f\rangle\rangle &= \langle n_{f_1}\rangle\langle\langle n_{f_2}|n_f\rangle\rangle + \langle n_{f_2}\rangle\langle\langle n_{f_1}|n_f\rangle\rangle
\end{aligned}\right\} \quad (14)
$$

由此可得下列封闭性方程组

$$
\left.\begin{aligned}
\omega G_{gf}^{(1)}(\omega) &= \frac{1}{2\pi}\ \frac{\delta}{2}\delta_{gf} + AG_{gf}^{(1)}(\omega) + B\sum_{f1}J_{gf_1}[G_{f_1f}^{(1)}(\omega) \\
&\quad + G_{f_1f}^{(2)}(\omega)] + C\Gamma_{gf}(\omega) + D\sum_{f1}J_{gf_1}\Gamma_{f_1f}(\omega) \\
\omega G_{gf}^{(2)}(\omega) &= -\frac{1}{2\pi}\frac{\delta}{2}\delta_{gf} - AG_{gf}^{(2)}(\omega) - B\sum_{f1}J_{gf_1}[G_{f_1f}^{(1)}(\omega) \\
&\quad + G_{f_1f}^{(2)}(\omega)] - C\Gamma_{gf}(\omega) - D\sum_{f1}J_{gf_1}\Gamma_{f_1f}(\omega) \\
\omega\Gamma_{gf}(\omega) &= EG_{gf}^{(1)}(\omega) - EG_{gf}^{(2)}(\omega)
\end{aligned}\right\} \quad (15)
$$

利用(8)式可求得其中的

$$
\left.\begin{aligned}
A &= \Omega\beta_1 + J_0S\beta_3 \\
B &= -\frac{x}{2}\beta_1 \\
C &= \Omega\beta_3 - J_0S_1 \\
D &= -x\beta_3 \\
E &= \frac{\Omega\beta_3}{2} - \frac{J_0S}{2}\beta_1 \\
J_0 &= \sum_{f1}J_{ff_1}
\end{aligned}\right\} \quad (16)
$$

再过渡到能量动量表象

据 $\delta_{gf}=\frac{1}{N}\sum_{q}e^{i(g-f,q)}$ $J(q)=\sum_{f1}e^{i(f1-g,q)}J_{gf1}$

$$\left.\begin{aligned}
\omega G_q^{(1)}(\omega)&=\frac{1}{2\pi}\frac{\delta}{2}+AG_q^{(1)}(\omega)+BJ(q)[G_q^{(1)}(\omega)+\\
&\quad+G_q^{(2)}(\omega)]+[C+DJ(q)]\Gamma_q(\omega)\\
\omega G_q^{(2)}(\omega)&=-\frac{1}{2\pi}\frac{\delta}{2}-AG_q^{(2)}(\omega)-BJ(q)[G_q^{(1)}(\omega)+\\
&\quad+G_q^{(2)}(\omega)]-[C+DJ(q)]\Gamma_q(\omega)\\
\omega\Gamma_q(\omega)&=EG_q^{(1)}(\omega)-EG_q^{(2)}(\omega)
\end{aligned}\right\}\tag{17}$$

方程(17)的解为

$$\left.\begin{aligned}
\Gamma_q(\omega)&=\frac{1}{2\pi}\frac{\delta E}{\omega^2-\omega_q^2}\\
G_q^{(1)}(\omega)&=\frac{1}{2\pi}\frac{\delta}{2}\frac{\omega+A}{\omega^2-\omega_q^2}\\
G_q^{(2)}(\omega)&=-\frac{1}{2\pi}\frac{\delta}{2}\frac{\omega-A}{\omega^2-\omega_q^2}
\end{aligned}\right\}\tag{18}$$

其中 $\omega_q^2=A^2+2EC+2(AB+ED)J(q)$ (19)

把(16)式代入(19)式可得

$$\omega_q^2=J_0^2S^2+\Omega(\Omega-xJ(q))\tag{20}$$

ω_q是格林函数能量表象的奇点，它对应系统的本征频率。(20)式的结果与文献〔2〕的结果相同，不过文献〔2〕是量子化轴选在Z轴这一特殊方向上求出的，而这里量子化轴可以选择在xz平面上，即从x轴到z轴间任何一个角度上。所得结果表明系统的本征频率与量子化轴的选择无关。另外(18)式表明$\omega=0$的本征频率即所谓零模〔1〕〔2〕是不存在的。将(18)式代入(12)式，并根据$\langle n_fb_f\rangle=0$或$\langle n_fb_f^+\rangle=\langle b_f^+\rangle$可得独立的两个方程组

$$\langle n_f^2\rangle=\frac{1}{N}\sum_{q}\frac{\delta E}{2\omega_q}\,cth\,\frac{\omega_q}{2\theta}\tag{21}$$

$$1=\frac{1}{N}\sum_{q}\frac{A}{\omega_q}\,cth\,\frac{\omega_q}{2\theta}\tag{22}$$

又根据 $<S_f^{z'}\ S_f^{z'}> = \frac{1}{4} - <n_f> + <n_f^2> = \frac{1}{4}$

所以
$$<n_f> = <n_f^2> \tag{23}$$

根据(7)式(23)式，(21)式变为
$$1-\sigma = \frac{1}{N}\sum_q \frac{\delta E}{\omega_q}\ cth\ \frac{\omega_q}{2\theta} \tag{24}$$

由(22)和(24)式可得
$$A(1-\sigma) = \delta E \tag{25}$$

将(8)(16)式代入，(25)式可写成
$$\Omega\beta_1 - \Omega x - \Omega x\beta_1^2 - \Omega S\beta_1\beta_3 - xSJ_0\beta_1\beta_3 + + SJ_0\beta_3 - 2J_0S^2 + J_0S^2\beta_1^2 = 0 \tag{25'}$$

再利用系统的自由能最小条件决定量子化轴的方向，系统的自由能 $F = -\theta ln\ spe^{-H/\theta}$ 又由于 $\frac{\partial F}{\partial\beta_1} = <\frac{\partial H}{\partial\beta_1}>$ 再利用平均场近似可得 $<\frac{\partial H}{\partial\beta_1}> = -\frac{\Omega}{2}N\sigma +$
$$\frac{\Omega\beta_1}{2\beta_3}N\delta - \frac{\beta_1}{4}NJ_0\delta^2 - \frac{\beta_3-\beta_1^2/\beta_3}{4}NJ_0\sigma\delta + \frac{\beta_1}{4}NJ_0\sigma^2 = 0 \tag{26}$$

求解(26)式时利用(8)式，当 $\beta_3 \neq 0$；$S \neq 0$ 时可得 $x = \frac{\Omega}{J_0}$　　(27)

方程(22)(25)(27)给出决定 s、x、β_1 的方程组，或写成下面两个决定 s、β_1 的联立方程组

由(22)式和(16)式可得，
$$\frac{1}{\Omega\beta_1 + SJ_0\beta_3} = \frac{1}{N}\sum_q \frac{1}{\omega_q}\ cth\ \frac{\omega_q}{2\theta} \tag{28}$$

由(25′)(27)式可得
$$\frac{\Omega}{J_0}\beta_1 - \frac{\Omega^2}{J_0^2} - \frac{\Omega^2}{J_0^2}\ \beta_1^2 - 2\frac{\Omega}{J_0}\ S\beta_1\beta_3 + S\beta_3 - 2S^2 + S^2\ \beta_1^2 = 0 \tag{29}$$

由(20)式和(27)式可得
$$\omega_q^2 = S^2\ J_0^2 + \Omega^2(1 - \frac{J(q)}{J_0}) = S^2\ J_0^2 + \Omega^2\varepsilon(q) \tag{30}$$

由上述理论可给出下述一些主要结果：

1、转 变 温 度

根据(28)(29)(30)式可求出铁电性转变温度，若以波兹曼常数作为温度的单位，则当温度达到转变点时 $\vartheta = \vartheta_c$　　$S = 0$　　(31)

将条件(31)代入(28)(29)(30)式给出决定 ϑ_c 的方程组。这时 $\beta_1 = \beta_c$
$$\frac{1}{\Omega\beta_c} = \frac{1}{N}\sum_q \frac{1}{\omega_q}\ cth\ \frac{\omega_q}{2\theta_c} \tag{32}$$

$$\frac{\Omega}{J_0}\beta_c^2-\beta_c+\frac{\Omega}{J_0}=0 \tag{33}$$

$$\omega_q^2=\Omega^2\epsilon(q) \tag{34}$$

利用下面的展开式，当ξ很小时

$$cth\xi=\frac{1}{\xi}+\sum_{l=1}^{\infty}2^{2l}\frac{\beta_{2l}}{(2l)!}\xi^{2l-1} \quad \left(\beta_2=\frac{1}{6},\beta_4=-\frac{1}{30}\right) \tag{35}$$

当达到转变温度时，由于高温满足条件 $\frac{\omega_q}{2\theta_c}\ll 1$，利用(35)式将(32)式中函数 $cth\frac{\omega_q}{2\theta_c}$展成级数，

$$\frac{1}{\Omega\beta_c}=\frac{1}{N}\sum_q\left\{\frac{2\theta_c}{\omega_q^2}+\frac{1}{6\theta_c}+\sum_{l=2}^{\infty}2^{2l}\frac{\beta_{2l}}{(2l)!}\left(\frac{\omega_q}{2\theta_c}\right)^{2l-1}\right\} \tag{36}$$

(a) 当取(36)式右边第一项定转变温度时，可求得

$$\theta_c=\frac{\Omega}{2c\beta_c} \tag{37}$$

其中 $$C=\frac{v}{(2\pi)^3}\int\frac{dq}{\epsilon(q)} \tag{38}$$

由(33)式可解出β_c，取$\beta_c<1$的合理解

$$\beta_c=\frac{1-\sqrt{1-(2\Omega/J_0)^2}}{2\Omega/J_0} \tag{39}$$

(37)(38)(39)式给出决定θ_c的一般表达式。对下列特殊情形

当 $\frac{\Omega}{J_0}\ll\frac{1}{2}$， $\beta_c\cong\frac{\Omega}{J_0}$ 则 $\theta_c=\frac{J_0}{2c}$ (40)

当 $\frac{\Omega}{J_0}=\frac{1}{2}$ $\beta_c=1$ 则 $\theta_c=\frac{J_0}{4c}$ (41)

常数C与晶格结构有关，其数值如下[8]

晶格类型	C
简单立方	1.5164
体心立方	1.393
面心立方	1.345

(b) 当取(36)式右边第一项和第二项定转变温度时，可求得

$$\theta_c=\frac{1+\sqrt{1-\frac{4c}{3}\beta_c^2}}{4c\beta_c/\Omega} \tag{42}$$

(42)(38)(39)式给出决定θ_c的一般表达式，

$$\text{当}\ \Omega/J_0 \ll \frac{1}{2}\ ,\quad \beta_c \cong \frac{\Omega}{J_0} \quad \theta_c \cong \frac{J_0}{2c}\left[1-\frac{c}{3}\left(\frac{\Omega}{J_0}\right)^2\right] \tag{43}$$

另外由(42)式看出θ_c为实数时规定β_c有一上限　$\beta_c = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{c}}$，

这时对应

$$\frac{\Omega}{J_0} = \frac{2\sqrt{3c}}{3+4c} \tag{44}$$

$$\theta_c = \frac{J_0}{3+4c} \tag{45}$$

由此看出(41)式的情况是不存在的。但(44)式表明$\frac{\Omega}{J_0}$接近$\frac{1}{2}$

上述结果表明，转变温度与互作用场J_0 隧道场Ω，晶格结构有关。对同类型晶格结构情形，随着$\frac{\Omega}{J_0}$的减小，转变温度升高。对于$\frac{\Omega}{J_0}$确定的情形，面心立方的转变温度最高，简单立方的转变温度最低。

2 铁电性判据

根据(42)式，要出现铁电性，θ_c必需是大于零的实数，由此导出铁电性判据为

$$\frac{\Omega}{J_0} \leqslant \frac{2\sqrt{3c}}{3+4c} \tag{46}$$

(46)式与一般用平均近似得到的铁电性判据 $\frac{\Omega}{J_0} \leqslant \frac{1}{2}$，有些差别。

3 接近转变温度时，自发极化与温度的关系及铁电相变问题。

在高温近似下(28)式右边的函数可展成级数形式

$$\frac{1}{N}\sum_q \frac{1}{\omega_q}\ cth\ \frac{\omega_q}{2\theta} = \frac{1}{N}\sum_q \left\{ \frac{2\theta}{\omega_q^2} + \frac{1}{6\theta} + \sum_{l=2}^{\infty} 2^{2l}\frac{\beta_{2l}}{(2l)!}\left(\frac{\omega_q}{2\theta}\right)^{2l-1} \right\} \tag{47}$$

将(47)式右边的第一项分成 $q<q_0$和$q>q_0$ 两部分进行求和。

这里　$q_0 = \frac{SJ_0}{\sqrt{\alpha}\,\Omega}$

据长波近似　$\epsilon(q) = \alpha q^2$

其中

$$\alpha = \frac{\sum_f f^2 J_f}{6\sum_f J_f}$$

$$\frac{1}{N}\sum_q \frac{1}{\omega_q^2}=\frac{1}{S^2J_0^2}\frac{1}{N}\sum_{q\leqslant q_0}\sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n\left(-\frac{\Omega^2}{S^2J_0^2}\alpha q^2\right)^n+$$

$$+\frac{1}{\Omega^2}\frac{1}{N}\sum_{q>q_0}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n}{\epsilon(q)}\left(\frac{S^2J_0^2}{\Omega^2\epsilon(q)}\right)^n \tag{48}$$

对(48)中最后一项求和时，考虑极短的赝自旋波贡献很小，因为q越大分母越大，积分值越小。因此作粗略近似令其中$\epsilon(q)=\alpha q^2$

这样(48)式求和得

$$\frac{1}{N}\sum_q\frac{1}{\omega_q^2}=\frac{1}{\Omega^2}\frac{1}{N}\sum_{q>q_0}\frac{1}{\epsilon(q)}-a\frac{SJ_0}{\Omega^3}=$$

$$=\frac{1}{\Omega^2}\frac{1}{N}\sum_q\frac{1}{\epsilon(q)}-a\frac{SJ_0}{\Omega^3} \tag{49}$$

其中 $a=\frac{v}{4\pi\alpha^{\frac{3}{2}}}$ 对简单立方 $a=\frac{6^{\frac{3}{2}}}{4\pi}$

把(47)(48)(49)式代入(28)式，并忽略(47)式中最后一项对l求和的级数。因为它是高级小量。这样得到决定S的方程式

$$S^2-\left(\frac{c}{a}\frac{\Omega}{J_0}-\frac{\beta_1}{\beta_4}\frac{\Omega}{J_0}+\frac{\Omega^3}{12a\theta^2J_0}\right)S-$$

$$-\frac{c}{a}\frac{\beta_1}{\beta_3}\frac{\Omega^2}{J_0^2}\left(1-\frac{\Omega}{2c\beta_1\theta}+\frac{\Omega^2}{12c\theta^2}\right)=0 \tag{50}$$

$$S=0\text{时}\quad \theta_c=\frac{1+\sqrt{1-\frac{4}{3}c\beta_c^2}}{4c\beta_c/\Omega}\qquad \theta_0=\frac{1-\sqrt{1-\frac{4}{3}c\beta_c^2}}{4c\beta_c/\Omega} \tag{50'}$$

方程(50)的解在高温近似下为

$$S=\frac{\Omega}{2J_0}\left\{\left(\frac{c}{a}-\frac{\beta_1}{\beta_3}+\frac{\Omega^2}{12a\theta^2}\right)\pm\right.$$

$$\left.\pm\sqrt{\left(\frac{c}{a}-\frac{\beta_1}{\beta_3}+\frac{\Omega^2}{12a\theta^2}\right)^2+\frac{4c}{a}\frac{\beta_1}{\beta_3}\left(1-\frac{\Omega}{2c\beta_1\theta}+\frac{\Omega^2}{12c\theta^2}\right)}\right\} \tag{51}$$

又根据方程(29)可求得

$$S=\frac{1}{2(2-\beta_1^2)}\left\{\left(1-2\frac{\Omega}{J_0}\beta_1\right)\beta_3\pm\right.$$

$$\pm\sqrt{(1-2\frac{\Omega}{J_0}\beta_1)^2\beta_3^2-4(2-\beta_1^2)(\frac{\Omega^2}{J_0^2}\beta_1^2-\frac{\Omega}{J_0}\beta_1+\frac{\Omega^2}{J_0^2})}\Big\} \tag{52}$$

方程(51)式和(52)式中的正号根对应于铁电号级相变的解负号根对应铁电二级相变的解。由(51)(52)式可求得自发极化与温度的关系。对铁电二级相变的解，方程(51)(52)是自洽的，而铁电一级相变的解需要满足下述条件

$$\frac{\Omega}{J_0}\left(\frac{c}{a}-\frac{\beta}{\sqrt{1-\beta_c^2}}+\frac{\Omega^2}{12a\theta_c^2}\right)=$$

$$=\frac{\sqrt{1-\beta_c^2}}{(2-\beta_c^2)}\Big\{1-2\frac{\Omega}{J_0}\beta_c\Big\} \tag{53}$$

(53)式称铁电一级相变条件，它给出晶格结构(决定c/a)和互作用性质(决定$\frac{\Omega}{J_0}$)。必需满足(53)式的条件才能出现铁电一级相变。一般来讲铁电一级相变伴随着晶相的变化，这是由于晶相变化使c/a变化从而满足(53)式。当这种变化满足系统自由能降低时就可以出现铁电一级相变。当这种变化使晶体结合能升高大于自发极化引起自由能降低的部分时，系统不出现铁电一级相变。

自发极化与温度的关系一般可用数值计算方法求得

将(50)式表示为另一种形式

$$2c\beta_1\Big\{1+\frac{a}{c}\frac{\beta_3}{\beta_1}\frac{J_0^2}{\Omega^2}S\Big[\Big(\frac{c}{a}-\frac{\beta_1}{\beta_3}\Big)\frac{\Omega}{J_0}-S\Big]\Big\}\frac{\theta^2}{\Omega^2}-\frac{\theta}{\Omega}+$$

$$+\frac{\beta_1}{6}\Big(1+\frac{J_0\beta_3}{\Omega\beta_1}S\Big)=0 \tag{54}$$

求解方程(54)，可得(取下面带正号的根)

$$\theta=\frac{1\pm\sqrt{1-\frac{4}{3}c\beta_1^2(1+\frac{\beta_3}{\beta_1}\frac{J_0}{\Omega}S)\Big\{1+\frac{a\beta_3J_0^2}{c\beta_1\Omega^2}S\Big[\Big(\frac{c}{a}-\frac{\beta_1}{\beta_3}\Big)\frac{\Omega}{J_0}-S\Big]\Big\}}}{\frac{4c\beta_1}{\Omega}\Big\{1+\frac{a\beta_3J_0^2}{c\beta_1\Omega^2}S\Big[\Big(\frac{c}{a}-\frac{\beta_1}{\beta_3}\Big)\frac{\Omega}{J_0}-S\Big]\Big\}} \tag{55}$$

利用(52)(55)式进行数值计算，从而求得S与θ的关系。计算结果表明当$\frac{\Omega}{J_0}$比较小或十分大的情况这时可能出现二级相变(当$\theta<\theta_c$时存在$S>0$的解)因一级相变条件(53)实际晶格是较少可能满足的，如对简单立方$\frac{c}{a}\approx1.3$。

当$\frac{\Omega}{J_0}$适中的情况只可能出现一级相变。

应该指出的是(54)(55)式只能给出接近转变温度时的$S(\theta)$如要计算较宽温度范围的$S(\theta)$必需计入(47)式中$l=2$的项，即$-\frac{1}{360\theta^3}(S^2J_0^2+\Omega^2)$，此项根据$\frac{v}{(2\pi)^3}\int\varepsilon(q)dq=1$得到。

由(52)式给出了发生电铁一级相变时在转变点自发极化的突变值。

$$S(\theta_c)=\frac{\sqrt{1-\beta_c^2}}{(2-\beta_c^2)}\left(1-\frac{2\Omega}{J_0}\beta_c\right) \tag{56}$$

(56)式表明，随着$\frac{\Omega}{J_0}$的减小自发极化的突变值增大。

4 软模的频率与温度的关系：

软模是波矢q等于零的本征模。

在转变温度以上，铁电体处于顺电相，由于自发极化消失$S=0$，这时软模频率为

$$\omega_0^2=\Omega[\Omega-xJ_0] \tag{57}$$

由(25′)式可得 $\beta_1=\frac{1-\sqrt{1-4x^2}}{2x}$ (58)

将(58)式代入(28)式可得到决定x的方程为

$$\frac{2x}{\Omega[1-\sqrt{1-4x^2}]}=\frac{1}{N}\sum_q\frac{1}{\omega_q}\,cth\,\frac{\omega_q}{2\theta} \tag{59}$$

其中 $\omega_q^2=\Omega[\Omega-xJ(q)]$

讨论$\frac{\Omega}{J_0}\ll\frac{1}{2}$情形，在接近转变温度时，并利用高温近似可求得方程(59)的解为

$$x\simeq\frac{\Omega}{J_0}\,\frac{\theta_c}{\theta_c} \tag{60}$$

其中 $\theta_c\simeq\frac{J_0}{2c}$ 与(43)式相符

把(60)式代入(57)式可得软模频率与温度的关系为

$$\omega_0^2=\Omega^2\left[1-\frac{\theta_c}{\theta}\right] \tag{61}$$

(61)式表明，在顺电相时 软模的频率随温度降低而降低。当到达转变温度时软模频率变为零。

在转变温度以下，铁电体处于铁电相。据(27)式和(30)式，可得软模的频率为

$$\omega_0 = J_0 S \tag{62}$$

(62)式表明，ω_0与S随温度的变化关系是一样的。随着温度升高软模频率降低，当到达转变温度时，$S=0$同时$\omega_0=0$。

这样就严格地证明了软模理论的一般结论在用赝自旋模型描述的KDP型铁电晶体中同样成立。

另外由于存在铁电一级相变。对这种情况软模频率在相转变点的铁电相一侧发生突变。突变数值由(56)和(62)式决定

$$\omega_0(\theta_c) = \frac{J_0\sqrt{1-\beta_c^2}}{2-\beta_c^2}\left(1-\frac{2\Omega}{J_0}\beta_c\right) \tag{63}$$

5．转变温度以上的极化率与温度的关系：

对沿z方向纵向极化的情形，系统的总哈密顿量应在(1)式中再加上一项：$-\mu E_z\sum\limits_f S_f^z$。$\mu$ 为元负载者电矩的有效值。这时在高于转变温度和在外电场作用下决定S, x, β_1,的方程组为

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1}{N}\sum_q \frac{2\theta}{\omega_q^2} + \frac{1}{6\theta} \tag{64}$$

$$A(1-\sigma) = \delta E \tag{65}$$

$$\left\langle \frac{\partial H}{\partial \beta_1} \right\rangle = 0 \tag{66}$$

其中　$A = \Omega\beta_1 + SJ_0\beta_3 + \mu E_z\beta_3$

$E = \Omega\beta_3 - SJ_0\beta_1 - \mu E_z\beta_1$

$\omega_q^2 = (SJ_0 + \mu E_z)^2 + \Omega[\Omega - xJ(q)]$

这时由(66)式可得到，当 $E_3 \neq 0$，$S \neq 0$，$\beta_3 \neq 0$ 的解为

$$x = \frac{\Omega}{J_0 + \mu E_Z/S} \tag{67}$$

对$E_z S$,趋于正无穷小(0^+)的情况，可得到(65)式的解为(58)式将(58)式代入(64)，并利用E_z; S趋于0^+以及在转变温度附近$J_0 \gg \mu Ez/s$等条件。(64)式变为

$$\frac{2x}{\Omega[1-\sqrt{1-4x^2}]} = \frac{2\theta c}{\Omega^2} + \frac{1}{6\theta} \tag{68}$$

将(67)式代入(68)式，可求得

$$\lim_{E_z\to 0} S/E_z=\frac{\mu}{2c}\frac{\theta}{(\theta-\theta_c')(\theta-\theta_0')}\approx\frac{\mu}{2c(\theta-\theta_c')} \tag{69}$$

其中 $\theta_c'=\frac{J_0}{2c}\left[1+\sqrt{1-\frac{4}{3}c\frac{\Omega^2}{J_0^2}}\right]$，$\theta_0'=\frac{T_0}{2c}\left[1-\sqrt{1-\frac{4}{3}c\frac{\Omega^2}{J_0^2}}\right]$ (70)

设沿z轴的极化强度为P_z，单位体积元负载者数为N_0，则

$$P_z=\mu N_0\langle S_f^z\rangle=\mu N_0 S \tag{71}$$

根据(69)(71)式可求出微分极化率 $\chi=\lim_{E_z\to 0}\frac{\partial P_z}{\partial E_z}$ 为

$$\chi\cong\frac{\mu^2 N_0}{2c(\theta-\theta_c')} \tag{72}$$

(72)式就是熟知的居里—外斯定律。应该注意的是，从居里—外斯定律所定出的转变温度 θ_c' 即(70)式与由自发极化变为零所定出的转变温度θ_c即(50')式两者稍有区别。随着$\frac{\Omega}{J}\to 0$，θ_c与θ_c'两者相等。

6、趋近绝对零度时，自发极化与温度的关系：

讨论一级相变$\frac{\Omega}{J_0}$较小的情况，据(29)式趋近绝对零度时$S\to\frac{1}{2}$，β_1为一级小量$\approx\frac{2\Omega}{J_0}$我们利用(29)式将(28)式中的$A$表示为含$S$可能幂次项之和，当$\beta_1$所取近似不影响主要项时可认为是较好的近似。由(29)式可近似得

$$\Omega\beta_1+SJ_0\beta_3=\frac{\Omega^2}{J_0}+4\frac{\Omega^2}{J_0}S+2J_0S^2-4\frac{\Omega^2}{J_0}S^2 \tag{73}$$

利用展开式，当$\xi\to\infty C$，$th\xi=1+2\sum_{l=1}^{\infty}e^{-2}$ (74)

则(28)式可写成

$$\frac{1}{2J_0S^2(1+4\frac{\Omega^2}{J_0^2})}=$$

$$=\frac{1}{N}\sum_f\left\{\frac{1}{\sqrt{S^2J_0^2+\Omega^2\varepsilon(q)}}\left[1+2\sum_{l=1}^{\infty}e^{-2l\frac{\sqrt{S^2J_0^2+\Omega^2\varepsilon(q)}}{2\theta}}\right]\right\} \tag{75}$$

据$S^2 J_0^2 \gg \Omega^2\varepsilon(q)$，将(75)式右边的根式展成级数，(75)式左边小项中的S已用$\frac{1}{2}$代替。可求得(75)式的近似解为

$$S=\left(1-\frac{4\Omega^2}{J_0^2}\right)\left\{\frac{1}{2}-v\left(\frac{\theta}{8\pi\alpha\sigma_1}\right)^{3/2}Z_{3/2}\left(\frac{L}{\theta}\right)+0(\theta^{5/2})\right\} \tag{76}$$

其中　$L=SJ_0/2\approx\frac{J_0}{4}$；$\sigma_1=\frac{\Omega^2}{4SJ_0}\approx\frac{\Omega^2}{2J_0}$；$Z_{3/2}(X)=\sum_{l=1}^{\infty}l^{-3/2}e^{-lX}$

(76)式表明，由于存在隧道场绝对零度时S小于$\frac{1}{2}$，随着$\frac{\Omega}{J_0}$增大，绝对零度的S减小。

三、结果与讨论

结果：

(1)对于用哈密顿$H=-\Omega\sum_f S_f^x-\frac{1}{2}\sum_{f_1f_2}J_{f_1f_2}S_{f_1}^z S_{f_2}^z$描述的系统，如果要求出系统的本征频率，则量子化轴的选择是无关紧要的。本文证明了这点。但是要计算自发极化强度时，量子化轴的选择则是一个关键问题。例如选择z方向作为量子化轴，文献[2]就是处理这种情况。则可求得决定x和S的方程组为

$$\frac{1}{N}\sum_q\frac{J_0 s}{\omega_q}cth\frac{\omega_q}{2\theta}=1$$

$$\frac{1}{N}\sum_q\frac{\Omega x}{\omega_q}cth\frac{\omega_q}{2\theta}=1-2S$$

由上两式可求得　$S-2S^2=\frac{\Omega}{J_0}x$

这时给出一些显然不合理的结果，如果x近似与温度无关，则S亦近似与温度无关，另外由于x随着S趋于零，因而亦不能解析在相变点软模频率变为零的现象。故此量子化轴的选择是一个重要问题，本文根据系统的自由能最小条件，利用平均场近似，给出一种选择量子化轴的方案，由此得到一些较为合理的结果。

(2) 本文通过选择合适的格林函数，它满足赝自旋系统互作用过程的能量动量守恒条件，从格林函数能量表象的奇点决定了系统的本征频率。它不存在通常给出的$\omega=0$的本征频率[1][2]。即不存在零摸。并通过正确地选择量子化轴后，可证明在转变温度时，波矢$q=0$的本征频率应变为零。论证了宏观临界现象与软摸的上述性质的联系。

(3) 本文通过选择合适的波色格林函数，它正确地反映了赝自旋波服从波色统计的性质，并使计算能够进行到底，给出了决定自发极化和隧道效应以及量子化轴的方程组。由于采用了格林函数方法，上述方程组适用于宽温度范围。利用这些方

程组，我们求出了铁电相转变温度，以及接近转变温度和趋近绝对零度时自发极化随温度的变化关系。和转变温度以上的极化率与温度的关系。

(4) 本文从理论上证明了KDP型晶体的铁电相变是一级相变或二级相变。并给出了铁电一级相变的条件，以及发生铁电一级相变时，自发极化和软摸频率的突变值。目前已有许多实验证实了一些KDP型晶体的铁电相变是属于一级相变[6]

讨论：

从本理论可以得到一些可与实验相比较的推论：(1)如果Ω或J_0其中一个近似不变的条件下随着$\frac{\Omega}{J_0}$的减小转变点升高、而$\frac{\Omega}{J_0}$减小铁电一级相变时自发极化的突变值增加；绝对零度的自发极化强度也增加由居里—外斯定律所定出的θ_c'与θ_c差别减小。对$\frac{\Omega}{J_0}$较小时出现铁电二级相变，对这种情况θ_c'与θ_c的差别更小，因此上述不同现象可以找到它们共同的联系。实验证明，氘代KDP型铁电晶体比原来的铁电晶体的转变温度升高了，自发极化的突变值增加了，这一现象无一例外，本文根据氘代后使互作用场增加或隧道场减小，从而成功地解释上述现象。

(2) 铁电一级相变的条件表明：$S(\theta_c)$；$\frac{\Omega}{J_0}$；$\frac{c}{a}$三个量是互相关联的，只要其中一个量确定了另外两个量就确定了。

(3) 铁电二级相变可能在$\frac{\Omega}{J_0}$比较小或十分大的情况下出现因为这时晶相结构不可能满足铁电一级相变的条件。对于$\frac{\Omega}{J_0}$适中的情况只能出现一级相变。

上述推论正确与否将可检验赝自旋模型、和本文论述的合理程度。

本文解释了氘代KDP型晶体的铁电相变性质的变化，至于用一价离子取代K，五价离子取代P的效应将另文讨论。最后应指出，本文所讨论的铁电转变温度、自发极化及相变问题只限于$\frac{\Omega}{J_0}\leqslant\frac{1}{2\sqrt{2}}$范围内，对于$\frac{\Omega}{J_0}>\frac{1}{2\sqrt{2}}$的情形将另文讨论。

参考文献

〔1〕R. Blinc and B. Žekš, *Soft M.des in Ferroelectrics and Antiferroelectrics*, 1974.
〔2〕V. Ramakrishnan, T. Tanaka, *Phys. Rev.*, B16 (1977), 422.
〔3〕С. В. тябликов., Методы квантовой теории магнетизма, 1965.
〔4〕С. В. тябликов, ФММ, 2 (1956), 193.
〔5〕Д. Н. зубарев, УФН, 71 (1960), 71.
〔6〕J. W. Benepe & W. Reese, *Phys. Rev.*, B3 (1971), 3032;
C. W. Fairell & W. Reese, *Phys. Rev.*, B6 (1972), 193.