

已得到了软模频率与序参量  $\langle Q_i \rangle$  成正比, 于是得到了图 19.5 所示序参量和软模频率与温度间的关系曲线。这是对于二级相变成立的, 因为在推导这两个方程的过程中, 我们已假设了式 (19.89) 成立。当然, 不难推导出应用于一级相变的关系式。

上面用平均场近似, 用完全经典的处理, 得到了软模的基本特性, 由于近似程度较大, 只能定性地对给出的结果。此外, 对于真实系统, 还存在有高次非简谐作用, 以及软模与其他模间的耦合, 以及可能存在的软模的简并性质, 等等。深入的研究都应包括在内。

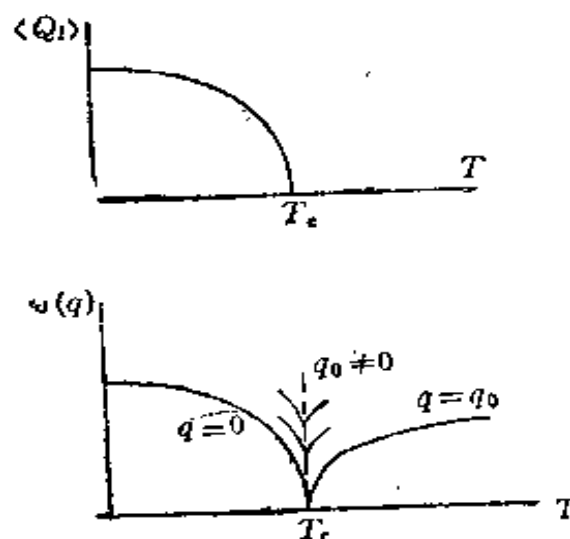


图 19.5 在平均场近似下, 二级位移型相变的序参量与软模频率随温度的变化。

(a) 序参量; (b) 软模频率。

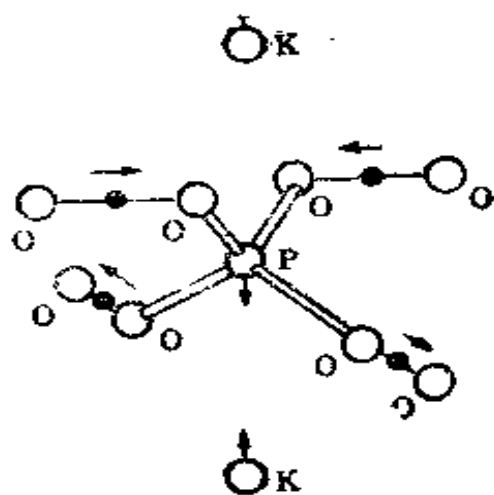


图 19.6  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  中的铁电模运动。

## § 19.5 有序-无序型结构相变的理论——赝自旋模型描述

(a) 赝自旋系统的模型哈密顿量 有序-无序系统通常是由具有氢键结构系统中的质子构成。质子可以在靠近的两个平衡位置之间运动, 因而单粒子势可以用具有较大非谐性的双阱势描述之(参阅 § 12.7)。典型的如  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 如图 19.6 所示。它的氢键中的质子在对称位置两边各有一个平衡位置, 我们记其为  $L$  和  $R$  位置。在顺电相, 每个氢键中的质子随机地处在两个平衡位置

之一，正、反向的偶极矩相等而不显现极化。而在相变温度以下，所有质子都转到某一边的平衡位置上，显示有固有偶极矩的有序化而成为铁电相。在势阱相当陡峭时，可以忽略质子在某一势阱内的运动，此时势阱中的基态是双重简并的，但粒子穿越两势阱间势垒的量子力学隧道效应使基态退简并而分裂为双态，我们忽略较高的振动态，而限于处理二能级系统。

显然，粒子在二阱间的运动和磁性系统中电子的取向运动很相似。顺电相对应于磁性系统中电子向上、向下的自旋取向混乱，铁电相则对应于电子自旋采取有序的排列。因而在处理这种有序-无序型结构相变时，我们可以采用赝自旋模型<sup>[30]</sup>。

在占据数表象中，系统的哈密顿量可以写作包含了单粒子部分和相互作用部分两者之和。对于前者，用对角化后的形式表示出来，具有如下的形式：

$$\mathcal{H} = \sum_i \left( \sum_{\alpha} E_{\alpha} a_{\alpha}^{i+} a_{\alpha}^i \right) + \sum_{i,j} \left[ \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} v_{\alpha\beta\gamma\delta}^{ij} a_{\alpha}^{i+} a_{\beta}^i a_{\gamma}^{j+} a_{\delta}^j \right]. \quad (19.94)$$

对于质子在两个平衡位置间运动的氢键铁电系统， $a_{\alpha}^{i+}$  及  $a_{\alpha}^i$  为在

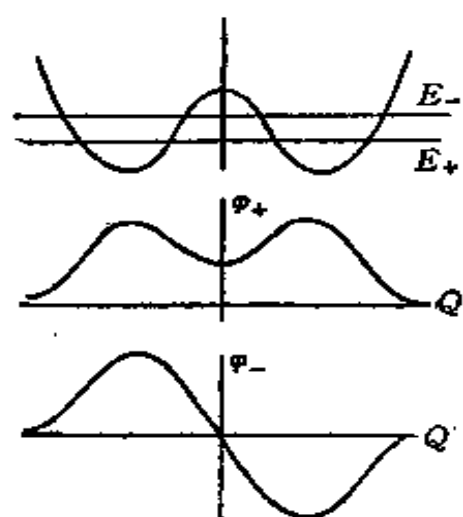


图 19.7 双阱势型的单粒子势的能量基态和本征函数。

$i$  位置上的单粒子态  $\alpha$  上的粒子的产生和湮灭算符， $a_{\alpha}^{i+} a_{\alpha}^i$  就是  $\alpha$  上的粒子数算符，故第一项表示了单个粒子的能量。第二项中的矩阵元  $v^{ij}$  表示第  $i$  个和第  $j$  个氢键之间的一般相互作用，它不仅与  $i$  和  $j$  氢键位置之间的距离有关，而且与它们的量子态也有关系。另外，现在单粒子量子态  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  仅取两个值记作  $+$  及  $-$ ，前者为对称态，后者为反对称态，如图 19.7 所示。显

然，在每个氢键上有一个、且仅有一个质子的条件现在被表示成

$$a_+^{i\dagger} a_+^i + a_-^{i\dagger} a_-^i = 1. \quad (19.95)$$

我们知道, 对于二能级系统, 所有的算符都是  $2 \times 2$  矩阵, 因而可以用三个自旋  $\frac{1}{2}$  泡利 (Pauli) 矩阵  $S^x$ ,  $S^y$ ,  $S^z$  和单位矩阵来表示, 它们构成了完全集, 并具有如下形式:

$$\left. \begin{aligned} S^x &= \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix}, & S^y &= \begin{pmatrix} 0 & -\frac{i}{2} \\ \frac{i}{2} & 0 \end{pmatrix}, \\ S^z &= \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, & 1 &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \end{aligned} \right\} \quad (19.96)$$

而相应的本征函数是

$$\varphi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_L + \varphi_R), \quad \varphi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_L - \varphi_R), \quad (19.97)$$

是左、右平衡位置上局域波函数  $\varphi_L$  和  $\varphi_R$  的对称的和反对称的线性组合, 而组成了二能级的赝自旋表象. 于是可以把氢键上质子的产生和湮灭算符的积用自旋  $1/2$  算符表示出来, 即

$$\left. \begin{aligned} S_i^x &= \frac{1}{2} (a_+^{i\dagger} a_+^i - a_-^{i\dagger} a_-^i), \\ S_i^y &= \frac{1}{2i} (a_+^{i\dagger} a_-^i - a_-^{i\dagger} a_+^i), \\ S_i^z &= \frac{1}{2} (a_+^{i\dagger} a_+^i + a_-^{i\dagger} a_-^i). \end{aligned} \right\} \quad (19.98)$$

由此不难证明, 它们满足自旋分量算符间的对易关系

$$\left. \begin{aligned} [S_i^x, S_i^y] &= i\delta_{ij} S_i^z, \\ [S_i^y, S_i^z] &= i\delta_{ij} S_i^x, \\ [S_i^z, S_i^x] &= i\delta_{ij} S_i^y. \end{aligned} \right\} \quad (19.99)$$

由式 (19.98) 显然可见,  $S_i^z$  的期待值量度了在两个能级上质子占据数之差. 若把  $a_+^{\dagger}$  和  $a_-$  表示为在氢键左或右平衡位置上产生或

湮灭一个粒子的相应的算符的对称的 (在  $\alpha = +$  时) 和反对称的 (在  $\alpha = -$  时) 线性组合

$$\left. \begin{aligned} a_+^i &= \frac{1}{\sqrt{2}} (a_L^i + a_R^i), & a_+^{i+} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (a_L^{i+} + a_R^{i+}), \\ a_-^i &= \frac{1}{\sqrt{2}} (a_L^i - a_R^i), & a_-^{i+} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (a_L^{i+} - a_R^{i+}), \end{aligned} \right\} \quad (19.100)$$

则得到

$$\left. \begin{aligned} S_i^x &= \frac{1}{2} [a_L^{i+} a_R^i + a_R^{i+} a_L^i], \\ S_i^y &= \frac{1}{2i} [a_L^{i+} a_R^i - a_R^{i+} a_L^i], \\ S_i^z &= \frac{1}{2} [a_L^{i+} a_L^i - a_R^{i+} a_R^i]. \end{aligned} \right\} \quad (19.101)$$

由上式可见,  $S_i^z$  的期待值量度了左、右平衡位置上粒子占据数之差. 因而  $S_i^z$  称为坐标占据算符 (或偶极矩算符),  $S_i^x$  称为隧道穿透算符, 而  $S_i^y$  则称为局域粒子流算符. 利用 (19.95), (19.98) 和 (19.99) 等式, 可将赝自旋模型哈密顿量表示为

$$\mathcal{H} = -Q \sum_i S_i^z - \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} S_i^x S_j^x, \quad (19.102)$$

其中,  $Q = E_- - E_+ + \sum_i v_{i+--}^{ii} - v_{i++-}^{ii} \simeq E_- - E_+$ , 称为隧道穿透的本征频率或隧道穿透积分.  $J_{ij} = -4v_{i+--}^{ij}$  是相互作用常数, 相当于磁交换系统中的交换能. 在上式中, 我们忽略了  $-(1/2) \sum_{i,j} (2v_{i+--}^{ij} - v_{i++-}^{ij} - v_{i-+-}^{ij}) S_i^z S_j^z$  形式的一项, 由于它比  $Q S_i^z$  小很多. 同时, 由于  $S_i^z \rightarrow -S_i^z$  时哈密顿量必须是不变的, 故  $S_i^x S_j^z$  等形式的项变为零. 因而可以看出, 式 (19.102) 与处在横向场中的伊辛模型的哈密顿量相同.

从上面的推导可以看出赝自旋模型哈密顿方程中各项的意义, 特别是现在为什么会有横向场  $-Q \sum_i S_i^z$  一项出现 (而不是上章给出的  $-\mu H \sum_i S_i^z$ ). 已经表明, 它量度了在两个能级上质

由  $\frac{\partial G}{\partial \langle \bar{S}_i \rangle} = 0$ , 得

$$\mathbf{F}_i = - \frac{\partial \langle \mathcal{H} \rangle}{\partial \langle \mathbf{S}_i \rangle}, \quad (19.109)$$

由此可见,  $\mathbf{F}_i$  是作用在位置  $i$  上的分子场.

在赝自旋空间中,  $\mathbf{F}_i = (F_i^x, F_i^y, F_i^z)$  形成了一个与自旋变量相互作用的矢量, 由式 (19.102), 得到

$$\mathbf{F}_i = \left( Q, 0, \sum_j J_{ij} \langle S_j^z \rangle \right), \quad (19.110)$$

所以, 在顺电相, 因为单粒子的两个平衡位置被占据的几率相同, 故有  $\langle S_i^z \rangle = 0$ . 因而, 分子场指向  $x$  方向. 而在铁电相, 质子进入有序态,  $\langle S_i^z \rangle \neq 0$ , 分子场在  $xz$  平面的某一方向上.

在平均场近似下, 单分子的有效哈密顿是:

$$\mathcal{H}_i = + \frac{\partial \langle \mathcal{H} \rangle}{\partial \langle \mathbf{S}_i \rangle} \cdot \mathbf{S}_i, \quad (19.111)$$

而系统的哈密顿

$$\mathcal{H} = \sum \mathcal{H}_i. \quad (19.112)$$

现在来求在  $i$  位置上赝自旋的期待值, 以求得有序-无序系统在各种温度下的平衡性质

$$\langle \mathbf{S}_i \rangle = \text{Tr}(\mathbf{S}_i \rho_i) = \frac{\text{Tr}(\mathbf{S}_i e^{-\mathcal{H}_i/k_B T})}{\text{Tr} e^{-\mathcal{H}_i/k_B T}}, \quad (19.113)$$

这里  $\mathcal{H}_i$  由式 (19.111) 给出. 显然

$$\langle \mathbf{S}_i \rangle = \frac{d \ln Z_i}{d(\mathbf{F}_i/k_B T)}, \quad (19.114)$$

由式 (19.107), 得到

$$\langle \mathbf{S}_i \rangle = (1/2) \tanh \left( \frac{1}{2} \mathbf{F}_i / k_B T \right) \frac{\mathbf{F}_i}{F_i}, \quad (19.115)$$

其中, 由式 (19.110), 得到

$$F_i = \left( Q^2 + \left( \sum_j J_{ij} \langle S_j^z \rangle \right)^2 \right)^{1/2}. \quad (19.116)$$

所以, 赝自旋期待值  $\langle \mathbf{S}_i \rangle$  的方向与分子场的方向一致, 式 (19.115)

给出

$$\left. \begin{aligned} \langle S_i^x \rangle &= \frac{1}{2} \frac{Q}{F_i} \tanh \left( \frac{1}{2} F_i / k_B T \right), \\ \langle S_i^y \rangle &= 0, \\ \langle S_i^z \rangle &= \frac{1}{2} \frac{\sum_j J_{ij} \langle S_j^z \rangle}{F_i} \tanh \frac{1}{2} F_i / k_B T, \end{aligned} \right\} \quad (19.117)$$

这是自旋分量平均值的  $3N$  个方程组。但仅使自由能为极小的那组解才是稳定的。可以如下求得一组解。即，取  $\langle S_i^z \rangle = 0$ ，则由式 (19.116)，得  $F_i = Q$ ，而得到一组解

$$\left. \begin{aligned} \langle S_i^x \rangle &= \frac{1}{2} \tanh \left( \frac{1}{2} Q / k_B T \right), \\ \langle S_i^y \rangle &= 0, \\ \langle S_i^z \rangle &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (19.118)$$

它在所有温度下成立，显然，这是顺电相。

对于铁电相， $\langle S_i^z \rangle \neq 0$ 。由于铁电相  $q = 0$ ，故有， $\langle S_i^x \rangle = \langle S_i^y \rangle = \langle S^x \rangle$ ， $F_i = F$ ， $F = F$ 。而自发极化强度为

$$P = 2N\mu \langle S^x \rangle, \quad (19.119)$$

$\mu$  为偶极矩的大小。记  $J_0 = \sum_j J_{ij}$ ，则式 (19.117) 化为

$$\left. \begin{aligned} \langle S^x \rangle &= \frac{1}{2} \frac{Q}{F} \tanh \left( \frac{1}{2} F / k_B T \right), \\ \langle S^y \rangle &= 0, \\ \langle S^z \rangle &\neq 0, \end{aligned} \right\} \quad (19.120)$$

以及

$$2F = J_0 \tanh \left( \frac{1}{2} F / k_B T \right). \quad (19.121)$$

式 (19.120) 给出的解应在某一温度下使自由能取极小值，这才是稳定的。因而可由此决定临界温度  $T_c$  的值。对于二级相变的情形，在  $T_c$  温度下， $\langle S^x \rangle = 0$ ，因而有  $F_i = Q$ 。由式 (19.121) 给出

$$\frac{2Q}{J_0} = \tanh \frac{Q}{2k_B T_c}, \quad (19.122)$$

这就是临界温度应满足的关系式。这是由于自由能  $G$  为

$$G = -k_B T \ln Z = -2k_B T \sum_i \ln \left[ 2 \cosh \frac{F_i}{2k_B T} \right], \quad (19.123)$$

其中, 我们应用于式 (19.107). 将  $G$  关于  $\langle S^z \rangle$  求导, 可以证明, 式 (19.122) 确使  $G$  取极小值. 由式 (19.122) 还可以看出, 若  $2Q > J_0$ , 即横向隧道穿透场  $2Q$  的值比纵向相互作用场  $J_0$  的值大, 则式 (19.122) 无实数解, 即在所有温度下, 系统均为顺电相.

(c) 动力学性质 在一与时间有关的弱场  $E_i(t)$  作用下, 系统的哈密顿量为

$$\mathcal{H} = -Q \sum_i S_i^z - \frac{1}{2} \sum_i J_{ij} S_i^z S_j^z - 2\mu \sum_i E_i(t) S_i^z, \quad (19.124)$$

它是一个与时间有关的量, 因而自旋变量的期待值也与时间有关, 记作  $\langle S_i \rangle_t$ . 其运动方程为

$$\frac{d\langle S_i \rangle_t}{dt} = -i \langle [S_i, \mathcal{H}] \rangle_t, \quad (19.125)$$

这里我们取  $\hbar = 1$  的单位制. 由于假设了密度矩阵  $\rho = \prod_i \rho_i$ , 此等价于假设

$$\langle S_i^\alpha S_j^\beta \rangle_t = \langle S_i^\alpha \rangle_t \langle S_j^\beta \rangle_t, \quad i \neq j; \alpha, \beta = x, y, z \quad (19.126)$$

再由式 (19.111), (19.112) 及对易关系式 (19.99), 得到

$$\frac{d\langle S_i \rangle_t}{dt} = -i \langle [S_i, -F_i \cdot S_i] \rangle_t = \langle S_i \rangle_t \times F_i(t), \quad (19.127)$$

其中

$$F_i(t) = - \frac{\partial \langle \mathcal{H} \rangle_t}{\partial \langle S_i \rangle_t} = \left( Q, 0, \sum_j J_{ij} \langle S_j^z \rangle_t + 2\mu E_i(t) \right). \quad (19.128)$$

由式 (19.127) 可见, 若  $S_i$  的期待值与时间无关, 则它与  $F_i$  平行, 这是上面已得到的结论. 我们现在感兴趣的是顺自旋系统对外场

$$E_i(t) = E_i e^{i\omega t} \quad (19.129)$$

的线性响应. 设

$$\langle S_i \rangle_t = \langle S_i \rangle + \delta \langle S_i \rangle e^{i\omega t}, \quad (19.130)$$

$$F_i(t) = F_i + \delta F_i e^{i\omega t}, \quad (19.131)$$

这里  $F_i$  由式 (19.110) 给出, 而

$$\delta \mathbf{F}_i = (0, 0, \sum J_{ij} \delta \langle S_i^z \rangle + 2\mu E_i), \quad (19.132)$$

这就是说, 由于外场的存在, 分子场也存在有一与时间有关的成分, 赝自旋也发生了围绕分子场瞬时值的进动. 将以上各式代入式 (19.127), 得到

$$i\omega \delta \langle \mathbf{S}_i \rangle = \delta \langle \mathbf{S}_i \rangle \times \mathbf{F}_i + \langle \mathbf{S}_i \rangle \times \delta \mathbf{F}_i, \quad (19.133)$$

写成三个分量的形式, 即

$$\left. \begin{aligned} i\omega \delta \langle S_i^x \rangle - \sum_j J_{ij} \langle S_i^z \rangle \delta \langle S_j^y \rangle &= 0, \\ \sum_j J_{ij} \langle S_i^z \rangle \delta \langle S_j^x \rangle + i\omega \delta \langle S_i^y \rangle - Q \delta \langle S_i^z \rangle \\ &+ \sum_j J_{ij} \langle S_i^x \rangle \delta \langle S_j^z \rangle = -2\mu E_i \langle S_i^x \rangle, \\ Q \delta \langle S_i^y \rangle + i\omega \delta \langle S_i^z \rangle &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (19.134)$$

此为  $3N$  个方程的方程组, 进行傅里叶变换, 即令

$$\delta \langle \mathbf{S}_i \rangle = \sum_q \delta \langle \mathbf{S}_q \rangle e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i}, \quad (19.135)$$

$$E_i = \sum_q E_q e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i}, \quad (19.136)$$

并记

$$J_q = \sum_j J_{ij} e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}, \quad (19.137)$$

则上式化成  $N$  组方程, 每组对应一个波矢  $\mathbf{q}$ . 对每个波矢, 包含有如下的三个方程:

$$\left. \begin{aligned} i\omega \delta \langle S_q^x \rangle - J_0 \langle S_q^z \rangle \delta \langle S_q^y \rangle &= 0; \\ J_0 \langle S_q^z \rangle \delta \langle S_q^x \rangle + i\omega \delta \langle S_q^y \rangle - [Q - J_q \langle S_q^z \rangle] \delta \langle S_q^z \rangle \\ &= -2\mu \langle S_q^x \rangle \delta E_q, \\ i\omega \delta \langle S_q^z \rangle + Q \delta \langle S_q^y \rangle &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (19.138)$$

这里, 我们认为空间各点序参量是均匀的, 记作  $\langle S^x \rangle$ . 由上式消去  $\delta \langle S_q^x \rangle$  及  $\delta \langle S_q^y \rangle$ , 得

$$\begin{aligned} &\left[ -\frac{J_0^2}{Q} \langle S^x \rangle^2 + \frac{\omega^2}{Q} - (Q - J_q \langle S^x \rangle) \right] \delta \langle S_q^z \rangle \\ &= -2\mu \langle S^x \rangle \delta E_q, \end{aligned} \quad (19.139)$$



从而得到动态极化率

$$\chi(q) = \frac{\delta \langle S_q^z \rangle}{\delta E_q} = \frac{2\mu Q \langle S^z \rangle}{Q(Q - J_q \langle S^z \rangle) + J_0^2 \langle S^z \rangle^2 - \omega^2}. \quad (19.140)$$

在赝自旋间无相互作用时, 其本征频率是  $Q$ , 而在有相互作用时, 赝自旋模的本征频率为

$$Q^2(q) = Q(Q - J_q \langle S^z \rangle) + J_0^2 \langle S^z \rangle^2. \quad (19.141)$$

(d) 顺电相和铁电相的稳定性 对于顺电相,  $\langle S^z \rangle = 0$ , 由式 (19.141), 得到

$$Q^2(q) = Q(Q - J_q \langle S^z \rangle). \quad (19.142)$$

式 (19.118) 已给出顺电相的式子

$$\left. \begin{aligned} \langle S^x \rangle &= 0, \\ \langle S^y \rangle &= 0, \\ \langle S^z \rangle &= \frac{1}{2} \tanh \left( \frac{Q}{2k_B T} \right). \end{aligned} \right\} \quad (19.118)$$

由此, 可将式 (19.142) 化为

$$Q^2(q) = Q \left[ Q - \frac{1}{2} J_q \tanh \left( \frac{Q}{2k_B T} \right) \right], \quad (19.143)$$

所以, 这是一种横向激发, 是赝自旋围绕分子场的自由进动. 在很高温度下, 赝自旋的行为应当如同一自由粒子, 由式 (19.143), 有

$$Q^2(q) = Q^2, \quad \text{在 } T \rightarrow \infty \text{ 时}, \quad (19.144)$$

故高温时的进动频率即隧道穿透频率. 而当温度降低时, 由于粒子间相互作用的存在, 进动频率降低, 并在

$$2Q = J_0 \tanh \frac{Q}{2k_B T} \quad (19.145)$$

时, 最后变为零. 此是顺电相的稳定极限, 这时发生了向铁电相的转变. 与软声子的情况相似, 此处相变与软赝自旋波的凝结相联系. 这里的临界波矢  $q_0$ , 应是温度降低时, 使  $Q^2(q)$  首先变为零的那一个  $q$  值, 也就是使  $J_q$  取极大值的那个  $q$  值. 这里有两种不同的情况:

(i)  $J_0 > 0$ . 由式 (19.137), 在  $q = 0$  时,  $J_q$  有极大值. 因

而赝自旋波模在布里渊区中心  $q = 0$  处变软。因而低温相是铁电相。式 (19.145) 与式 (19.122) 一致, 在那里也有  $q = 0$ 。

(ii)  $J_{ij} < 0$ . 此时,  $J_q$  的极大值出现在布里渊区的边界上, 因而低温相是反铁电相。

对于铁电相, 已经得到有关的式子是

$$\left. \begin{aligned} \langle S^x \rangle &\approx 0, \\ \langle S^y \rangle &= 0, \\ \langle S^z \rangle &= \frac{1}{2} \frac{Q}{F} \tanh \left( \frac{F}{2k_B T} \right). \end{aligned} \right\} \quad (19.120)$$

由式 (19.120) 中的最后式及式 (19.121), 可将式 (19.141) 化为:

$$\Omega^2(q) = \Omega^2 \left( 1 - \frac{J_q}{J_0} \right) + J_0^2 \langle S^z \rangle^2. \quad (19.146)$$

由此可见, 对于铁电相, 仅在  $q = 0$  的情形下, 赝自旋波模才是临界的。此时软模频率正比于自发极化

$$Q(q) = J_0 \langle S^z \rangle = J_0 P / 2\mu N, \quad (19.147)$$

并仅在此种情况下, 赝自旋波模才软化, 这与顺电相的情况不同, 它的赝自旋波模变软的临界波矢可以是 0 到布里渊区边界上的波矢中任一个使  $J_q$  取极大值的  $q$  值。

根据上面给出的结果及讨论, 可以得到图 19.8 所示的有序-无序型结构相变系统以赝自旋模型描述时得到的序参量和横向软模激发频率与温度  $T$  和波矢  $q$  的函数关系。

上面, 我们比较详细地介绍了布林斯和契克兹关于有序-无序结构相变所作的赝自旋模型的计算。这一计算在平均场近似下, 比较系统和全面地研究了具有横向场伊辛模型哈密顿量的系统的行为, 得到了与实验事实大致相合的结果。

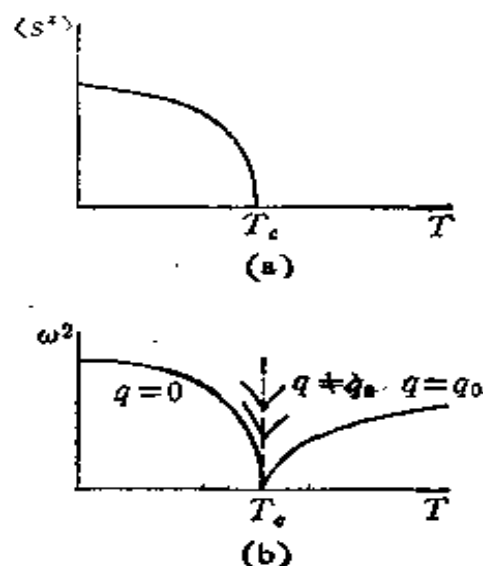


图 19.8 赝自旋模型的序参量和软模频率与温度  $T$  的关系。  
(a) 序参量; (b) 软模频率。

但在这里给出的部分,作了较多的简化和近似,例如,忽略了阻尼和在分子场方向的赝自旋运动,以及实际存在的四粒子间的相互作用,等等。此外,如对于罗谢耳盐等铁电材料,还应考虑单粒子势阱为非对称的双极小值的情形,有关这些内容,文献[30]作了深入的讨论。还有重要的一点,这里我们仅考虑了质子的运动,而把晶格支架看成是刚性的,即忽略了赝自旋-声子间的耦合,下节我们还要谈到这一问题。横向场赝自旋哈密顿量式(19.102)被很多人取为研究有序-无序结构相变的基本方程,尽管加上了各种修正和运用了各种计算方法。

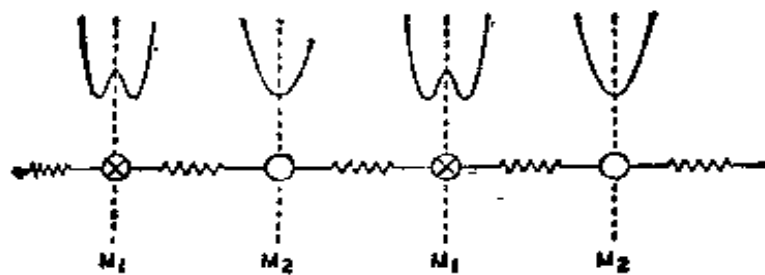


图 19.9 具有有序-无序结构相变的双原子线性链。

但在另一方面,还值得简单地介绍一下萨拜斯瓦迈 (K. R. Subbaswamy) 和米尔斯 (D.L. Mills)<sup>[64]</sup> 用分子动力学方法对这一问题所作的计算。他们考虑一简单的一维系统,即双原子线性链,如图 19.9 所示。令  $M_2$  分子处在单阱势中,而  $M_1$  分子处在双阱势中的任一阱中,但可以在两阱间作较慢的隧道运动。若仅考虑最近邻相互作用。设  $M_1$  在右边的阱中时,它与其右边的  $M_2$  间的耦合常数  $k_0 + \Delta_0$ ,而与左边的  $M_2$  的则为  $k_0 - \Delta_0$ 。这样,  $M_2$  在左、右两个势阱中的无序分布将造成力常数的无序化。由晶格动力学关于双原子线性链的结果,可以立刻写出系统的哈密顿量是

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{l,k} [\dot{\xi}(l,k)]^2 + \frac{1}{2} \sum_{l,k} \sum_{l',k'} \xi(l,k) D(l,k;l',k') \xi(l',k'), \quad (19.148)$$

其中,  $\xi(l,k) = \sqrt{M_k} u(l,k)$ ,  $u(l,k)$  是第  $l$  个晶胞中第  $k$  个原子 ( $k=1,2$ ) 的位移,  $M_k$  是它的质量. 当  $u(l,k)$  在左边的阱中时, 记以  $\sigma_l = +1$ , 而在右边的阱中时, 则记作  $\sigma_l = -1$ .  $D(l,k;l',k')$  是动力学矩阵, 它分成两部分

$D(l,k;l',k') = D_0(l,k;l',k') + \Delta(l,k;l',k')$ , (19.149)  
 $D_0$  是  $\Delta = 0$  时的动力学矩阵, 它仅是  $l-l'$  的函数.  $\Delta(l,k;l',k')$  描述了力常数无序化对晶格动力学的影响.  $D_0$  和  $\Delta(l,k;l',k')$  具有如下的形式:

$$D_0(l,k;l',k') = \frac{2k_0}{M_1} \delta_{ll'} \delta_{k_1} \delta_{k'_1} + \frac{2k_0}{M_2} \delta_{ll'} \delta_{k_2} \delta_{k'_2} - \frac{k_0}{\sqrt{M_1 M_2}} [\delta_{ll'} (\delta_{k_1} \delta_{k'_2} + \delta_{k_2} \delta_{k'_1}) + \delta_{l',l+1} \delta_{k_1} \delta_{k'_2} + \delta_{l',l+1} \delta_{k_2} \delta_{k'_1}], \quad (19.150)$$

$$\Delta(l,k;l',k') = \frac{\Delta}{M_1} (\sigma_l - \sigma_{l+1}) \delta_{ll'} \delta_{k_1} \delta_{k'_1} - \frac{\Delta}{\sqrt{M_1 M_2}} [\sigma_l (\delta_{ll'} - \delta_{l',l-1}) \delta_{k_1} \delta_{k'_2} + \sigma_{l'} (\delta_{ll'} - \delta_{l',l+1}) \delta_{k_2} \delta_{k'_1}]. \quad (19.151)$$

由熟知的对于一维点阵的点阵动力学计算方法, 立刻可以得到色散关系等有关知识. 所以, 其后的计算过程不是很困难的. 但这里, 我们只给出由此出发得到的结论. 萨拜斯瓦迈和米尔斯用微扰理论计算了在出现力常数无序时引起了振动频率发生变化情形下的振动自由能, 发现交换相互作用与温度有关. 在温度上升时,  $J$  很快下降, 从而造成了序参量随温度变化, 因而产生了一种类似反铁电相变的行为.

## § 19.6 关于结构相变的统一理论

上面,我们分别讨论了位移型及有序-无序型结构相变的软模机制.这是结构相变的两种极端的典型的情况,实际晶体中不少是二者的混合型.例如,对于通常作为典型处理的有序-无序型系统  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,实际上,在质子有序化的过程中, $\text{K}^+$ ,  $\text{P}^{5+}$  和  $\text{O}^{2-}$  离子也发生了位移,如图 19.6 所示.由这些离子的位移可以满意地解释观察到的  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  铁电相的饱和极化的数值<sup>[65]</sup>.这表明质子系统和  $\text{K-PO}_4$  系统是强耦合的.关于  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  的铁电相变,小林 (K. K. Kobayashi)<sup>[66]</sup> 认为,质子隧道模和  $[\text{K-PO}_4]$  点阵沿  $c$  轴方向的光振动模互相耦合,并当温度趋于相变点时,有一个耦合模的频率趋于零.低于相变点,此模式凝聚而导致沿  $c$  轴的自发极化.虽然耦合模频率趋于零是质子有序化过程所引起的,与上面介绍的由于点阵振动中有非谐项的存在而导致的横光振动频率趋于零有所不同<sup>[66]</sup>,但他毕竟表明了  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  是一个混合型铁电体,即质子的有序排列和沿  $c$  方向的点阵振动不稳定是同时发生的,故同时具有位移型及有序-无序型的特征<sup>[67,68]</sup>.对于  $\text{NaNO}_2$  的结构相变也有类似的情况,相变中  $\text{NO}_2$  的有序化会引起  $\text{Na}$  离子的位移.所以,赝自旋运动和位移运动相结合的情况是比较普遍地存在着的.

另一方面,具有钙钛矿结构的,通常被认为是位移型的  $\text{KNbO}_3$  和  $\text{BaTiO}_3$  晶体,用透射电子显微镜对电畴结构的观察表明<sup>[69]</sup>,相变后有  $\text{Nb}$  或  $\text{Ti}$  离子沿立方  $\langle 111 \rangle$  方向无序分布的有序化微畴存在.因而认为, $\text{Nb}$  离子或  $\text{Ti}$  离子,在相变后,一方面沿立方  $[001]$  方向产生由软模本征矢表征的软模位移,另一方面又由于  $\text{Nb}$  离子或  $\text{Ti}$  离子沿立方  $\langle 111 \rangle$  方向的无序分布的有序化而产生沿  $\langle 111 \rangle$  方向的有序位移.因而这一相变也同时具有位移型及有序-无序型的特征.这一特征来源于晶体结构.

因而在较严格的处理中,应同时考虑位移型及有序-无序型这两种机制的作用.实际上,人们也在寻求一种结构相变的统一理

论,它既可把位移型及有序-无序型结构相变作为两个极端情况进行处理,又可对于同时包含有这两种机制的中间情况给予合理的解释。

从上面举的两个实际例子中又可以看出,实际中存在有两种形式的混合型结构相变,一种是有序-无序型机制和位移型机制分属于两种不同的质点所具有,如对于  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  晶体,质子具有有序-无序型方式而  $[\text{K}-\text{PO}_4]$  则具有位移型方式。另一种是这两种机制同时为一种离子所具有,如对于  $\text{KNbO}_3$  及  $\text{BaTiO}_3$ , Nb 及 Ti 离子在  $[001]$  方向有位移型运动,而在  $\langle 111 \rangle$  方向则具有有序-无序型运动。

下面,我们对结构相变统一理论方面的工作作一简单介绍。我们将会看到,实际上也存在有两种类型的统一理论,和上述的两种情况相对应。

吉尔斯 (N. S. Gills) 和寇勒 (T. R. Koehler)<sup>[70-72]</sup> 详细地研究了一种非简谐声子系统模型,其模型哈密顿量取为

$$\mathcal{H} = \sum_l \left( -\frac{1}{2} \lambda^2 \frac{d^2}{dQ_l^2} + 4AQ_l^4 + 4Q_l^6 \right) - \frac{1}{2} \sum_{l,l'} C(l, l') Q_l Q_{l'}, \quad (19.152)$$

$Q_l$  是晶胞  $l$  中的质点位移,  $C(l, l')$  描述了晶胞间的耦合,  $\lambda^2 \propto \hbar^2/2M$ 。  $A = \pm 1$ , 显然,  $A = +1$  时, 单质点势对应于单阱势, 吉尔斯认为<sup>[72]</sup>, 此时系统哈密顿量是用于描述位移型铁电体的。  $A = -1$  时, 单质点势是双阱势, 系统哈密顿量则用于描述有序-无序型铁电体。当然, 当  $k_B T$  足够大, 超过双阱势中心的位垒高度时, 系统可以具有位移型特征, 质点不再局域在双阱势中心, 而是可以在整个晶胞内自由运动。

相是通过两个次晶格  $A$  和  $B$  的相对位移而实现的, 且位移时有两个能量极小位置. 设  $A$  是刚性的,  $B$  次晶格中只有最近邻相互作用, 于是系统的哈密顿量为

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} p_i^2 + \sum_{i=1}^N V(u_i) + \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} C(u_i - u_{i+1})^2, \quad (19.153)$$

$u_i$  是  $B$  中  $R_i$  位置上的原子的位移,  $p_i$  是其共轭动量. 奥布里取势能  $V(u_i)$  为

$$V(u_i) = \frac{E_0}{a^4} (u_i - a)^2. \quad (19.154)$$

显然, 此为—双阱势,  $E_0$  是势垒高度,  $2a$  是双阱的两底间的距离. 与吉尔斯等的模型哈密顿量的比较可见, 二者非常相似. 只是奥布里取单粒子势恒为双阱势, 故他划分系统性质的标准也与吉尔斯的标准不同. 奥布里的模型的行为决定于两个独立参数:  $ca^2/E_0$  及  $k_B T/E_0$ , 并由比较粒子间相互作用能和势垒高度的相对大小来划分系统的类型. 当  $ca^2 \ll E_0$  时, 系统属于有序-无序型; 而当  $ca^2 \gg E_0$  时, 则为位移型. 这是由于在相互作用能甚大于势垒高度时, 势阱不起作用, 强相互作用使晶体成为位移型的了. 对于不同参数值, 系统在各种温度下的行为的仔细研究表明, 对于有序-无序型, 系统存在有两个特征温度, 一个对应于有序-无序系统中所观察到的伊辛转变, 另一个则对应于质点从其双阱的一个谷到另一个谷的光频振动, 它联系于, 例如,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  在 456K 发生的转变 ( $\text{CsCl}$  型结构向  $\text{NaCl}$  型结构的转变). 在位移型情形中, 两个特征温度合而为一, 低于此温度, 单质点位置在  $\pm a$  的附近有尖锐的极大值, 而在此温度以上, 此极大值向原点移动. 得到了位移相变的图象. 需要说明的是, 对于—维系统, 在有限的温度下, 系统不表现有相变行为, 但上述现象与在二维及三维系统中观察到的相似.

斯坦曼科维克 (S. Stamenkovic) 等<sup>[74]</sup>提出了另外一种与上

述模型略有差异的结构相变统一理论。他们认为，铁电相变是晶格动力学不稳定性和隧道原子在晶格中的几个位置间统计无序的结果。他们引入了两个序参数来表征系统的状态。一个是粒子在两个平衡位置中的一个的平均占据数  $\sigma_\alpha(T)$ ,  $\alpha = \pm 1$ , 这是在赝自旋描述中引用的。另一个是原子的平均位移  $\eta_\alpha(T)$ , 此是在软声子描述中引用的。在高温相，若系统为有序-无序型的，则  $\sigma_+(T) = \sigma_-(T)$ 。若为位移型，则  $\eta_+(T) = \eta_-(T) = 0$ ，当然，系统也可以有混合特征。

为了同时说明原子的统计无序分布和热涨落，在低于临界点，原子位置写成如下形式：

$$\mathbf{R}_i = \mathbf{l}_i + \sigma_i^+ \mathbf{S}_i^+ + \sigma_i^- \mathbf{S}_i^-, \quad (19.155)$$

$\mathbf{l}_i$  是第  $i$  个晶胞的位矢。  $\sigma_i^+ = 1$  或  $0$ ,  $\sigma_i^- = 0$  或  $1$ , 依赖于原子占据左边(取十号)还是右边(取一号)的平衡位置。  $\mathbf{S}_i^\alpha$  是原子位移，它可以写成静态位移  $\mathbf{b}_i^\alpha$  和热涨落位移  $\mathbf{u}_i^\alpha$  之和。即

$$\mathbf{S}_i^\alpha = \mathbf{b}_i^\alpha + \mathbf{u}_i^\alpha, \quad \mathbf{b}_i^\alpha = \langle \mathbf{b}_i^\alpha \rangle = \langle \mathbf{S}_i^\alpha \rangle, \quad (19.156)$$

而位移系统的序参量

$$\eta_\alpha^2 = \frac{B}{A} b_\alpha^2. \quad (19.157)$$

对于这样的系统，斯坦曼科维克等把系统的哈密顿量写成

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = \sum_{i,\alpha} \sigma_i^\alpha \left\{ \frac{1}{2m} (p_i^\alpha)^2 - \frac{A}{2} (S_i^\alpha)^2 + \frac{B}{4} (S_i^\alpha)^4 \right\} \\ + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sigma_i^\alpha \sigma_j^\beta \varphi_{ij}'' \frac{1}{2} (\mathbf{S}_i^\alpha - \mathbf{S}_j^\beta)^2, \end{aligned} \quad (19.158)$$

$\varphi_{ij}''$  是力常数矩阵。这里  $A$  和  $B$  分别定义了势垒高度  $U_0 = A^2/4B$

和两个极小值间的距离  $2S_0 = 2\sqrt{\frac{A}{B}}$ 。由上式可以看出，若只考虑自旋序参量(把其余各量看作系数)，它构成了伊辛模型哈密顿量，若只注意位移变量，则构成了非谐振子系统哈密顿量，与式(19.152)和式(19.153)有相似的形式。

这一模型的数值计数结果表明，系统的性质决定于耦合常



数  $f_0$

$$f_0 = \frac{1}{A} \sum_i \varphi''_{ii}. \quad (19.159)$$

当  $f_0 \ll 1$  时, 系统属有序-无序型. 图 19.10 示出了在  $f_0$  取不同值时计算得到的自旋序参量  $\sigma$  和位移序参量  $\eta_+$  及  $\eta_-$  随温度的变化情况. 从图中可看出, 在  $f_0 = 0.1$  时, 系统属有序-无序型, 如图 19.10(a) 所示. 在  $f_0$  值较大, 如  $f_0 \geq 0.2$  时,  $\sigma$  保持恒定, 因为只有一个平衡位置 (如  $\eta_+$ ) 是稳定的, 因而发生位移型相变, 如图 19.10(c) 所示. 对于中间的  $f_0$  值, 如  $f_0 \simeq 0.17$ , 相变有混合的特征,  $\sigma$  及  $\eta_{\pm}$  随温度上升同时趋于零, 如图 19.10(b) 所示. 计算还表明, 相变的级与  $f_0$  的值有关, 大  $f_0$  值似乎表现为一级相变.

到此为止, 我们给出的统一模型都是一种粒子同时负担了位移型及有序-无序型两种机制的. 下面我们简单地讨论另外一种模型, 在这种模型中, 这两种机制分别由两种离子承担.

上节已表明, 对于例如  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  晶体, 考虑到  $\text{K-PO}_4$  点阵振动的影响, 应采取赝自旋-声子耦合模型. 即系统的哈密顿为<sup>[30]</sup>

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_P + \mathcal{H}_I + \mathcal{H}_L, \quad (19.160)$$

其中  $\mathcal{H}_P$  是裸质子系统的哈密顿量, 用赝自旋算符来表示, 即 § 19.5 所给出的

$$\mathcal{H}_P = -\Omega \sum_i S_i^x - \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} S_i^z S_j^z. \quad (19.161)$$

$\mathcal{H}_L$  是晶格振动哈密顿量

$$\mathcal{H}_L = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}, p} P_{\mathbf{q}, p} P_{-\mathbf{q}, p} + \omega_{\mathbf{q}, p}^2 Q_{\mathbf{q}, p} Q_{-\mathbf{q}, p}, \quad (19.162)$$

$Q_{\mathbf{q}, p}$ ,  $P_{\mathbf{q}, p}$  和  $\omega_{\mathbf{q}, p}$  为简正坐标, 动量及波矢为  $\mathbf{q}$  的第  $p$  个晶格模振动频率.  $\mathcal{H}_I$  是赝自旋-声子相互作用项, 它可以包括如形式为  $S_i^z S_j^z$  的耦合项及形式为  $S_i^z S_j^z S_k^z S_m^z$  的四粒子互作用项等, 一般只考虑描述赝自旋和极性光学声子的相互作用, 即

$$\mathcal{H}_I = - \sum_{\mathbf{q}, p} S_{-\mathbf{q}}^z F_{\mathbf{q}, p} Q_{\mathbf{q}, p}. \quad (19.163)$$

假如用非简谐声子系统代替简谐声子系统, 即取

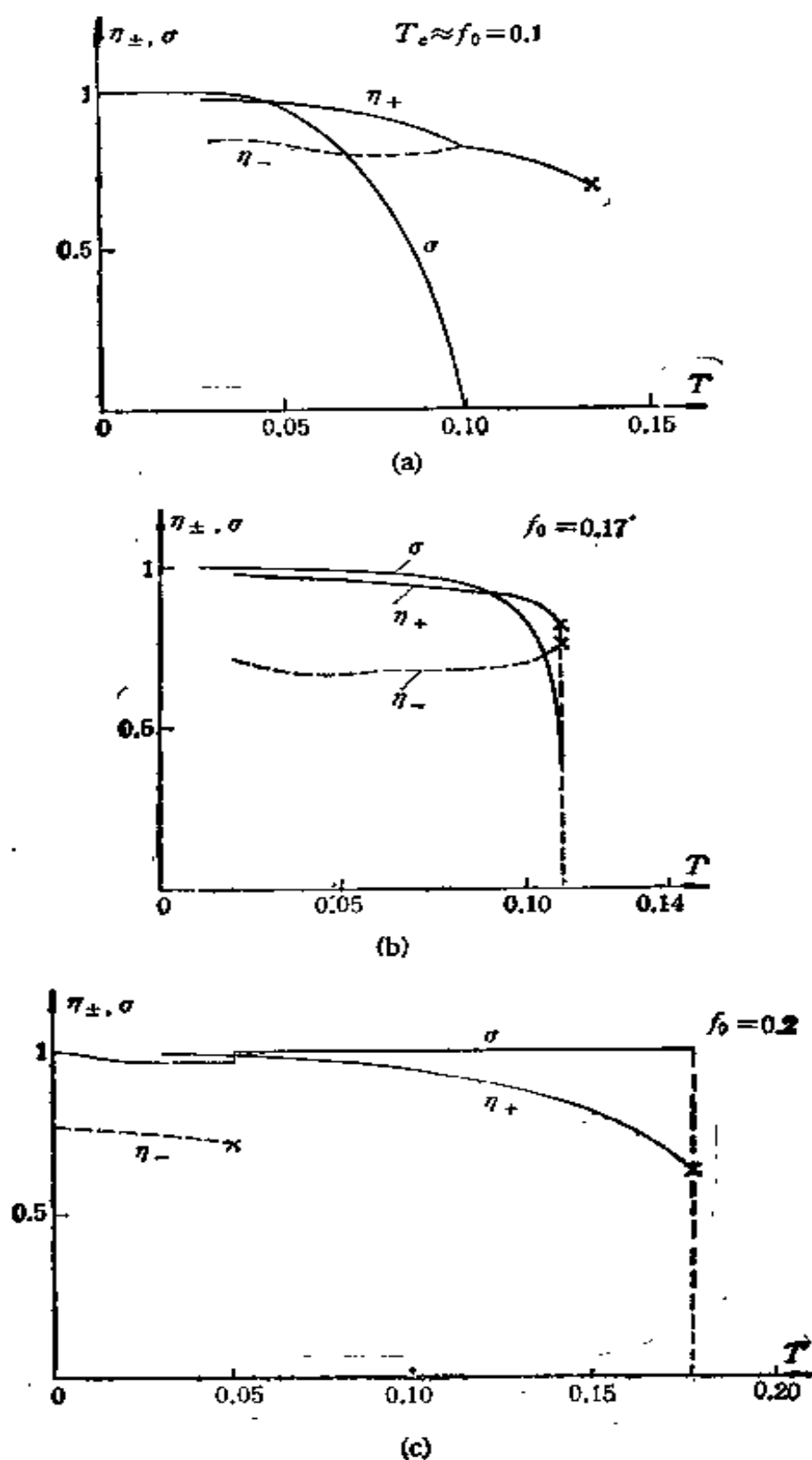


图 19.10 在不同的  $f_0$  值下, 式 (19.158) 给出的两种序参量和温度间的关系.  
 (a)  $f_0 = 0.1$ , 有序-无序型; (b)  $f_0 = 0.17$ , 混合型; (c)  $f_0 = 0.2$ , 位移型.

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_L = & \frac{1}{2} \sum_i (P_i^2 + A Q_i^2 + B Q_i^4) \\ & - \frac{1}{2} \sum_{i,i'} C(i, i') Q_i Q_{i'},\end{aligned}\quad (19.164)$$

而相互作用项仍为 (19.163) 式的形式, 即

$$\mathcal{H}_I = - \sum_{i,i'} F(i, i') Q_i S_{i'}^z, \quad (19.165)$$

则 (19.160), (19.161), (19.164) 和 (19.165) 四式构成了另一种结构相变统一模型, 即非简谐声子-赝自旋耦合系统模型哈密顿量。这种系统的行为还有待于深入研究。

此外, 人们也曾对结构相变的严格可解模型进行过研究<sup>[75]</sup>。

最后应该说明, 现在对于位移型结构相变的软声子模型和有序-无序型结构相变的赝自旋模型已没有什么争议了, 但对于统一模型则仍有待于深入探讨。我们这里介绍的两种结构相变的统一模型在实际晶体中都是可能存在的。但问题的真正解决还应和中心峰问题联系起来。

### III 中 心 峰

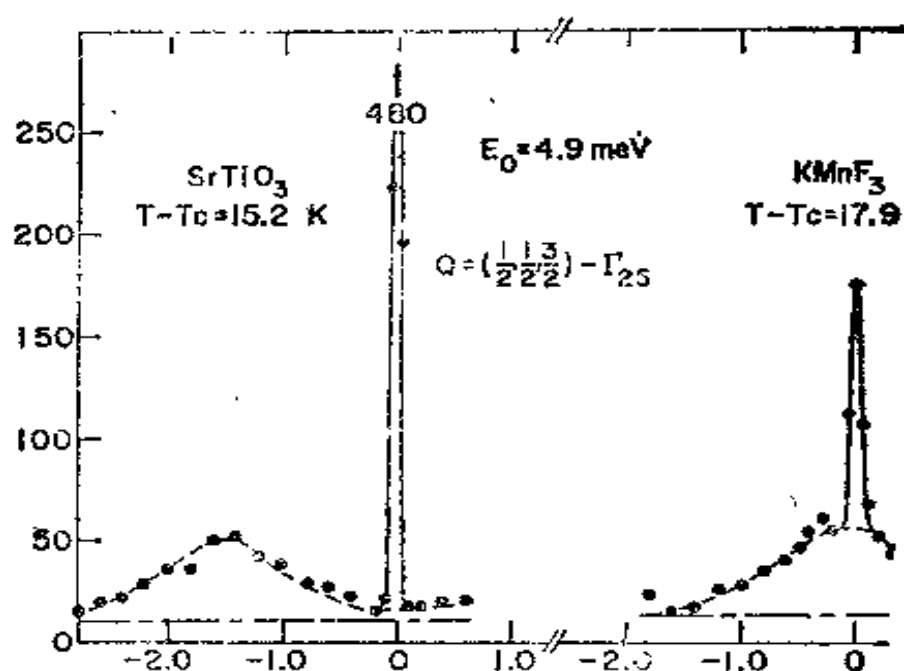
中心峰的发现使结构相变研究提高到一个新阶段, 并在 70 年代中期形成了研究高潮。但到目前为止, 中心峰问题仍没有完全解决。现在一般认为, 产生中心峰有两个原因。一种是内禀机制, 认为是相变过程中的内在原因(如声子密度涨落; 畴墙运动等原因)所引起的。另一种是外部机制, 认为是缺陷, 表面等原因所引起。下面我们对此二种机制作一介绍。

#### § 19.7 中心峰唯象处理

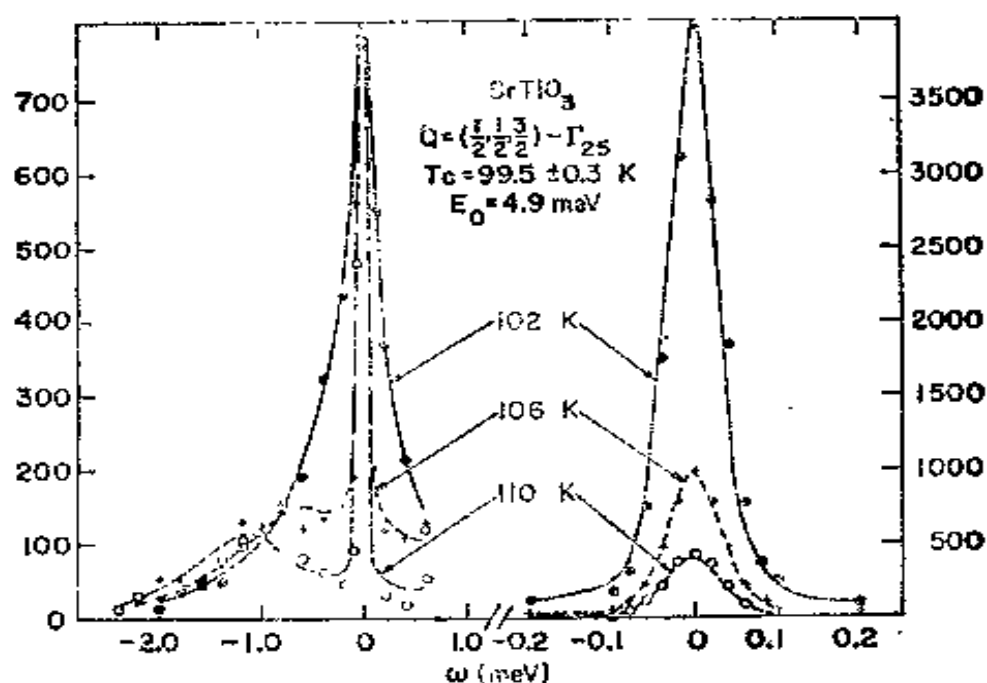
上面我们看到, 用最简单的平均场近似, 对结构相变的软模机制, 至少在定性上给出了正确的描述。但在 1971 年, 结构相变的研究得到了一个突破性的进展, 那就是中心峰的发现。它表明了

简单的软模理论对于结构相变的正确描绘是不完全的。

现在一般认为，中心峰是勒斯特 (T. Riste)，萨穆尔森 (E. Samuelson) 和奥特纳斯 (K. Ottesen)<sup>[76]</sup> 在 1971 年进行立方



(a)



(b)

图 19.11 (a)  $\text{SrTiO}_3$  和  $\text{KMnF}_3$  在  $T - T_c = 15.2$  及  $17.9 \text{ K}$  时的中子散射谱；(b)  $\text{SrTiO}_3$  在几个温度下的中子散射谱。

$\text{SrTiO}_3$  的非弹性中子散射实验时发现的。实验表明,在温度趋于  $T_c = 106\text{K}$  时,除了软模峰外,还出现了一个低频散射峰,其频率在 0 附近,故称为中心峰或中心模。中心峰的宽度非常窄,一般比软模峰宽度要小 3—4 个数量级,并在  $T \rightarrow T_c$  时,中心峰发散,但软模的强度保持有限。这是早期的软模理论所没有预料到的。其后,人们又用多种方法在许多材料中测量到中心峰<sup>[77]</sup>。图 19.11 示出了关于  $\text{SrTiO}_3$  及  $\text{KMnF}_3$  的实验结果<sup>[78]</sup>。图 19.11(a) 示出在  $T - T_c = 15.2$  和  $17.9\text{K}$  时,对于  $\text{SrTiO}_3$  和  $\text{KMnF}_3$  得到的中子散射谱,图中点线对应于声子峰,实线为中心峰,虚线为背景。对于  $\text{SrTiO}_3$ , 声子峰没有阻尼,而对于  $\text{KMnF}_3$ , 声子峰在此温度被阻尼了,表现为在  $\omega = 0$  附近一很宽的峰,在它上面的顶部是中心峰。图 19.11(b) 示出  $\text{SrTiO}_3$  在各种温度下的中子散射谱,图左下角很宽的小峰表示了软模频率的下降,并在趋近  $T_c$  时,成为中心在  $\omega = 0$  处的很宽的峰。右边表示了中心峰,它在  $T \rightarrow T_c$  时上升得很快。这种中心峰的广泛存在,特别是它的非常窄的宽度,吸引了大量的理论研究工作,特别是在软模动力学性质方面的研究工作。

现在已经设想出多种中心峰的微观机制。例如,点阵发生软模位移时造成的畸变会引起其他模的特性,如频率发生变化,这种变化反过来又影响软模的行为。这称为软模与声子密度涨落间的耦合过程,它可以引起中心峰的出现。这是一种早期的中心峰理论,在解释实验结果时碰到很大困难。还有一些其他机制,如软模和热导模间的耦合也能引起中心峰。这里,我们先介绍一个应用于软声子系统的唯象的中心峰理论,这就是具有记忆的阻尼谐振子模型<sup>[30]</sup>。由这个理论可以看出,在引入阻尼项以后,就可以在频谱中的  $\omega = 0$  处有一峰出现。

在以前的软模理论中,我们都忽略了软光声子的阻尼,而实验结果表明,软模常常是被严重阻尼的。把软模系统看成是一个简单的阻尼谐振子,则其运动方程可以写为

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} Q(t) = -\omega^2 Q(t) + F e^{i\omega t} - \int_0^t M(t-t') \dot{Q}(t') dt', \quad (19.166)$$

其中,  $Q(t)$  是软模的简正坐标,  $\omega$  为软模频率, 以前已给出  $\omega^2(t) = K(T - T_0)$ . 上式中的第一项是软模的回复力, 第二项是作用在系统中频率为  $\omega$  的外力, 第三项则是考虑到声子间相互作用而引进的阻尼项. 这里把通常的阻尼力推广到具有记忆效应的情形. 若  $M(t-t') = \Gamma \delta(t-t')$ , 即不存在记忆效应, 则式 (19.166) 中的阻尼项化成通常的形式  $-\Gamma \dot{Q}(t)$ .

对式 (19.166) 进行拉普拉斯变换, 即将其乘以  $e^{-pt}$ , 并在  $(0, \infty)$  区间内对  $t$  积分, 则可将该式化成一代数方程. 对于阻尼项, 利用卷积定理可化为:

$$\int_0^t M(t-t') \dot{Q}(t') dt' \doteq M(p) \int_0^\infty \frac{dQ(t)}{dt} e^{-pt} dt = M(p) p Q(p) \quad (19.167)$$

其中  $M(p)$  及  $Q(p)$  是原函数  $M(t)$  及  $Q(t)$  的像函数, 即

$$M(t) \doteq M(p) = \int_0^\infty M(t) e^{-pt} dt. \quad (19.168)$$

于是式 (19.166) 化成

$$p^2 Q(p) = -\omega^2 Q(p) + F(p) - M(p) p Q(p), \quad (19.169)$$

其中

$$F(p) \doteq F(t) = F e^{i\omega t}. \quad (19.170)$$

式 (19.169) 给出

$$Q(p) = \frac{F(p)}{p^2 + \omega^2 + pM(p)}. \quad (19.171)$$

设记忆函数具有简单的指数形式, 即

$$M(t) = \frac{\Gamma}{\tau} e^{-t/\tau}, \quad t > 0, \quad (19.172)$$

$\tau$  是量度软模和其他模相互作用的持续时间, 于是得到

$$M(p) = \frac{\Gamma}{\tau} \frac{1}{p + \frac{1}{\tau}}, \quad (19.173)$$

于是系统在像函数领域中的响应函数  $G(p)$  是

$$G(p) = \frac{Q(p)}{F(p)} = \frac{1}{p^2 + \bar{\omega}^2 + \frac{\Gamma p}{1 + p\tau}}. \quad (19.174)$$

令  $p = i\omega$ , 则上式成为

$$G(i\omega) = \frac{1}{\bar{\omega}_\infty^2 - \omega^2 + \frac{i\Gamma\omega}{1 + \omega^2\tau^2}}, \quad (19.175)$$

其中  $\bar{\omega}_\infty$  是重正化的软模频率

$$\bar{\omega}_\infty^2 = \bar{\omega}^2 + \frac{\omega^2\Gamma\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (19.176)$$

微分截面与响应函数虚部正比, 故得

$$I(\omega) \propto \frac{1}{\omega} \text{Im}G(i\omega) = \text{常数} \frac{\Gamma_c}{[\bar{\omega}_\infty^2 - \omega^2]^2 + \Gamma_c^2\omega^2}, \quad (19.177)$$

其中,  $\Gamma_c = \frac{\Gamma}{1 + \omega^2\tau^2}$  为有效阻尼系数. 可分两种情况来讨论系统的响应. 设  $\omega\tau \ll 1$ , 是为快弛豫的情形, 此时, 由于频率相对较低, 系统可以适应软模运动, 而产生附加阻尼, 现有  $\Gamma_c = \Gamma$ , 且由式 (19.175), 得到

$$G(i\omega) = \frac{1}{\bar{\omega}_\infty^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega}, \quad (19.178)$$

即为简单的阻尼谐振子的情形. 但在慢弛豫时,  $\omega\tau \gg 1$ , 此时频率相对说来较高, 缓慢弛豫跟不上软模运动, 阻尼与频率有关, 而得到

$$I(\omega) \propto \frac{\Gamma}{\omega^2\tau^2} \frac{1}{(\bar{\omega}_\infty^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2/\omega^2\tau^2}, \quad (19.179)$$

因而在频谱中除了在  $\bar{\omega}_\infty$  处有一软模峰外, 在  $\omega = 0$  处, 还有一强的峰, 此即中心峰. 峰宽为  $1/\tau$ .

应该指出, 在上述理论中, 中心峰并不是临界现象. 在系统的记忆函数含有一个慢弛豫分量时, 则产生了与频率有关的阻尼, 而总有中心峰出现. 但实际上, 中心峰应与相变点附近的涨落有关.

上述理论应用于位移系统。对于有序-无序型系统,若计及阻尼以及在分子场方向赝自旋运动,再应用与 § 19.5 中相同的方法求解,则会发现,在频谱中也有中心峰出现,详见文献 [30]。

这样,我们看到,在引入慢弛豫的阻尼项后可以导致中心峰出现。但这一理论没有阐明中心峰出现的物理实质。

## § 19.8 运动畴壁理论

这是一种内禀机制的理论。基于分子动力学的计算结果表明,在  $T_c$  以上的一定温度范围内,晶体内形成了一些短程有序的集团或畴,相邻的集团中原子位移方向相反,中间以一畴壁分开。由于畴壁的存在,原子有两种运动方式,一种是在准平衡位置附近振动,对应于软模。另一种是原子在两集团之间跳动,相当于畴壁移动。这是一个慢过程,导致中心峰出现。

这种计算给出了清晰的物理图象,和一种可能的中心峰机制。同时,这种分子动力学计算有较广泛的应用范围,下面作一较详细介绍

(a) 克鲁姆汉斯尔和施里弗尔 (J. R. Schrieffer) 的理论<sup>[79]</sup> 克鲁姆汉斯尔和施里弗尔放弃了微扰和各种模之间相互作用的观点来研究这一强非线性系统。他们研究的虽然是一维连续系统,但全部是以解析的形式给出的,并给出了很有趣的结果。

取如下的最简单的模型哈密顿量

$$\mathcal{H} = \sum_i \left[ \frac{A u_i^2}{2} + \frac{B \dot{u}_i^2}{4} - \sum_{ij} C_{ij} \frac{(u_i - u_j)^2}{2} \right] + \sum_i m_i \frac{\dot{u}_i^2}{2}, \quad (19.180)$$

其中,  $i, j$  为点阵位置。  $u_i$  和  $\dot{u}_i$  是位移离子关于参考点阵的位移和速度。  $A, B$  和  $C_{ij}$  是位能系数。通常情况下,  $A$  由吸引相互作用力决定,  $B$  由短程排斥力决定,  $C_{ij}$  则决定于位移离子间的相互作用力。前两项是离子关于参考点阵的势能曲线,第三项是位移离子间的相互作用能(“弹性能”)。设  $A < 0, B > 0, C_{ij} > 0$ 。取一维点阵,并将式 (19.180) 以一连续表示代替之,则得



$$\mathcal{H} = \int \frac{dx}{l} \left[ \frac{1}{2m} p^2(x) + \frac{A}{2} u^2(x) + \frac{B}{4} u^4(x) - \frac{1}{2} mc_0^2 \left( \frac{du}{dx} \right)^2 \right], \quad (19.181)$$

其中  $l$  是点阵间距, 离子占据位置是  $x = x_i = il$ .  $c_0$  是小振幅声波的速度, 取  $A = -|A| < 0$  为一与温度无关的常数. 这样, 并没有像通常唯象理论所作的那样, 人为地引进一相变, 并取  $B > 0$ . 于是单粒子处在双阱势中, 如图 19.12 所示. 其中

$$u_0 = \pm \sqrt{\frac{|A|}{B}}, \quad U = -\frac{1}{4} \frac{|A|^2}{B}. \quad (19.182)$$

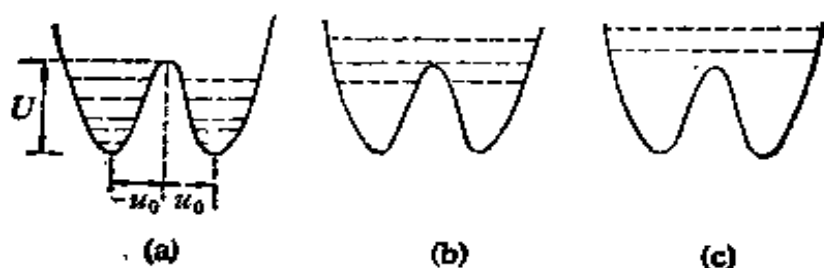


图 19.12 单粒子所处的双势阱.

(a) 低温; (b) 中间温度; (c) 高温.

由式 (19.181) 可以看出, 在双阱势中, 离子由一阱移动到另一阱所需的能量是  $mc_0^2(2u_0/l)^2$ , 若它不大得足以超过双阱势中间的位垒, 则仅有个别的离子由于热涨落而能在两阱间跳跃, 于是系统成为有序-无序型的. 相反, 存在有很强的位移离子间的相互作用, 系统成为位移型的, 即

$$\begin{aligned} \frac{1}{4} \frac{|A|^2}{B} &> 4mc_0^2 u_0^2 / l^2, \quad \text{有序-无序型,} \\ \frac{1}{4} \frac{|A|^2}{B} &< 4mc_0^2 u_0^2 / l^2, \quad \text{位移型.} \end{aligned} \quad (19.183)$$

下面只考虑满足后一条件的位移型结构相变.

将式 (19.181) 关于  $x$  求导, 得到位移场  $u(x)$  的运动方程是

$$m\ddot{u} + Au + Bu^3 - mc_0^2 u'' = 0. \quad (19.184)$$

令  $u = f(x - vt)$ , 则得到  $f$  遵守的方程是

$$m(v^2 - c_0^2)f'' + Af + Bf' = 0, \quad (19.185)$$

引入无量纲变量

$$\frac{m(c_0^2 - v^2)}{|A|} = \xi^2, \quad \frac{f}{u_0} = \eta = \frac{f}{\sqrt{\frac{|A|}{B}}}, \quad \frac{x - vt}{\xi} = s, \quad (19.186)$$

则得到式 (19.185) 的无量纲形式

$$\frac{d^2\eta}{ds^2} + \eta - \eta^3 = 0, \quad (19.187)$$

此方程的形式非常简单。在小振幅的情形, 即  $\eta^3 \ll \eta \ll 1$ , 得到简谐解

$$u = u_0 \sin\left(\frac{x - vt}{\xi} + \theta\right), \quad (19.188)$$

这是一波矢  $q = \frac{1}{\xi}$ , 频率为  $\frac{v}{\xi}$ , 相速度为  $v$  的声子, 并有色散关系  $v^2 q^2 = c_0^2 q^2 - \frac{|A|}{m} = \omega_d^2$ 。当然, 我们感兴趣的是有较大的非简谐效应即有大振幅的情形。

式 (19.187) 有一个解,  $\eta = \pm 1$ 。我们当然对这种形式的解不感兴趣。但这是一种最低的能量状态, 所有质点都静止在势阱底部, 而上面的小振幅解是一种高于它的低能激发态。它还有一种特殊解是

$$\eta = \tanh \frac{s}{\sqrt{2}}, \quad (19.189)$$

即

$$u = u_0 \tanh \frac{x - vt}{\sqrt{2} \xi}, \quad (19.190)$$

由这个方程, 我们得到了如下的位移场分布。在  $x - vt < 0$  的半无限大空间中, 位移是  $-u_0$ , 在  $x - vt > 0$  的半无限大空间中, 位移是  $+u_0$ 。这样, 我们得到了两个位移反相的畴, 两畴间位移的变化是通过厚度为  $2\sqrt{2}\xi$  的区域发生的,  $\xi = \sqrt{m(c_0^2 - v^2)/|A|}$ ,

如图 19.13 所示。我们称此过渡区域为畴壁，畴壁的移动速度是  $v$ ，显然， $v$  不能大于  $c_0$ 。

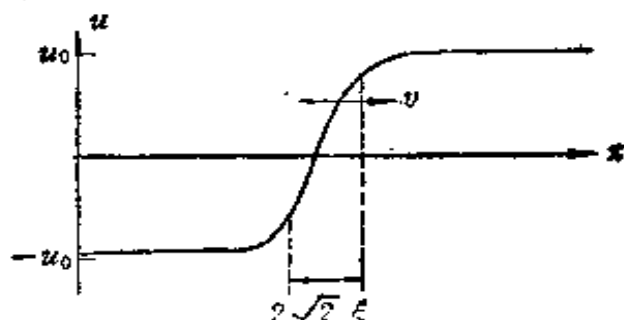


图 19.13 两相邻的反相位移区所形成的畴壁及其运动。

这样，我们看到，有两种形式的位移场存在。其一是在势能极小位置  $\pm u_0$  附近的小振幅振动，另一是由于畴壁的出现，使位移场通过一厚为  $2\sqrt{2}\xi$  的过渡区，由一个极小值位置变到另一个极小值位置。

可以注意到，畴壁的出现是强非线性系统的结果，在以上的计算中，没有采取平均场近似，也没有采取可以得到准简谐模型的哈特里（Hartree）近似。

现在来看根据这一模型可以得到怎样的结果。

考虑一特定的点  $x$ ，它在某一时刻的位移是

$$u(x, t) = \pm u_0 + a \cos \omega_0 t \quad (19.191)$$

后一项是小振幅振动，且  $\omega_0 \cong \sqrt{|A|/m}$ 。当有一畴壁通过，原子由一阱跳到另一阱中时，位移便成为  $\mp u_0 + a' \cos \omega_0 t$ 。由此位移场，我们可以计算动力学关联函数  $\langle u(0, 0)u(x, t) \rangle$ 。它的傅里叶变换给出了如下结构因子：

$$S(q, \omega) = \frac{1}{(2\pi)^2} \iint dx dt e^{i(qx - \omega t)} \langle u(0, 0)u(x, t) \rangle. \quad (19.192)$$

现在还不可能严格计算出  $S(q, \omega)$ ，但对于在一关联长度内的两点，可以近似地以  $\langle u(0, 0)u(0, t) \rangle$  代替  $\langle u(0, 0)u(x, t) \rangle$ ，从而得到

$$S(q, \omega) \propto \frac{\sigma_1(q)}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle u(0, 0) u(0, t) \rangle, \quad (19.193)$$

其中  $\sigma_1(q)$  是在关联长度中进行近似的空间傅里叶变换后引进的因子。由卷积定理，关联函数的  $\omega$  变换恰好是， $\langle u(0, \omega) u^*(0, \omega) \rangle$ ，即

$$S(q, \omega) \propto \frac{\sigma_1(q)}{2\pi} \langle u(0, \omega) u^*(0, \omega) \rangle, \quad (19.194)$$

其中

$$u(0, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} u(0, t), \quad (19.195)$$

$u(0, t)$  由式 (19.191) 给出。由于存在着畴壁运动，故将上积分式分为在若干个时间段内进行。于是得到

$$\begin{aligned} u(0, \omega) = \sum_i & \left[ \frac{\pm u_0}{2\pi} e^{-i\omega t_i} \frac{e^{-i\omega(t_{i+1}-t_i)} - 1}{-i\omega} \right. \\ & + \frac{a}{2\pi} e^{-i(\omega-\omega_0)t_i} \frac{e^{-i(\omega-\omega_0)(t_{i+1}-t_i)} - 1}{-i(\omega-\omega_0)} \\ & \left. + \frac{a}{2\pi} e^{-i(\omega+\omega_0)t_i} \frac{e^{-i(\omega+\omega_0)(t_{i+1}-t_i)} - 1}{-i(\omega+\omega_0)} \right], \quad (19.196) \end{aligned}$$

$t_i$  是畴壁到达时间。取无规相近似，则有

$$\begin{aligned} \langle u(0, \omega) u^*(0, \omega) \rangle = \sum_i & \left[ \frac{u_0^2}{\pi^2} \left\langle \frac{\sin^2 \omega(t_i - t_{i+1})}{\omega^2} \right\rangle \right. \\ & + \left\langle \frac{a^2}{\pi^2} \frac{\sin^2(\omega - \omega_0)(t_i - t_{i+1})}{(\omega - \omega_0)^2} \right\rangle \\ & \left. + \left\langle \frac{a^2}{\pi^2} \frac{\sin^2(\omega + \omega_0)(t_i - t_{i+1})}{(\omega + \omega_0)^2} \right\rangle \right]. \quad (19.197) \end{aligned}$$

上式平均是在畴壁到达的时间间隔内，关于畴壁的分布作的。由于在  $0 \rightarrow t$  时间内到达  $x = 0$  点的畴壁数是

$$N(t) = \int_0^\infty v t \bar{n}_\omega(v) dv, \quad (19.198)$$

其中  $\bar{n}_\omega(v)$  是单位距离内速度为  $v$  的向  $x = 0$  点运动的畴壁数，

并有

$$\bar{n}_\omega(v) = \frac{1}{n_\omega^0} e^{-E_p/k_B T} e^{-m^* v^2/2k_B T}, \quad (19.199)$$

$E_p$  是位能,  $m^*$  是畴壁的有效质量,  $n_\omega^0$  为归一化常数, 于是得到  $0 \rightarrow t$  之间从两边到达  $x=0$  点的畴壁数为

$$N(t) = \frac{2t}{n_\omega^0} e^{-E_p/k_B T} \int_0^\infty v e^{-m^* v^2/2k_B T} dv = \frac{t}{t_D}, \quad (19.200)$$

其中

$$t_D^{-1} = \frac{2k_B T}{n_\omega^0 m^*} e^{-E_p/k_B T} \quad (19.201)$$

于是得到单位时间内到达的畴壁数  $dN/dt = 1/t_D$ . 而直到  $t$  时间内到达一个畴壁的几率为  $p(t) = (1/t_D)e^{-t/t_D}$ , 由此几率分布对式 (19.197) 求平均, 由于

$$\int_0^\infty \frac{dt}{t_D} e^{-t/t_D} \frac{\sin^2 \omega t}{\omega^2} = \frac{2t_D}{1 + 4\omega^2 t_D^2}, \quad (19.202)$$

故有

$$S(q, \omega) \propto \frac{2\sigma_\lambda(q)}{\pi^2} \left[ u_0^2 \frac{t_D}{1 + 4\omega^2 t_D^2} + \bar{a}^2 \left( \frac{t_D}{1 + 4(\omega - \omega_0)^2 t_D^2} + \frac{t_D}{1 + 4(\omega + \omega_0)^2 t_D^2} \right) \right], \quad (19.203)$$

$\bar{a}^2$  是具有频率  $\omega_0$  的声子的平均平方热振动振幅。

这样, 我们看到, 不仅在声子频率  $\omega_0$  处有预期的峰, 而且在  $\omega=0$  处也有一峰, 其高度随温度降低而升高. 它是强的非线性位移所产生的畴壁在两个极小值间的位移所产生, 而软声子峰则是原子在一极小值势阱内的振动所产生. 克鲁姆汉斯尔和施里弗尔倾向于认为,  $\omega=0$  的峰即实验中所看到的中心峰. 当然, 也可能提出疑问: 一维点阵的相变点在 0K, 所以最好在二维或三维空间讨论这一问题.

比较式 (19.153) 和式 (19.180) 可见, 奥布里采用了和这里相同的模型哈密顿量. 上面我们已介绍了奥布里由式 (19.153) 出发

得到了结构相变的软模机制,他同样也得到了位移畴的存在,并研究了畴壁模型。还由此考虑了位移系统的中心峰问题<sup>[60]</sup>。

(b) 施纳德尔 (T. Schneider) 和斯托尔 (E. Stoll) 的理论<sup>[81-83]</sup> 施纳德尔和斯托尔在二维及三维空间中以类似于克鲁姆汉斯尔和施里弗尔的模型哈密顿量,用数值计算方法,进行了大量的详细的结构相变的分子动力学研究。计算机是对较复杂问题求解的有力工具。下面我们对模型和结果作一介绍。

施纳德尔和斯托尔给出结构相变的二维晶格动力学模型哈密顿量是

$$\mathcal{H} = \frac{m}{2} \sum_{l,k} (\dot{X}_{lk}^2 + \dot{Y}_{lk}^2) + \frac{A}{2} \sum_{l,k} (X_{lk}^2 + Y_{lk}^2) + \frac{B}{4} \sum_{l,k} (X_{lk}^4 + Y_{lk}^4) + \sum_{ll'kk'} V_{lk,l'k'} X_{lk} Y_{l'k'}, \quad (19.204)$$

其中,  $l$  是晶胞序数,  $k$  是晶胞内质点序数。  $m$  是质点质量,  $\dot{X}_{lk}$ ,  $\dot{Y}_{lk}$ ,  $X_{lk}$ ,  $Y_{lk}$  是相应的质点关于晶格常数为  $a$  的方形参考晶格的速度和位移。这里我们假设, 一个给定质点仅可以在  $X$  或  $Y$  方向运动。  $A$ ,  $B$ ,  $V_{lk,l'k'}$  是模型参数, 选择其数值使代表局域序参量的平均位移在低温时不为零, 因而系统将发生一结构相变。它们的值如下:

(i) 铁畸变型。取

$$V_{lk,l'k'} = \begin{cases} -C, & \text{最近邻,} \\ 0, & \text{其余近邻.} \end{cases} \quad (19.205)$$

在  $T = 0$  时, 在经典范围内, 令作用在质点上的力为零, 即

$$\frac{\partial V}{\partial X_{lk}} = \frac{\partial V}{\partial Y_{lk}} = 0,$$

$V$  是哈密顿量式 (19.204) 中的势能部分。则求得质点的平衡位置为

$$\langle X_{lk} \rangle_{T=0}^2 = \langle Y_{lk} \rangle_{T=0}^2 = \frac{4C - A}{B}, \quad (19.206)$$

此位移为局域的零温序参量, 得到的铁畸变型结构的原子排列如

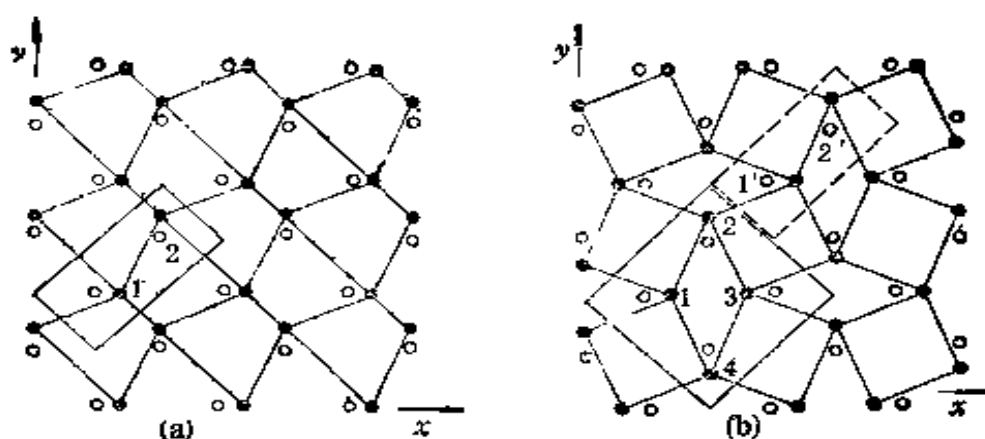


图 19.14 (a)铁畸变相原子排列图, 圆圈为高温相的平均位置, 晶胞中有两个原子; (b)反铁畸变相原子排列, 晶胞中有四个原子。

图 19.14(a) 所示。同时, 为保证铁畸变相能量为极小, 应有。

$$4C - A > 0, B > 0, C > 0. \quad (19.207)$$

(ii) 反铁畸变型。反铁畸变型的低温相应有

$$V_{lk,l'k'} = \begin{cases} -C \cdot (-1)^{l-l'}, & \text{最近邻.} \\ 0, & \text{其余近邻.} \end{cases} \quad (19.208)$$

类似地, 在  $T = 0$  时, 有

$$\langle X_{lk} \rangle = (-1)^l \left( \frac{4C - A}{B} \right)^{1/2}, \quad (19.209)$$

而得到反铁畸变型结构的原子排列如图 19.14(b) 所示。同样地, 能量极小要求。

$$4C - A > 0, B > 0, C > 0. \quad (19.210)$$

我们看到, 在结构相变后, 晶胞增大一倍。为由铁畸变结构得到反铁畸变结构。只要把偶序数晶胞的原子位移反向即可, 即令

$$X_{lk} \rightarrow (-1)^l X_l, \quad (19.211)$$

$X_l$  是铁畸变局部位移。

对于式 (19.204) 所代表的系统, 选取不同的参数, 可以分别得到位移型及有序-无序型结构相变。

(1) 若  $A < 0, B > 0, C > 0$ , 此时得到双阱势, 结构相变是有序-无序型的。若令  $A \rightarrow -\infty, B \rightarrow +\infty$ , 但  $\frac{A}{B} = -1$ , 则

对应于自旋 1/2 的铁磁体和反铁磁体的情形。

(2) 若  $A > 0$ ,  $B > 0$ ,  $C > 0$ , 此时单质点势有单个极小值, 结构相变是位移型的, 由于  $4C - A > 0$ , 故  $A$  的最大值为  $4C$ 。这是位移极限, 此时的零温序参量为零。由此得到了图 19.15 所示的各种参数值所对应的相变类型, 以及在进行具体数值计算时所选用的常数值及其所属类型。共选取了三种典型的情况进行研究,  $M_I$  在有序-无序区,  $M_{II}$  在位移区,  $M_{III}$  为位移极限。

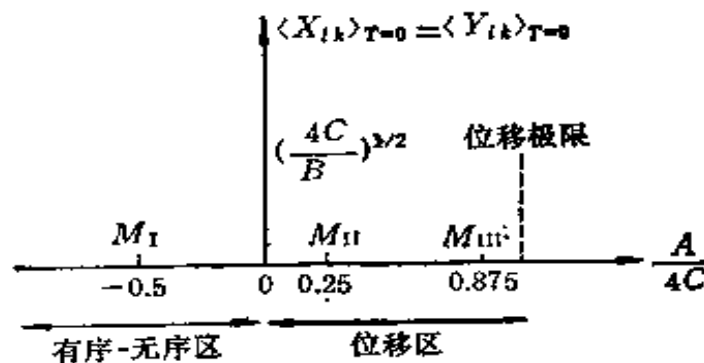


图 19.15 位移区及有序-无序区的范围和数值计算所取模型的位置。

由式 (19.204) 可以求得第  $l, k$  个质点的动力学方程为

$$-m\ddot{X}_{lk} = AX_{lk} + BX_{lk}^3 + 2 \sum_{l'k'} V_{lk,l'k'} Y_{l'k'}, \quad (19.212)$$

以及类似关于  $Y_{lk}$  的式子。取 3200 个质点组成二维方胞点阵, 并受有周期性边界条件, 给定位置及速度的初始值进行数值计算。计算得到的静态性质表明, 系统发生了二级相变, 求得临界指数  $\beta = \frac{1}{8}$ ,  $\gamma = \frac{7}{4}$ , 并  $C$  对数地发散, 符合二维伊辛模型严格解的结果。

在动力学行为方面, 计算结果表明, 晶格中有集团(畴)形成。它的局域序参数与 0K 时晶格中的值反号, 并在趋近  $T_c$  时, 集团数增加。在  $T_c$  以上, 正负序参数的集团数相等, 且温度愈高, 集团尺寸愈小, 如图 19.16 所示, 其中方块表示局域位移和  $T = 0$  时相反的区域。这些完全符合于预期的结果。集团及集团间的界面



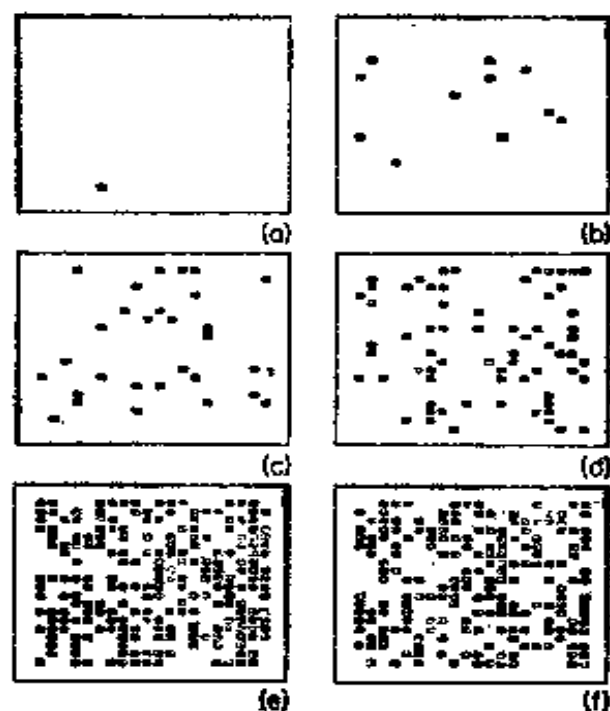


图 19.16 瞬时的集团组态(三维空间计算结果,在垂直于[100]的平面上的状态)。

(a)  $k_B T = 2$ ; (b)  $k_B T = 4$ ; (c)  $k_B T = 5$ ; (d)  $k_B T = 6$ ;  
(e)  $k_B T = 8$ ; (f)  $k_B T = 15$ .

(畴壁)的形成,有着重要的结果。集团的存在表明,一个质点不仅在平均位置附近振动,而且这些平均位置本身也参与了集团动力学过程,这一情况显然是普通的晶格动力学难以处理的。

施纳德尔和斯托尔还计算了动力学结构因子  $S_{\rho\rho}(\mathbf{q}, \omega)$ , 这是中子散射实验可以直接测得的。对于处在位移极限的  $M_{III}$  模型系统,在取波矢  $\mathbf{q} = \frac{\pi}{a}(3, 1)$  及其附近的值的情形下,当温度略低于临界点  $T/T_c = 0.24/0.245$  及略高于临界点  $T/T_c = 0.26/0.245$  时得到的结果分别示于图 19.17(a) 及图 19.17(b) 中,其中  $\mathbf{q} = \frac{\pi}{a}(3, 1)$  时,出现了中心峰,如图中的曲线 1, 2 则为通常的软声子峰。当波矢发生小的偏离时,中心峰发生了分裂,图中的 2, 4, 6, 7 为软声子峰。而 3 及 5 为新的激发谱。对于处于有序-无序区的  $M_I$ , 取同样的波矢,当温度略高于相变点时,有中心峰出现。但当波矢发生偏离时,未发生中心峰分裂的情况。而当温度

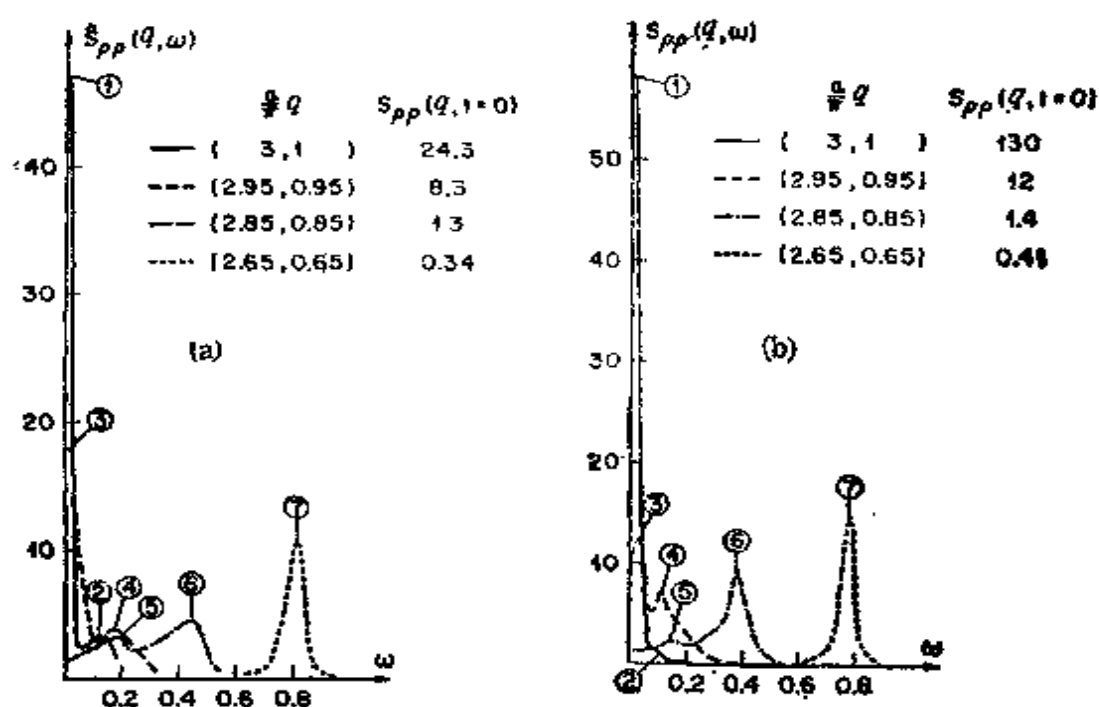


图 19.17 动力学结构因子的频率依赖性。1——中心峰，2，4，6，7——软模。

$$(a) \frac{T}{T_c} = \frac{0.24}{0.245}; \quad (b) \frac{T}{T_c} = \frac{0.26}{0.245}.$$

更高时，仍出现了中心峰，但峰高下降。同时，波矢的偏离又出现了中心峰分裂，新激发谱出现的现象。

对于原子的局域位移  $X_i$  和时间的关系的数值计算，还显示了集团波的存在，如图 19.18 所示。这是对于位移极限的模型  $M_{11}$  的结果。图 19.18(a) 为在临界温度以下， $T/T_c = 0.24/0.245$ ；图 19.18(b) 为在临界温度以上， $T/T_c = 0.26/0.245$ 。图中的黑的程度表示位移的大小。由图可见，集团随时间发生了移动， $V_0$  表示集团波的传播速度。 $\tau$  是集团的寿命。对于有序-无序系统，有同样情况的集团波存在。计算结果并表明，愈趋近相变温度，集团波传播的速度愈小，并最后变为零，而寿命加长。由于集团波以一定速度进行传播，显然，对于小的波矢量  $q$ ，集团波的频率  $\omega = V_0 q$  也是小的。阻尼集团波变成过阻尼的，而导致中心峰的出现。因此，中心峰的半宽度正比于集团波寿命的倒数 ( $\Delta\omega = 1/\tau$ )。

以前已表明，要使理论计算在  $\omega = 0$  处有一中心峰并不很困

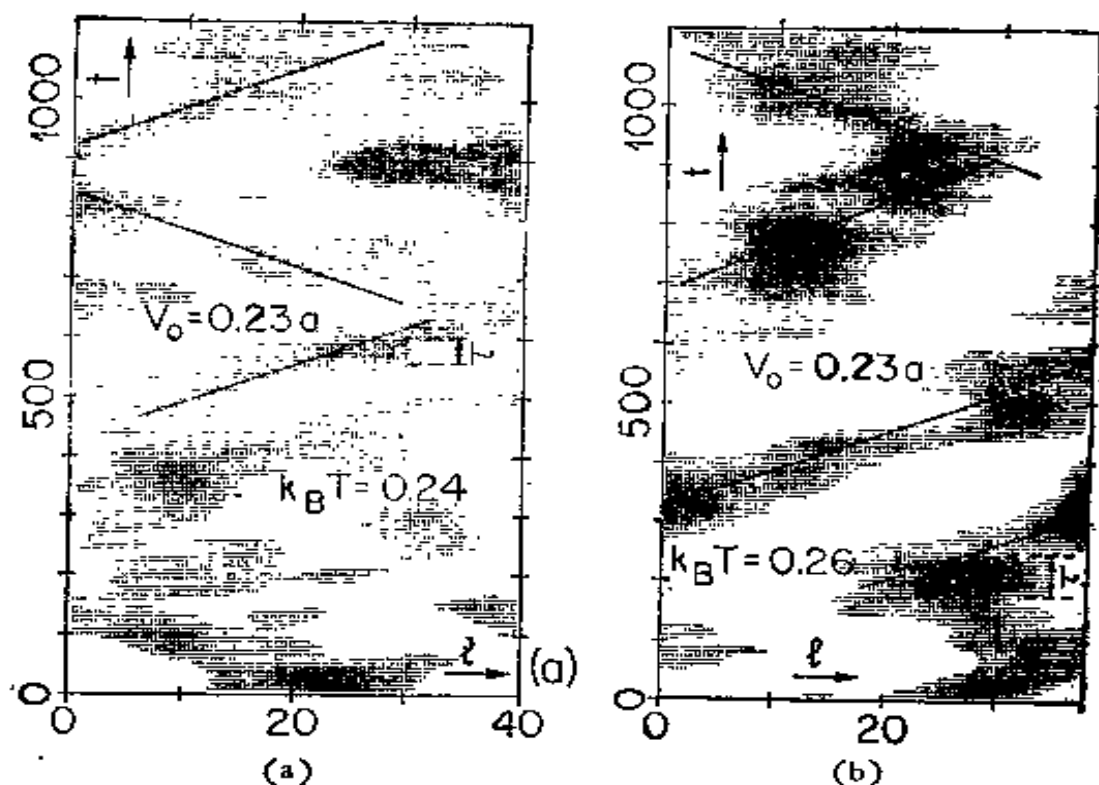


图 19.18 原子的局域位移随时间的变化情况。黑的程度代表位移的大小。反向位移未在图中画出。

$$(a) \frac{T}{T_c} = \frac{0.24}{0.245}; \quad (b) \frac{T}{T_c} = \frac{0.26}{0.245}.$$

难，主要的问题是要使所得的峰有如实验表明的那样非常窄的宽度。非简谐声子理论给出的中心峰常常和软模峰的宽度有相同的量级，因而是失败的。而上面的畴壁运动模型给出的中心峰具有较窄的宽度，图像也合理，因而受到人们的重视。此外，布林斯对于有序-无序系统在横向场伊辛模型的基础上，考虑到相互作用的各向异性效应，也解释了  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  的中心峰特别窄的原因<sup>[77]</sup>。总之，中心峰的内禀机制还值得进一步探讨。

## § 19.9 缺陷与软模耦合理论

由于早期内禀性机制还不能解释中心峰宽度非常窄的实验结果，于是有人提出了外因性机制，认为中心峰主要来源于缺陷和表面等因素。这方面的工作主要集中于研究稀点缺陷与软模间的耦合的过程。

哈尔勃林 (B. I. Halperin) 和瓦尔玛 (C. M. Varma) 研究了处在有位移型结构相变的晶格中的缺陷。他们认为, 在晶体缺陷形成了破坏晶体原有对称性的局域晶格畸变, 而它则造成了缺陷附近的双阱势。而缺陷可以在此双阱中来回跳跃, 这种跃迁产生了中心峰。

设形成结构相变的原子位移为  $\eta_i$ ,  $i$  是晶胞序号。设每个晶胞中有一定浓度的缺陷, 于是系统的哈密顿量是

$$\mathcal{H} = \sum_i \left[ \frac{1}{2} a_i \eta_i^2 + \frac{1}{4} b \eta_i^4 + \frac{m}{2} \dot{\eta}_i^2 - h_i \eta_i \right] - \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \eta_i \eta_j, \quad (19.213)$$

其中,  $h_i$  是作用在第  $i$  个晶胞(原子)上的外场,  $m$  是有效质量, 由于点阵中有基体原子和缺陷, 设  $a_i$  具有如下两种可能的值:

$$\begin{aligned} \text{若为基体原子, } a_i &= a_s > 0, \\ \text{若为缺陷, } a_i &= a_d < 0. \end{aligned} \quad (19.214)$$

为简单起见, 假设质量  $m$ , 四次方系数  $b$  和耦合系数  $J_{ij}$  都与质点性质(是基体原子还是缺陷)无关。由此可见, 对于基体原子, 它处在单阱的单粒子势中。而对于缺陷, 则处在双阱势中, 并在此双阱谷中以

$$\omega_i = \nu_0 e^{-\Delta/k_B T} e^{-H_i \eta_i / k_B T} \quad (19.215)$$

的频率来回跳跃, 其中  $\Delta$  为双阱势垒的高度

$$\Delta = \frac{1}{4} a_d^2 / b. \quad (19.216)$$

$H_i$  为局域场

$$H_i = h_i + \sum_j J_{ij} \eta_j, \quad (19.217)$$

这种跳跃产生了中心峰, 与前面所讲的畴壁在双阱谷中的运动产生了中心峰相似。哈尔勃林和瓦尔玛在平均场近似下研究了这一问题, 并得到了很狭的中心峰。

其后, 赫克 (K. H. Höck) 和托马斯 (H. Thomas)<sup>[85]</sup> 以及

施密特 (H. Schmidt) 和施瓦博 (F. Schwabl)<sup>[86]</sup> 都考虑了在发生位移型结构相变的晶体中杂质原子的作用。他们的研究表明,“软缺陷”可以局域地升高相变温度,因而在缺陷附近,可以在比基体点阵的相变温度高的温度下,发生局域软模推动的局域声子冻结。施密特和施瓦博表明,这样形成的集团和软声子相耦合并给出中心峰。

在位置  $r$  的缺陷和基体点阵相互作用哈密顿量可以表示为<sup>[77]</sup>

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1 = & V_0 + \sum_l V_1(l, r) \eta_l \tau_l \\ & + \sum_{l, l'} V_2(l, l', r) \eta_l \eta_{l'} + \cdots, \quad (19.218) \end{aligned}$$

$\tau_l$  表示缺陷的不同的对称破缺取向,  $\eta_l$  是序参量,  $V_1, V_2$  等是描述局域缺陷的作用的量。由此可以根据缺陷所产生的晶格畸变的状态讨论缺陷在产生中心峰中的作用。可以将缺陷分成两类,即破坏晶体原有对称性的缺陷(如在非理想点阵位置上的填隙原子)和保持晶体原有对称性的缺陷(如替位式原子)。它们在晶体中产生不同分布的局域畸变,因而有不同的局域有序区,产生中心峰的微观机制也可能有差别。

(a) 缺陷在破坏对称性位置上,则缺陷的作用和序参量线性耦合,即  $V_1 \neq 0$ 。在这种情形下,若缺陷的对称破缺的取向动力学很快于序参量的改变,则序参量的有效耦合是二次方的,系统的行为就如缺陷在保持原有对称性的位置上那样。若缺陷的对称破缺的取向动力学很慢于序参量的变化,则缺陷动力学直接决定了中心峰的宽度。上面介绍的哈勃林和瓦尔玛的理论就是研究破坏了晶格原有对称性的缺陷的作用的。

(b) 缺陷在保持对称性的位置上,则缺陷的作用和序参量二次方耦合,即  $V_1 = 0, V_2 \neq 0$ 。上面介绍的施密特和施瓦博的理论,就是研究的“软缺陷”处在保持原有点阵对称性的位置上时在产生中心峰中的作用。

有相当一部分的实验表明了缺陷与中心峰之间的关系。八木

(T. Yagi) 等<sup>[87]</sup>在  $\text{KH}_2(\text{SeO}_3)_2$  的光散射实验中观察到, 中心峰的强度在连续两次通过相变点的实验中有明显不同, 第二次的强度显著地低于第一次。科坦斯 (E. Courtens)<sup>[88]</sup> 观察到  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  的光散射中心峰在样品经过  $T_c$  以下温度 24 小时退火后几乎消失, 这说明中心峰与晶体内存在的应力有关, 而且退火后中心峰的强度随温度的变化可以用破坏对称性的缺陷来解释。哈斯廷斯 (J. B. Hastings) 等<sup>[89]</sup>在中子散射实验中发现, 经氢还原后的样品, 中心峰的强度随缺陷浓度的增加而增加, 转变温度则随杂质浓度而线性下降, 等等。当然, 这并不说明中心峰仅仅来源于缺陷, 因为在纯样品中也观察到中心峰。至少现在一般认为, 中心峰的内禀性机制和外因性机制是同时存在的。有人倾向于认为, 一般说来, 缺陷为大部分很窄的中心峰负责, 而畴壁的运动等为大部分较宽的中心峰负责。关于中心峰的机制的讨论, 可阅参考文献 [77]。

液体的中心峰(瑞利峰)早就为人们所熟知, 它与熵的涨落相联系。当然, 固体经历结构相变时的中心峰有完全不同的机制。中心峰是一个比较普遍的现象, 现在不但在铁畸变和反铁畸变的晶体中。在位移型和有序-无序型结构相变的晶体中观察到, 在无公度相变, 马氏体型相变, 合作杨-特勒转变, 液晶相变以及金属-绝缘体转变中都观察到。由于实验上的困难, 积累的数据还不充分, 理论的研究也未完善, 现在仍为人们研究的一个课题。

#### IV 声频支软模相变的理论

前面所述的软模理论都是光频支振动模的软化。在晶格振动中除了光频支外, 还有声频支。声频支的振动模也可以发生软化, 和软声频模对应的相变, 就是马氏体型相变或  $\beta$ - $\omega$  型相变。这里着重讨论马氏体型相变的软模理论, 包括晶格动力学方法的理论处理。

## § 19.10 马氏体型相变与弹性模量的软化

马氏体型相变是通过晶格发生切变而产生的一种无扩散型相变,所以相变过程中成分不改变,进行速度很快。同时,大部分马氏体型相变是一级相变,少量是弱一级相变,相变通过成核—生长过程进行(参阅 § 12.6, § 13.14, § 14.5 等节)。

既然相变是位移型的,我们当然预料软模机制会在相变中起作用。实际上,早在 1947 年,曾讷<sup>[90]</sup>就将马氏体型相变的发生和它的弹性性质联系起来。考虑自由能作为应变  $\varepsilon_i$  的函数

$$F = F_0 + \frac{1}{2!} \sum_{ij} C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j + \frac{1}{3!} \sum_{ijk} C_{ijk} \varepsilon_i \varepsilon_j \varepsilon_k + \cdots \quad (19.219)$$

它关于应变的二阶偏导数构成了  $6 \times 6$  阶矩阵

$$\frac{\partial^2 F(\varepsilon)}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} = F_{ij}(\varepsilon), \quad i, j = 1, 2, \cdots, 6. \quad (19.220)$$

若此对称矩阵的六个本征值是正的,则按照玻恩的稳定判据,晶格关于小的任意的均匀形变是稳定的,且某一本征值的值愈大,晶格关于相应的形变方式愈稳定。但当温度,或压强或形变量改变时,一个或多个本征值可以变成零。此时,晶格关于某一特别的形变方式所产生的应变的恢复力为零,晶格成为不稳定的,从而导致相变发生。例如,对于很多体心立方晶体,它在某一温度附近  $C_{11} - C_{12} \rightarrow 0$ , 则对应于在  $(100)[1\bar{1}0]$  方向的切变的恢复力为零,当此切变足够大时,则发生了体心立方—面心立方转变的马氏体型转变。

这样,由弹性模量的变化,也可以得到有关软模的信息。而弹性模量又常常可以由弹性波的传播速度准确地推得。所以声速测定方法常在马氏体型相变的软模研究中应用<sup>1)</sup>。

对于立方晶体,波速和弹性常数间有如下关系<sup>[91]</sup>:

沿  $[100]$  方向的波,

---

1) 应当指出,在某些情况下,也可以用弹性模量的软化来研究光频支振动软模引起的相变,当弹性模量和这种软模间存在耦合时。

$$V = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}, \text{ (纵波),} \quad (19.221)$$

$$V = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}, \text{ (横波, 在垂直于 [100] 的任意方向偏振),} \quad (19.222)$$

沿 [110] 方向的波,

$$V = \sqrt{\frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}}{2\rho}}, \text{ (纵波),} \quad (19.223)$$

$$V = \sqrt{\frac{C_{11} - C_{12}}{2\rho}}, \text{ (横波, 在垂直于 [001] 的方向偏振),} \quad (19.224)$$

$$V = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}, \text{ (横波, 在 [001] 方向偏振),} \quad (19.225)$$

沿 [111] 方向的波,

$$V = \sqrt{\frac{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}}{3\rho}}, \text{ (纵波),} \quad (19.226)$$

$$V = \sqrt{\frac{C_{11} - C_{12} + C_{44}}{3\rho}}, \text{ (横波, 在垂直于 [111] 的任意方向偏振).} \quad (19.227)$$

图 19.19 示出了<sup>[92]</sup> NiAl 在 300K 时, 在 (100) 平面上的横模  $T_1$  模及在 (110) 平面上的横模  $T_2$  模的波速表面截面, 对  $T_1$  模, 波速极小值在 [011] 方向, 此对应于弹性常数  $C' = (C_{11} - C_{12})/2$  软化.

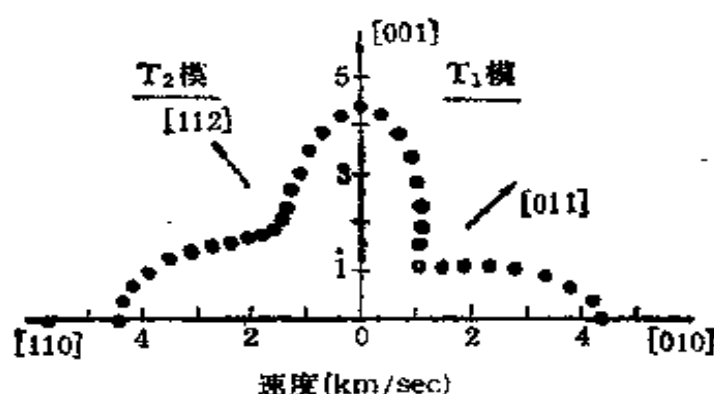


图 19.19 NiAl 在 300K 时  $\beta$  相的 (100) 平面的  $T_1$  模和 (110) 平面的  $T_2$  模的波速分布.



但是,需要指出,这种由声速测定得到的弹性常数的软化与前面讨论的横光学振动模式的软化是有区别的。现在的晶格振动模式是属于声频支的,而后者是属于光频支的,光频支振动对应于晶胞内部原子的相对运动,因而这种极化波是光学活性的,可以用光学方法,如红外吸收或喇曼散射来测定。而本节讨论的软模是声频支的,可用声学测量方法或布里渊散射方法测定。但是,假如某一横光模振动和弹性常数有耦合,则也能由声速等方法测定。

### § 19.11 马氏体型相变的软模理论

有三种把软模应用于马氏体相变的理论。

a) 局域软模理论 马氏体型相变的成核过程的势垒很高,不可能借助于通常的热激活过程而形成。克纳勃 (P. C. Clapp)<sup>[93,94]</sup>提出了局域软模理论,以说明马氏体相变开始的成核过程。

对于式 (19.219) 所示的包含了非简谐项的应变自由能的式子,随着晶格畸变的变化,稳定矩阵的本征值也要变化,在六维应变空间中,一个或多个本征值变为零的点的位置,对应于自由能的旋节点,一般说来,它是一个曲面,被称为应变失稳 (参阅 § 12.10)。这相似于失稳分解的情形。根据失稳分解理论,将自由能作为组分的函数,在关于组分的二级微商等于零的位置,由于组分涨落而导致的自由能的变化为零,因而新相容易成核而发生相变。克纳勃借用了这一概念于马氏体相变的成核过程。他认为,若在弹性自由能中包括了非谐项,则在某些适当类型的缺陷附近的应变场可以形成应变的旋节。此时,晶格对于某种特殊的形变模的恢复力为零。也就是说,晶格成为不稳定的。由于任意的均匀形变所产生的晶格畸变,可以视为是一个或多个长波声子所产生的,所以在这个意义上说,出现了晶格的动力学不稳定性,与此相联系的长波声子群的频率也趋于零。这种局域的应变导致的软声子模在马氏体型相变的成核过程中起了重要作用。

看一个简单的例,对于立方晶体,由于对称性,式 (19.219) 的自由能密度直到三级项的具体形式是

$$\begin{aligned}
F = F_0 &+ \frac{1}{2} C_{11}(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + \varepsilon_3^2) + C_{12}(\varepsilon_1\varepsilon_2 + \varepsilon_2\varepsilon_3 + \varepsilon_3\varepsilon_1) \\
&+ \frac{1}{2} C_{44}(\varepsilon_4^2 + \varepsilon_5^2 + \varepsilon_6^2) + \frac{1}{6} C_{111}(\varepsilon_1^3 + \varepsilon_2^3 + \varepsilon_3^3) \\
&+ \frac{1}{2} C_{112}(\varepsilon_1^2\varepsilon_2 + \varepsilon_2^2\varepsilon_1 + \varepsilon_1^2\varepsilon_3 + \varepsilon_3^2\varepsilon_1 + \varepsilon_2^2\varepsilon_3 + \varepsilon_3^2\varepsilon_2) \\
&+ C_{123}\varepsilon_1\varepsilon_2\varepsilon_3 + \frac{1}{2} C_{144}(\varepsilon_1\varepsilon_4^2 + \varepsilon_2\varepsilon_5^2 + \varepsilon_3\varepsilon_6^2) \\
&+ \frac{1}{2} C_{166}(\varepsilon_1\varepsilon_5^2 + \varepsilon_1\varepsilon_6^2 + \varepsilon_2\varepsilon_4^2 + \varepsilon_2\varepsilon_6^2 + \varepsilon_3\varepsilon_4^2 + \varepsilon_3\varepsilon_5^2) \\
&+ C_{456}\varepsilon_4\varepsilon_5\varepsilon_6. \tag{19.228}
\end{aligned}$$

考虑一种贝茵应变

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \frac{\tau}{2}, \quad \varepsilon_3 = \tau, \quad \varepsilon_4 = \varepsilon_5 = \varepsilon_6 = 0, \tag{19.229}$$

代入式 (19.228), 得到

$$\begin{aligned}
F - F_0 &= \frac{3}{4} (C_{11} - C_{12})\tau^2 \\
&+ \frac{1}{4} \left( \frac{3C_{111}}{2} - C_{123} - \frac{1}{2} C_{111} \right) \tau, \tag{19.230}
\end{aligned}$$

于是得到对于贝茵应变方式的“恢复力常数”为

$$\begin{aligned}
K_B &= \frac{\partial^2 F}{\partial \tau^2} = \frac{3}{2} (C_{11} - C_{12}) \\
&+ \frac{3}{2} \left( \frac{3C_{111}}{2} - C_{123} - \frac{C_{111}}{2} \right) \tau. \tag{19.231}
\end{aligned}$$

用锂的弹性系数值代入, 得到弹性自由能及恢复力系数与形变间的关系曲线, 如图 19.20 所示。可以看出, 在  $\tau = 0.03$  处, 恢复力为零, 也就是在  $(\partial^2 F / \partial \tau^2) = 0$  的应变失稳点处, 晶体变为不稳定的。而在这些位置容易形成马氏体相的核。图中也画出了对于 (110)  $[1\bar{1}0]$  型切变的力常数曲线  $k_s$ , 此时, 我们取

$$\varepsilon_1 = \frac{\varepsilon}{2}, \quad \varepsilon_2 = -\frac{\varepsilon}{2}, \quad \varepsilon_3 = \varepsilon_4 = \varepsilon_5 = \varepsilon_6 = 0, \tag{19.232}$$

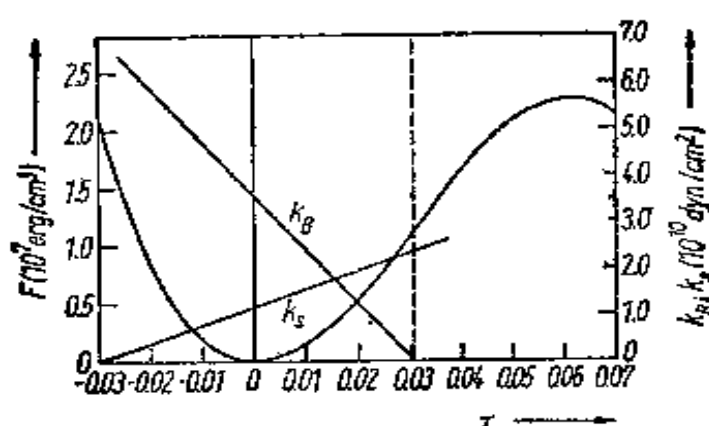


图 19.20 锂的应变自由能和恢复力常数作为应变的函数曲线。

而得

$$k_s = \frac{F_{11} - F_{12}}{2}, \quad (19.233)$$

由图可见,  $k_s$  在  $\epsilon = -0.03$  处为零。由上面的计算看出, 应变感生软化是由于非谐的弹性效应的存在所致。

克纳勃计算了 Na, Li, Cu48.3%Zn 和 Cu44.3%Zn 等金属达到应变失稳点时的应变值, 发现都小于 3%, 因而他认为晶体的自由表面附近有很大的区域接近于满足应变失稳点的条件而容易成为马氏体核的位置。

(b) 马氏体相变的软模理论 永泽耿 (A. Nagasawa) 关于  $\beta$  相一类合金提出了预马氏体相变的软模理论<sup>[95,96]</sup>。他首先指出, 假如相变是由于某种声子振动模式的软化所引起的, 则由群论考虑, 不可能直接发生高温相到马氏体相的转变, 而必须经过一个中间过渡相。

如对于 AgCd 合金, 它的高温相是 CsCl 结构的  $\beta_1$  相。在  $M_s$  点 ( $-100^\circ\text{C}$ ), 发生了马氏体相变, 成为 9R 型点阵。实验表明, 在降温时切变模量  $(C_{11} - C_{12})/2$  不断下降, 因而可以认为, 声学声子模的软化造成了晶格不稳定而引起了相变的发生。但是, 点阵软化的温度甚高于  $M_s$  点, 对 AgCd 约高出  $100^\circ\text{C}$ 。其次切变模量并不下降到零, 因而软化是不完全的。永泽耿认为, 这是由于在

马氏体相发生以前,先发生了局部小区域的向 $\beta_2$ 相的转变,形成了 $\beta_2$ 相畴,它是 $\beta_1$ 点阵引入一周期性切变 $(110)[1\bar{1}1]/2$ 所形成,具有正交结构。电子衍射实验也观察到 $\beta_2$ 相畴的衍射图样。软化是在 $\beta_2$ 相畴中发生的,因而它是马氏体相的胚芽,其后的向马氏体相的转变是在 $\beta_2$ 相中发生的。 $\beta_2$ 相畴在局部小区域中存在,故出现的软化不完全,而第一个 $\beta_2$ 相畴出现的温度对应于点阵开始软化的温度。这种 $\beta_2$ 相畴中局域声子模的冻结态造成了 $\beta_2$ 相畴中的少量的点阵畸变,从而改变了 $\beta_2$ 相畴的对称性,这是马氏体相变的先驱现象,随后的向马氏体转变并不进一步改变畸变点阵的对称性,这一过程如图 19.21 所示。

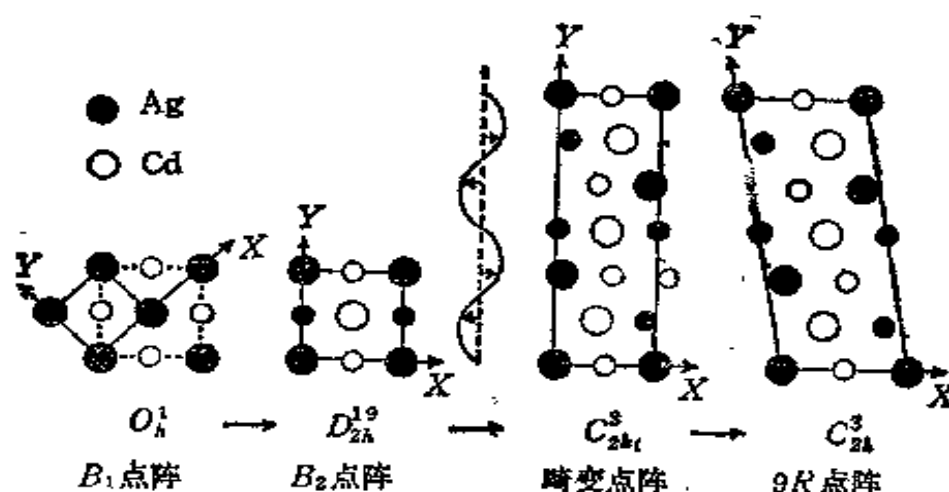


图 19.21 AgCd 中, 9R 型马氏体的形成过程, 图中的小圆对应于在  $z = \frac{1}{2}$  平面上的原子。

(c) 晶格动力学理论 实际上, 上面两种机制都是说明在马氏体相变中软模的作用, 并没有说明相变的微观机制, 这一方面, 铃木 (T. Suzuki) 和伍蒂格 (M. Wuttig) 给出了一有趣的计算<sup>[97]</sup>。

它们假设模型晶体中的原子和其近邻间有两种形式的相互作用力。一种是仅与原子间距离有关的键伸长相互作用力, 存在于最近邻之间。另一种是与原子和其近邻间形成的键间的角度有关

的键弯曲相互作用力，存在于次近邻之间。考虑原子排列在一点阵常数为  $a$  的简单立方点阵上，如图 19.22 所示。马氏体型相变伴有的切应变在图中用箭头表示出来。

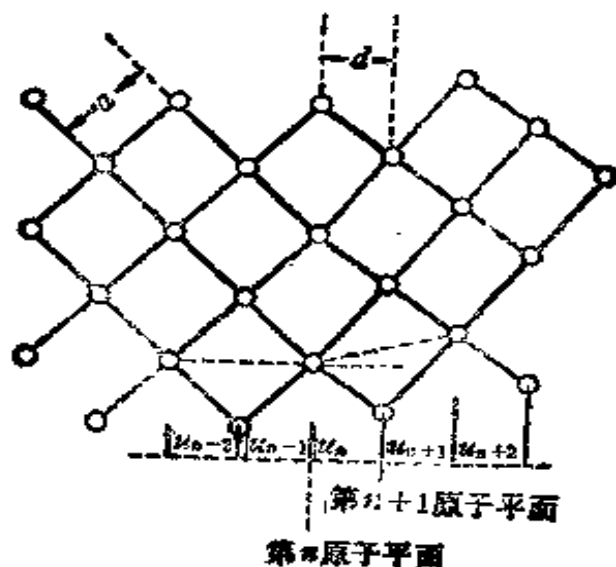


图 19.22 伴有平面切应变马氏体相变的简单原子模型。

由于切位移而产生的第  $n$  个原子平面上的原子和它在第  $(n+1)$  个原子平面上的最近邻原子间的两体相互作用能的增加是

$$V_n^{(2)} = \frac{p}{2} (u_{n+1} - u_n)^2 + \frac{b}{3} (u_{n+1} - u_n)^3 + \frac{c}{4} (u_{n+1} - u_n)^4, \quad (19.234)$$

其中  $p, b, c$  是简谐的和三级、四级非简谐力常数。同一原子和其两个次最近邻间的三体相互作用能的增加是

$$V_n^{(3)} = \frac{q}{2} (u_{n+2} + u_{n-2} - 2u_n)^2, \quad (19.235)$$

$q$  是与二个次最近邻间的键弯曲相互作用能有关的力常数。而晶体由于平面切形变而产生的能量总增加是

$$V = \sum_n (V_n^{(2)} + V_n^{(3)}),$$

求和是关于单位未形变体积中所有原子进行的，当在长波极限，即

在空间各点形变是缓慢地变化时, 上式中的位移差可以近似地用应变及其梯度表示出来

$$\begin{aligned} u_{n+1} - u_n &\simeq \frac{\partial u}{\partial x} d + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} d^2 + \dots \\ &= sd + \frac{1}{2} \frac{\partial s}{\partial x} d^2 + \dots, \end{aligned} \quad (19.236)$$

$$u_{n+2} + u_{n-2} - 2u_n \simeq 4 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} d^2 + \dots = 4 \frac{\partial s}{\partial x} d^2, \quad (19.237)$$

其中  $d$  表示最近邻原子平面间的距离, 即  $d = a/\sqrt{2}$ , 因而得到在长波极限

$$\begin{aligned} V &\simeq \int \left\{ \frac{p^2}{2d} s^2 + \frac{b}{3} s^3 + \frac{c}{4} d \cdot s^4 \right. \\ &\quad \left. + \frac{d}{2} \left( \frac{p}{4} + 16q \right) \left( \frac{\partial s}{\partial x} \right)^2 \right\} dv. \end{aligned} \quad (19.238)$$

由此可以看出, 此相互作用能是级数展开式和梯度项二者的和, 正是以前给出的金兹堡-朗道唯象理论的形式(参阅 § 13.5)。

由此得到第  $n$  个平面上的原子的横振动的运动方程是

$$\begin{aligned} m \frac{\partial^2 u_n}{\partial t^2} &= p(u_{n+1} - 2u_n + u_{n-1}) \left[ 1 + \frac{b}{p} (u_{n+1} - u_{n-1}) \right. \\ &\quad \left. + \frac{c}{p} \{ (u_{n+1} - u_n)^2 + (u_{n+1} - u_n)(u_n - u_{n-1}) \right. \\ &\quad \left. + (u_n - u_{n-1})^2 \} \right] - q(u_{n+1} - 4u_n + u_{n-1}), \end{aligned} \quad (19.239)$$

$m$  是模型晶体中原子的质量, 取由 63 个原子平面组成模型点阵, 并受有周期性边界条件。原子振动振幅对应于原子的最大位移, 它等于二原子间的距离。使模型晶体起始时有一正弦点阵振动, 用计算机每隔  $1.3 \times 10^{-12}$  秒计算一次原子切位移和水平方向位置间的关系, 得到的结果如图 19.23 所示。由图 19.23(a) 可见, 即使有应变梯度能, 但没有三级非简谐应变能时, 对开始的正弦波形不产生可估计的变化。由图 19.23(b) 可见, 没有梯度能, 但有非

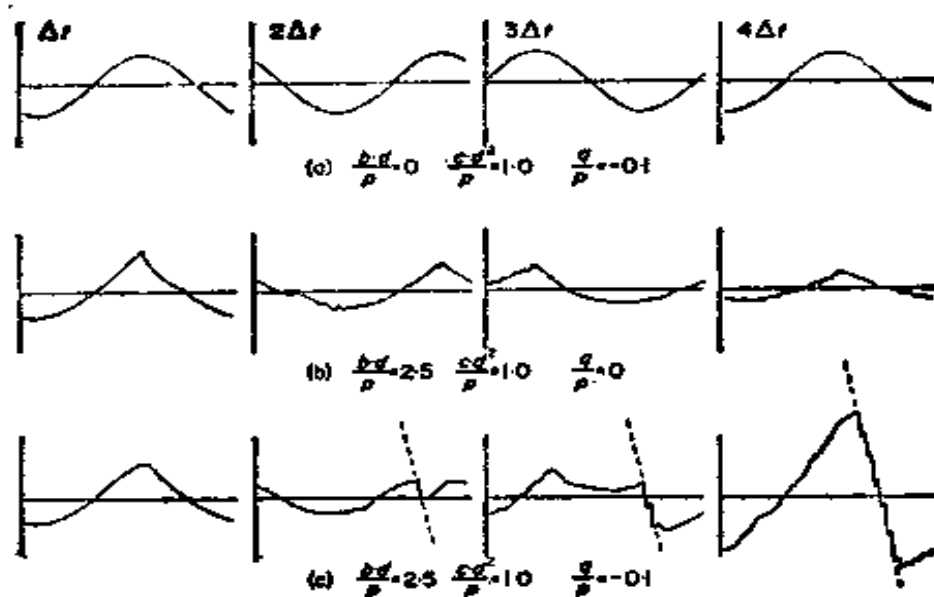


图 19.23 在各种情况下马氏体型相变的触发。

简谐应变能项,能破坏正弦波形的原子位移振动,但也不能触发马氏体型相变。由图 19.23(c) 可见,仅在非简谐应变能项和应变梯度能项同时存在时,马氏体型相变的触发才是可能的。由于现在模型中马氏体转变假定是伴有有限的简单的切变,所以(c)中所示有倾斜线位移的原子群代表了马氏体型相变的胚芽。特别值得注意的是计算还表明,若使原子的振动振幅较小(为图中的一半),取同样的非简谐项和应变梯度项,仍看不到马氏体胚芽形成的波形,这表明触发机构敏感地依赖于简正振动的振幅,而此依赖于晶体中的缺陷或晶体表面的存在。

## 第二十章 电子-晶格耦合系统

### I 电子-晶格相互作用

在前面有关章节进行金属电子论(第二章)和晶格动力学(第十九章)问题的论述时,曾经将电子和晶格的行为分开来单独处理.当然,从严格的意义上来说,既然认为电子处在一个离子点阵组成的周期势场中,实际上也就是一个电子-晶格的相互作用系统.不过在考虑到布洛赫定理和玻恩-冯卡门条件之后,电子和作为晶格振动量子的声子都实际上是以固体中元激发形式出现的独立粒子系统.而有关结构相变的问题往往要涉及这两个子系统通过电子晶格或电子-声子相互作用而发生的耦合. 本节讨论这种相互作用的理论基础.

#### § 20.1 多粒子系统薛定谔方程与绝热近似

下面我们要引入能够统一处理电子和离子组成的多粒子系统动力学问题的理论方案<sup>[98,99]</sup>,从而导出电子系统和离子系统可以分开处理的近似条件,即绝热近似.这种分开处理的优点无非是我们可以比较容易地研究多种物理现象,如用离子运动解释声传播和热传导,用电子状态来解释磁性等<sup>[100]</sup>.我们可以先作一些定性的考虑.问题的关键在于电子的质量远小于核质量,故电子的运动很快,能够相当准确地(即绝热地)跟上原子核的运动;而离子运动对于电荷分布改变的响应比较缓慢,可以近似地认为不受其影响.

这里我们稍微仔细地分析一下绝热近似成立的条件.薛定谔方程是所有固体物理性质定量计算的出发点,因此首先必须建立整个问题的哈密顿量.



让我们考虑一个由大量电子和离子组成的系统, 电子的质量为  $m$ , 坐标为  $\mathbf{r}_i$ , 动量为  $\mathbf{p}_i$ , 离子的质量为  $M$ , 坐标为  $\mathbf{R}_a$ , 动量为  $\mathbf{P}_a$ . 原子实的紧束缚电子被想象为紧密地附着在它们的原子核上. 这个系统的哈密顿算符为

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_i + \mathcal{H}_{e-i}, \quad (20.1)$$

$$\mathcal{H}_e = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} e^2 / |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|, \quad (20.1a)$$

$$\mathcal{H}_i = \sum_a \frac{\mathbf{P}_a^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{a \neq b} V_i(\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b), \quad (20.1b)$$

$$\mathcal{H}_{e-i} = \sum_{i,a} V_{e-i}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a), \quad (20.1c)$$

其中  $\mathcal{H}_e$  代表电子的动能和电子间的库仑相互作用,  $\mathcal{H}_i$  代表离子的动能和离子间的相互作用势,  $\mathcal{H}_{e-i}$  代表处于  $\mathbf{r}_i$  处的电子与  $\mathbf{R}_a$  处的离子间的相互作用势. 在坐标表象里, 需要作代换  $\mathbf{p}_i \rightarrow -i\nabla_i$ ,  $\mathbf{P}_a \rightarrow -i\nabla_a$ . 由于是复杂的多体问题, 精确地求解式(20.1)的本征方程是毫无希望的, 因此, 我们必须将问题简化. 首先考虑的是把电子和晶格的运动区分开来进行处理.

当离子固定时, 电子的薛定谔方程是

$$(\mathcal{H}_e + \mathcal{H}_{e-i})\phi_l(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_l(\mathbf{R})\phi_l(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (20.2)$$

其中  $l$  是区别系统定态的一组量子数,  $\mathbf{R}$  和  $\mathbf{r}$  是标记所有离子和电子坐标的集合. 电子系统的能量和波函数均依赖于离子的位置, 因为已假定离子固定, 故暂时可以看作参量.  $\phi_l(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  由量子数  $l$  区别而构成一个完备集.

现在再来看电子和离子整个系统的波函数  $\psi_g(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ ,  $g$  是系统总状态的一组量子数. 当利用电子态波函数展开时, 有

$$\psi_g(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_l \chi_{g,l}(\mathbf{R})\phi_l(\mathbf{R}, \mathbf{r}). \quad (20.3)$$

整个系统的波函数必须满足薛定谔方程

$$\mathcal{H}\psi_g(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \varepsilon_g\psi_g(\mathbf{R}, \mathbf{r}). \quad (20.4)$$

为方便起见, 认为  $l$  是分立的量, 电子波函数对于  $\mathbf{R}$  的一切数值

已经归一化,并且对固定的 $R$ 关于 $l$ 是彼此正交的,故有

$$\int \phi_l^*(R, \mathbf{r}) \phi_{l'}(R, \mathbf{r}) d\tau = \delta_{ll'}. \quad (20.5)$$

将 $\Psi_g$ 的表达式(20.3)代入式(20.4),并利用式(20.2),然后以 $\phi_l^*(R, \mathbf{r})$ 左乘并对 $\mathbf{r}$ 积分,结果得到关于函数 $\chi_{g,l}$ 的一组联立方程,形式如下:

$$\sum_l \{ [\mathcal{H}_l + E_l(R)] \delta_{l'l} + c_{l'l}(R) \} \chi_{g,l}(R) = \varepsilon_g \chi_{g,l'}(R), \quad (20.6)$$

其中算符

$$c_{l'l}(R) = - \int \phi_l^*(R, \mathbf{r}) \left[ \frac{\hbar^2}{2M} \sum_a [\nabla_a^2 \phi_l(R, \mathbf{r}) + 2 \nabla_a \phi_l(R, \mathbf{r}) \cdot \nabla_a] d\tau. \quad (20.6a)$$

在最低一级近似(绝热近似)下,略去耦合项 $c_{l'l}(R)$ ,式(20.6)成为对角形式,这时离子系统的薛定谔方程就是

$$[\mathcal{H}_l + E_l(R)] \chi_{g,l}(R) = \varepsilon_g \chi_{g,l}(R), \quad (20.7)$$

其中 $\mathcal{H}_l$ 由式(20.1b)给出,加上一项 $E_l(R)$ 构成离子系统的哈密顿算符。这里 $E_l(R)$ 可以看作对离子系统势能的一个贡献,它是与电子态有关的。

我们已经看出,绝热近似的关键在于方程(20.6)中忽略 $c_{l'l}(R)$ 项。容易证明,(20.6a)中第一项在定态情况下可以忽略。考虑两个极端情况,即完全自由电子和完全束缚电子,第一种情况下单电子波函数为 $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ ,即完全与核坐标无关,故微商使式(20.6a)为零;相反情况,可以简单地假定单电子波函数仅与电子坐标和核坐标之差有关,即 $\phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a|)$ 。现在有

$$\sum_a \nabla_a \phi_l(\mathbf{R}_a, \mathbf{r}_i) = - \sum_i \nabla_i \phi_l(\mathbf{R}_a, \mathbf{r}_i),$$

这时式(20.6a)中第一项为

$$\frac{m}{M} \sum_i \int \phi_l^* \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) \phi_l d\tau.$$

由于上式的量比例于 $m/M$ 乘上电子的平均动能, $m/M \leq 1/1840$ ,

故可以忽略。式(20.6a)中第二项在定态情况下也可以忽略,这时 $\phi$ 可选择为实函数,故

$$\int \phi_i^* \nabla_a \phi_i d\tau = \frac{1}{2} \nabla_a \int |\phi_i|^2 d\tau = 0.$$

根据上面的讨论已经清楚,在适当的条件下,可以将整个电子和晶格系统的问题分为两个部分分别加以研究:一是研究平衡格点中电子的运动(前面的能带理论正是这样处理的);而另一是研究在均匀电子电荷分布下的离子运动。这相当于整个系统的哈密顿量分别为

$$\mathcal{H}_{\text{电子系统}} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + H_+, \quad (20.8a)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{晶格系统}} = & - \sum_a \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_a^2 \\ & + \frac{1}{2} \sum_{a \neq \beta} V_a(\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_\beta) + H_- \end{aligned} \quad (20.8b)$$

其中 $\mathcal{H}_+$ ,  $\mathcal{H}_-$ 分别代表正电荷或负电荷背景分布的贡献。在应用于能带理论时,对式(20.8a)还需利用哈特里-福克自洽场方法<sup>[101]</sup>,将多电子问题简化为单电子问题:即每个电子是在固体的离子势场和其它电子的平均场中运动,而且所有离子势场和其他电子的平均场是周期性势场。

必须指出的是,绝热近似虽然在广泛的具体应用上取得了巨大的成功,却仍缺乏牢靠的理论基础。六十年代前后,人们发展了一个用小参数的幂次来表示修正项的理论<sup>[102]</sup>。这对估价使用绝热近似的准确程度提供了一个适当的办法。然而,固体物理学中依然存在着许多不能利用绝热近似来圆满解答的问题,这就是本章即将讨论的主要对象。

## § 20.2 电子-晶格相互作用的各种表示

能带理论已经告诉我们,在理想的完整晶格中,离子处在严格周期排列的位置  $\mathbf{R}_a = \alpha_1 \mathbf{a} + \alpha_2 \mathbf{b} + \alpha_3 \mathbf{c}$  上。晶体中作共有化运

动的价电子是在离子产生的周期场中运动、电子的状态是由确定能量和确定波矢的布洛赫波所描述的稳定态，这种稳定态不会发生变化。但是当我们考虑到离子本身的热振动以及电子电荷涨落产生的影响时，离子偏离平衡位置，周期场受到破坏。这种附加的偏离周期性的势场成为一种扰动，它促使电子从一个稳定态跃迁到另一个稳定态，即出现散射。离子偏离格点的运动组成晶体中的格波，格波的能量是量子化的，格波的量子称为声子，所以电子-晶格相互作用就是电子-声子相互作用，其本质仍然是电子和离子之间的电磁作用。为了简便起见，讨论每个原胞只含一个原子的情况。

下面首先介绍电子-晶格相互作用的物理图象，然后给出相互作用哈密顿量的各种具体表示<sup>[103,104]</sup>。

在能带模型的表述中，固体中的电子是占有某个单电子态的准粒子。它们可以用布洛赫函数

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (20.9)$$

来表示， $\mathbf{k}$  是电子的波矢。为了方便，下面用狄喇克符号  $|\mathbf{k}\rangle$  来表示。这里省略了能量标号和自旋标号，因为我们主要关心的是导带电子，而且电子-声子相互作用不涉及到自旋的例转。另外声子是晶格系统的集体激发，晶格的振动态由大量处在各个谐振子状态的声子描述。这些谐振状态由波矢  $\mathbf{q}$  和频谱分支  $j$  来标记，其色散关系由  $\omega_j(\mathbf{q})$  决定。电子-声子相互作用过程实际上是由声子  $(\mathbf{q}, j)$  的消灭或产生，同时电子从状态  $|\mathbf{k}\rangle$  变换到  $|\mathbf{k} + \mathbf{q}\rangle$  来完成的。这两个过程由图 20.1 中上面两图所示。这里我们用带向右箭头的实线表示电子线，用带向左箭头的实线表示空穴线，用波折线表示声子。我们可以利用声子的发射和吸收描述进一步的两个过程。这时电子和空穴可以复合而发射一个声子或者一个声子被吸收而激发出一个电子-空穴对。

上面四个基本过程可以用量子力学的一级微扰来计算。整个过程里有关元激发的总能量和总动量守恒。

高阶微扰计算的贡献可以描述为上述基本过程的重复组合。

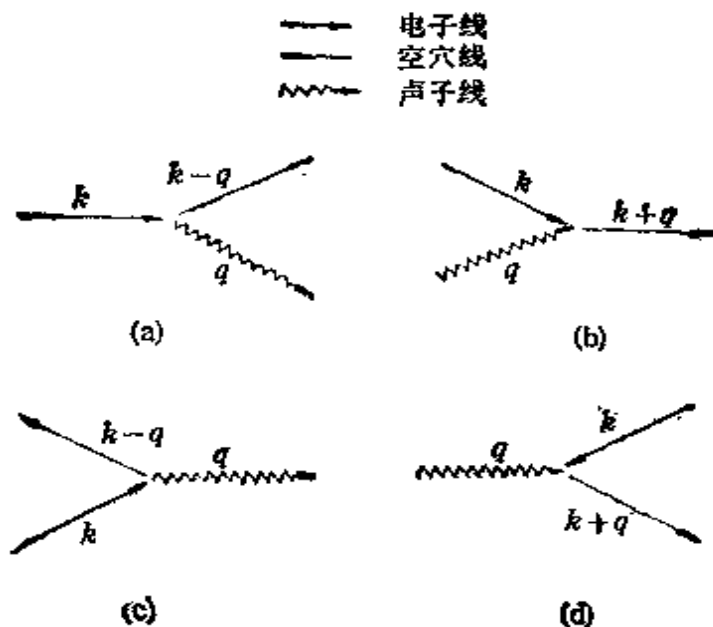


图 20.1 电子-声子相互作用的四种基本过程。

(a) 声子发射；(b) 声子吸收；(c) 电子-空穴对复合而发射声子；  
(d) 声子激发电子-空穴对。

不同于初态和终态，中间态不是系统的“真实”（稳定）状态，而根据能量-时间的测不准关系，可以认为这些中间过程跨越极短的时间，以至于能量守恒律无须考虑，只要在初、终态保证能量守恒即可。可以说，这种态为“虚态”。这里列举了三个比较重要的二级过程如图 20.2 所示。电子传播过程中产生的声子的发射和吸收表示了电子-声子相互作用下电子的质量重正化；而由声子产生的虚的电子-空穴对相应于声子频率的重正化。另外，两个电子传播过程中虚声子的交换表示一种有效的电子-电子相互作用。在考虑固体中电子之间库仑作用时，这种有效相互作用必须同时考虑，它对于理解超导电性的微观机制是十分必要的。

下面我们将注意力集中于基本的相互作用过程，主要关心的是正常声子的发射和吸收，并由此而导致的布洛赫电子在不同状态间的跃迁。

采用算符的二次量子化形式常常给叙述问题和具体计算带来方便，在涉及到全同多粒子系统中粒子的产生和复合过程时尤其如此。哈密顿表式(20.1)包含了电子-晶格耦合系统的全部信息，

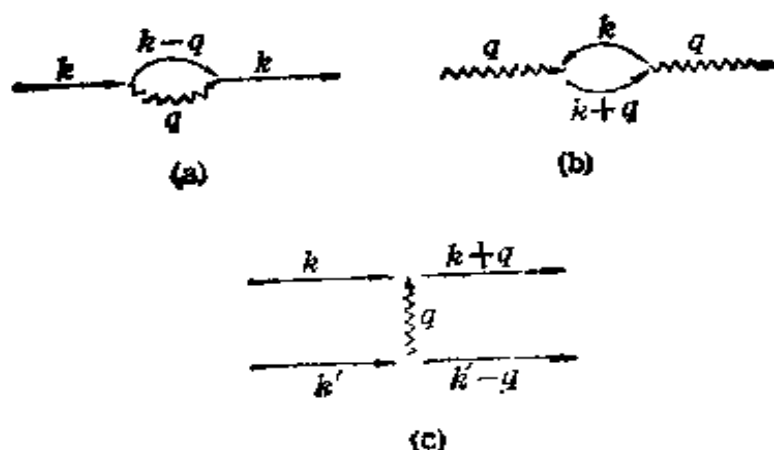


图 20.2 电子-声子相互作用的三种二级过程.

(a) 虚声子的发射和吸收; (b) 虚电子-空穴对的发射和吸收;  
(c) 交换虚声子的电子-电子相互作用.

但利用它们来研究问题是不方便的. 因此现在稍作变化, 采用粒子占有数表象, 将式(20.1) 变换到二次量子化形式上去. 在粒子占有数表象中, 全同粒子系的状态用各单粒子态上填布的粒子数来描述, 基本算符是粒子的产生与消灭算符, 体系的任何力学量均可用它们来表达. 全同多粒子系统的二次量子化表述已成为一个通用的工具, 这里采用直观的途径引入, 详细的论证可参阅目前流行的量子力学教科书<sup>[105, 106]</sup>.

一个多粒子系统的力学量一般分为如下两种类型:

(a) 单粒子型

$$F = \sum_i f(i),$$

如总动能

$$T = \sum_i \frac{p_i^2}{2m}.$$

(b) 双粒子型

$$G = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} g(i, j),$$

如总相互作用势能

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(r_i, r_j).$$

这两类算符的二次量子化形式为

$$F = \sum_{l,l'} \langle l|f|l' \rangle c_l^\dagger c_{l'}, \quad (20.10a)$$

$$G = \frac{1}{2} \sum_{l,l',l'',l'''} \langle l,l'|g|l'',l''' \rangle c_l^\dagger c_{l'}^\dagger c_{l''} c_{l'''}, \quad (20.10b)$$

$l, l'$  等是单粒子态的下标,  $c^\dagger, c$  分别代表产生和消灭算符。它们满足由统计性质决定的对易关系

$$[c_l, c_{l'}^\dagger]_{\pm} = \delta_{ll'}, \quad (20.10c)$$

±号分别代表费密子和玻色子。

方程(20.1)已经包括了电子-晶格耦合系统的全部物理内容。这是一个多体问题的哈密顿量, 如果求出其薛定谔方程(20.4)的解便可以说明固体的许多物理性质。但因为固体是由大量原子组成, 每个原子又有原子核和电子, 故要想完整地解出(20.1)和(20.4)实际上是不可能的, 因此必须采取恰当的近似。一般来说, 格点在平衡位置  $R_a^0$  附近作热振动, 其位移  $u_a = R_a - R_a^0$  为小量, 故式(20.1c)可以展开为

$$\mathcal{H}_{e-1} = \sum_{i,a} V_{e-1}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a^0) - \mathbf{u}_a \cdot \nabla_i V_{e-1}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a^0),$$

这样式(20.1)可以改写为下面的形式:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}'_e + \mathcal{H}_{ph} + \mathcal{H}_{e-ph}, \quad (20.11)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}'_e = & \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} e^2 / |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \\ & + \sum_{i,a} V_{e-1}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a^0), \end{aligned} \quad (20.11a)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{ph} = & \sum_a \frac{\mathbf{P}_a^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{a \neq \beta} V_l(\mathbf{R}_a^0 - \mathbf{R}_\beta^0) \\ & + \frac{1}{4} \sum_{\mu, \nu} (\mathbf{u}_\mu \cdot \nabla_\mu)(\mathbf{u}_\nu \cdot \nabla_\nu) \sum_{a \neq \beta} V(\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_\beta), \end{aligned} \quad (20.11b)$$

$$\mathcal{H}_{e-ph} = - \sum_{i,a} \mathbf{u}_a \cdot \nabla_i V_{e-1}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a^0), \quad (20.11c)$$

这就是一级近似下电子-声子耦合系统的哈密顿量。式(20.11a,b)

的意义和 (20.8a,b) 是一致的。根据那里的讨论, 我们采用布洛赫表象下的二次量子化形式, 将 (20.11a) 改写为

$$\mathcal{H}' = \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}}, \quad (20.12)$$

其中  $E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*}$  是能带电子的能量,  $m^*$  代表有效质量,  $c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} = n_{\mathbf{k}}$  是粒子数算符, 电子是处在有确定能量的布洛赫态  $|\mathbf{k}\rangle$  上。

方程 (20.11b) 代表独立的晶格系统的哈密顿量, 其中第三项是由许多离子组成的耦合振动系统的弹性恢复力势能。利用分析力学中对耦合振动的标准处理方法, 引入简正坐标

$$Q_{\mathbf{q}j} = \frac{1}{\sqrt{NM}} \sum_{\mathbf{a}} Q_{\mathbf{a}j} e_{\mathbf{q}j} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{\mathbf{a}}}, \quad (20.13a)$$

$$P_{\mathbf{q}j} = \sqrt{\frac{M}{N}} \sum_{\mathbf{a}} P_{\mathbf{a}j} e_{\mathbf{q}j} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{\mathbf{a}}}, \quad (20.13b)$$

可以求得

$$\mathcal{H}_{ph} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}, j} \{P_{-\mathbf{q}j} P_{\mathbf{q}j} + \omega_j^2(\mathbf{q}) Q_{-\mathbf{q}j} Q_{\mathbf{q}j}\}, \quad (20.14)$$

这时耦合振动已经分解为  $3N$  个独立的简正模式,  $3N$  是振动系统的自由度数目, 其中  $\omega_j(\mathbf{q})$  是简正频率,  $\mathbf{q}$  代表波矢,  $j$  代表偏振方向  $\mathbf{e}_{\mathbf{q},j}$  是单位矢量。我们还可以进一步采用二次量子化形式

$$Q_{\mathbf{q}j} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_j(\mathbf{q})}} (b_{\mathbf{q}j} + b_{-\mathbf{q}j}^{\dagger}), \quad (20.15a)$$

$$P_{\mathbf{q}j} = i\sqrt{\frac{\hbar\omega_j(\mathbf{q})}{2}} (b_{\mathbf{q}j}^{\dagger} - b_{-\mathbf{q}j}), \quad (20.15b)$$

将式(20.14)变为

$$\mathcal{H}_{ph} = \sum_{\mathbf{q}, j} \omega_j(\mathbf{q}) \left( b_{\mathbf{q}j}^{\dagger} b_{\mathbf{q}j} + \frac{1}{2} \right), \quad (20.16)$$

其中  $b_{\mathbf{q}j}^{\dagger} b_{\mathbf{q}j} = n_{\mathbf{q}j}$  是声子数算符, 可见声子系统也是各个声子处在定态  $|\mathbf{q}j\rangle$  上。

式(20.12)和(20.16)各自描述独立的能带电子和声子系统。电



子与电子,声子与声子及电子与声子之间都不存在相互作用.声子与声子的相互作用牵涉到式(20.1b)中离子相互作用势展开至三级以上的高阶项,这种非谐相互作用以及与相变的关系已在十九章介绍.电子与电子相互作用本章将在§20.12介绍莫特转变.至于电子与声子的相互作用则是本章的重点,它体现在式(20.11c)中,采用简正坐标时,有

$$\mathcal{H}_{e-ph} = - \sum_{\alpha, q, j} \xi_q Q_{qj} \mathbf{e}_{qj} \cdot \nabla_i V_{e-1}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha^0), \quad (20.17)$$

而在二次量子化形式下可表示为

$$\mathcal{H}_{e-ph} = \sum_{\mathbf{k}, q, j} M_{\mathbf{k}qj} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{k}} (b_{-\mathbf{q}j}^\dagger + b_{\mathbf{q}j}), \quad (20.18)$$

其中  $\xi_q, M_{\mathbf{k}qj}$  都是耦合常数,其具体表示不难推得.式(20.18)的直观图象已见于图 20.1 中,其确切的物理意义在于晶格的振动引起电子的散射.

在布洛赫表象中,电子采用了一种扩展态形式.利用这一形式对于研究输运过程(如电导和热导现象)十分方便.另一种有用的表象是瓦尼尔表象,它的波函数和算符恰巧是布洛赫表象中波函数和算符的傅里叶变换

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\alpha} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_\alpha} a(\mathbf{r}, \mathbf{R}_\alpha), \quad (20.19a)$$

$$c_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\alpha} c_{\alpha} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_\alpha}, \quad (20.19b)$$

$$c_{\mathbf{k}}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\alpha} c_{\alpha}^\dagger e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_\alpha}. \quad (20.19c)$$

或反过来

$$a(\mathbf{r}, \mathbf{R}_\alpha) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k} \in \text{BZ}} \phi_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_\alpha}, \quad (20.20a)$$

$$c_{\alpha} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k} \in \text{BZ}} c_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_\alpha}, \quad (20.20b)$$

$$c_{\alpha}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k} \in \text{BZ}} c_{\mathbf{k}}^\dagger e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_\alpha}, \quad (20.20c)$$

其中  $BZ$  代表第一布里渊区。

利用布洛赫函数的正交性,可以证明瓦尼尔函数的正交性。

$$\int a^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha'}) d\tau = \delta_{\alpha, \alpha'}, \quad (20.21)$$

由此式可见,瓦尼尔函数具有局域特性。值得注意的是,布洛赫函数和瓦尼尔函数都独立地构成完备集。但布洛赫函数描述电子的扩展态,适用于完整晶格;瓦尼尔函数描述电子的局域态,适用于讨论含有杂质时的局域特性等。

利用式(20.19)和式(20.20),我们可以将电子-声子耦合系统的哈密顿量从布洛赫表象换至瓦尼尔表象。

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{\alpha} E_{\alpha} c_{\alpha}^{\dagger} c_{\alpha} + \sum_{\mathbf{q}l} \hbar \omega_l(\mathbf{q}) b_{\mathbf{q}l}^{\dagger} b_{\mathbf{q}l} \\ & + \sum_{\alpha, \beta} V_{\alpha\beta} c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta}. \end{aligned} \quad (20.22)$$

由于在求得上式的过程中采用了正则变换,故  $E_{\alpha}$  已经是受到晶格振动影响的电子局域态重正化能量,而  $V_{\alpha\beta}$  是考虑到两个局域电子重叠积分和电子-晶格耦合作用后得到的跃迁矩阵元。在适当的近似下,我们认为它仅是格点之间距离的函数,即

$$V_{\alpha\beta} = V(|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|). \quad (20.22a)$$

### §20.3 密度响应和科恩反常

本节主要介绍密度响应函数,以及它所反映出来的科恩(Kohn)反常。由于平均场理论在阐述和分析问题时简单明了(参阅第十三章),研究相变过程也能给出定性的描述和初步的定量计算,故本章内容在很大程度上采用这一理论。

在研究电子-晶格相互作用时,我们可以采用一个简化的图象<sup>[27,107]</sup>。固体中离子的振动可看作使电子受到一个扰动势场作用。电子对此扰动的响应又将反过来屏蔽离子势,使离子间有效相互作用减弱,并导致晶格振动频率的下降。这与上一章研究的软模理论是相似的,从而在适当的条件下,相变成为必然的结果。所

以一开始就研究电子系统受到扰动后的不稳定性是有意义的。

对于平移不变性系统引入一个外加的标势  $\phi(\mathbf{r})$ 。在线性近似下密度改变为

$$\rho(\mathbf{r}) = - \int d\mathbf{r}' \chi(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi(\mathbf{r}'), \quad (20.23)$$

两边同时取傅里叶变换,得

$$\rho(\mathbf{q}) = -\chi(\mathbf{q})\phi(\mathbf{r}), \quad (20.24)$$

其中  $\chi(\mathbf{r})$  或  $\chi(\mathbf{q})$  是传导电子系统的密度响应函数,它们互为傅里叶变换。

我们已经知道布洛赫表象中电子系统的哈密顿为

$$\mathcal{H}_c = \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}}. \quad (20.12)$$

由于外势引入又附加一项哈密顿为

$$\mathcal{H}_{app} = \sum_j \phi(\mathbf{r}_j), \quad (20.25)$$

$\mathbf{r}_j$  代表第  $j$  个电子坐标。上式可以改写为

$$\mathcal{H}_{app} = \int d\mathbf{r} \phi(\mathbf{r}) \sum_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j), \quad (20.26)$$

其中

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \quad (20.27)$$

是电子数密度算符,它的傅里叶变换为

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= \sum_j \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} \\ &= \sum_{\mathbf{q}} \rho_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}, \end{aligned}$$

因此密度  $\rho(\mathbf{r})$  的傅里叶分量为

$$\rho_{\mathbf{q}} = \sum_j e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j}, \quad (20.18)$$

这时式(20.26)可写为

$$\mathcal{H}_{app} = \sum_{\mathbf{q}} \rho_{\mathbf{q}} \phi_{-\mathbf{q}}, \quad (20.29)$$

采用二次量子化形式,电子数密度算符为

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}},$$

即

$$\rho_{\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}. \quad (20.30)$$

在现在所研究的外场作用下的电子系统里,总的哈密顿量是

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \mathcal{H}_c + \mathcal{H}_{opp} \\ &= \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \phi_{-\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}. \end{aligned} \quad (20.31)$$

定义电子-空穴对的算符

$$\rho_{\mathbf{k}\mathbf{q}} = c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}, \quad (20.32)$$

其动量为  $-\hbar\mathbf{q}$ .

根据海森堡方程

$$i\hbar\dot{\rho}_{\mathbf{k}\mathbf{q}} = [\rho_{\mathbf{k}\mathbf{q}}, H], \quad (20.33)$$

将式(20.31)代入,并利用等式  $[A, BC] = [A, B]_+ C - B[A, C]_+$  及反对易关系 (20.10c), 可以求得

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{\rho}_{\mathbf{k}\mathbf{q}} &= (E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}})\rho_{\mathbf{k}\mathbf{q}} \\ &+ \sum_{\mathbf{q}'} \phi_{\mathbf{q}'} (c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{q}'} - c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'}^{\dagger} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}). \end{aligned} \quad (20.34)$$

为得到系统的平均响应,对上式的每一项取热力学平均。由于势是静态的,  $\langle \rho_{\mathbf{k}\mathbf{q}} \rangle$  为零。右边第二项在无规相近似 (RPA)<sup>[104]</sup> 下只保留  $\mathbf{q}' = \mathbf{q}$  的项,这可以说是平移对称性要求动量守恒,现在

$$\langle \rho_{\mathbf{k}\mathbf{q}} \rangle = \frac{(f_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})\phi_{\mathbf{q}}}{E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}, \quad (20.35)$$

这里

$$f_{\mathbf{k}} = \langle c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} \rangle = [1 + \exp\{\beta(E_{\mathbf{k}} - E_F)\}]^{-1},$$

是电子的统计分布函数。又  $\rho_{\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}\mathbf{q}}$ , 故平均密度改变为

$$\langle \rho_q \rangle = \sum_k \frac{f_k - f_{k+q}}{E_k - E_{k+q}} \phi_q. \quad (20.36)$$

至此已经求得电子系统对外场的线性密度响应为

$$\chi(q) = \sum_k \frac{f_{k+q} - f_k}{E_k - E_{k+q}}. \quad (20.37)$$

若对上式作变量代换  $k \rightarrow -k - q, k + q \rightarrow -k$ , 并利用  $E_k = E_{-k}$ , 可得到

$$\chi(q) = 2 \sum_k \frac{f_k}{E_{k+q} - E_k}. \quad (20.38)$$

分析式(20.37)或式(20.38)可知, 密度响应函数  $\chi(q)$  的大小与能量分母 ( $E_{k+q} - E_k$ ) 有关. 在绝对零度情况下, 并取自由电子近似时,  $k$  为费密球内已被占据态. 只要  $|q| < 2k_F$ , 总可以找到某些  $k$ , 使  $k$  和  $k+q$  都落在费密面附近. 这时能量分母较小, 所以这些项对  $\chi(q)$  的贡献较大, 也就是在  $|q| < 2k_F$  时,  $\chi(q)$  比较大. 但在  $|q| > 2k_F$  后, 由于  $|q|$  已超过费密球直径  $2k_F$ , 式(20.37)或式(20.38)中能量分母都比较大, 这时  $\chi(q)$  明显下降. 在自由电子近似下对不同维度的系统, 密度响应函数  $\chi(q)$  的计算结果示于图 20.3 中. 可以看出, 在不同维数的系统里,  $\chi(q)$  在  $|q| = 2k_F$  处的奇异行为是有显著差别的<sup>[108]</sup>.

密度响应函数在  $|q| = 2k_F$  处的奇异性对声子谱有重要影响. 实验上已经观察到三维金属 Pb 中  $|q| = 2k_F$  的声子频率有软化现象, 这就是科恩反常<sup>[109]</sup>. 对于一维系统, 在  $|q| = 2k_F$  处的奇异行为十分明显, 这是一种强科恩反常. 它的直接结果是佩尔斯不稳定性, 并最终将导致相变.

由于一维系统的特殊性, 这里再作一些进一步的计算. 图 20.3 表示的是在零温下  $|q| = 2k_F$  处的发散行为, 有限温下也容易算出. 这时由式(20.37)有

$$\chi(2k_F) = \sum_k \frac{f_{k-2k_F} - f_k}{E_k - E_{k-2k_F}}, \quad (20.39)$$

当  $|k| \rightarrow k_F$  时, 可以将  $E_k, E_{k-2k_F}$  在  $k_F$  附近展开至一级项

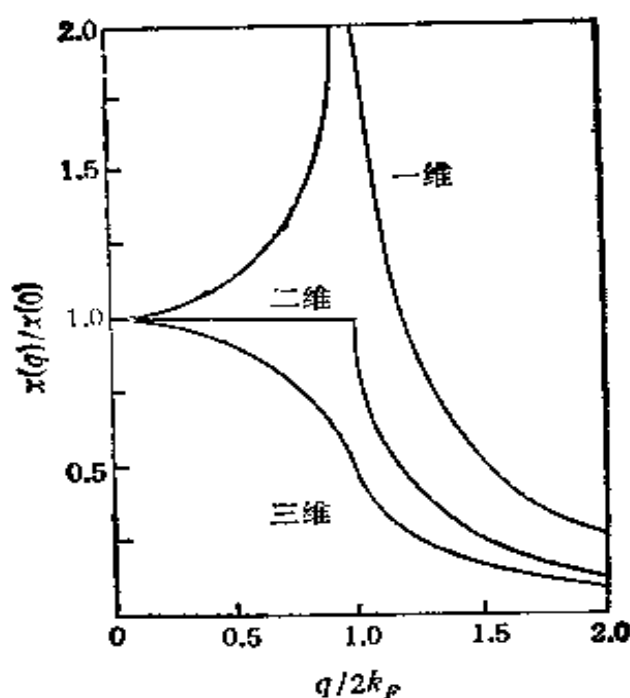


图 20.3 一维、二维和三维电子气体的密度响应函数。

$$E_k = E_F + \hbar v_F (|k| - k_F) \quad (20.40)$$

及

$$E_{k-2k_F} = E_F - \hbar v_F (|k| - k_F), \quad (20.41)$$

$v_F = \frac{\hbar k_F}{m}$  为费密速度。即

$$E_{k-2k_F} - E_k = -(E_k - E_F). \quad (20.42)$$

利用固体物理中常用的代换

$$\sum_k \rightarrow \frac{L}{2\pi} \int dk,$$

其中  $L = Na$  为一维链长, 将式(20.39)的求和化为积分, 并注意到自旋求和因子 2

$$\chi(2k_F) = 2 \cdot \frac{L}{2\pi} \int dk \frac{f_{k-2k_F} - f_k}{E_k - E_{k-2k_F}}. \quad (20.43)$$

利用式(20.40), 将上式从波矢求和转至对能量求和, 以费密能  $E_F$  作为能量零点, 并规定能量取值范围在  $-E_B < E < E_B$  之间。在此范围之外对  $\chi(2k_F)$  的贡献很小, 已被忽略。这时

$$\chi(2k_F) = \frac{N(0)}{2} \int_0^{E_F} \frac{dE}{E} \tanh \frac{E}{2k_B T}, \quad (20.44)$$

$N(0) = 2L/\pi\hbar v_F$  是费密面上态密度。

上式与超导理论中求临界温度的积分完全相同<sup>[104]</sup>。直接沿用那里的积分公式得到

$$\chi(2k_F) = \frac{N(0)}{2} \ln \left[ \frac{1.14 E_F}{k_B T} \right]. \quad (20.45)$$

从上式可以看出， $\chi(2k_F)$  随温度降低对数发散。从密度响应的定义式(20.24)和式(20.37)可见，波矢为  $2k_F$  的任意小的势场将产生一个在足够低温下同样周期性的电子密度的有限变化。这说明电子系统是不稳定的。这种不稳定当存在电子与晶格相互作用时有可能导致晶体的结构相变。本章第III部分将详细讨论这个问题。

## II 杨-特勒效应

下面我们将转而讨论一些具体的电子-晶格相互作用引起的结构相变。有几种明确不同的相变类型都与电子-晶格相互作用有关，一般分为杨-特勒效应、佩尔斯相变，狭能带半导体中的失稳等<sup>[110]</sup>。

现在被称作杨-特勒问题的基本概念联系于电子与晶格的耦合完全是局域化的情况。电子束缚于某个原子的局域势场的附近，电子与原子核将发生特殊的量子力学相互作用，这就是杨-特勒效应。在大块固体中杨-特勒效应导致结构相变。

### §20.4 杨-特勒定理以及对绝热近似的修正

在杨和特勒的原始论文<sup>[118]</sup>以及后来杨的另一篇论文<sup>[111]</sup>里，他们提出了由于电子-振动相互作用引起多原子分子构形失稳的定理，可以这样表述：对处在简并电子态的多原子分子，其几何构形是不稳定的，除非分子中所有原子排成一直线或分子中含有奇数个电子，因而产生二重简并(克喇末简并)。电子态简并包括轨道简并

和自旋简并,前者对分子不稳定性贡献一般大于后者,故以后提到简并时都是指轨道简并。克喇末简并被排除在杨-特勒定理之外,因为它基于时间反演对称性<sup>[104]</sup>,不受构形畸变的影响。

杨-特勒给出的结果代表了群论在分子物理和固体物理中的重要和早期的应用。不考虑克喇末简并时,简并电子态当然来自原子核排列的对称性。但现在简并和分子构形的稳定性不能共存,这时分子构形发生畸变而简并电子态发生分裂,这给复杂的分子构形提供了一种可能性。

虽然杨-特勒效应最初是针对多原子分子情况提出的,它的许多重要的应用却表现在固体结构方面。这一点杨本人当初就已注意到<sup>[111]</sup>,以后得到逐步推广的研究<sup>[112]</sup>。对于固体而言,杨-特勒定理可这样来叙述:晶体中的离子的基态在没有微扰存在时,如果是轨道简并的,则晶体将畸变至低对称相以消除简并。

多粒子系统包括固体的结构和性质的理论,在很大范围内基于绝热近似,这在前面已经加以讨论。当所研究的系统的电子态在给定原子核构形下形成简并能级时,绝热近似是不正确的。这里我们给出简单的说明<sup>[35,112]</sup>。从量子力学的定态微扰理论来看,在非简并情况下获得的微扰公式不能用于简并情况。因为这时处于同一能级的状态不止一个,任意小的微扰都可能引起状态的大的变化,这时必须采用简并微扰论。这与我们现在遇到的情况是有相似性。§20.1中发展的绝热近似是相对于非简并情况而言的,我们还记得当时为保证绝热近似成立,略去了式(20.6a)

$$c_{l',l}(R) = - \int \phi_{l'}^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \frac{\hbar^2}{2M} \sum_a [\nabla_a^2 \phi_l(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + 2 \nabla_a \phi_l(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \cdot \nabla_a] d\tau, \quad (20.6a)$$

这对非简并情况是合理的。但是在存在简并态的时候,这种取舍对问题的研究是举足轻重的。

让我们参照一个耦合于单个振动坐标 $Q$ 的二重简并态来形象地考察一下这个问题。如图20.4所示,我们假设当振动坐标 $Q$ 变化时波函数属于两条截线 $ACA'$ 和 $BCB'$ 。因为一般情况下



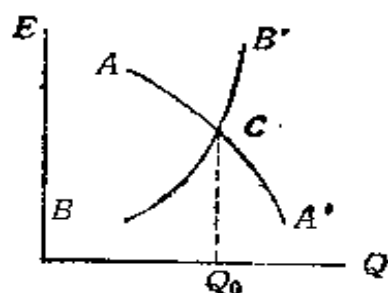


图 20.4 存在二重简并态时能量与振动坐标的关系。

非简并本征函数和本征值是参数  $Q$  的解析函数，故点  $A$  和  $B$  的本征函数将各自独立地跟踪它们的能量线。这直至交叉点  $C(Q = Q_0)$  的邻域都是准确的。但在穿过点  $Q = Q_0$  处波函数往  $CB'$  还是  $CA'$  去却是不明确的，也就是  $\partial\psi/\partial Q$  在  $Q = Q_0$  处存在奇异性。很清楚，在  $Q$  跨越  $Q_0$  时，波函数可能发生  $ACB'$  或  $BCA'$  的演化过程。在这种情况下，忽略 (20.6a) 是有问题的，绝热近似的条件不再能保证。杨-特勒系统正是最有代表性的“非绝热”系统。根本的问题是杨-特勒效应引起的修正可以与振动能量相比较，独立的电子或点阵模式不再具有严格的意义，故修正不能作为微扰而必须整体地来处理。这种情况在超导电性、电子自旋弛豫和超声衰减等现象中也是如此。这时将产生一类新的能谱和新的振动-电子 (Vibronic, 即 Vibrational-electronic) 模式来描述原子核和电子的耦合运动。振动-电子模式只是指局域系统中离子的振动和电子的轨道运动之间的耦合效应。

下面我们主要关心的是杨-特勒效应在固体物理中的应用，也就是所谓合作杨-特勒效应 (CJTE)<sup>[36,113]</sup>。

在分子里杨-特勒效应是分子中，原子的振动模式和简并或近简并电子态耦合的结果。若看作杂质存在于晶体中，杨-特勒离子耦合于基质点阵的局域畸变。这些局域畸变实际上延伸至基质点阵的某个体积范围  $\nu$ 。这就是说，局域畸变或缺陷产生于一个在  $\nu$  以内的“应变场”。只要杨-特勒离子浓度足够小，在  $\nu$  以内没有其他杂质离子，因而杨-特勒离子可独立地处理，没有合作行为或

相变发生于此系统里。相反，在杨-特勒离子高浓度的极限，一个离子的应变场一定与其他离子位置交叠，产生其他离子感受得到的局域对称性的畸变。由于一个离子的畸变耦合于第二个离子的电子态，故两个离子之间就发生了耦合。这种通过晶格的静态或动力学畸变产生的间接离子-离子相互作用称之为“声子交换”或“虚声子”相互作用。值得注意的是，合作杨-特勒系统里离子间耦合的存在完全是由于单个离子与晶格的耦合，然后与其他离子发生耦合。这种间接离子-离子相互作用使系统出现合作行为。在足够高的温度，热运动能阻止晶格发生宏观畸变；低温下，间接离子-离子耦合使晶格整体发生宏观畸变至低对称相。这种相变可能是一级的，也可能是二级的，它同时涉及到电子态的分裂。

举例来说，在  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  和  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  中会发生立方相至四方相的转变<sup>[14]</sup>。 $\text{Mn}^{3+}$ 和  $\text{Cu}^{2+}$ 都是过渡金属离子，含有未满的  $d$  轨道。在立方相时，它们位于氧八面体的当中。由于在这类化合物中电子是局域化的，可以近似地认为电子形成能级。在氧八面体晶场（立方）中， $d$  轨道分裂为一个三度简并的能级  $t_{2g}$  和一个二度简并的能级  $e_g$ ，因而造成相应的固有不稳定，在某一温度之下会发生由立方相过渡到四方相的转变。如图 20.5 所示，这时  $t_{2g}$  分裂为一个二度简并能级和一个非简并能级， $e_g$  分裂为两个非简并能级，晶体结构有了新的稳定位形。

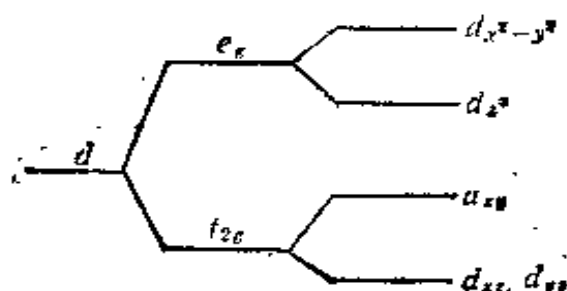


图 20.5 晶场中立方相至四方相转变时  $d$  电子能级示意图。

来自杨-特勒相互作用的相变可以导致所有畸变的平行排列，即所谓铁畸变；或者更为复杂的几何排列，即所谓反铁畸变（参阅

§12.8)。在铁畸变情况下整个晶体将选择同一畸变方向，实际选择的畸变方向往往与不重要的偶然原因有关，如局域应变的存在。畸变方向在晶体的各个部分也可能有不同的选择，导致畴结构的形成(参阅§13.12)。所以在许多实验测量之前，往往需要将样品进行单畴化处理。

杨-特勒相互作用可以根据问题涉及到的电子态的简并度和畸变的维度性来分类。图 20.6 给出了三种电子能量作为畸变坐标的函数关系<sup>[34]</sup>。

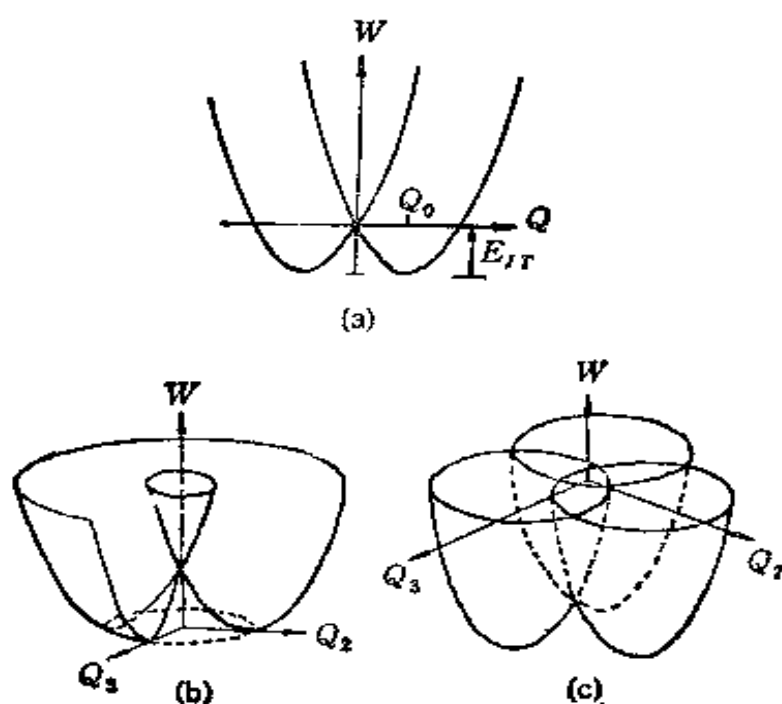


图 20.6 电子能量  $W$  作为畸变坐标的函数。

(a) 一维畸变耦合于电子二重态；(b) 二维畸变耦合于电子二重态；  
(c) 二维畸变耦合于电子三重态。

金森顺次郎提出了一个基于微观哈密顿的合作杨-特勒效应理论<sup>[115]</sup>。在他的处理中，基本的杨-特勒相互作用是杨-特勒离子的电子态和晶格的简正模或声子之间的线性耦合。引入“位移振子变换”，可以将单个离子-声子相互作用变换为离子对间的相互作用。位移振子变换不仅产生间接的离子-离子耦合，而且还有对哈密顿量的自能贡献。自能是单个离子和晶格的相互作用，它对合作

行为没有影响。

用上面提到的模型可以发现,杨-特勒离子和长波长声学声子之间的耦合导致在经历合作杨-特勒相变时材料弹性性质的反常行为,即弹性常数软化,也就是产生了联系于相变的软模。弹性常数与温度的依赖关系的定量测量可以确定杨-特勒离子和声频声子及光频声子之间耦合的相对重要性。经历合作杨-特勒相变的几类材料的弹性性质的研究指出,在大多数系统里,杨-特勒行为主要决定于杨-特勒离子与晶格声频声子的耦合。

A-15 结构的超导材料 ( $V_3Si, Nb_3Sn$  等电子形成能带的化合物)中存在能带杨-特勒效应,它与合作杨-特勒效应没有本质的区别,都是说明当存在电子态(能带或能级)简并时,化合物晶体要发生畸变,同时电子态要分裂。关于能带杨-特勒效应可参阅有关文章<sup>[116]</sup>,这里只限于讨论合作杨-特勒效应。

## §20.5 基本理论模型和平均场结果

合作杨-特勒现象是杨-特勒离子耦合于晶格畸变的结果。虽然式(20.1)已经包括电子-晶格系统的完整信息,但对于具体的问题我们必须适当地改写哈密顿量的表式。现在碰到的这个耦合系统其哈密顿量可以写作<sup>[113]</sup>

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{l.s.} + \mathcal{H}_{i.o.n.} + \mathcal{H}_{J-T}, \quad (20.46)$$

这里  $\mathcal{H}_{l.s.}$  描述晶格从其平衡位形所有可能的静态和动力学畸变,  $\mathcal{H}_{i.o.n.}$  描述在平衡晶场中未满  $d$  壳层或  $f$  壳层电子的本征态,  $H_{J-T}$  是杨-特勒离子的低激发简并或近简并电子态与晶格的所谓杨-特勒相互作用。在将式(20.46)具体化的过程中必须考虑晶体的对称性。现在我们用  $\Gamma, m$  来表示晶体空间群的某个不可约表示和第  $m$  个基函数(参阅 §13.5)。这时算符一般采用张量形式。

首先我们可以给出静态和动力学畸变产生的晶格哈密顿量

$$\mathcal{H}_{l.s.} = \frac{1}{2} \sum_{\Gamma m} c_{\Gamma} (e_{\Gamma}^m)^2$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\Gamma m} \{ P_{\Gamma}^m(\mathbf{q}) P_{\Gamma}^m(-\mathbf{q}) \\
& + \omega_{\Gamma}^2(\mathbf{q}) Q_{\Gamma}^m(\mathbf{q}) Q_{\Gamma}^m(-\mathbf{q}) \}, \quad (20.46a)
\end{aligned}$$

其中  $Q_{\Gamma}^m(\mathbf{q})$ 、 $P_{\Gamma}^m(\mathbf{q})$  是采用群表示的晶格振动简正坐标及其共轭动量, 它们可以从式(20.13)定义的简正坐标和共轭动量进行线性组合而得.  $\mathbf{q}$  为声子波矢.  $e_{\Gamma}^m$  是考虑到可能存在的晶格宏观均匀应变后, 由普通应变张量线性组合而得到的按  $\Gamma$  不可约表示的第  $m$  个基函数变换的对称性应变.  $c_{\Gamma}$  是弹性常数,  $\omega_{\Gamma}(\mathbf{q})$  是声子频率. 将晶格畸变分离为三类, 即均匀静态应变、光频声子和声频声子是完全必要的, 因为均匀静态应变具有偶宇称, 不能用有限尺寸下晶体在周期边界条件下的简正模来描述, 而声子系统一般采用周期性边界条件.

其次处在平衡晶场<sup>[103]</sup>中的离子的电子态可用作用在第  $l$  个杨-特勒离子的电子态上的不可约张量算符  $O_{\Gamma}^m(l)$  来描述, 其哈密顿量为

$$\mathcal{H}_{ion} = \sum_l \sum_{\Gamma m} B_{\Gamma}^m O_{\Gamma}^m(l), \quad (20.46b)$$

其中  $B_{\Gamma}^m$  是一个确定电子态在晶场下分裂大小的参数.

最重要的是描述晶格畸变和电子耦合的杨-特勒相互作用哈密顿量, 它可以从式(20.1c)在群表示下进行级数展开<sup>[117]</sup>, 只保留线性耦合项而得到

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{J-T} = & - \sum_l \sum_{\Gamma m} V_{\Gamma} e_{\Gamma}^m O_{\Gamma}^m(l) \\
& - \sum_{l, \mathbf{q}} \sum_{\Gamma m} \xi_{\Gamma}(\mathbf{q}) Q_{\Gamma}^m(\mathbf{q}) O_{\Gamma}^m(l), \quad (20.46c)
\end{aligned}$$

其中  $V_{\Gamma}$  和  $\xi_{\Gamma}(\mathbf{q})$  是耦合常数.  $l$  代表离子位矢  $\mathbf{R}_l$ .  $\mathcal{H}_{J-T}$  描述的是格点畸变和该格点上离子的电子态的局域耦合.

这里, 我们不考虑非线性效应, 即不考虑振动-电子模式中的高阶项, 如振动坐标  $Q$  的二次项或高次项. 在多数情况下, 利用  $Q$  的线性项已足以讨论不稳定性问题, 而且往往得到相当好的结果.

对于复杂的广义张量形式下的哈密顿量(20.46),要求得其动力学问题的解以及有关相变的详尽知识是相当困难的。以往人们所做的也只是针对具体问题进行适当简化来进行研究。这里我们只准备处理一些最简单的合作杨-特勒系统<sup>[36]</sup>,考虑一个具有四方对称  $D_{2d}$  的高浓度杨-特勒离子的晶体。假定最低晶场分裂电子态是一个二重简并态,而且它在任何感兴趣的温度下与更高能级的间距  $\Delta_D \gg k_B T$ 。这种系统的一个很好的例子是四方稀土化合物  $TmVO_4$ 。这时可以方便地采用赝自旋方法,即含泡利算符的哈密顿来描写电子二能级系统。这个方法的好处在于这些算符的对易关系已知,而且这个问题和其他熟悉的问题(如磁性的可类比性)是明显的。关于赝自旋算符的理论十九章已有介绍。

如果为简化讨论,假定只存在一个不可约表示  $\Gamma$ , 并从式(20.46)中分离出均匀应变部分的哈密顿量

$$\mathcal{H}_1 = - \sum_i V_{\Gamma} c_{\Gamma} O_{\Gamma}(i) + \frac{1}{2} N c_{\Gamma}^2, \quad (20.47)$$

$N$  为原胞数,应变是一个宏观变量,可从  $H_1$  的极小求得

$$c_{\Gamma} = \frac{1}{N c_{\Gamma}} \sum_i V_{\Gamma} O_{\Gamma}(i), \quad (20.48)$$

将此式代回式(20.47),可得到

$$\mathcal{H}_1 = - \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{N c_{\Gamma}} V_{\Gamma}^2 \sum_{n,l} O_{\Gamma}(n) O_{\Gamma}(l). \quad (20.49)$$

这样应变耦合在所有杨-特勒离子间产生无限程相互作用。我们定义平均场参数

$$\mu = V_{\Gamma}^2 / c_{\Gamma}. \quad (20.50)$$

当我们将简正坐标  $Q$  换至声子数表象时,式(20.46a)和(20.46c)第二项分别为

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{ph} &= \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega(\mathbf{q}) \left( b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \right), \\ \mathcal{H}_{c-p} &= \sum_{n, \mathbf{q}} \xi(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n) O_{\Gamma}(n) (b_{\mathbf{q}} + b_{-\mathbf{q}}^{\dagger}), \end{aligned} \quad (20.51)$$

其中耦合常数

$$\xi(\mathbf{q}) = \xi_r(\mathbf{q}) \sqrt{\hbar/2\omega(\mathbf{q})}.$$

从上两式可以求出离子-离子相互作用。从变换虚声子的过程(参阅图 20.2(c)) 用微扰论<sup>[120]</sup>可推得

$$\mathcal{H}_{i-j} = - \sum_{n,l} \sum_{\mathbf{q}} \frac{|\xi(\mathbf{q})|^2}{\hbar\omega(\mathbf{q})} \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_l)] O_r(n) O_r(l). \quad (20.52)$$

对于合作杨-特勒效应,我们需要一个形式,它同时给出声子谱改变的信息。最广泛运用的方法是位移振子算符法<sup>[115,118]</sup>。在晶场下的电子二重态系统,每个离子仅和一个非简并点阵模式相互作用时,选择赝自旋空间  $z$  轴标记畸变方向,可以写出

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_d = & \sum_{\mathbf{q}} \hbar\omega(\mathbf{q}) \left( b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \right) \\ & + \sum_{n,\mathbf{q}} \xi(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n) S^z(n) (b_{\mathbf{q}} + b_{-\mathbf{q}}^{\dagger}). \end{aligned} \quad (20.53)$$

注意到傅里叶变换式

$$S^z(l) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} S_{\mathbf{q}}^z \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_l),$$

并作下列变换

$$r_{\mathbf{q}}^{\dagger} = b_{\mathbf{q}}^{\dagger} + \frac{\xi(\mathbf{q})}{\hbar\omega(\mathbf{q})} S_{\mathbf{q}}^z, \quad (20.54a)$$

$$r_{\mathbf{q}} = b_{\mathbf{q}} + \frac{\xi(-\mathbf{q})}{\hbar\omega(\mathbf{q})} S_{-\mathbf{q}}^z. \quad (20.54b)$$

将上两式代入式(20.53),并保证对易关系

$$[r_{\mathbf{q}'}, r_{\mathbf{q}}^{\dagger}] = [b_{\mathbf{q}'}, b_{\mathbf{q}}^{\dagger}] = \delta_{\mathbf{q}'\mathbf{q}},$$

可得

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_d = & \sum_{\mathbf{q}} \hbar\omega(\mathbf{q}) \left( r_{\mathbf{q}}^{\dagger} r_{\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \right) \\ & - \sum_{\mathbf{q}} \frac{|\xi(\mathbf{q})|^2}{\hbar\omega(\mathbf{q})} S_{\mathbf{q}}^z S_{-\mathbf{q}}^z. \end{aligned} \quad (20.55)$$

位移算符有简单的物理意义,考虑

$$\langle r_{-q}^{\dagger} + r_q \rangle = \langle b_{-q}^{\dagger} + b_q \rangle + \frac{2\xi(-q)}{\hbar\omega(q)} \langle S^z_{-q} \rangle. \quad (20.56)$$

在转变点之下  $\langle S^z \rangle \approx 0$ , 故对光频支 [声频支  $\xi(q=0) = 0$ ] 有

$$\lim_{q \rightarrow 0} \langle r_{-q}^{\dagger} + r_q \rangle = \left( \frac{2\omega(0)}{\hbar} \right)^{1/2} \langle Q \rangle + \frac{2\xi(0)}{\hbar\omega(0)} \langle S^z \rangle, \quad (20.57)$$

这里  $\langle Q \rangle$  是在转变点之下振动模的平均位移。我们知道,  $r_q, r_{-q}^{\dagger}$  现在相当于经么正变换后的准粒子算符, 它们是与局域矩有关的激发, 而  $\langle S^z \rangle$  或  $\langle Q \rangle$  为序参数, 代表赝自旋的有序化或晶格畸变的产生。由于热力学平均  $\langle r_{-q}^{\dagger} \rangle = \langle r_q \rangle = 0$ , 式(20.57)表示晶格的畸变将伴随着有序化的形成。

现在我们定义

$$K(q) = \frac{2|\xi(q)|^2}{\hbar\omega(q)} \quad (20.58a)$$

及其傅里叶变换式

$$K(n-l) = \frac{1}{N} \sum_q \frac{2|\xi(q)|^2}{\hbar\omega(q)} \exp[iq \cdot (R_n - R_l)], \quad (20.58b)$$

两者都代表离子间的耦合作用。但对 (20.58b) 必须注意, 当  $n \approx l$  时, 它是正常相互作用, 并将驱动相变发生。而  $n = l$  项一般称之为自能, 它是单格点杨-特勒能量, 它对相变无贡献, 可以从哈密顿量中扣除。当每个原胞只有一个杨-特勒离子时, 重新定义

$$J(n-l) = (1 - \delta_{n,l})K(n-l), \quad (20.59a)$$

$$J(q) = K(q) - \frac{1}{N} \sum_{q'} K(q - q'), \quad (20.59b)$$

可以将式(20.55)改写为

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_q \hbar\omega(q) \left( r_q^{\dagger} r_q + \frac{1}{2} \right) \\ & - \frac{1}{2} \sum_q J(q) S_q^z S_q^z, \end{aligned} \quad (20.60)$$

或者变换至实空间去

$$\mathcal{H} = \sum_r \hbar\omega(q) \left( r_r^{\dagger} r_r + \frac{1}{2} \right)$$



$$-\frac{1}{2} \sum_{n,l} J(n-l) S^z(n) S^z(l), \quad (20.61)$$

若根据式 (20.46b), 考虑到晶场影响, 则有

$$\mathcal{H}_{\text{ion}} = -\Delta \sum_n S^z(n), \quad (20.62)$$

另一个较简单的晶场项是  $\Delta S^z(n)$ , 它使态分裂增加, 但对畸变没有影响, 故不作讨论。

现在我们对杨-特勒问题利用平均场近似给出最简单情况下的解, 求出振动-电子态的能量、序参数、相变温度、磁化系数、比热和弹性常数等定量表式。

(a) 二重简并电子态和一维畸变<sup>[119]</sup> 这个解存在于  $\text{TmVO}_4$  和  $\text{TmAsO}_4$  中, 其哈密顿为

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \mathcal{H}_i + \mathcal{H}_e \\ &= \sum_q \hbar \omega(q) \left( r_q^\dagger r_q + \frac{1}{2} \right) - V_i c \sum_n S^z(n) \\ &\quad + \frac{1}{2} N c e^2 - \frac{1}{2} \sum_{n,l} J(n-l) S^z(n) S^z(l), \end{aligned} \quad (20.63)$$

这里  $c$  和  $e$  分别为弹性常数和应变。  $J(n-l)$  中同时包含着声频声子和光频声子效应, 前面式(20.48)在这里简化为

$$e = V_i \langle S^z \rangle / c,$$

故有

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \sum_q \hbar \omega(q) \left( r_q^\dagger r_q + \frac{1}{2} \right) \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{n,l} \left( J(n-l) + \frac{\mu}{N} \right) S^z(n) S^z(l), \end{aligned}$$

其中  $\mu$  由式(20.50)为

$$\mu = V_i^2 / c.$$

上式的赝自旋部分是熟悉的伊辛哈密顿, 由此可产生二级相变, 平均场近似下它成为

$$\mathcal{H} = -(\lambda + \mu)\langle S^z \rangle \sum_n S^z(n), \quad (20.64)$$

这里已定义  $\lambda = \sum_n J(n-l)$ 。它的能量本征值为  $\pm W$ ，而

$$W = (\lambda + \mu)\langle S^z \rangle. \quad (20.65)$$

采用玻耳兹曼分布，序参数  $\langle S^z \rangle$  的自洽解为

$$\langle S^z \rangle = \tanh(W/k_B T), \quad (20.66)$$

这时态分裂  $2W$  由下式给出：

$$W = (\lambda + \mu) \tanh\left(\frac{W}{k_B T}\right). \quad (20.67)$$

容易推得转变温度  $T_D$  和应变分别为

$$k_B T_D = \lambda + \mu, \quad (20.68)$$

$$\begin{aligned} c &= \langle S^z \rangle \left(\frac{\mu}{c}\right)^{1/2} \\ &= \frac{W}{\lambda + \mu} \left(\frac{\mu}{c}\right)^{1/2}. \end{aligned} \quad (20.69)$$

根据式(20.64)，原则上可以求出比热表达式。应变耦合常数  $\mu$  和振动模耦合常数  $\lambda$  驱动了相变，因此如何独立地测量这些常数是重要的。

(b) 两个非简并电子态和一个一维畸变<sup>[119]</sup> 如果我们将晶场中轨道态的分裂式(20.62)包括进式(20.63)，则问题的解稍有不同。它可运用于  $\text{DyVO}_4$  或存在外加磁场  $\Delta$  时的  $\text{TmVO}_4$  中。这时平均场近似给出

$$\mathcal{H} = -(\lambda + \mu)\langle S^z \rangle \sum_n S^z(n) - \Delta \sum_n S^z(n), \quad (20.70)$$

可见这是一个横伊辛模型 (transverse Ising model)。它的解可用赝自旋空间中  $xz$  平面上旋转角度  $\theta$  的变换求出，而

$$\tan \theta = \Delta / (\lambda + \mu)\langle S^z \rangle. \quad (20.71)$$

本征值为  $\pm W$ ，而

$$W = [(\lambda + \mu)^2 \langle S^z \rangle^2 + \Delta^2]^{1/2}. \quad (20.72)$$

$\langle S^z \rangle$  是变换后的算符向  $z$  方向的投影

$$\langle S^z \rangle = \cos \theta \tanh(W/k_B T), \quad (20.73)$$

同样

$$\langle S^x \rangle = \sin \theta \tanh(W/k_B T). \quad (20.74)$$

在未畸变相 ( $T > T_D$ )

$$W = \Delta, \quad (20.75)$$

$$\langle S^z \rangle = 0, \quad (20.76)$$

$$\langle S^x \rangle = \tanh(\Delta/k_B T). \quad (20.77)$$

而在畸变相 ( $T < T_D$ )

$$W = (\lambda + \mu) \tanh(W/k_B T). \quad (20.78)$$

$$\langle S^z \rangle = (W^2 - \Delta^2)^{1/2} / (\lambda + \mu), \quad (20.79)$$

$$\langle S^x \rangle = \Delta / (\lambda + \mu), \quad (20.80)$$

这时畸变为

$$c = \frac{(W^2 - \Delta^2)^{1/2}}{\lambda + \mu} \left( \frac{\mu}{c} \right)^{1/2}. \quad (20.81)$$

转变温度由下式的解给出:

$$\Delta = (\lambda + \mu) \tanh(\Delta/k_B T_D), \quad (20.82)$$

当  $\Delta > \lambda + \mu$  时, 才有相变发生.

各个参量  $W$ ,  $c$ , 和  $e$  与温度关系, 以及  $\langle S^z \rangle$  在  $T = 0K$  处与  $\Delta$  的关系的理论结果如图 20.7 所示.

最后一图可用以解释  $TmVO_4$  中磁化作为场的函数的行为.

(c) 弹性常数<sup>[113]</sup> 弹性常数是研究合作杨-特勒效应的十分重要的因素. 如果材料在  $T_D$  处发生出现畸变导致的相变, 而且畸变涉及到晶体形状的改变, 这样在  $T_D$  处一个任意小的应力将引起形状改变, 换言之弹性常数为零. 这是朗道二级相变思想的一个结果, 即二级相变伴随着一个软模. 这里讨论的二级相变, 即合作杨-特勒效应的软模是一个弹性激发模. 通常称为应变模.

现在写出哈密顿量为

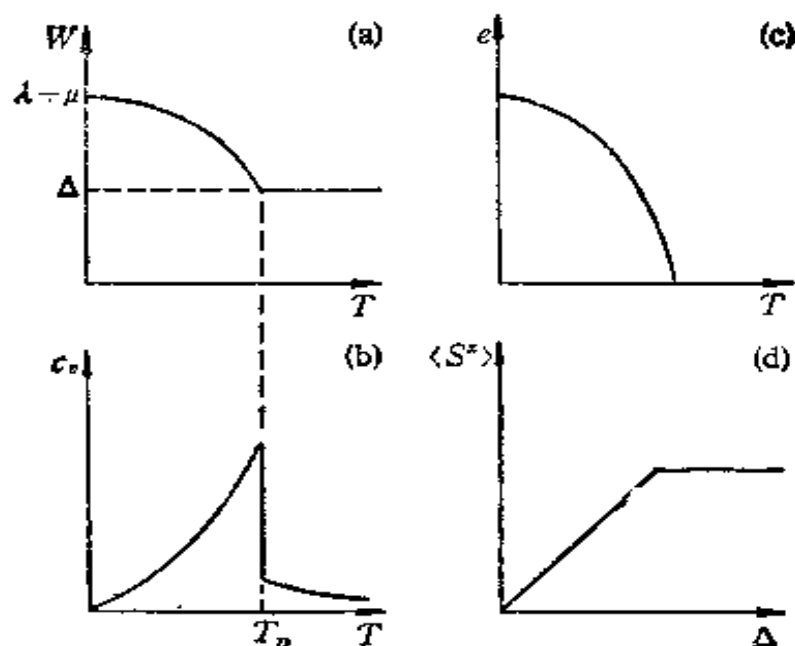


图 20.7 (a)能量  $W$ , (b)比热  $C_v$  和(c)应变  $e$  与温度的关系;  
(d)  $T = 0$  时,  $\langle S^z \rangle$  对  $\Delta$  的依赖关系示意图。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{j-T}^0 - V_s c \langle S^z \rangle + \frac{1}{2} N c_0 e^2, \quad (20.83)$$

这里  $c_0$  是未微扰弹性常数,  $\mathcal{H}_{j-T}^0$  包括了杨-特勒离子和声子及晶场的相互作用, 系统的自由能为

$$F = \langle \mathcal{H} \rangle - TS,$$

故系统的弹性常数为

$$\begin{aligned} c_r &= \frac{1}{N} \left( \frac{\partial F}{\partial e^2} \right)_\gamma \\ &= -\frac{V_s}{N} \left( \frac{\partial \langle S^z \rangle}{\partial e} \right)_\gamma + c_0, \end{aligned} \quad (20.84)$$

这里  $\gamma$  代表一组热力学变量。现在有

$$\frac{c_r}{c_0} = 1 - \frac{\mu}{V_s} \left( \frac{\partial \langle S^z \rangle}{\partial e} \right)_\gamma, \quad (20.85)$$

而  $\mu = V_s^2 / c_0$ 。

从式(20.63)可知作用在赝自旋上  $z$  方向的有效分子场为

$$h^* = \lambda \langle S^* \rangle + V, \epsilon \quad (20.86)$$

单离子磁化系数定义为

$$g_r = \left( \frac{\partial \langle S^* \rangle}{\partial h^*} \right)_r, \quad (20.87)$$

故

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \langle S^* \rangle}{\partial \epsilon} \right)_r &= \left( \frac{\partial \langle S^* \rangle}{\partial h^*} \right)_r \left( \frac{\partial h^*}{\partial \epsilon} \right)_r \\ &= g_r \left[ \lambda \left( \frac{\partial \langle S^* \rangle}{\partial \epsilon} \right)_r + V_r \right]. \end{aligned} \quad (20.88)$$

从式(20.85)和(20.88)可以求得

$$\frac{c_r}{c_0} = \frac{1 - (\lambda + \mu)g_r}{1 - \lambda g_r}. \quad (20.89)$$

对于简单的二能级系统,玻耳兹曼分布给出

$$\langle S^* \rangle = \tanh(h^*/k_B T).$$

在绝热或等温过程中可求得

$$g_r = g_T = \frac{1}{k_B T}, \quad (20.90)$$

这导致常见的结果

$$\frac{c_r}{c_0} = \frac{c_T}{c_0} = \frac{T - T_D}{T - \theta}, \quad (20.91)$$

这里  $k_B T_D = \lambda + \mu$ ,  $k_B \theta = \lambda$ .  $T_D$  是二级相变温度,  $\theta$  有时称为强迫转变温度. 在这个温度处,除应变耦合外,所有相互作用将引起相变. 式(20.91)的重要性在于它提供了独立地求出  $\lambda$  和  $\mu$  的途径.

对本书(b)的情况可以推出

$$\langle S^* \rangle = \frac{h^*}{[(h^*)^2 + \Delta^2]^{1/2}} \tanh \left[ \frac{[(h^*)^2 + \Delta^2]^{1/2}}{k_B T} \right], \quad (20.92)$$

并求得

$$g_r = g_T = \frac{1}{\Delta} \tanh \frac{\Delta}{k_B T}, \quad (20.93)$$

$$\frac{c_r}{c_0} = \frac{c_T}{c_0} = \frac{\Delta - (\lambda + \mu) \tanh(\Delta/k_B T)}{\Delta - \lambda \tanh(\Delta/k_B T)}. \quad (20.94)$$

## § 20.6 主要材料和实验结果

杨-特勒效应反映在晶体结构问题上是一些材料的未满  $d$  壳层(过渡金属)或  $f$  壳层(稀土族)电子态如何受到带有均匀应变和声子的周围点阵的晶场的畸变影响,通过与均匀应变或声频和光频声子的耦合,在许多系统中产生结构相变。这时晶体对称性的改变将降低系统能量。

在历史上,过渡金属离子化合物是最早显示杨-特勒效应的材料<sup>[221,222]</sup>。大量过渡金属化合物的化学式为  $AB_2O_4$ , 它们与立方尖晶石 (Spinel,  $MgAl_2O_4$ ) 具有相同结构。其中  $A^{2+}$  和  $B^{3+}$  是过渡金属离子。具体材料有  $Fe_2TiO_4$ ,  $NiCr_2O_4$  等。这一类有尖晶石结构的材料以及另一类具有能带杨-特勒效应的 A-15 化合物本文不作讨论,可参阅附表 20.1 和有关文献<sup>[35]</sup>。

对于研究杨-特勒效应的现代发展有重大意义的是六十年代后期以来稀土族化合物的广泛利用。

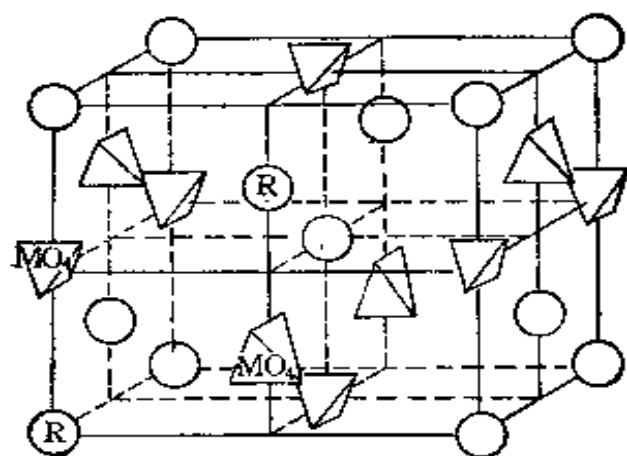


图 20.8 分子式为  $RMO_4$  的四方锆石结构。R 是三价稀土离子 ( $Tm^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  等), M 是 V, As 或 P。

主要稀土材料有两类: 一类具有四方锆石 (zircon) 结构, 包括稀土钒酸盐、砷酸盐和磷酸盐。它们有同一化学式  $RMO_4$ , 如图 20.8 所示。R 为三价稀土离子, 如  $Dy^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  和  $Nd^{3+}$ , M 是 V, As 和 P。低温下, 这些晶体中有些会经历杨-特勒效应至低对

称相，相变是二级的；另一类有意义的材料是稀土的磷属化合物 (Pnictides)，其化学式为  $AB$ ， $A$  是稀土离子， $B$  是  $N, P, As$  或  $Sb$ ，其晶体具有立方  $NaCl$  结构。低温下 ( $T_D \sim 10K$ ) 有几个材料会经历立方至四方或立方至三角的杨-特勒转变，研究得比较成熟的有  $DySb, PrSb$  等。

表 20.1 具有杨-特勒效应的部分材料及其特征

材料	$T_c$ [K]	晶体类	自发应变	对称性	软 $c_{mn}$	相变 级次
合作杨-特勒效应						
$Ni_xZn_{1-x}Cr_2O_4$	82-300 ( $x = 0.67-1$ )	$O_h^1-D_{4h}$	$e_{e1}$	$E_g$	$c_{11}-c_{12}$	1
$CsCuCl_2$	423	$D_{6h}-D_6$	$e_e$	$E_1\left(g_0=\frac{1}{3}e^*\right)$	$c_{44}$	1
$DyVO_4$	13	$D_{4h}-D_{2h}$	$e_1-e_2$	$B_{1g}$	$c_{11}-c_{12}$	2
$TbVO_4$	34.7	$D_{4h}-D_{2h}$	$e_e$	$B_{7g}$	$c_{44}$	2
$TmVO_4$	2.15	$D_{4h}-D_{2h}$	$e_e$	$B_{2g}$	$c_{44}$	2
$TmCd$	3.16	$O_h^-$	$e_{e1}$	$E_g$	$c_{11}-c_{12}$	1
$TmZn$	8.5	$O_h^-$	$e_{e1}$	$E_g$	$c_{11}-c_{12}$	1
$PrAlO_3$	151	$C_{2v}-C_2$	$e_1-e_2$	$B_1$	$c_{11}-c_{12}$	2
$PrCu_2$	7.3	$C_{2v}-$	$e_e$		$c_{55}$	2
$UO_2$	65	$O_h^-$	$e_e$	$T_{2g}$	$c_{44}$	1
$Fe_2TiO_4$	142	$O_h^-$	$e_{e1}$	$E_g$	$c_{11}-c_{12}$	
$Fe_3O_4$	120		$e_e$	$T_{2g}$	$c_{44}$	1
能带杨-特勒效应						
$Nb_3Sn$	45	$O_h-D_{4h}$	$e_{e1}$	$E_g$	$c_{11}-c_{12}$	1
$V_3Si$	21	$O_h-D_{4h}$	$e_{e2}$	$E_g$	$c_{11}-c_{12}$	1
$LaAg_xIn_{1-x}$		$O_h-D_{4h}$	$e_{e1}$	$E_g$	$c_{11}-c_{12}$	1

此外，还有立方  $CsCl$  结构的稀土化合物(如  $TmCd$  以及钙钛矿结构晶体  $PrAlO_3$  等)都具有杨-特勒转变行为。

对稀土锆石结构的材料进行的实验工作在理解合作杨-特勒效应的现代发展上有特殊作用。一方面，由于这些材料具有对可见光透明的特点，这样大量光学和光谱技术可用于获得能量移动和能级分裂的直接证据，这对于尖晶石结构材料是不可能的；另一

方面,稀土钒酸盐结构的杨-特勒转变发生在低温 ( $T_D \sim 10\text{K}$ ) 下,有利于观察比热反常或谱线特征.它们不会被热效应掩盖.这一低转变温度也意味着可以用外应力或磁场来产生电子能级的分裂,它们与相变产生的自发分裂有相同量级(参阅下面三种材料的能级图 20.9). 还有稀土钒酸盐的四方对称是轨道电子二重态存在的最低对称性,这个二重态仅耦合于单个晶格振动模,这比尖晶石情况又大为简单.

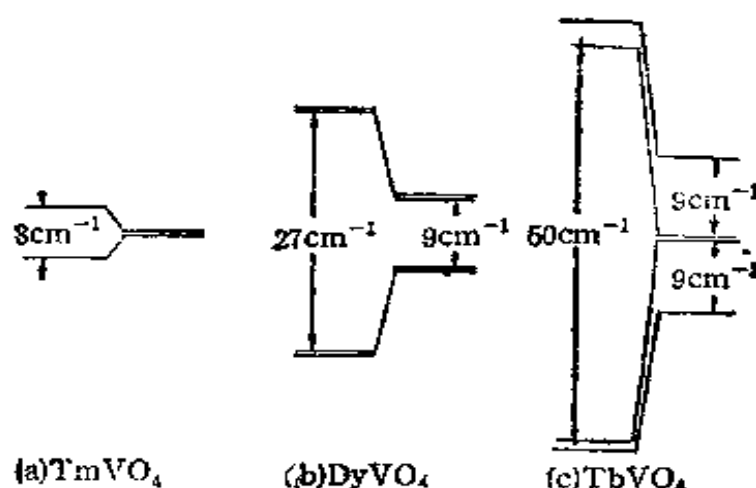


图 20.9  $\text{RVO}_4$  晶体中稀土离子的低激发电子能级.  
左边低于  $T_D$ , 右边高于  $T_D$ .

四方稀土钒酸盐中  $\text{TmVO}_4$ ,  $\text{DyVO}_4$  和  $\text{TbVO}_4$  都曾被详细研究过.三者都经历从四方至正交的杨-特勒转变.表 20.1 中给出了三种材料在相变前后对称性的变化.

这里我们限于稀土族的  $\text{TmVO}_4$  作略微详细的介绍.在 §20.5 节 (a) 中,我们已经用平均场理论对其物理性质作过理论上的分析,现在将给出一些实验结果以资比较.

(a) 热学性质 比热测量<sup>[123]</sup>首先证实  $\text{TmVO}_4$  中存在杨-特勒相变,图 20.10 示出实验结果与平均场理论的对比,两者符合得相当好,并证实了  $\text{TmVO}_4$  中杨-特勒相变是二级的.

(b) 静态应变<sup>[124]</sup> 为了理解合作杨-特勒效应,就需要知道在  $T < T_D$  时,晶格静态应变的大小与温度的依赖关系.

从式(20.65)–(20.69)容易得到



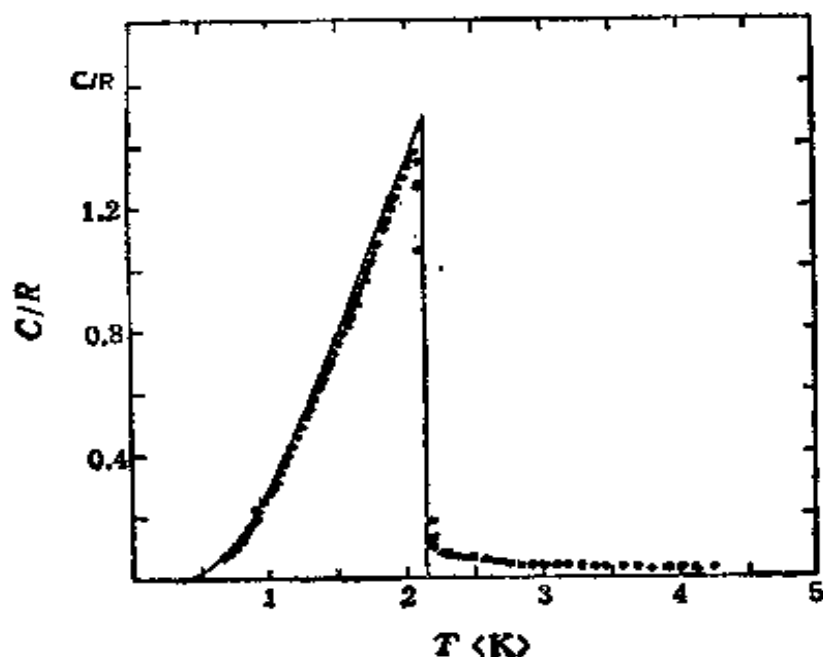


图 20.10  $\text{TmVO}_4$  比热的实验结果。实线代表平均场理论的结果。

$$c/c^0 = \tanh\left(\frac{c/c^0}{T/T_D}\right), \quad (20.95)$$

其中  $c^0 = \left(\frac{\mu}{c}\right)^{1/2}$ ，是  $T = 0\text{K}$  时的静态应变。

用单晶 X 光衍射可以从实验上得到  $\text{TmVO}_4$  的静态应变与温度的关系。实验结果与平均场理论公式 (20.95) 的比较表示于图 20.11。

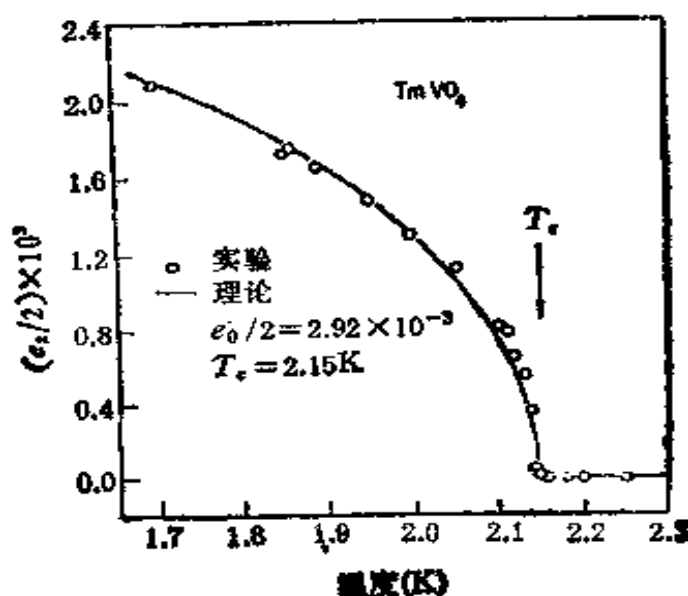


图 20.11 静态应变  $e_s/2$  作为温度的函数。实线是平均场理论结果式(20.77),  $T_c = 2.15\text{K}$   $e_0/2 = 2.92 \times 10^{-3}$ 。

(c) 弹性常数<sup>[125]</sup> 弹性常数对系统相变的研究是一个普遍的方法,对它的测量不仅可以找到软模,还能找到直接驱动相变的电子态与应变模的耦合强度的直接信息。超声技术可提供在靠近相变温度时弹性常数软化的直接观察。图 20.12 示出用超声技术测量的无磁场时弹性常数与温度关系,以及平均场的理论结果,在相变温度  $T_D$  处附近,两者符合甚好。

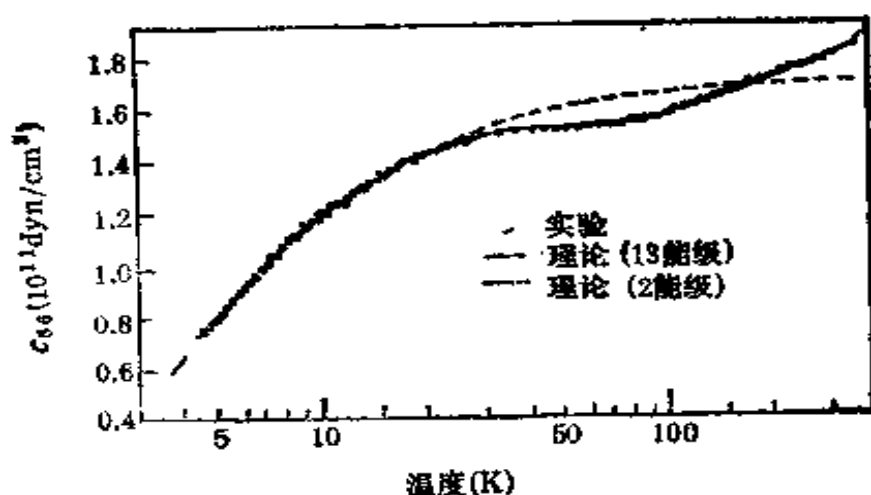


图 20.12  $TmVO_4$  的弹性常数  $c_{66}$  与温度的关系,两种理论曲线同时列出。

(d) 光学性质<sup>[126]</sup> 前面已经提到稀土族材料十分有利于光学研究。图 20.13 是用会聚单色平面偏振光沿[001]晶轴入射得到的。从图形可见,在  $T_D = 2.14K$  附近,存在与杨-特勒效应直接联系的光学上从单轴至双轴的转变。这是最直接的结构相变的证据,因为四方结构是光学单轴的晶体,而正交结构是光学双轴的晶体。

杨-特勒效应目前已成为固体物理研究的重要课题之一。它之所以得到发展,除前面提到的稀土材料的广泛使用外,还因为许多现代实验手段和方法的采用,如光散射、超声技术、红外吸收、介电函数、热学测量、中子散射、电子自旋共振等<sup>[33,34,112]</sup>。

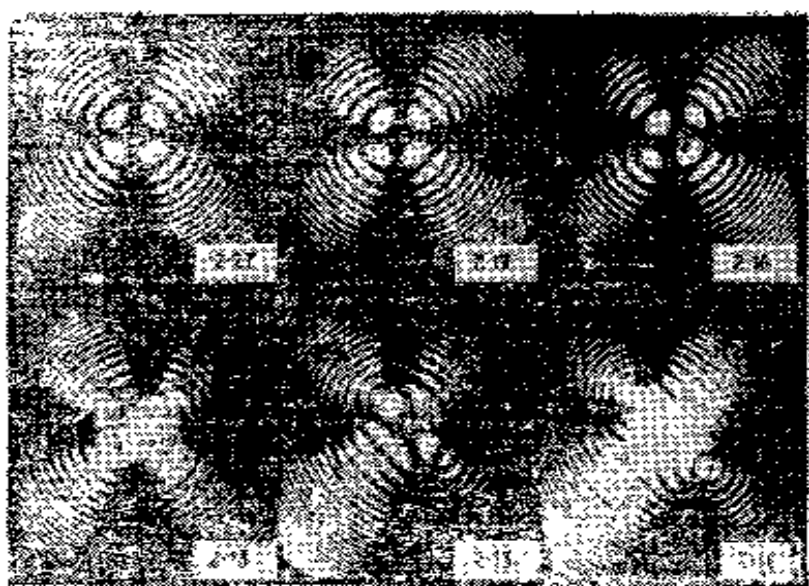


图 20.13 会聚单色平面偏振光沿晶轴  $c$  入射于  $\text{TmVO}_4$  得到的图样。

### III 佩尔斯相变和电荷密度波

作为电子-晶格相互作用产生结构相变的另一个重要实例是佩尔斯相变<sup>[37]</sup>,不同于杨-特勒效应,佩尔斯相变是在扩展态电子与晶格相互作用的情况下发生的,这在理论的处理上要容易些。

夫里德耳曾指出<sup>[34]</sup>,固体中发生结构相变的一种途径,即由强的电子-晶格耦合引起固体中某个振动模式的软化。这导致原来较简单结构的微弱调制,从而使完整晶体产生小幅度的相变。

#### § 20.7 佩尔斯失稳的物理内容

佩尔斯相变的基本概念早在五十年代就被提出,但只是由于最近十几年来以一维或准一维形式存在的金属和聚合物研究的蓬勃开展<sup>[127,128]</sup>,方始得到人们的重视,同时也推动了低维凝聚态物理学的迅速发展<sup>[20]</sup>。

依照热力学的理论,我们已经知道,物质形成某种晶体结构状态应该是满足能量极小条件的,也就是说,偏离这种特定的结构在能量上是不利的。佩尔斯指出<sup>[19]</sup>,某些金属或合金从全同原子间

直接相互作用力的考虑出发,应该取简单密集结构或体心立方,但实际上出现了比较复杂一些的结构。他认为,不妨把一维周期晶格作为研究这类问题的一个出发点。

设想一个一维周期晶格,有 $N$ 个全同原子以等间距排成原子链。由于相互作用,价电子不再属于某个原子,而是在晶格中作共有化运动,即电子是在周期性的势场中运动。如果电子的势能同系统中电子能量的平均值相比是小量,那么就可以在自由电子模型的基础上作微扰,此即能带理论中的近自由电子近似(参看§2.5)。根据对这一模型的分析,周期场中电子的能量分布形成导带和禁带。

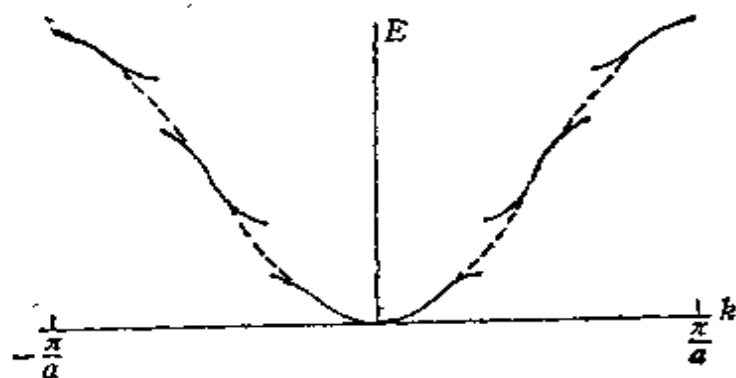


图 20.14 一维晶格畸变时的能带分裂。

一维周期晶格的电子能谱由图 20.14 中虚线和相连的实线所示。这是倒格子空间的第一布里渊区

$$-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}. \quad (20.96)$$

假定原子链发生某种畸变,也就是每个原子有一些偏离平衡的位形,每相隔 $r$ 个原子位移相同。这降低了原来的平移对称性。这时可以将 $r$ 个原子的集合作为一个新的原胞,点阵矢量是 $ra$ 的倍数。原来的能量曲线将由于畸变引起的修正而变为 $r$ 个不同的带。譬如对于 $r=3$ 的情况,我们得到新的能量曲线,由图 20.14 实线所示,也可以采用简约区方案变为图 20.15。

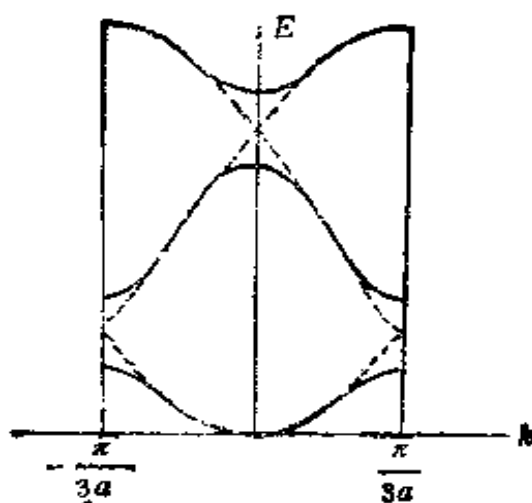


图 20.15 一维晶格三聚化后的简约区能带。

在这里作一个简单的说明，位移产生的效果可以用简并微扰处理。这相当于能带理论中的近自由电子微扰方法。必须注意到，位移产生的畸变势  $\delta V(x)$  将产生出在上图垂直方向上不同态之间跃迁矩阵元。在约化区的边缘和中部通常的微扰理论失败，故存在连接近相同能量的两态的不为零的矩阵元。畸变的效果是使图 20.15 中任何两个互相靠近的能量分开，也就是产生了新的能隙。根据 §20.4 的分析我们知道，在这些间断点的附近，绝热近似实际上是不合适的。理论研究必须一开始就将电子-晶格相互作用包括在系统的哈密顿量里，这是下一节的任务。现在我们暂时满足于定性的说明，可以得到在波矢

$$k_\rho = \frac{\rho\pi}{ra}, \quad \rho = 1, 2, \dots, r-1 \quad (20.97)$$

处能隙宽度为下列矩阵元的两倍

$$V_\rho = \int \phi_{k_\rho}^*(x) \delta V(x) \phi_{-k_\rho}(x) dx, \quad (20.98)$$

其中  $\phi_{k_\rho}(x)$  是畸变前原子链上的布洛赫波函数。

在图 20.14 上，如果能隙两边能带上都填满电子，则全部电子能量没有受到畸变影响。但如果能隙出现在费密面附近，能量下降的态全被填满而能量上升的态全部空着，结果电子系统存在净

的能量下降。可以推想,对于能带部分填满的一维金属,周期晶格结构将是不稳定的。因为我们总可以找到一个适当的  $r$  的畸变,这时晶格常数  $a' = ra$ , 布里渊区边缘  $k'_B = \frac{\pi}{a'}$  恰与费密面  $k_F$  重合,电子系统能量下降最大,即

$$\begin{aligned} k'_B &= \frac{\pi}{a'} \\ &= k_F, \end{aligned} \quad (20.99)$$

或

$$a' = \frac{\pi}{k_F}, \quad (20.100)$$

这说明晶格畸变后,新周期间距  $a'$  决定于电子的费密波矢  $k_F$ , 与原晶格常数无关。

应该附带指出,晶格畸变会增加弹性能,但弹性能正比于原子位移  $u$  的平方。 $u$  一般较小,故弹性能的增加将小于电子能量降低,也就是说,畸变有利于总能量的降低。

作为明确的例子,现在考虑每个原子恰好提供一个传导电子的情况。自旋可以取两个不同方向,这时费密面位于  $k = \pm\pi/2a$  处,而布里渊区边界在  $k = \pm\pi/a$  处。利用上面的讨论,即取  $r = 2$ ,这时畸变相当于原子两两成对,费密分布边缘上产生能隙。能带分裂为两个较小的子带。其中一个填满,另一个空着。这个过程相当于金属到绝缘体或半导体的转变,具体视能隙大小而定,下一节将对  $r = 2$  的情况进行定量的分析。

现在讨论一维或准一维导体的条件,并介绍一些实验结果<sup>[37,129]</sup>。

理想的一维(实验上做得到的往往是准一维)导体应该满足许多要求。但主要的考虑是,它应该是由原子或分子构成的平行链。由于单链上的最高电子占有态强烈地相互作用形成导带,电子容易在给定的链上运动,但是从一个链转移至另一个链的几率很小,必须通过激活或隧道过程。这就是说导电性质存在很强的各向异

性,其差别可达  $10^2-10^6$  量级。因此电导行为沿着链方向是金属性的,而不同链之间则是扩散性的。由于平均自由程  $\rho$  与电导率  $\sigma$  成正比,用  $\rho_{\parallel}$  和  $\rho_{\perp}$  分别代表平行和垂直于传导链的电子平均自由程,条件  $\rho_{\parallel} \gg \rho_{\perp}$  给出了平均自由程的相对尺寸,但尚不足规定一维导体,更强的条件是  $\rho_{\parallel} \gtrsim a, \rho_{\perp} \ll b, a$  是沿着链方向原子的距离,  $b$  是链间距离。

有几类物质形成弱耦合线性链的列阵,可以看作准一维导体,包括 (a) 铂链盐 KCP; (b) 有机电荷转移盐; (c) 过渡金属三硫化合物  $AB_3$ ; (d) 导电聚合物如聚乙炔  $(CH)_x$  等<sup>[107,129,130]</sup>。当温度降低时,一维导体可能发生佩尔斯相变,出现超晶格和电荷密度波 (CDW),并变为绝缘体或半导体。部分一维导体的电导率参数、相变温度、超晶格常数 (CDW 波长) 等示于表 20.2 中。

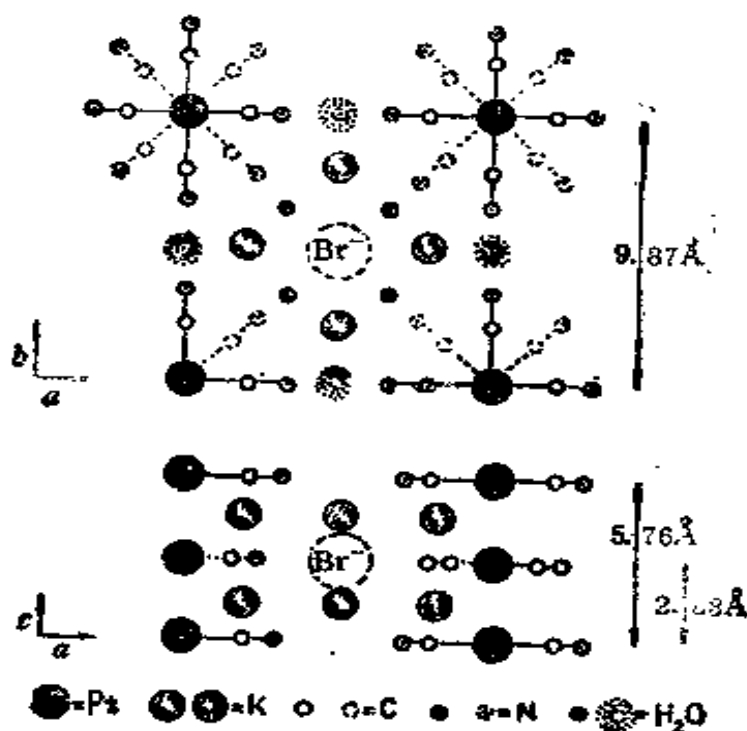


图 20.16 KCP 的结构。

KCP 的分子式为  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_{10}\text{X}_{0.3} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{X} = \text{Br}$  或  $\text{Cl}$ , 属于混合价平面过渡金属化合物。这类化合物有许多种,但研究得最广泛的还是 KCP。它可以长成很大的单晶,其基本单胞是平面

Pt(CN)<sub>4</sub> 复合物<sup>[131]</sup>, 如图 20.16 所示。它的结构特征是线性多层堆积形式, 沿着链方向 Pt 之间距离为 2.88 Å (比纯铂金属最近邻距离稍长), 而链间距离约为 9.87 Å, 各向异性十分明显。KCP 中导带由 Pt 原子的 *d* 轨道电子形成, 有一维金属性质。室温下电导率在平行和垂直链方向差 10<sup>5</sup> 量级<sup>[132,133]</sup>。这个简单图象由光学测量进一步证明, 光偏振平行于 *c* 轴有金属反射率, 而垂直于 *c* 轴有一介电响应。KCP 在 300K 处发生金属-绝缘体转变, 直至低温下是一个绝缘体。该物质的晶格动力学性质曾由 X 光散射<sup>[134]</sup>和中子非弹性散射<sup>[135]</sup>详细研究过。测量证明声子谱上强科恩反常的存在, 这将使声子频率软化而引起佩尔斯失稳。

表 20.2 一维导体的特性参数

材 料	TTF-TCNQ	TaS <sub>3</sub>	NbSe <sub>3</sub>	KCP
$\sigma_{\parallel}$	10 <sup>4</sup> [Ωcm] <sup>-1</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>2</sup>
$\sigma_{\perp}$	5 [Ωcm] <sup>-1</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>-2</sup>
相变点 <i>T<sub>c</sub></i>	53K	215	144	~300
CDW 波长 晶格常数	3.76	4.0	4.16	6.0
佩尔斯相变	有	有	无	有

另一类满足准一维导体的基本要求的化合物是有机电荷转移盐 TTF-TCNQ (tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane) 历史上“金属”一词曾被用于由一种或几种金属元素构成的固体, 但现在合成有机化合物如 TTF-TCNQ 在宽广的温度范围内被证明有金属性质, 但材料本身都是由非金属元素如碳、氮、硫、氢等构成, 其基本结构如图 20.17 所示。这些化合物由分离而且均匀的层状分子构成, 每一层由 TTF 平面分子或 TCNQ 平面分子构成。TCNQ 分子的一个重要性质是具有从其他分子夺取电子



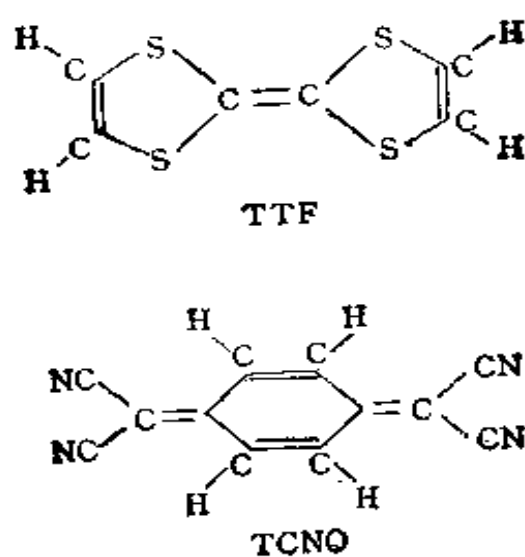


图 20.17 (a) TTF 和 TCNQ 的分子结构。

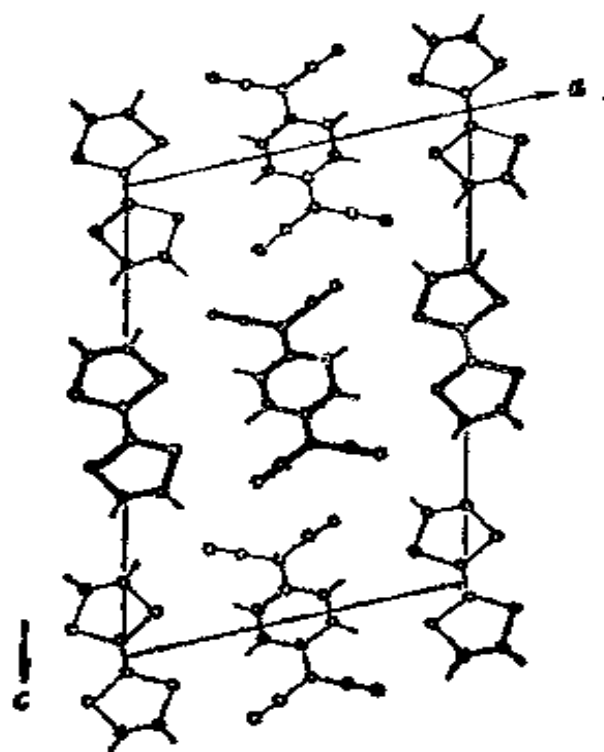


图 20.17 (b) TTF-TCNQ 的平行链晶体结构。

的强烈倾向，即它是一个很好的电子“受主”。许多令人感兴趣的有机导体由 TCNQ 构成。图 20.17(b) 所示的是在  $ac$  平面上的投影，其晶格常数  $a = 12.30 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.82 \text{ \AA}$ ,  $c = 18.47 \text{ \AA}$ ,  $ac$  间夹角  $\beta = 104.5^\circ$ ，结构是沿  $b$  轴堆积成柱。TCNQ 阴离子的最高

占有轨道是  $\pi$  轨道，正是这些  $\pi$  分子轨道的相互作用导致固体中导带的形成。TTF 是一个良好的电子“施主”，平均每个分子向 TCNQ 转移 0.6 个电子<sup>[336]</sup>。TTF 与 TCNQ 间距离十分短，波函数重叠，电子成为共有的。b 方向的电导率比 a 或 c 方向电导率大三个量级，形成准一维导体。TTF-TCNQ 的佩尔斯相变即金属至绝缘体的转变发生在 53K 附近<sup>[337]</sup>。

有关过渡金属硫化物和导电聚合物可参阅有关文献<sup>[240]</sup>，这里不作介绍。

## §20.8 佩尔斯相变的定量理论

现在根据平均场理论对佩尔斯相变作一些微观基础上的定量讨论<sup>[337]</sup>。§20.3 中已经给出电子系统对外势的密度响应函数，并指出其中存在科恩反常。由于正离子的振动等价于在电子系统中提供一个扰动势，这种扰动势同样引起电子系统的不稳定性。在一维金属中，传导电子系统在波矢  $2k_F$  处的密度响应趋于发散，同时相应的声子频率突然下降趋于零，这是一种强科恩反常。声子频率的软化将伴随着晶体结构之不稳定，从而发生佩尔斯相变。上一节对于佩尔斯相变在能量方面的得失已经讨论过，知道在合适条件下，佩尔斯相变在能量上是有利的。本节利用前面已经介绍过的电子-声子哈密顿量来推导声子软化频率  $\Omega_P$ ，相变温度  $T_P$ ，晶格畸变量  $u$  和能隙宽度  $E_g$  等。

这里考虑的是一维无相互作用传导电子系统，它耦合于线性离子链的振动<sup>[337]</sup>，这样一个一维金属的哈密顿量可由式 (20.12)，(20.16)，(20.18) 改写而得到

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_k E_k c_k^\dagger c_k + \sum_q \hbar \omega_q b_q^\dagger b_q \\ & + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{kq} g_{kq} c_{k+q}^\dagger c_k (b_q + b_{-q}^\dagger), \quad (20.101) \end{aligned}$$

其中第一项为一维电子系统，第二项为一维声子系统，第三项为前两者之耦合作用。这就是著名的夫留里希哈密顿量<sup>[138]</sup>。在凝

胶模型里点阵周期性对电子-声子耦合和对声子频率的影响都被忽略,此外  $g_{kq}$  往往被取作常数。

已经证明,电子系统对波矢  $2k_F$  的外场是不稳定的。电子-声子相互作用相当于对电子提供一个力,包括所有的波矢,其中也有  $2k_F$  项。因此,电子-声子相互作用是系统失稳的一个机制。为了求得存在电子-声子相互作用时声子频率的表达式,现在将式(20.101)改写为另一形式。由式(20.14),晶格振动部分为

$$\mathcal{H}_{ph} = \frac{1}{2} \sum_q \{P_q P_{-q} + \omega_q^2 Q_q Q_{-q}\}. \quad (20.102a)$$

另外参阅式(20.15a)和(20.30),相互作用部分写作

$$\mathcal{H}_{e-ph} = g \sqrt{\frac{2\omega_q}{N\hbar}} \sum_q \rho_{-q} Q_q, \quad (20.102b)$$

而电子部分即式(20.101)中第一项不作任何变化。

由相互作用产生的不稳定性不仅影响电子系统,也影响晶格系统。为求晶格振动所受影响,可以计算简正坐标的运动方程

$$\hbar^2 \ddot{Q}_q = -[[Q_q, H], H], \quad (20.103)$$

用对易关系

$$[Q_q, P_{q'}] = i\hbar \delta_{qq'}$$

给出

$$\ddot{Q}_q = -\omega_q^2 Q_q - g \left( \frac{2\omega_q}{N\hbar} \right)^{1/2} \rho_{-q}. \quad (20.104)$$

上式说明,晶格除受到恢复力  $-\omega_q^2 Q_q$  外,还有电子系统附加的一个力。电子-声子相互作用可以进行平均场近似处理。对照式(20.102b)与(20.29),并对  $\rho_q$  取其对有效势  $g(2\omega_q/N\hbar)^{1/2} Q_q$  的平均响应代替,记得密度响应函数的定义式(20.24),可得到

$$\begin{aligned} \ddot{Q}_q &= -\omega_q^2 Q_q + (2g^2\omega_q/\hbar N)\chi(q)Q_q \\ &= -Q_q^2 Q_q, \end{aligned} \quad (20.105)$$

$$Q_q^2 = \omega_q^2 - (2g^2\omega_q/N\hbar)\chi(q). \quad (20.106)$$

式(20.106)是考虑到电子-声子相互作用后平均场近似下波矢  $q$  的声子频率。

$\omega_q$  度量了简振模  $Q_q$  的恢复力, 因此对于稳定的晶格必须在  $q$  为任何值时, 满足  $\omega_q^2 > 0$ . 式(20.106)中右边第二项来自传导电子的密度响应: 电子运动试图屏蔽离子位移而降低  $Q_q$  的恢复力. 在足够低温时,  $\chi(2k_F)$  将任意大, 故  $Q_{2k_F}^2$  有可能成为负的, 这时发生了晶格失稳. 这从式(20.45)可知, 温度降低时,  $\chi(q)$  在  $q = \pm 2k_F$  处迅速增加, 故在某个温度处,  $Q_q$  趋于零. 换言之, 在某个温度  $q = \pm 2k_F$  模式的恢复力消失, 这时晶格发生畸变. 这就是§20.3 和§20.7 中提到的科恩反常. 图 20.18 给出了中子非弹性散射对一维导体 KCP 中  $LA$  声子的测量结果以及和理论的比较<sup>[139]</sup>. 同样的测量也曾在一维有机导体 TTF-TCNQ 中进行, 也得到了令人满意的相同的结果<sup>[140]</sup>.

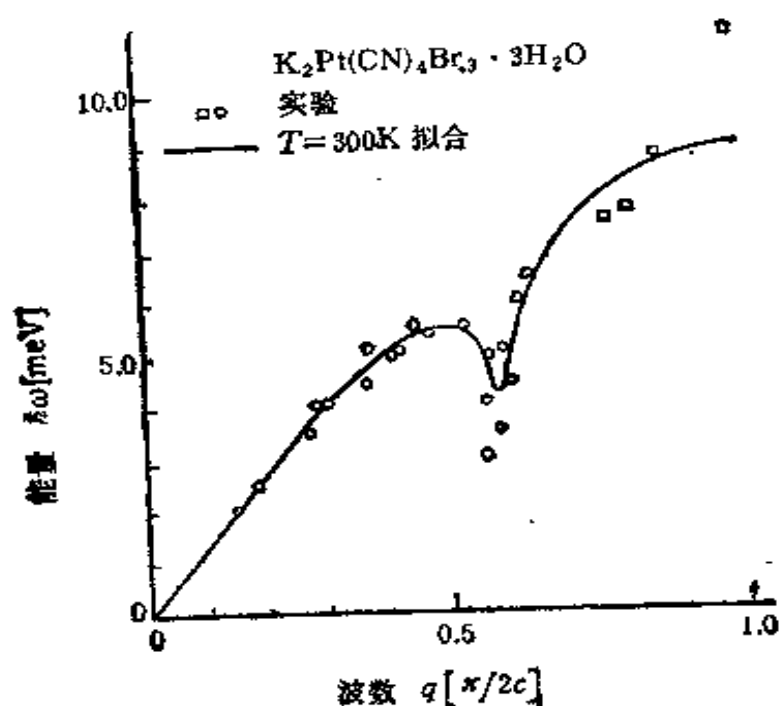


图 20.18 KCP 中电子-声子互作用产生的软模示意图。

方程(20.45)代入式(20.106)可以计算  $2k_F$  声子频率

$$Q_{2k_F}^2 = \omega_{2k_F}^2 - \left( \frac{g^2 N(0) \omega_{2k_F}}{N \hbar} \right) \ln \left( \frac{1.14 E_F}{k_B T} \right). \quad (20.107)$$

$Q_{2k_F}$  趋于零的温度是平均场近似下佩尔斯转变温度  $T_P$ , 可求得

$$k_B T_F = 1.14 E_F \exp\left(-\frac{1}{\lambda}\right), \quad (20.108a)$$

$$\lambda = g^2 N(0) / N \hbar \omega_{2k_F}. \quad (20.108b)$$

而  $2k_F$  的声子频率又可改写为

$$\omega_{2k_F}^2 = \lambda \omega_{2k_F}^2 \ln\left(\frac{T}{T_F}\right). \quad (20.109)$$

方程(20.109)明显地反映了科恩反常, 温度降低时,  $2k_F$  附近声子软化, 而在佩尔斯转变温度处,  $\omega_{2k_F}$  趋于零.

下面对一维周期点阵每个原子只有一个传导电子的情况作一些深入的讨论<sup>[20, 139, 141]</sup>. 这时一维电子-声子耦合系统哈密顿量可在紧束缚近似下用局域表示写作

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_n t(u_{n+1} - u_n)(c_{n+1}^\dagger c_n + c_n^\dagger c_{n+1}) \\ & + \sum_q \hbar \omega_q b_q^\dagger b_q. \end{aligned} \quad (20.110)$$

上式是在式(20.22)基础上, 将等距离格点看作等价格点, 并且每个格点上电子能量取为零而得到的, 而且我们还忽略了声子系统的零点振动能.  $c_n^\dagger, c_n$  分别代表格点  $n$  上瓦尼尔态电子的产生和湮灭算符. 如果将式(20.110)对  $t(u_{n+1} - u_n)$  作小量展开, 并保留至一级项则有

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & t_0 \sum_n (c_{n+1}^\dagger c_n + c_n^\dagger c_{n+1}) + \sum_q \hbar \omega_q b_q^\dagger b_q \\ & - \alpha t_0 \sum_n (u_{n+1} - u_n)(c_{n+1}^\dagger c_n + c_n^\dagger c_{n+1}). \end{aligned} \quad (20.111)$$

因为我们假设  $t(u) = t_0 \exp(-\alpha u)$ , 故其零级和一级展开系数分别为  $t_0$  和  $-\alpha t_0$ .

利用式(20.13a)、(20.15a)、(20.20b)和(20.20c), 我们又可得到在一维布洛赫态里

$$\mathcal{H} = \alpha t_0 \sum_k \cos k a c_k^\dagger c_k + \sum_q \hbar \omega_q b_q^\dagger b_q$$

$$+ \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k,q} g_{k,q} (b_a^\dagger + b_{-q}) c_k^\dagger c_{k+q}, \quad (20.112)$$

其中

$$g_{k,q} = -\alpha \hbar \omega_q \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_q}} [(e^{iqa} - 1)e^{ik_a} - (e^{-iqa} - 1)e^{-ik_a}] \quad (20.112a)$$

注意电子-声子耦合在长波长声子、即  $q \rightarrow 0$  时消失。

我们研究  $T = 0$  时的简单情况，即半满能带时的佩尔斯失稳。 $N$  个电子占有  $\frac{N}{2}$  个  $k$  态，其中向上和向下自旋同等数量，最高占据态  $k = k_F = \pm \frac{\pi}{2a}$ ，在费密面上造成能隙的声子为  $q_0 = \pm 2k_F$

$= \pm \frac{\pi}{a}$ （注意  $\pm \frac{\pi}{a}$  是同样的波矢，因为它们仅差倒格矢  $\frac{2\pi}{a}$ ）。这个声子相应于一个畸变，近邻原子在相反方向上位移相同的量，引起原子配对或二聚化（可参阅图 20.19）。

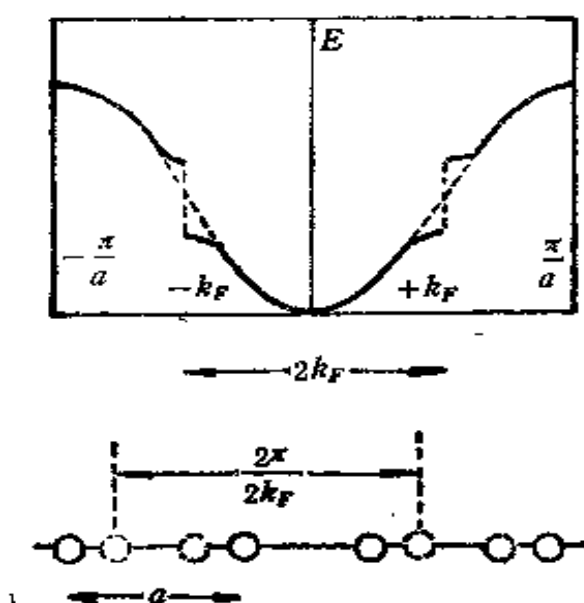


图 20.19 半满能带的佩尔斯相变  $E(k)$  在  $\pm k_F$  处出现能隙，并且离子发生二聚化。

由于  $q_0 = \pm 2k_F$  时引起电子的强烈散射，故式(20.112)可近似为

$$\mathcal{H} = 2t_0 \sum_k \cos ka c_k^\dagger c_k + \sum_q \hbar \omega_q b_q^\dagger b_q + \sum_{k+q_0} \Delta c_k^\dagger c_{k+q_0}, \quad (20.113)$$

其中  $\Delta = (1/\sqrt{N})|g|\langle b_{q_0}^\dagger + b_{-q_0} \rangle$ , 并且  $g_{kq}$  的值近似地取在  $q = q_0, k = \frac{\pi}{2a}$  处, 即

$$g = 4\alpha t_0 \sqrt{\frac{\hbar}{2M'_{q_0}}}. \quad (20.113a)$$

为了求解式(20.113)的本征值方程, 可类似地利用能带理论中近自由电子简并微扰方法。因为  $\epsilon_k$  与  $\epsilon_{k+q_0}$  靠得很近, 我们令波函数为

$$|\phi\rangle = c_1|k\rangle + c_2|k+q_0\rangle,$$

故求得二重简并的久期方程为

$$\begin{vmatrix} E - 2t_0 \cos ka & \Delta \\ \Delta & E + 2t_0 \cos ka \end{vmatrix} = 0,$$

即电子能量为

$$E_{\pm} = \pm (4t_0^2 \cos^2 ka + \Delta^2)^{1/2}. \quad (20.114)$$

容易看出, 上式在  $k = \pm \frac{q_0}{2}$ , 即费密面处, 电子能级产生  $2\Delta$  的能隙。

应该注意到, 对于稳定的一维周期晶格,  $\langle b_q^\dagger \rangle$ 、 $\langle b_q \rangle$  等量为零。但现在晶格并不能保证稳定, 从而使  $\Delta$  可能为有限值。  $\Delta$  取何值依赖于能量对  $\Delta$  精确的泛函依赖关系。可以推得  $\Delta$  的一个非零值, 它相应于初始假定的平衡位形的一个静态畸变。

整个电子系统能量在  $T=0$  时仅是  $E^-(k)$  对占据态的求和

$$\begin{aligned} E_{el} &= \sum_k E_k^- \\ &= -2 \frac{Na}{2\pi} \int_{-\pi/2a}^{\pi/2a} (4t_0^2 \cos^2 ka + \Delta^2)^{1/2} dk. \end{aligned} \quad (20.115)$$

这是一个完全椭圆积分,若  $\Delta/t_0 \ll 1$ , 可以近似为

$$E_{el} \approx -\frac{4Nt_0}{\pi} \left[ 1 + \frac{\Delta^2}{16t_0^2} \left( 2\ln \left| \frac{8t_0}{\Delta} \right| + 1 \right) \right], \quad (20.116)$$

整个系统能量是电子能量和晶格能量之和。晶格能量可这样近似求出

$$\begin{aligned} E_{latt} &= \sum_q \hbar\omega_q \langle b_q^\dagger b_q \rangle \\ &\approx \sum_{q_0} \hbar\omega_{q_0} \langle b_{q_0}^\dagger \rangle \langle b_{q_0} \rangle \\ &\approx 2\hbar\omega_{q_0} \cdot \frac{N}{4} \left| \frac{\Delta}{g} \right|^2 \\ &= \frac{N}{2} \hbar\omega_{q_0} \left| \frac{\Delta}{g} \right|^2, \end{aligned} \quad (20.117)$$

这里用了近似  $\langle b_{q_0}^\dagger \rangle = \langle b_{q_0} \rangle = \frac{\sqrt{N}}{2} \frac{\Delta}{|g|}$ 。

这时已经清楚,自发畸变将在  $T=0$  时发生,因为当  $\Delta$  取小量时,  $E_{el} \sim -\Delta^2 \ln(t_0/\Delta)$  将超过弹性能  $E_{latt} \sim \Delta^2$ , 畸变大小可用对

$$E(\Delta) = E_{el} + E_{latt}, \quad (20.118)$$

求极小

$$\frac{\delta E(\Delta)}{\delta \Delta} = 0$$

而得,结果是

$$\Delta = 8|t_0|e^{-1/\lambda}. \quad (20.119)$$

在紧束缚模型中

$$\begin{aligned} \lambda &= |g|^2/(\pi|t_0|\hbar\omega_{q_0}) \\ &= \frac{16}{\pi} |t_0| \frac{\hbar^2\alpha^2}{2M} / (\hbar\omega_{q_0})^2, \end{aligned} \quad (20.120)$$

这样佩尔斯失稳随  $\alpha$  和  $|t_0|$  的增大及声子能量的减小而加强。

现在我们估计一个 TCNQ 分子链的  $\Delta$ , 用分子轨道计算所得数据<sup>[142]</sup>



$$\epsilon_0 = -110 \text{ meV},$$

$$\frac{\hbar^2 \alpha'}{2M} = 0.024 \text{ meV},$$

并取近似  $\hbar\omega_{q_0} = k_B\theta_D = 7.7 \text{ meV}$ , 我们得到  $\lambda = 0.23$ ,  $\Delta = 11.4 \text{ meV}$  ( $\Delta/k_B \approx 132 \text{ K}$ ). 再利用式 (20.13a)、(20.15a) 及  $\langle b_{q_0} \rangle$ 、 $\langle b_{q_0}^\dagger \rangle$  的近似值, 容易求得晶格间距的调制幅度

$$\begin{aligned} \langle u \rangle &= \frac{1}{2} \langle u_{n+1} - u_n \rangle \\ &= |\Delta/2\alpha t_0| \\ &= 0.035 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

对  $T > 0$  的情况, 其推导程序基本上与上述相同, 不过用包含  $\Delta(T)$  作为函数的电子自由能公式代替式 (20.115), 即

$$F_{el} = -k_B T \frac{Na}{\pi} \int_{-\pi/2a}^{\pi/2a} \ln [(1 + e^{-\beta E_k^-})(1 + e^{-\beta E_k^+})] dk. \quad (20.121)$$

忽略小的声子熵并对整个自由能求  $\Delta(T)$  的极小, 可以发现能隙随增加温度而降低, 就象 BCS 超导理论的结果那样, 如图 20.20 所示。能隙在临界温度  $T_P$  处消失。

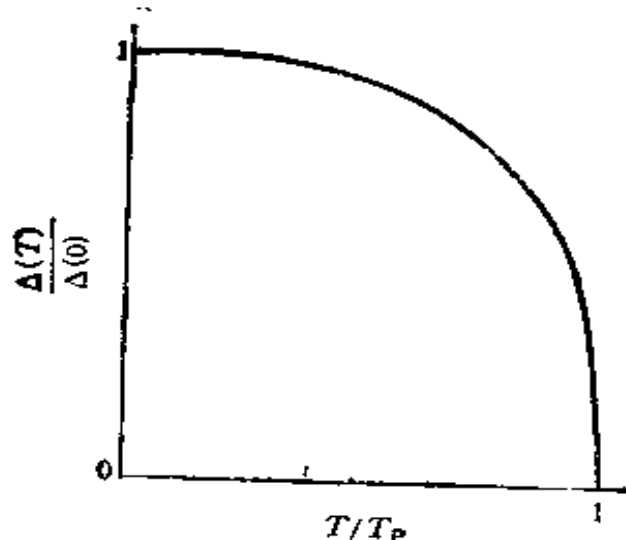


图 20.20 佩尔斯相变的有限温度下约化能隙函数。

$$k_B T_P = 0.57 \Delta(0), \quad (20.122)$$

由此可求得

$$T_p \approx 75K,$$

与表 20.2 所列相接近。

苏式沛等在关于聚乙炔中孤子激发的著名论文<sup>[143,144]</sup>中,用正则变换方法处理哈密顿量(20.113),并用聚乙炔的参数来确定原子畸变位移 $u$ 和能隙 $\Delta$ 等,所得结果与上面所述大致相同。

## § 20.9 电荷密度波

在一维导体的佩尔斯相变过程中,晶格的畸变和电荷密度波的产生是一种共存的现象。前面我们集中注意力于佩尔斯失稳以及由之产生的晶格畸变,本节将介绍电荷密度波的基本概念和有关问题。在本卷的§12.8中曾经介绍晶体的结构相变与调制波的关系,电荷密度波也是一种调制波。

在佩尔斯失稳导致的晶格畸变中,新的周期性引入新的布里渊区边界,并在单电子能带结构靠近边界处产生能隙。由于费密面与新的布里渊区边界是重合的,因此占据电子态,从而整个电子系统能量降低。当电子能量的降低超过了弹性能量的增加,畸变态将是基态。晶格畸变将对电子产生作用力,这时平均电子密度算符将有非零值 $\langle \rho_{2k_F} \rangle$ 和 $\langle \rho_{-2k_F} \rangle$ 。稳定性要求晶格恢复力应该和畸变与电荷密度波之间的相互作用力平衡<sup>[137]</sup>。

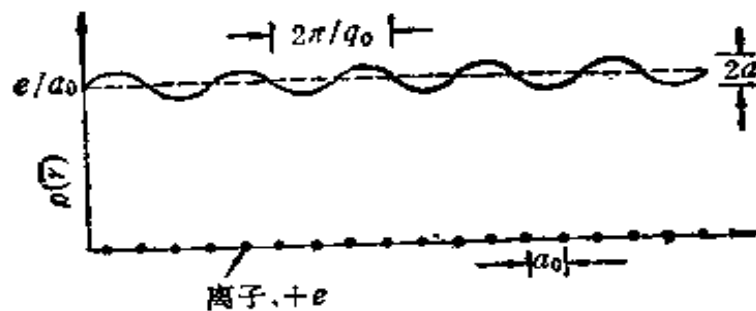


图 20.21 电荷密度波和点阵畸变关系的示意图。

电荷密度波和晶格畸变紧密联系着。我们可以换一种角度来看问题<sup>[34,145]</sup>。如图 20.21 所示,考虑正离子均匀排成一行,并且电子密度也均匀分布以保持电中性。如果传导电子有一正弦形微扰

产生,净负电荷(已抵偿离子电荷后)出现在电荷密度波的极大处,而净正电荷出现在极小位置上。这种态的振荡库仑能较大,实际上这种激发是等离激元(plasmon),能量 $\sim 10\text{eV}$ 。但如果正离子离开极小位置靠近极大位置,库仑能将大为降低,即耦合畸变将是基态,也就是说电荷密度波在强的电子-声子耦合中更可能发生。

应该指出,不仅一维电子-声子相互作用系统会出现电荷密度波,某些二维和三维体系也可能出现电荷密度波以及自旋密度波(SDW)。在简单金属(如碱金属 Na, K 中),假定背景正电荷没有力学刚度,而是可变形的均匀电荷凝胶,这个特殊的假定保证微观电场总为零。因为碱金属 Na 和 K 中作用到传导电子上的晶体势很小,电子的运动可以被看作各向同性的,其简并费密海是近自由电子状的。但如果取哈特里-福克近似来研究问题,可以证明,存在电荷密度波和自旋密度波的态比平面波态能量更低、更为稳定<sup>[146]</sup>。这时不同于一维系统考虑电子-声子相互作用引起佩尔斯失稳来得到电荷密度波,电子之间的交换能和关联能将直接导致电荷密度波或自旋密度波,这是各向同性金属中对称破缺的基础。许多实验研究似乎支持碱金属中存在电荷密度波的观点。

电荷密度波必须在某个温度之下形成。对一维导体来说,这个温度就是佩尔斯相变温度  $T_p$ 。考虑到电子间可能存在的变换或关联作用,可以将自旋取向相反的电子分开处理<sup>[20]</sup>。这时两种电子的密度分布分别为

$$\rho_+ = \frac{1}{2} \rho_0 [1 + p(\cos q_0 \cdot r + \varphi_+)], \quad (20.123a)$$

$$\rho_- = \frac{1}{2} \rho_0 [1 + p(\cos q_0 \cdot r + \varphi_-)], \quad (20.123b)$$

其中  $\rho_0$  是电子的平均密度、 $p$  是密度涨落的相对振幅。可以区分下述三种情况讨论:

(a)  $\varphi_+ = \varphi_- = \varphi$ 。这时自旋朝上和朝下的电荷密度同相位,两者相加形成总的电荷密度波。见图 20.22(a)

$$\rho = \rho_+ + \rho_-$$

$$= \rho_0 [1 + p \cos(q_0 \cdot r + \varphi)],$$

同时两者的自旋正好相互抵消,总自旋到处为零,即

$$S = \frac{\hbar}{2} \rho_{\uparrow} - \frac{\hbar}{2} \rho_{\downarrow} = 0,$$

这时空间只有电荷起伏而没有自旋起伏,也就是存在电荷密度波。电子电荷的起伏将引起空间出现电场,电场能量的增加是不利于电荷密度波形成的。而且一般情况下,正电背景不是刚性的,电子密度起伏会曳引晶格产生畸变,以抵消空间电场并降低能量。

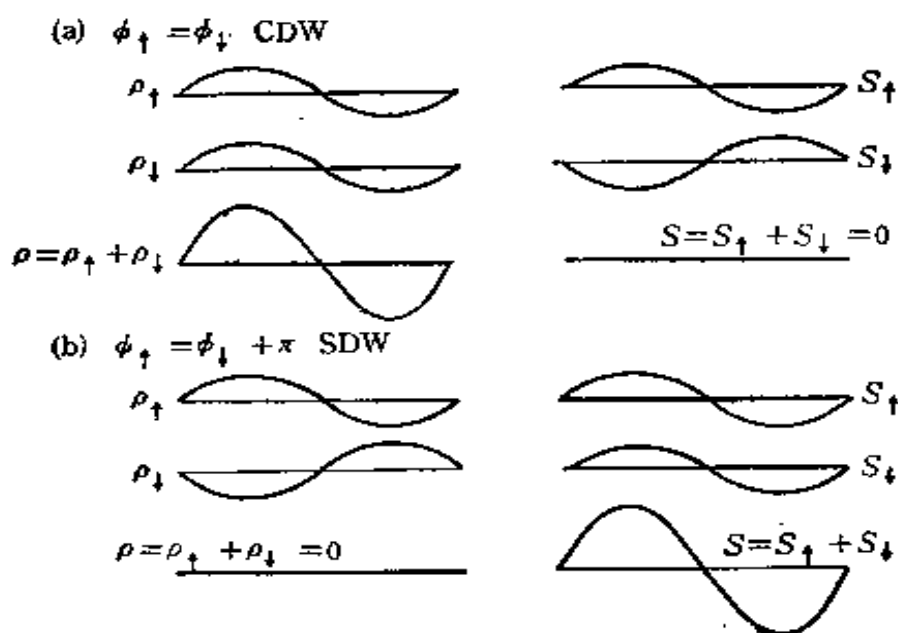


图 20.22 电荷密度波和自旋密度波。

(b)  $\varphi_{\uparrow} = \varphi_{\downarrow} + \pi = \varphi$ . 两个自旋取向相反的电子的电荷密度波反位相。这时总电荷密度是均匀的,有

$$\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow} = \rho_0,$$

但是自旋密度则相互叠加为

$$\begin{aligned} S &= \frac{\hbar}{2} \rho_{\uparrow} - \frac{\hbar}{2} \rho_{\downarrow} \\ &= \frac{\hbar}{2} \rho_0 p \cos(q_0 \cdot r + \varphi), \end{aligned}$$

这时空间中电荷密度是均匀分布的,自旋密度出现了周期起伏,这就是自旋密度波。见图 20.22(b)。人们认为铬和某些其他材料中