

Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України

Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ДУБЛЕНИЧ Юрій Ігорович

УДК 537.9, 537.622

ДИСЕРТАЦІЯ

ФАЗОВА ПОВЕДІНКА ДЕЯКИХ ПСЕВДОСПІНОВИХ ТА ПСЕВДОСПІН-ЕЛЕКТРОННИХ МОДЕЛЕЙ

01.04.02 — теоретична фізика

(104 — фізика та астрономія)

10 — природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Ю. І. Дубленич

Науковий керівник Стасюк Ігор Васильович, член-кореспондент НАН України,
доктор фіз.-мат. наук, професор

Львів — 2021

АНОТАЦІЯ

Дубленич Ю.І. Фазова поведінка деяких псевдоспінових та псевдоспін-електронних моделей. — Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.02 «Теоретична фізика» (104 — Фізика та астрономія). — Інститут фізики конденсованих систем НАН України, Львів, 2021.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню фазових переходів та розшарування фаз у псевдоспінових та псевдоспін-електронних моделях, що описують поведінку ланцюжків алексних йонів кисню у високотемпературних надпровідниках типу $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, шаруваті інтеркальовані сполуки та деякі сегнетоелектрики. У наближенні середнього поля розглянуто псевдоспін-електронну модель зі псевдоспіном $S = 1/2$ з прямою взаємодією псевдоспінів та з поперечним полем за відсутності перенесення електронів. У режимі $\mu = \text{const}$ виявлено фазові переходи першого роду (зі стрибкоподібною зміною середнього значення псевдоспіна та середньої електронної концентрації) двох типів: перші у випадку $T \rightarrow 0$ зникають зі збільшенням поперечного поля, інші залишаються, яким великим не було б це поле. Фазові переходи другого типу зумовлені одночасним впливом псевдоспін-електронної взаємодії та поперечного поля. Показано також, що в режимі $n = \text{const}$ за нульової температури відбувається розшарування фаз в усій області значень поздовжнього поля h .

Спрощену псевдоспінову модель (без електронів і поздовжнього поля) використано, щоб обчислити спектр ланцюжків CuO скінченної довжини та інтенсивності переходів між рівнями. У низькоенергетичній ділянці спектру ланцюжків є перехід (з основного стану), енергія якого зменшується з ростом довжини ланцюжка.

Побудовано фазові діаграми основного стану узагальненої моделі Блюма-Емері-Гріффітса на нефрустрованих ґратках, а також на трикутній ґратці та ґратці кагоме зі взаємодією найближчих сусідів.

Показано, що основний стан системи класичних спінів на анізотропній трикутній ґратці можна побудувати, мінімізуючи енергію взаємодії в межах однієї елементарної трикутної плакетки, якщо взаємодії між спінами не виходять за межі плакетки. Якщо всі три кути між парами спінів плакетки різні, існує три різні типи глобальних структур основного стану. Найскладніший із них — несумірне спіральне чотирипідґраткове впорядкування. Подібний тип упорядкування спостерігали у сполуках NiGa_2S_4 та FeGa_2S_4 . Спіновий безлад у цих сполуках може бути результатом складної доменної структури, у якій є домени усіх трьох типів, бо усі ці структури основного стану мають однакову енергію.

Деякі результати цього дослідження використано в іншому дослідженні, де розглянуто псевдоспін-електронну модель на основі моделі Блюма-Емері-Ґріффітса та застосовано її до опису фазових переходів і розшарування фаз в інтеркалатах. Показано, що завдяки одновузловому характерові електрон-електронної та псевдоспін-електронної взаємодій, статистичну суму такої моделі можна подати у вигляді добутку статистичних сум незалежних псевдоспінової (з двома зміщеними параметрами) та електронної підсистем. Побудовано фазові діаграми моделі, діаграми розшарування фаз, а також залежності концентрації інтеркальованих частинок від їх хемічного потенціалу — точно для нульової і в наближенні середнього поля для відмінної від нуля температури. Показано, що в певному інтервалі значень хемічного потенціалу пряма взаємодія інтеркальованих частинок з електронами основних шарів призводить до розшарування на фази з різною концентрацією частинок і електронів.

У наближенні середнього поля досліджено фазові переходи в моделі Міцуї без поздовжнього поля, проте з поперечним полем. Встановлено взаємооднозначну залежність між такою моделлю та двопідґратковою моделлю типу Ізинга з поздовжнім і поперечним полями. Побудовано фазові діаграми та діаграми областей існування сегнетофази. Для випадку $\Omega = 0$ (Ω — поперечне поле) одержано простий аналітичний вираз для трикритичної температури й умову існування трикритичної точки. Для $\Omega \neq 0$ записано системи рівнянь для трикритичної точки й умови її існування.

Ключові слова: фазові переходи, розшарування фаз, інтеркаляція, модель Ізинґа, псевдоспін-електронна модель, основні стани.

ABSTRACT

Dublenych Yu.I. Phase behaviour of some pseudospin and pseudospin-electron models. — Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for the Degree of Doctor of Philosophy in Physics and Mathematics on the speciality 01.04.02 “Theoretical Physics” (104 — Physics and Astronomy). — Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, 2021.

The goal of the dissertation is to study phase transitions and phase separation in spin and pseudospin-electron models describing behavior of chains of apex oxygen ions in high-temperature superconductors of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ type, layered intercalated compounds, and some ferroelectrics.

The pseudospin-electron model with a direct interaction between pseudospins and with a transverse field is considered in the mean-field approximation. In the absence of electron transfer, the equilibrium states of the model are studied in the mean field approximation. In the $\mu = \text{const}$ regime, two types of the first order phase transitions (with jumps of the mean values of pseudospins and average electron concentration) are revealed. At $T \rightarrow 0$, phase transitions of the first type disappear, on increasing the transverse field, while those of the second type persist at any large value of the field. The phase transitions of the second type are caused by simultaneous effect of pseudospin-electron interaction and transverse field. It is also shown that in the $n = \text{const}$ regime at zero temperature, the phase separation occurs at all values of a longitudinal field h .

Within a simplified pseudospin model (without electrons and longitudinal field) the spectrum of CuO chains of finite length and intensities of transitions between levels are calculated. A transition occurs (from the ground state) in the low-energy part of the spectrum. The energy of this transition decreases with increasing number of fragments in the chaine.

Ground-state phase diagrams of the generalized Blume-Emery-Griffiths model on unfrustrated lattices, as well as on triangular and kagome lattices with the nearest

neighbor interaction are constructed.

It is shown that the ground state of a system of classical spins on a anisotropic triangular lattice with interactions within an elementary triangular plaquette can be constructed by minimizing the single plaquette energy density function. Even in the case when all the three angles between pairs of spins on the plaquette are different, there exist five types of global ground-state configurations. The most complicated of these is a spiral four sublattice ordering. On the base of this outcome the experimentally observed spin disorder in NiGa_2S_4 and FeGa_2S_4 compounds is explained.

Some of the results of this study were used in another study where a pseudospin-electron model based on Blume-Emery-Griffiths model is considered and applied to describe the phase transitions and phase separations in intercalated crystals. It is shown that, due to the one-site character of the electron-electron and pseudospin-electron interactions, the partition function of such a model can be presented as the product of the partition functions of independent pseudospin with two shifted parameters and electron subsystems. The phase diagrams of the model as well as the phase separation diagrams and the dependencies of the concentration of intercalated particles on their chemical potential are constructed: exactly for zero temperature and in the mean field approximation for nonzero one. It is shown that in certain interval of chemical potential values the direct interaction between intercalated particles and basic layer electrons leads to the separation into phases with different particle and electron concentrations.

Phase transitions in the Mitsui model without longitudinal field but with a transverse one are investigated in the mean field approximation. The one-to-one correspondence has been established between this model and the two-sublattice Ising-type model with longitudinal and transverse fields. Phase diagrams and diagrams of existence of the ferroelectric phase are constructed. In the case $\Omega = 0$ (Ω is the transverse field), a simple analytical expression for the tricritical temperature and the condition of existence of the tricritical point are obtained. For $\Omega \neq 0$, systems of equations for the tricritical point and for the condition of its existence are

determined.

Keywords: phase transitions, phase separation, intercalation, Ising model, pseudospin-electron model, ground states.

Список публікацій здобувача

1. О низкочастотной динамике цепочек CuO конечной длины в высокотемпературных сверхпроводниках типа $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / Стасюк И.В., Коцур С.С., Иванкив А.Л., Дубленич Ю.И. // *Сверхпроводимость : физика, химия, техника*. — 1992. — Т. 5, № 4. — С. 584–588.
 Low-frequency dynamic of CuO chains of finite length in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ high T_c superconductors / I.V. Stasyuk, S.S. Kotsur, A.L. Ivankiv, and Yu.I. Dublenych // *Superconductivity*. — 1992. — V. 5, no. 4. — P. 584–588.
2. Phase transitions and phase separations in a pseudospin-electron model with direct interaction between pseudospins and with transverse field / Yu.I. Dublenych // *Condens. Matter Phys.* — 2000. — Vol. 3, no. 4. — P. 815–825.
3. Phase transitions and phase separations in an S=1 pseudospin-electron model: Application of the model to the intercalated crystals / I.V. Stasyuk, Yu.I. Dublenych // *Phys. Rev. B*. — 2005. — Vol. 72, no. 22. — P. 224209 : 1–13.
4. Exact ground-state diagrams for the generalized Blume-Emery-Griffiths model / Yu.I. Dublenych // *Phys. Rev. B*. — 2005. — Vol. 71, no. 1. — P. 012411 : 1–4.
5. Phase transitions in the Mitsui model / Yu.I. Dublenych // *Condens. Matter Phys.* — 2011. — Vol. 14, no. 2. — P. 23603 : 1–20.
6. Ground states of a system of classical spins on an anisotropic triangular lattice and the spin-liquid problem in NiGa_2S_4 and FeGa_2S_4 / Yu.I. Dublenych // *Phys. Rev. B*. — 2017. — Vol. 96, no. 14. — P. 140401(R) : 1–4.
7. Діаграми основного стану узагальненої моделі Блюма-Емері-Гріффітса на нефрустрованих ґратках та на трикутній ґратці та ґратці кагоме / Ю.І. Дубленич // Львів, 2020. — 12 с. — (Препринт / Національна академія наук України. Інститут фізики конденсованих систем; ICMP-20-02U).

8. Stasyuk I.V. On the application of pseudo-spin models for the description of finite quasi one-dimensional systems // I.V. Stasyuk, A.L. Ivankiv, Yu.I. Dublenych // The 18-th IUPAP international conference on statistical physics. Book of Abstracts, Berlin, August 2–8, 1992. — Berlin, 1992. — P. 220.
9. Dublenych Yu. Phase transitions and phase separation in the pseudospin-electron model in transverse field with direct interaction between pseudospins // Workshop “Modern problems of soft matter theory.” Book of Abstracts, Lviv, August 27–31, 2000. — Lviv, 2000. — P. 124.
10. Dublenych Yu. Phase transitions in the Mitsui model // Workshop “Dimensionality Effects and Non-linearity in Ferroics.” Book of Abstracts, Lviv, October 19–22, 2004. — Lviv, 2004. — P. 69.
11. Dublenych Yu. Exact ground-state diagrams for the generalized Blume-Emery-Griffiths model // “Statistical Physics 2005: Modern Problems and New Applications.” Book of Abstracts, Lviv, August 28–30, 2005. — Lviv, 2005. — P. 130.
12. Dublenych Yu. Phase transitions and phase separations in an $S = 1/2$ pseudospin-electron model and ferroelectricity in intercalated compounds // “VIII Ukrainian-Polish and III East-European Meeting on Ferroelectrics Physics.” Book of Abstracts, Lviv, September 4–7, 2006. — Lviv, 2006. — P. 65.
13. Дубленич Ю.І. Упорядкування в системі класичних спінів на асиметричній трикутній ґратці та проблема спінової рідини у сполуках NiGa_2S_4 і FeGa_2S_4 // “Різдвяні дискусії”. Програма і тези доповідей, Львів, 10–11 січня 2019. — Львів, 2019. — С. 7.

ЗМІСТ

Вступ	12
1 Огляд літератури	18
1.1 Псевдоспін-електронні моделі в теорії високотемпературних надпровідників типу $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	18
1.2 Основні стани узагальненої моделі Блюма-Емері-Гріффітса на різних ґратках та основні стани системи класичних Гайзенбергових спінів на анізотропній трикутній ґратці	19
1.2.1 Основні стани моделі Ізинґового типу зі спіном $S = 1$ у зовнішньому полі на двовимірних ґратках	19
1.2.2 Основні стани системи класичних Гайзенбергових спінів на анізотропній трикутній ґратці і проблема спінової рідини	20
1.3 Псевдоспін-електронна модель із псевдоспіном $S = 1$ і процеси інтеркаляції	21
1.4 Модель Міцуї	24
2 Фазові переходи та розділення фаз у псевдоспін-електронній моделі з прямою взаємодією псевдоспінів та поперечним полем	26
2.1 Умови термодинамічної рівноваги та термодинамічні функції в наближенні середнього поля	26
2.2 Фазові діаграми та розшарування фаз за нульової температури	29
2.3 Фазові діаграми в координатах температура-поле	33
2.4 Низькочастотна динаміка ланцюжків CuO скінченної довжини у високотемпературних надпровідниках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	34

2.5	Результати	35
3	Основні стани узагальненої моделі Блюма-Емері-Гріффітса на різних ґратках та основні стани системи класичних Гейзенбергових спінів на анізотропній трикутній ґратці	42
3.1	Діаграми основного стану узагальненої моделі Блюма-Емері-Гріффітса на різних ґратках	42
3.1.1	Гамільтоніян	42
3.2	Нефрустровані ґратки	43
3.2.1	Трикутна ґратка і ґратка кагоме	44
3.2.2	Квадратна ґратка зі взаємодією перших і других сусідів	48
3.3	Основні стани системи класичних спінів на анізотропній трикутній ґратці і проблема спінової рідини у сполуках NiGa_2S_4 та FeGa_2S_4	53
3.4	Висновки	56
4	Фазові переходи й розшарування фаз у псевдоспін-електронній моделі з $S = 1$. Застосування до інтеркальованих кристалів	60
4.1	Гамільтоніян, статистична сума і формула для середнього числа електронів на вузол	60
4.2	Фазові переходи й розшарування фаз за нульової температури	64
4.3	Симетрія гамільтоніяна БЕГ	70
4.4	Фазові переходи в моделі БЕГ. Наближення середнього поля	72
4.4.1	Рівняння самоузгодження	72
4.4.2	Лінії критичних точок	73
4.4.3	Трикритична точка, кінцева критична точка і точка співіснування чотирьох фаз	74
4.4.4	Аналог точки ван Лаара	77
4.4.5	Випадки $\mathbf{J} = \mathbf{0}$ і $\mathbf{K} = \mathbf{0}$	79
4.5	Фазові переходи й розшарування фаз в псевдоспін-електронній моделі $\mathbf{S} = \mathbf{1}$ в наближенні середнього поля	81

	11
4.6 Висновки	84
5 Фазові переходи в моделі Міцуї	86
5.1 Гамільтоніан в наближенні середнього поля	86
5.2 Випадок $\Omega = 0$	87
5.2.1 Вільна енергія, умови термодинамічної рівноваги та параметри впорядкування	87
5.2.2 Фазові переходи другого роду	91
5.2.3 Фазові переходи першого роду	93
5.2.4 Області існування сегнетофази	98
5.3 Випадок $\Omega \neq 0$	101
5.3.1 Вільна енергія та умови термодинамічної рівноваги	101
5.3.2 Фазові переходи другого роду	103
5.3.3 Фазові переходи першого роду	105
5.3.4 Області існування сегнетофази	107
5.4 Результати	112
Висновки	117
Бібліографія	120
А Список публікацій здобувача	127
В Апробація результатів дисертації	129

ВСТУП

Актуальність теми. Дослідження фазових перетворень у різноманітних фізичних системах вже довгий час є одним із пріоритетних завдань фізики. Теорія фазових перетворень охоплює величезну різноманітність фізичних об'єктів і явищ. Мікроскопічні теоретичні моделі, які описуються ці системи, можуть містити як неперервні, так і дискретні величини. До останніх відносяться, приміром, ґраткові спінові моделі Ізинґового типу, в яких спінові змінні у вузлах ґратки набувають дискретних значень. Саме такі моделі й розглянуто в дисертації. Спінові моделі вперше виникли в теорії магнетизму, однак згодом їх стали використовувати й у багатьох інших галузях фізики, називаючи псевдоспіновими. Попри те, що в дисертації розглянуто різні об'єкти – ланцюжки апексних атомів кисню у високотемпературному надпровідникові $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, шаруваті інтеркальовані кристали, двовимірні магнетики, сегнетоелектрики тощо, всіх їх об'єднує те, що їхню фазову поведінку можна описати спіновими (псевдоспіновими) або ж псевдоспін-електронними моделями. Однак застосування цих моделей не обмежується розглянутими в дисертації об'єктами. Наприклад, діаграми основного стану узагальненої моделі Блюма-Емері-Ґріффітса на різних ґратках будуть корисними всім, хто матиме справу з фізичними системами, що описуються такою моделлю. Псевдоспін-електронні моделі складні і досі недостатньо ще вивчені, тому заслуговує на увагу розглянута в дисертації спрощена модель інтеркальованого шаруватого кристалу, в якій вплив електронної підсистеми можна врахувати точно. Розроблену в останньому розділі оригінальну методику дослідження фазової поведінки спінових моделей в наближенні середнього поля можна використати в інших подібних задачах. Про актуальність дослідження основних станів системи Гайзенбергових класичних спінів на анізотропній трикутній ґратці свідчить вже

те, що відповідна стаття опублікована у “Physical Review B (Rapid Communications)” і процитована в огляді в “Review of Modern Physics”.

Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась в Інституті фізики конденсованих систем НАН України згідно з планами робіт за темами:

“Термодинаміка та кінетика псевдоспін-електронних моделей локально ангармонічних кристалічних і молекулярних систем з сильними хаббардівськими кореляціями” (1999-2001 рр., шифр теми БТ 00199, номер держреєстрації 0199U000670);

“Дослідження колективних іонних та електрон-іонних процесів у твердих тілах на основі ферміонних граткових моделей” (2002-2004 рр., шифр теми БТ 00602, номер держреєстрації 0102U000217);

“Розвиток аналітичних методів теорії енергетичного спектру та динаміки сильнокорельованих систем частинок” (2005-2007 рр., номер держреєстрації 0105U002085);

“Моделювання фізичних властивостей квантових граткових систем з багаточастинковими кореляціями” (2008-2012 рр.);

“Квантові багаточастинкові граткові системи: динамічний відгук і ефекти сильних кореляцій” (2013-2017 рр., номер держреєстрації 0112U007761),

“Сильні кореляції і конкуренції взаємодій у класичних і квантових граткових системах різної вимірності” (2018-2022 рр., номер держреєстрації 0118U003010).

Мета дисертаційної роботи — вивчення фазової поведінки деяких псевдоспінових та псевдоспін-електронних моделей і застосування їх до опису фазових перетворень в інтеркальованих кристалах і сегнетоелектриках. У роботі було розглянуто такі задачі:

- дослідити вплив тунелювання на фазові переходи першого роду в псевдоспін-електронній моделі, яка описує фазову поведінку аплексних атомів ксено у високотемпературних надпровідниках типу $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$; вивчити коливні спектри ланцюжків скінченної довжини цих атомів,

- побудувати діаграми основних станів узагальненої моделі Блюма-Емері-Гріффітса на нефрустрованих ґратках, а також на трикутній ґратці та ґратці кагоме;
- дослідити конфігурації основного стану для системи класичних Гайзенбергових спінів на анізотропній трикутній ґратці,
- у наближенні середнього поля дослідити фазову поведінку псевдоспін-електронної моделі на основі спінової моделі Блюма-Емері-Гріффітса і проаналізувати вплив на цю поведінку електронної підсистеми,
- у наближенні середнього поля дослідити фазову поведінку моделі Міцуї у теорії сегнетоелектриків.

Об’єктом дослідження дисертаційної роботи є ланцюжки апексних атомів кисню у високотемпературних надпровідниках типу $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, інтеркальовані шаруваті кристали, сегнетоелектрики, магнетики з нефрустрованими ґратками, а також трикутною ґраткою і ґраткою кагоме.

Предметом дослідження дисертаційної роботи є фазові діаграми псевдоспін-електронних моделей і моделі Міцуї у псевдоспіновому формулюванні, діаграми основного стану моделей Ізинґового типу на нефрустрованих ґратках, а також трикутній ґратці та ґратці кагоме, упорядкування системи класичних Гайзенбергових спінів на анізотропній трикутній ґратці.

Методи дослідження. Застосовано як аналітичні так і числові, як точні (метод точної діагоналізації), так і наближені (метод середнього поля) методи досліджень.

Наукова новизна одержаних результатів. Усі результати, описані у дисертації — нові. Зокрема, вперше показано, що поперечне поле (тунелювання) у псевдоспін-електронній моделі не тільки виконує роль “квантової температури”, але й призводить до виникнення фазових переходів першого роду, які існують, якою б великою не була величина поперечного поля.

У дисертації вперше систематично досліджено основні стани узагальненої моделі Блюма-Емері-Гріффітса на нефрустрованих ґратках, а також на трику-

тній ґратці та ґратці кагоме. Також вперше розглянуто псевдоспін-електронну модель на основі спінової моделі зі спіном $S = 1$ і досліджено вплив електронної підсистеми на фазову поведінку такої моделі.

Можна вказати на кілька головних аспектів **практичного і наукового значення одержаних результатів**. У роботах, представлених у дисертації, розвинуто техніку дослідження фазової поведінки класичних та квантових псевдоспінових та псевдоспін-електронних моделей, яку можна використовувати для дослідження інших моделей такого типу. У дисертації зокрема показано, що тунелювання в ангармонічних потенціяльних ямах призводить до виникнення фазових переходів першого роду. Цей результат має важливе значення, бо спонукає до пошуків фазових переходів такої природи в інших системах з тунелюванням. Діаграми основного стану для узагальненої моделі Блюма-Емері-Ґріффітса на різного типу ґратках практично важливі, тому що цю модель використовують і будуть використовувати для опису різних фізичних явищ. Доказом тому є те, що стаття, в якій вони наведені, має більше десяти цитувань, в тому числі кілька за останні роки.

Особистий внесок здобувача. Завдання, висвітлені в усіх розділах дисертації, крім третього, сформулював науковий керівник дисертанта член-кореспондент НАН України доктор фіз.-мат. наук професор І. В. Стасюк. Все решта, окрім матеріалу, викладеного у статті [1], — особистий внесок здобувача. У статті [1] здобувач обчислив спектри та інтенсивності переходів.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертації були оприлюднені на таких конференціях:

The 18-th IUPAP international conference on statistical physics, Berlin, August 2–8, 1992,

Workshop “Modern problems of soft matter theory”, Lviv, 27–31 August, 2000,

“Dimensionality Effects and Non-linearity in Ferroics”, Lviv, 19–22 October, 2004,

“Statistical Physics 2005: Modern Problems and New Applications”, Lviv, 28–30 August, 2005,

“VIII Ukrainian-Polish and III East-European Meeting on Ferroelectrics Physi-

cs”, Lviv, 4-7 September, 2006, а також на семінарах ІФКС НАН країни.

“Різдвяні дискусії”, Львів, 10-11 січня 2019.

Публікації. За результатами дисертації опубліковано 13 наукових праць, з них шість статей у фахових наукових журналах, препринт Інституту фізики конденсованих систем, шість тез наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, розділу з оглядом літератури та чотирьох основних розділів, де викладено результати досліджень дисертанта, а також висновків та списку використаних джерел. Робота викладена на 119 сторінках (разом з літературою і додатками — 129 сторінок), бібліографічний список містить 70 найменувань публікацій у вітчизняних та закордонних виданнях.

У **вступі** висвітлено актуальність обраної теми, сформульовано мету і завдання дослідження, відзначено наукову новизну і практичне значення одержаних результатів, визначено особистий внесок здобувача та наведено інформацію щодо апробації результатів дисертації.

У **першому розділі** проведено огляд літератури, що стосується цієї роботи. Сформульовано задачі, які будуть розв’язані у цій дисертаційній роботі.

У **другому розділі** в наближенні середнього поля досліджено рівноважні стани псевдоспін-електронної моделі з прямою взаємодією псевдоспінів та з поперечним полем за відсутності перенесення електронів. Вивчено фазову поведінку такої моделі. У цьому розділі також знайдено спектри ланцюжків скінченної довжини та обчислено інтенсивності переходів між рівнями для спрощеної моделі (без електронів і поздовжнього поля). Результати цього розділу опубліковано у працях [1,2].

У **третьому розділі** побудовано діаграми основного стану узагальненої моделі Блюма-Емері-Гріффітса на різного типу ґратках. Досліджено також основні стани системи класичних Гайзенбергових спінів на анізотропній трикутній ґратці; виявлено цікаві і складні упорядкування спінів. Результати цього розділу опубліковано у працях [3,6].

У **четвертому розділі** розглянуто псевдоспін-електронну модель на осно-

ві моделі Блюма-Емері-Гріффітса і досліджено її фазову поведінку. Результати цього розділу опубліковано у праці [4].

У п'ятому розділі розглянуто модель Міцуї (з тунелюванням і без нього), що описує поведінку сегнетової солі та деяких інших сегнетоелектриків. У наближенні середнього поля детально досліджено фазову діаграму моделі. Результати цього розділу опубліковано у праці [5].

Дисертаційна робота завершується **Висновками, Списком використаних джерел та Додатками.**

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Псевдоспін-електронні моделі в теорії високотемпературних надпровідників типу $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

У високотемпературних надпровідниках спостерігають одночасно низку фізичних явищ, які в інших кристалах зустрічаються поодиночі. Однією з причин цього можна вважати сильну електронну кореляцію Габбардового типу в зонах провідності, основний внесок в які дають надпровідні площини $\text{Cu}_{(2)}\text{-O}_{(2)}$. Інша характерна риса високотемпературних надпровідників – наявність у їхній структурі сильно ангармонічних елементів, що, як відомо, може приводити до різного типу нестійкостей. Підсилення ефективного притягання між електронами внаслідок їх взаємодії з ангармонічними фононами розглядали як один з можливих механізмів високотемпературної надпровідності вже в перших публікаціях на цю тему [1–3].

У випадку найбільш дослідженого високотемпературного надпровідника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ сильні локально ангармонічні елементи в структурі – це так звані апексні йони кисню $\text{O}_{(4)}$ (див., наприклад, [4]). Для опису їх коливань було запропоновано псевдоспін-електронну модель, або модель Мюллера [5]. Псевдоспінова змінна $S_i^z = \pm 1/2$ описує два можливі положення йона $\text{O}_{(4)}$ в подвійній потенціальній ямі. В моделі враховано електрон-електронну та псевдоспін-електронну взаємодії, розглянуто можливість електронного перенесення, а також перескоків частинок в подвійній потенціальній ямі. Асиметрію локального ангармонічного потенціалу розглядають як поздовжнє поле h , що діє на псевдоспіни, а енергію

тунельного розщеплення – як поперечне поле Ω .

У роботі [6] показано, що електронне перенесення приводить до ефективної взаємодії між псевдоспінами. Тому запропоновано простішу модель без електронного перенесення, зате з прямою взаємодією псевдоспінів. У роботі [7] в наближенні середнього поля досліджено фазові переходи в такій моделі за відсутності перескоків. Автори показали, що в режимі $\mu = \text{const}$ при змінюванні температури можливий фазовий перехід першого роду зі стрибкоподібною зміною $\langle S^z \rangle$, а в режимі $n = \text{const}$ існує нестабільність щодо розділення фаз у широкому інтервалі значень параметра асиметрії h . Подібне дослідження було проведено і для двопідґраткової моделі з прямими взаємодіями антисегнетоелектричного типу [8]. Однак у згаданих роботах не враховували перескоки йонів $O_{(4)}$ в подвійній потенціальній ямі. Метою ж нашого дослідження було дослідити вплив поперечного поля (що описує згадані перескоки) на фазові переходи та розшарування фаз.

1.2. Основні стани узагальненої моделі

Блюма-Емері-Ґріффітса на різних ґратках та основні стани системи класичних Гайзенбергових спінів на анізотропній трикутній ґратці

1.2.1. Основні стани моделі Ізинґового типу зі спіном $S = 1$ у зовнішньому полі на двовимірних ґратках

У 1971 році Блюм, Емері і Ґріффітс розглянули в наближенні середнього поля неповну модель Ізинґа зі спіном $S = 1$ і застосували її до конкретної фізичної системи — суміші ^3He - ^4He [9]. Відтоді цю модель активно вивчають і використовують для опису різноманітних фізичних об'єктів: систем газ-рідина-тверде тіло [10], багатокомпонентних плинів та сумішей рідинних кристалів [10], напівпровідникових стопів [11], мікроемульсій [12], систем адсорбованих частинок [13], інтеркальованих сполук [14] і т. д. Однак, на наш подив, ми ніде не знайшли детального аналізу основних станів цієї моделі на дво- і тривимірних ґратках. Незважаючи на те, що дослідження основних станів класичних спінових моделей, зокрема мо-

делей Ізинґового типу, має давню історію [15–25], здається, повністю досліджено основні стани лише одновимірної моделі Блюма-Емері-Ґріффітса (БЕҐ) зі взаємодією перших і других сусідів [26]. Ми застосували простий спосіб побудови діаграм основного стану для класичних спінових моделей з довільним значенням спіну й дослідили основні стани моделі Ізинґа зі спіном $S = 1$ на нефрустрованих ґратках зі взаємодією найближчих сусідів. Розглянули також приклади фрустрованих ґраток (трикутної і кагоме), а також квадратну ґратку зі взаємодією перших і других сусідів.

1.2.2. Основні стани системи класичних Гайзенбергових спінів на анізотропній трикутній ґратці і проблема спінової рідини

Коли в 1936 році Луї Нїель (Louis Néel) відкрив новий магнетний стан речовини — антиферромагнетизм ([27, 28]), багато фізиків, зокрема Л. Ландау, скептично сприйняли його відкриття. Аргументи скептиків ґрунтувалися на квантових властивостях спіна. Вони твердили, що пара $|\uparrow\downarrow\rangle$ внаслідок квантових ефектів переходить у пару $|\downarrow\uparrow\rangle$, і тому говорити про якийсь певний напрям окремого спіна в такій парі немає сенсу. Однак згодом було виявлено велику кількість антиферромагнетиків, і відкриття Л. Нїеля відзначили Нобелівською премією з фізики за 1962 рік. До 1972 року у фізиці магнетизму тривала “ера Нїеля”. Проте 1973 року Філіп Андерсон повернувся до згаданих вище аргументів, висловивши припущення про існування квантової спінової рідини у сильно фрустрованій системі — моделі Гайзенберга на трикутній ґратці [29]. З того часу ідея про новий магнетний стан речовини — спінову рідину, яка може існувати навіть у границі нульової температури, — не давала спокою фізикам. І врешті спінову рідину було відкрито на фрустрованій трикутній [30] і на ще більш фрустрованій ґратці кагоме [31].

Тепер є чимало сполук, у яких підозрюють наявність спінової рідини. Переважна більшість із них — це сполуки з магнетними атомами, що несуть спин $1/2$. Однак вважають, що квантова спінова рідина може існувати не лише в системах зі спіном $S = 1/2$, а й з більшим спіном. 2005 року С. Накацуї зі співавторами

вперше повідомив про ознаки спінової рідини у сполуці зі спіном $S = 1$ [32–34]. У цій сполуці — NiGa_2S_4 — магнетні атоми нікелю утворюють шари з ідеальною трикутною ґраткою. До того ж, взаємодія між спінами атомів сусідніх шарів значно менша, ніж у межах одного шару.

Окрім квантової спінової рідини існує ще й класична спінова рідина, її було виявлено у сполуках так званого спінового льоду [35]. Однак, на відміну від квантової, у класичній спіновій рідині за низьких температур спіновий безлад заморожується.

С. Накацукі та інші в NiGa_2S_4 виявили цікаву чотирипідґраткову спінову структуру близького порядку. Такі самі властивості й спінову структуру має й сполука FeGa_2S_4 , де атоми заліза несуть спін $S = 2$ [33]. Це нашо́товхує на думку, що, може, властивості спінової рідини у цих сполуках піддаються поясненню на основі класичної спінової моделі.

Основні стани системи класичних спінів на ізотропній трикутній ґратці було детально проаналізовано в роботах [36, 37] (див. також цитовану там літературу). Однак, симетрична трикутна ґратка, унаслідок існування механічних напружень та різного роду дефектів, може втрачати ізотропність. Тому ми вирішили проаналізувати основні стани системи класичних спінів на анізотропній трикутній ґратці. Ми виявили кілька цікавих типів спінових упорядковань з однаковою енергією, зокрема складне чотирипідґраткове впорядкування, яке наведене в роботах [32, 34].

1.3. Псевдоспін-електронна модель із псевдоспіном $S = 1$ і процеси інтеркаляції

В останні десятиріччя швидкими темпами розвиваються дослідження процесів інтеркаляції в шаруватих кристалах. Це пов'язано з широкими можливостями їх практичного застосування: в системах накопичення водню [38], перезарядних високоенергетичних батареях [39, 40], електрохромних пристроях [41], надпровідниках [42] тощо.

Інтеркаляцію зазвичай розглядають як адсорбцію частинок-“гостей” на матриці-“господарі”. Матеріалами-“господарями” в інтеркалатах можуть бути, наприклад, дихалькогеніди перехідних металів, йодиди свинцю і вісмуту, оксиди перехідних металів і графіт, лищак (слюда), а також менш досліджені сполуки типу A^3B^6 , $A_2^5B_3^6$ (InSe, GaSe, Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3). Завдяки слабкому ван-дер-Ваальсовому зв’язку між шарами тих кристалів, у них можна легко впроваджувати “гостей”. “Гостями” можуть бути різні йони, атоми чи молекули: йони літію, натрію й галогенів, молекули водню, фтору, води, молекули органічних сполук (наприклад, аніліну $C_6H_5NH_2$ й піперидину $CH_2(CH_2)_4N$ в лищаку), йони OH^- і т. д.

У таких кристалічних структурах частинки-“гості” займають певні енергетично вигідні позиції між основними шарами, утворюючи, в межах ван-дер-Ваальсової щілини, двовимірну ґратку. Тому для опису інтеркальованої підсистеми в шаруватих кристалах (слід, однак, відзначити, що не всі інтеркальовані сполуки є шаруватими) традиційно використовують моделі ґраткового газу [39]. Якщо усі позиції рівноправні й інтеркальовані частинки не мають дипольного моменту, можна використовувати модель Ізинґа зі спіном $\frac{1}{2}$. Від’ємне значення спіна відповідає ситуації, коли частинки на вузлі нема, додатне — коли є, або навпаки. Однак для опису інтеркаляції *дипольних* частинок, наприклад, йонів OH^- , така проста модель незастосовна. Якщо дипольний момент частинки-“гостя” перпендикулярний до основних шарів кристалу (й обидва напрямки орієнтації за відсутності зовнішнього поля однаково ймовірні), то кожен вузол може перебувати у трьох станах, і для опису системи інтеркалянта можна використати модель Ізинґа зі спіном 1 (модель Блюма-Емері-Ґріффітса (БЕГ)), яка описує дипольний ґратковий газ. Ця модель застосовна й у випадку, коли частинки дипольного моменту не мають, зате можуть займати дві різні позиції: одну — ближчу до нижнього, другу — ближчу до верхнього основного шару, що еквівалентно наявності дипольного моменту. Це спостерігається, наприклад, у деяких дихалькогенідах перехідних металів, де інтеркальовані частинки займають асиметричні тетраедричні позиції [43], а також у добре відомій сполуці TiS_2 , інтеркальованій атомами лужних металів (Li або Na), які займають тригональні позиції (якщо їх концентрація не надто

велика) [44]. Інший приклад використання моделі Ізинга зі спіном 1 для опису інтеркальованих сполук можна знайти в [45]. Там розглянуто конкретну модель Ізинга зі спіном 1 на трикутній ґратці зі взаємодією до третіх сусідів включно і застосовано її до графіту, інтеркальованого частинками двох сортів.

Чисто псевдоспінові моделі (або еквівалентні їм моделі ґраткового газу) мають один важливий недолік — у них не враховано пряму взаємодію інтеркальованих частинок з атомами основних шарів кристалу. У нашій роботі для опису процесу інтеркаляції використано псевдоспін-електронну модель на основі моделі Блюма-Емері-Гріффітса. Така модель явно враховує вищезгадану взаємодію, хоча й спрощеним чином — як одновузлову взаємодію псевдоспінів з електронною підсистемою. Короткий огляд псевдоспін-електронної моделі і відповідну літературу можна знайти в [46], а аналогічну до розглядуваної в нашій роботі модель, тільки з псевдоспіном $S = 1/2$, — в [47].

Отож модель, яку ми розглядаємо, поєднує в собі дві підсистеми — псевдоспінову та електронну. Як буде показано далі, завдяки одновузловому характеру електрон-електронної та псевдоспін-електронної взаємодій, статистична сума моделі розбивається на добуток статистичних сум двох незалежних підсистем: електронної та псевдоспінової. Зовнішнє поле й однойонна анізотропія зміщуються, і зміщення цих величин залежать від температури й пов'язаних з електронами параметрів моделі. Таким чином, вплив електронів можна врахувати точно і дослідження фазових переходів та розшарування фаз у нашій моделі зводиться до дослідження тих явищ у моделі Блюма-Емері-Гріффітса.

Важливим є питання про вибір знаків білінійної та біквадратної (диполь-дипольної та квадруполь-квадрупольної) взаємодій у цій моделі. Пряма електростатична взаємодія однойменно заряджених частинок чи диполів, зорієнтованих перпендикулярно до площини, в якій вони розташовані, має додатний знак (відштовхування). Однак в інтеркалатах існує ще й опосередкована взаємодія між частинками-“гостями” через електронну підсистему ковалентно зв'язаних атомів основних шарів кристалу. Така непряма взаємодія залежить від зонної структури і заповнення електронних станів і може мати від'ємний знак (притягання) [48].

Ефективна взаємодія між частинками-“гостями” помітно залежить ще й від локальних деформацій кристалічної ґратки, зумовлених впливом інтеркальованих частинок [49]. Ми розглядатимемо випадок, коли білінійна взаємодія від’ємна, а біквadratна більша, ніж взята з протилежним знаком білінійна. У такому випадку, як буде показано далі, трансляційна симетрія ґратки не змінюється, тобто ґратка не розпадається на дві підґратки чи більше.

1.4. Модель Міцуї

Модель Міцуї була запропонована в 1958 році [50], щоб пояснити сегнетоелектричні властивості сегнетової солі. В 1971 році Блінц та інші [51] перевели модель Міцуї на мову псевдоспінового формалізму і в такому вигляді вона тепер і відома.

Для кращого кількісного опису сегнетової солі звичайна модель Міцуї зазнала багатьох трансформацій. Так, у роботі [52] у гамільтоніан моделі включили п’єзоелектричну взаємодію, а в роботах [53, 54] — ще й поперечне поле (тунелювання). Щоб врахувати реальну структуру кристалу сегнетової солі, в роботі [55] розглядали чотирьопідґраткову модель Міцуї. Окрім сегнетової солі, модель Міцуї з поперечним полем використовували для теоретичного опису й деяких інших сегнетоелектричних сполук, зокрема кристалів RbHSO_4 [56, 57] і NH_4HSO_4 [57].

У [58] вивчали вплив гідростатичного тиску на термодинамічні властивості сегнетової солі. Гідростатичний тиск дає змогу змінювати параметри моделі.

Модель Міцуї охоплює не тільки сегнетоелектрики типу лад-безлад, але й інші фізичні об’єкти з асиметричними двомінімумними потенціальними ямами (протилежно зорієнтованими на сусідніх вузлах). Зокрема, в роботах [47, 59] розглядали псевдоспін-електронну модель на основі моделі Міцуї.

Попри доволі широке застосування моделі Міцуї, нема детального дослідження її фазової поведінки. В роботі [60] побудовано діаграму існування сегнетоелектричної фази. Однак та діаграма далеко не повна. Повніша, хоча також не повна діаграма наведена в роботі [61].

Тут ми пропонуємо математично строге оригінальне дослідження фазової поведінки моделі Міцуї. Ми зуміли побудувати повну фазову діаграму моделі Міцуї в наближенні середнього поля як для нульового, так і для відмінного від нуля поперечного поля. Для всіх кривих діаграми наведено аналітичні вирази, рівняння чи системи рівнянь, з яких ці криві одержано.

РОЗДІЛ 2

ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ ТА РОЗДІЛЕННЯ ФАЗ У ПСЕВДОСПІН-ЕЛЕКТРОННІЙ МОДЕЛІ З ПРЯМОЮ ВЗАЄМОДІЄЮ ПСЕВДОСПІНІВ ТА ПОПЕРЕЧНИМ ПОЛЕМ

У наближенні середнього поля досліджено рівноважні стани псевдоспін-електронної моделі з прямою взаємодією псевдоспінів та з поперечним полем за відсутності перенесення електронів. У режимі $\mu = \text{const}$ виявлено фазові переходи першого роду (зі стрибкоподібною зміною середнього значення псевдоспіна та середньої електронної концентрації) двох типів: перші у випадку $T > 0$ зникають зі збільшенням поперечного поля, інші залишаються, яким великим не було б це поле. Фазові переходи другого типу зумовлені одночасним впливом псевдоспін-електронної взаємодії та поперечного поля. Показано також, що в режимі $n = \text{const}$ за нульової температури відбувається розшарування фаз в усій області значень поздовжнього поля h .

2.1. Умови термодинамічної рівноваги та термодинамічні функції в наближенні середнього поля

Розгляньмо псевдоспін-електронну систему, яку описує гамільтоніан

$$H = \sum_i H_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} S_i^z S_j^z, \quad (2.1)$$

де

$$H_i = U n_{i\downarrow} n_{i\uparrow} - \mu(n_{i\downarrow} + n_{i\uparrow}) + g(n_{i\downarrow} + n_{i\uparrow}) S_i^z - h S_i^z - \Omega S_i^x \quad (2.2)$$

однокомірковий гамільтоніян.

Тут J_{ij} описує пряму взаємодію між псевдоспінами S_i^z та S_j^z ,

U – Хаббардова кореляція,

μ – хемічний потенціал,

g – константа псевдоспін-електронної взаємодії,

h – поздовжнє зовнішнє поле, або асиметрія локального ангармонічного потенціалу,

Ω – поперечне поле.

Розгляньмо наближення середнього поля:

$$S_i^z S_j^z \approx -\eta^2 + \eta(S_i^z + S_j^z), \quad (2.3)$$

де $\eta = \langle S_i^z \rangle$.

У цьому наближенні гамільтоніян має вигляд:

$$H = \sum_i \tilde{H}_i + \frac{N}{2} J \eta^2, \quad (2.4)$$

де

$$\begin{aligned} \tilde{H}_i &= U n_{i\downarrow} n_{i\uparrow} - \mu(n_{i\downarrow} + n_{i\uparrow}) + g(n_{i\downarrow} + n_{i\uparrow}) - (h + J\eta) S_i^z - \Omega S_i^x, \\ J &= \sum_i J_{ij} = \sum_j J_{ij}. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Вектори $|n_{i\uparrow}, n_{i\downarrow}, S_i^z\rangle$ утворюють повну базу для гамільтоніяна $\tilde{H}_i$:

$$\begin{aligned} |1\rangle &= |0, 0, 1/2\rangle, & |\tilde{1}\rangle &= |0, 0, -1/2\rangle, \\ |2\rangle &= |1, 1, 1/2\rangle, & |\tilde{2}\rangle &= |1, 1, -1/2\rangle, \\ |3\rangle &= |0, 1, 1/2\rangle, & |\tilde{3}\rangle &= |0, 1, -1/2\rangle, \\ |4\rangle &= |1, 0, 1/2\rangle, & |\tilde{4}\rangle &= |1, 0, -1/2\rangle. \end{aligned} \quad (2.6)$$

У цій базі гамільтоніян $\tilde{H}_i$ недіагональний, але легко перейти до бази, в якій він буде діагональним [6]. У результаті одержимо такий набір власних значень:

$$\begin{aligned} \lambda_{1,\tilde{1}} &= \mp \frac{1}{2} \sqrt{\tilde{h}^2 + \Omega^2}, \\ \lambda_{2,\tilde{2}} &= -2\mu + U \mp \frac{1}{2} \sqrt{(\tilde{h} - 2g)^2 + \Omega^2}, \end{aligned}$$

$$\lambda_{3,\tilde{3}} = -\mu \mp \frac{1}{2} \sqrt{(\tilde{h} - g)^2 + \Omega^2} = \lambda_{4,\tilde{4}}, \quad (2.7)$$

де $\tilde{h} = h + J\eta$.

Статистична сума для однієї комірки

$$Z_i = \sum_r (e^{-\beta\lambda_r} + e^{-\beta\lambda_{\bar{r}}}) e^{-\beta\frac{J\eta^2}{2}}. \quad (2.8)$$

Загальна статистична сума

$$Z = Z_i^N. \quad (2.9)$$

Термодинамічний потенціал на одну комірку

$$\omega = -\Theta \ln \sum_r (e^{-\beta\lambda_r} + e^{-\beta\lambda_{\bar{r}}}) + \frac{1}{2} J\eta^2. \quad (2.10)$$

З умови рівноваги в режимі $\mu = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial \omega}{\partial \eta} \right)_{T, \mu, h} = 0 \quad (2.11)$$

одержуємо рівняння для середнього значення η , що відіграє роль параметра порядку:

$$\eta = \frac{1}{\sum_r (e^{-\beta\lambda_r} + e^{-\beta\lambda_{\bar{r}}})} \left\{ \frac{\tilde{h}}{2\sqrt{\tilde{h}^2 + \Omega^2}} (e^{-\beta\lambda_1} - e^{-\beta\lambda_{\bar{1}}}) + \right. \\ \left. + \frac{\tilde{h} - 2g}{2\sqrt{(\tilde{h} - 2g)^2 + \Omega^2}} (e^{-\beta\lambda_2} - e^{-\beta\lambda_{\bar{2}}}) + \frac{\tilde{h} - g}{\sqrt{(\tilde{h} - g)^2 + \Omega^2}} (e^{-\beta\lambda_3} - e^{-\beta\lambda_{\bar{3}}}) \right\}. \quad (2.12)$$

Зауважмо, що у випадку $U = 2\mu$ крива $\eta(h)$ симетрична відносно точки $(g, 0)$.

Середнє число електронів на комірку знайдемо, продиференціювавши за μ вираз (2.10):

$$n = 2 - 2 \cdot \frac{e^{-\beta\lambda_1} + e^{-\beta\lambda_{\bar{1}}} + e^{-\beta\lambda_3} + e^{-\beta\lambda_{\bar{3}}}}{\sum_r (e^{-\beta\lambda_r} + e^{-\beta\lambda_{\bar{r}}})}. \quad (2.13)$$

2.2. Фазові діаграми та розшарування фаз за нульової температури

Розгляньмо спочатку випадок $T \rightarrow 0$ і $\mu = \text{const}$. Знайшовши частково границю, одержимо рівняння

$$\eta = \frac{1}{e^{-\beta\lambda_1} + e^{-\beta\lambda_2} + 2e^{-\beta\lambda_3}} \left\{ \frac{\tilde{h}}{2\sqrt{\tilde{h}^2 + \Omega^2}} e^{-\beta\lambda_1} + \right. \\ \left. + \frac{\tilde{h} - 2g}{2\sqrt{(\tilde{h} - 2g)^2 + \Omega^2}} e^{-\beta\lambda_2} + \frac{\tilde{h} - g}{\sqrt{(\tilde{h} - g)^2 + \Omega^2}} e^{-\beta\lambda_3} \right\}. \quad (2.14)$$

Вигляд цього рівняння в границі $T \rightarrow 0$ залежить від того, яка з величин $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ мінімальна.

- 1) $\lambda_1 = \min$, $\eta = \eta_1(h) = \frac{\tilde{h}}{2\sqrt{\tilde{h}^2 + \Omega^2}}$, або $\tilde{h} = \frac{2\Omega\eta}{\sqrt{1-4\eta^2}}$,
 $\omega = \omega_1(h) = -\frac{\Omega}{2\sqrt{1-4\eta^2}} + \frac{J}{2}\eta^2$, $n = 0$;
- 2) $\lambda_2 = \min$, $\eta = \eta_2(h) = \frac{\tilde{h}-2g}{2\sqrt{(\tilde{h}-2g)^2 + \Omega^2}}$, або $\tilde{h} = \frac{2\Omega\eta}{\sqrt{1-4\eta^2}} + 2g$,
 $\omega = \omega_2(h) = -2\mu + U - \frac{\Omega}{2\sqrt{1-4\eta^2}} + \frac{J}{2}\eta^2$, $n = 2$;
- 3) $\lambda_3 = \min$, $\eta = \eta_3(h) = \frac{\tilde{h}-g}{2\sqrt{(\tilde{h}-g)^2 + \Omega^2}}$, або $\tilde{h} = \frac{2\Omega\eta}{\sqrt{1-4\eta^2}} + g$,
 $\omega = \omega_3(h) = -\mu - \frac{\Omega}{2\sqrt{1-4\eta^2}} + \frac{J}{2}\eta^2$, $n = 1$.

Криві $\eta_i(h)$ для випадків 1), 2) і 3) паралельні, а їх центри симетрії розташовані в точках $(0,0)$, $(2g,0)$ і $(g,0)$, відповідно. Якщо $\Omega < \frac{J}{2}$, вони мають “зворотний хід”. Так називатимемо ту ділянку кривої, де похідна $\eta'(h) < 0$. Для тих значень h , що відповідають зворотному ходу, залежність $\eta_i(h)$ багатозначна.

Крива $\eta_i(h)$ як розв’язок рівняння (2.14), коли $T \rightarrow 0$, складається з частин кривих $\eta_i(h)$ (рис. 2.1). Перехід з кривої 2 на криву 3 відбувається по прямій

$$h = (\mu - U) \sqrt{\frac{4\Omega^2}{g^2 - 4(\mu - U)^2} + 1} + \frac{3g}{2} - J\eta, \quad (2.15)$$

а з кривої 3 на криву 1 – по прямій

$$h = \mu \sqrt{\frac{4\Omega^2}{g^2 - 4\mu^2} + 1} + \frac{g}{2} - J\eta. \quad (2.16)$$

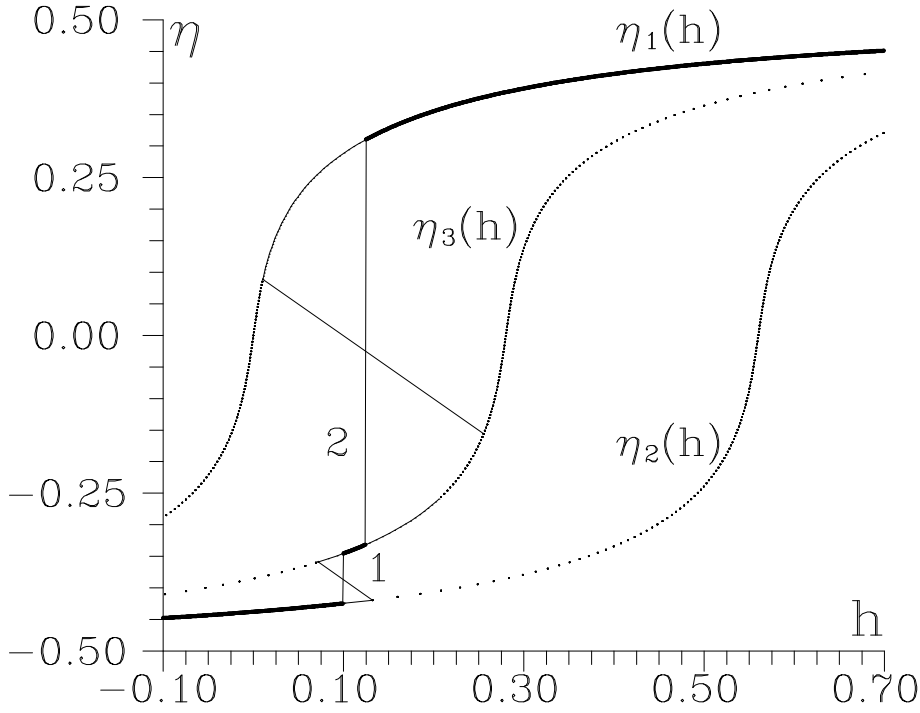


Рис. 2.1. Параметер порядку η як функція поля h (суцільна лінія) та криві $\eta_i(h)$ (пунктирні лінії). $T = 0$, $J = 1$, $\mu = -0.01$, $U = 0.1$, $g = 0.28$, $\Omega = 0.55$. Потовщені лінії відповідають термодинамічно стійким станам.

Якщо $U > g$, то необхідними і достатніми умовами існування цих переходів є нерівності $-\frac{g}{2} + U < \mu < \frac{g}{2} + U$ та $-\frac{g}{2} < \mu < \frac{g}{2}$, відповідно.

У випадку $U < g$ ці нерівності є необхідними, але не достатніми умовами існування переходів $2 \rightarrow 3$ та $3 \rightarrow 1$, бо, якщо величина $\tilde{h} = h + J\eta$ для переходу $3 \rightarrow 1$ менша, ніж для переходу $2 \rightarrow 3$, то замість них існує лише один перехід з кривої 2 на криву 1, що відбувається по прямій

$$h = (2\mu - U) \sqrt{\frac{\Omega^2}{g^2 - (2\mu - U)^2} + 1} + g - J\eta. \quad (2.17)$$

Крім зворотних ходів, по яких відбувається перехід з однієї кривої $\eta_i(h)$ на іншу, за умови $\Omega < J/2$ до остаточної кривої $\eta(h)$ може увійти власний зворотний хід якоїсь із кривих $\eta_i(h)$ (рис. 2.2).

Графік термодинамічного потенціалу $\omega(h)$ утворюють ділянки паралельних кривих $\omega_i(h)$, які сполучені відрізками дотичних до цих кривих парабол (одержаних інтегруванням співвідношень (2.15-2.17)). Областям, де залежність $\eta(h)$ багатозначна, відповідає самоперетин кривої $\omega(h)$. Нехай (h_0, ω_0) – координати точки

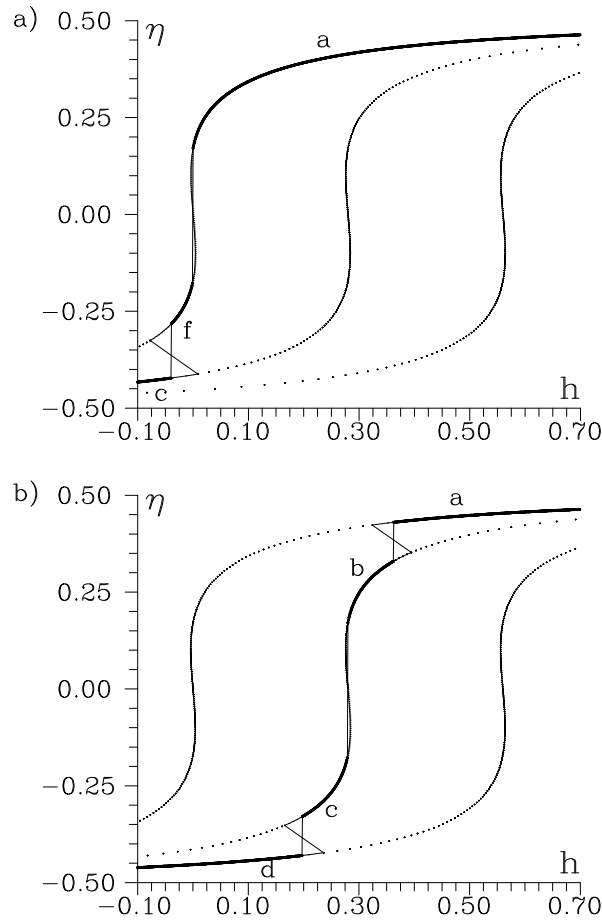


Рис. 2.2. Каскад фазових переходів. Потовщені лінії відповідають термодинамічно стійким станам, а пунктирними лініями зображено “незреалізовані” ділянки кривих $\eta_i(h)$. Буквами а, b, с, d та f позначено різні фази. (а) $T = 0$, $J = 1$, $\mu = -0.106$, $U = 0.22$, $g = 0.28$, $\Omega = 0.47$; (b) $T = 0$, $J = 1$, $\mu = 0.11$, $U = 0.22$, $g = 0.28$, $\Omega = 0.47$.

самоперетину. Якщо ω_0 – мінімальне з усіх $\omega(h_0)$, то в точці h_0 існує фазовий перехід першого роду. Величина $\eta(h)$ в цій точці змінюється стрибком. Максимальна можлива кількість зворотних ходів кривої $\eta(h)$, а також фазових переходів – три. Важливо відзначити, що ті фазові переходи, які пов’язані з перескоками з однієї кривої $\eta(h)$ на іншу, не зникають зі зростанням Ω , а тільки переміщуються вздовж осі h . За цих переходів стрибком змінюється як η , так і n . Якщо фазовий перехід відбувається на одній і тій самій кривій $\eta_i(h)$, то η змінюється з $-\sqrt{\frac{1}{4} - \frac{\Omega^2}{J^2}}$ до $+\sqrt{\frac{1}{4} - \frac{\Omega^2}{J^2}}$, а n залишається сталим.

Щоб побудувати фазові діаграми в площині (μ, h) за нульової температури, розгляньмо криві $\omega_i(h)$, відкинувши, якщо $\Omega < J/2$, їх власні “риб’ячі хвости”,

тобто ті частини, що знаходяться вище точок самоперетину (якщо $\Omega \geq J/2$, криві $\omega_i(h)$ не мають точок самоперетину). Знайдімо, розв'язавши відповідні системи рівнянь (в загальному випадку це можна зробити тільки чисельно), точки попарного перетину цих кривих. Змінюючи μ , одержимо таким чином криві $h_{12}(\mu)$, $h_{13}(\mu)$, $h_{23}(\mu)$ ($h_{ij}(\mu)$ – це абсциса точки перетину кривих $\omega_i(h)$ та $\omega_j(h)$ за фіксованого μ).

Крива $h_{13}(\mu)$ має центр симетрії в точці $(0, g/2)$ та дві асимптоти $\mu = \pm g/2$. Криву $h_{23}(\mu)$ можна одержати паралельним перенесенням кривої $h_{13}(\mu)$ на вектор (U, g) . Крива $h_{12}(\mu)$ також має центр симетрії – точку $(U/2, g)$, що є водночас центром симетрії всієї фазової діаграми.

Якщо криві $h_{13}(\mu)$ та $h_{23}(\mu)$ не перетинаються, то вони є лініями співіснування фаз, а крива $h_{12}(\mu)$ випадає (рис. 2.3 (а), (d)). Якщо ж ці криві перетинаються, то у двох точках, і лінію співіснування фаз між цими точками утворює відрізок кривої $h_{12}(\mu)$ (рис. 2.3 (b), (c)).

Необхідною (але не достатньою) умовою перетину кривих $h_{13}(\mu)$ та $h_{23}(\mu)$ є нерівність $U < g$. Чим більше Ω , тим крутішими стають ці криві і за достатньо великого Ω вже не перетинаються, хоча необхідна умова й виконується.

У випадку $\Omega < J/2$ лініями співіснування фаз є також промінь $h = 0$ від $\mu = -\infty$ до точки перетину з кривою $h_{13}(\mu)$ та промінь $h = 2g$ від точки перетину з кривою $h_{23}(\mu)$ до $\mu = +\infty$ (рис. 2.3 (а), (b)). Якщо, крім цього, криві $h_{13}(\mu)$ та $h_{23}(\mu)$ не перетинаються, то лінією співіснування фаз є ще й відрізок прямої $h = g$ між точками її перетину з цими кривими (рис. 2.3 (а)). Таким чином, маємо чотири топологічно різних типи фазових діаграм в площині (μ, h) за нульової температури (рис. 2.3).

Якщо $T \rightarrow 0$, середнє число n електронів на вузол може бути 0, 1 або 2. Тому в режимі фіксованого n , відмінного від цих значень, відбувається розшарування фаз. На рис. 2.3 зображено графік розшарування фаз, який відповідає фазовій діаграмі рис. 2.3 (b). Як бачимо, за нульової температури область розшарування охоплює всі значення h та n . Якщо $h < h_1$ або $h > h_2$, то у випадку $0 < n < 1$ співіснують фази з $n = 0$ і $n = 1$, а у випадку $1 < n < 2$ – фази з $n = 1$ і $n = 2$.

Якщо ж $h_1 < h < h_2$, то відбувається розшарування на фази з $n = 0$ і $n = 2$. За відмінної від нуля температури область розшарування фаз обмежена.

2.3. Фазові діаграми в координатах температура-поле

Якщо температура стає відмінна від нуля, крива $\eta(h)$ (див. рис. 2.1) згладжується. Зі збільшенням температури фазові переходи зникають, спочатку перехід 1, згодом перехід 2 (рис. 2.5).

Сукупність кривих співіснування фаз для фазової діаграми температура-поле симетрична відносно прямої $h = g$, якщо $\mu = U/2$. Криві фазових діаграм для $\mu_1 = U/2 - \Delta\mu$ та $\mu_2 = U/2 + \Delta\mu$ взаємно симетричні відносно тієї ж прямої $h = g$, тому достатньо розглянути μ з проміжку $] -\infty, U/2]$.

У випадку $\Omega \geq J/2$ фазові переходи існують лише за умови $-g/2 < \mu < g/2$ або $-g/2 + U < \mu < g/2 + U$.

Якщо $\mu \rightarrow -\infty$ (або $g = 0$), то лінія співіснування фаз - вертикальний відрізок довжиною $1/\beta$, де $\beta = \frac{1}{\Omega} \ln \frac{J+2\Omega}{J-2\Omega}$. Зі зростанням μ від $-\infty$ до $-g/2$ ця лінія все більше нахиляється вправо. Як тільки μ стає більшим від $-g/2$, з'являється іще одна лінія на фазовій діаграмі. Зі збільшенням μ вона деформується, стає довшою, переміщується вправо по осі h і вливається в першу криву (рис. 2.6).

Можна помітити, що ті фазові переходи, які, коли $T \rightarrow 0$, відповідають перескокам з кривої 2 на криву 3 або з кривої 3 на криву 1, зникають значно швидше зі збільшенням температури, аніж ті, що, коли $T \rightarrow 0$, відповідають перескокам з кривої 2 на криву 1 або відбуваються на одній і тій же кривій.

Зі збільшенням Ω критична температура кожного переходу спадає. Як тільки Ω стає рівним $J/2$, переходи з кривої 2 на криву 1 або переходи в межах одної і тої ж кривої зникають, а переходи з кривої 2 на криву 3 або з кривої 3 на криву 1 залишаються, яким би великим не було Ω .

За фіксованого h температура фазового переходу зі збільшенням Ω (до того значення, поки $\Delta\eta$ не стане нульовим), може як зростати, так і спадати. Це залежить від значення μ .

2.4. Низькочастотна динаміка ланцюжків CuO скінченної довжини у високотемпературних надпровідниках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Розгляньмо ще динаміку ланцюжків $\text{Cu}_{(1)}\text{O}_{(1)}$ скінченної довжини. Для цього використаємо модель 2.4, але без електронів і поздовжнього поля, тобто модель Ізинґа у поперечному полі. Запишімо її гамільтоніан у такому вигляді:

$$H = -\Omega \sum_i S_i^x + \sum_{ij} J_{ij} S_i^z S_j^z. \quad (2.18)$$

Нас цікавитиме спектр цього гамільтоніана і кореляційні функції $K_{ij}^{\alpha\beta}(t) = \langle S_i^\alpha S_j^\beta \rangle$. Із цими кореляційними функціями пов'язаний спектр збуджень (спектр переходів між рівнями), а також вирази для перерізу непружного розсіяння нейтронів та Раманового розсіяння світла.

Розгляньмо ланцюжки з кількох атомів кисню: $N = 2, 3, 4$ тощо. Модель (2.18) має 2^N різних станів, які визначаються набором можливих значень компонентів $S_i^z = \pm 1/2$. Перейшовши до симетризованої бази яка перетворюється за незвідними представленнями групи C_{2v} (групи симетрії моделі) й розв'язуючи задачу на власні значення, знаходимо спектр гамільтоніана (2.18).

Для $N = 2$ спектр можна знайти точно: $\lambda_{A_2} = -J/4$, $\lambda_{B_2} = -J/4$, $\lambda_{A_1}^{1,2} = \pm \sqrt{J^2/16 + \Omega^2}$. Тут перехід $A_1 \rightarrow A_2$, для якого $\Delta\lambda = \lambda_{A_2} - \lambda_{A_1}^{(2)} \approx 2\Omega^2/J$, — низькоенергетичний перехід, що проявляється за низької температури. Для $N \geq 3$ можна знайти наближений аналітичний вираз для спектру, застосувавши теорію збурень за малим параметром Ω/J . Для $N = 3$ знаходимо такі значення енергетичних рівнів:

$$\begin{aligned} \lambda_{A_1}^{(1)} &= -\frac{\Omega}{2} + \frac{4\Omega^3}{J^2}; & \lambda_{A_1}^{(2,3)} &= \pm \left(\frac{J}{2} + \frac{5\Omega^2}{4J} \right) - \frac{2\Omega^3}{J^2}; \\ \lambda_{B_2}^{(1)} &= \frac{\Omega}{2} - \frac{4\Omega^3}{J^2}; & \lambda_{B_2}^{(2,3)} &= \pm \left(\frac{J}{2} + \frac{5\Omega^2}{4J} \right) + \frac{2\Omega^3}{J^2}; \\ \lambda_{A_2} &= -\frac{\Omega}{2}; & \lambda_{B_1} &= \frac{\Omega}{2}. \end{aligned} \quad (2.19)$$

У цьому випадку низькоенергетичний перехід за низької температури — це перехід $A_1 \rightarrow B_2$ між парою низьких рівнів; його енергія $\Delta\lambda = \lambda_{B_2}^{(3)} - \lambda_{A_1}^{(3)} \approx 4\Omega^3/J^2$. За $N = 4$ це перехід $A_1 \rightarrow A_2$, для якого $\Delta\lambda = \lambda_{A_2}^{(2)} - \lambda_{A_1}^{(2)} \approx 8\Omega^4/J^3$.

Чисельно можна також знайти спектр для ланцюжків довжиною $N = 2, 3, 4, 5$ тощо. На рис. 1 показана залежність λ/J від Ω/J для $N = 2 - 5$. При малих Ω/J спектральні лінії галузяться біля $nJ/4$ ($n = \pm 1, \pm 2, \dots$) для парних N і біля $nJ/2$ ($n = 0, \pm 1, \dots$) для непарних N . Число ліній зростає з ростом N , а при $N \rightarrow \infty$ утворюються зони.

Із цих обчислень випливає, що в низькоенергетичній ділянці спектру ланцюжків є перехід, енергія якого пропорційна до $(\Omega/J)^{N-1}\Omega$. Іншими словами, енергія низькочастотних збуджень меншає з ростом N . На рис. 2 показано результати числових розрахунків інтенсивностей переходів у ланцюжках з $N = 2 - 6$ при $T = 0$. Низькочастотний перехід дипольно активний тільки для ланцюжків з непарним числом фрагментів з $O(1)$. При Рамановому розсіянні ці переходи активні незалежно від парності N . Їхня інтенсивність має зростати з меншанням температури. Оскільки енергія цих збуджень мала за умови $\Omega/J < 1$ і помітно спадає з ростом числа фрагментів у ланцюжку, змішування цих коливань з іншими оптичними коливаннями не мала б суттєво впливати на результати. Тож ми вважаємо, що низькочастотні коливні гілки, які виникають завдяки ланцюжкам $\text{Cu}_{(1)}\text{O}_{(1)}$ скінченної довжини, мають бути присутніми в фононних спектрах кристалів типу $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

2.5. Результати

Таким чином, поперечне поле Ω не просто зменшує критичну температуру для фазового переходу першого роду, а за певних μ і за достатньо низької температури приводить до появи одного або й двох додаткових фазових переходів, які, на відміну від випадку $g = 0$, не зникають, яким би великим не було Ω .

За нульової температури нестабільність щодо розшарування фаз існує не в обмежених (як у випадку $\Omega = 0$), а в усій області значень параметра асиметрії h .

Спрощена псевдоспінова модель (без електронів і поздовжнього поля) дає змогу обчислити спектр ланцюжків $\text{Cu}_{(1)}\text{O}_{(1)}$ скінченної довжини та інтенсивності переходів. У низькоенергетичній ділянці спектру ланцюжків є перехід, енергія якого пропорційна до $(\Omega/J)^{N-1}\Omega$, тобто зменшується з ростом довжини ланцюжка.

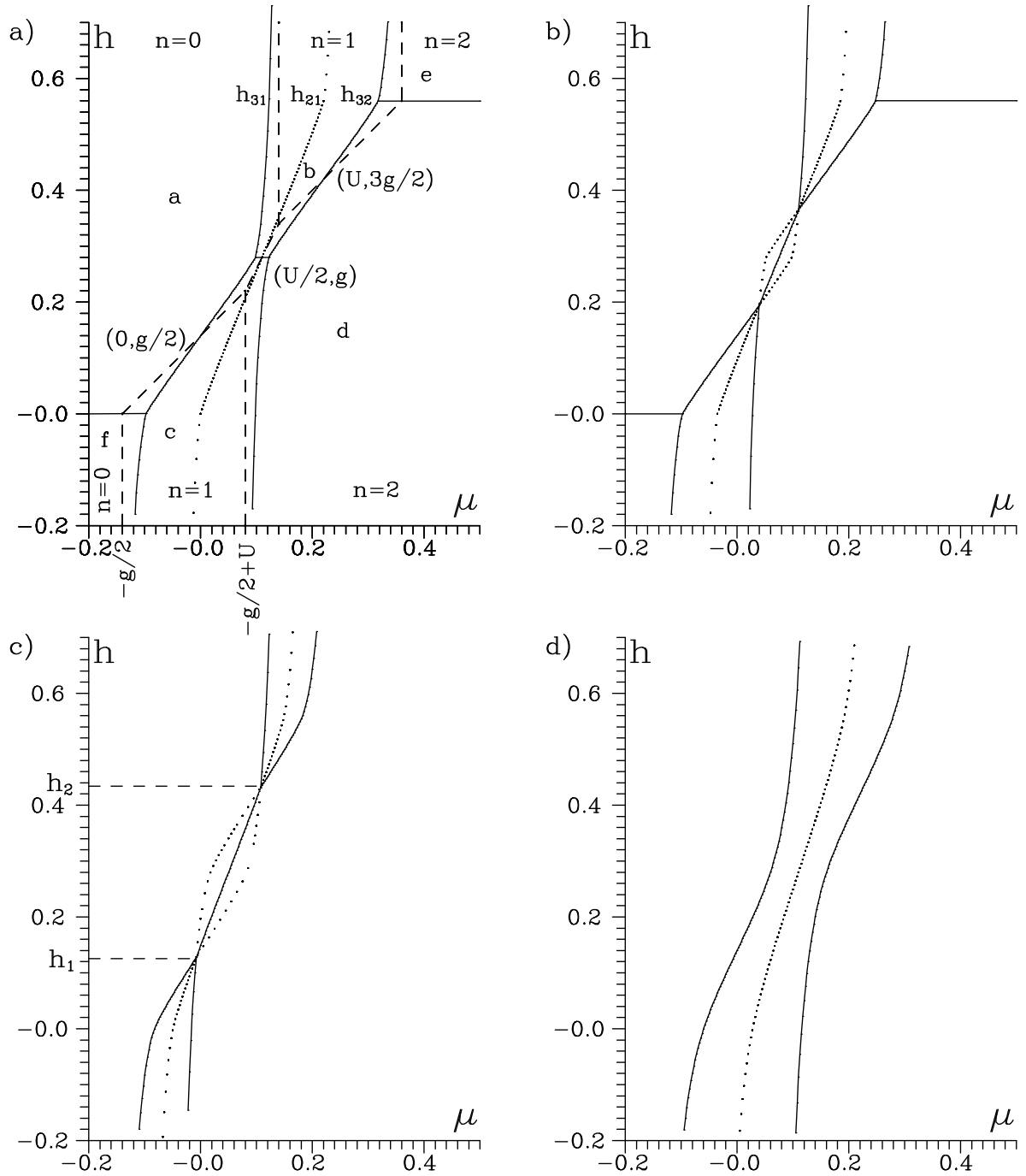


Рис. 2.3. Фазові діаграми в координатах (μ, h) за нульової температури. Пунктирними лініями зображено “незреалізовані” ділянки кривих $h_{ij}(\mu)$. Штрихова лінія зображає фазову діаграму, коли $\Omega \rightarrow 0$. Буквами а, б, с, д, ф позначено різні фази (див. рис. 2). (а) $J = 1$, $U = 0.22$, $g = 0.28$, $\Omega = 0.47$; (б) $J = 1$, $U = 0.15$, $g = 0.28$, $\Omega = 0.47$; (с) $J = 1$, $U = 0.10$, $g = 0.28$, $\Omega = 0.55$; (д) $J = 1$, $U = 0.22$, $g = 0.28$, $\Omega = 0.7$.

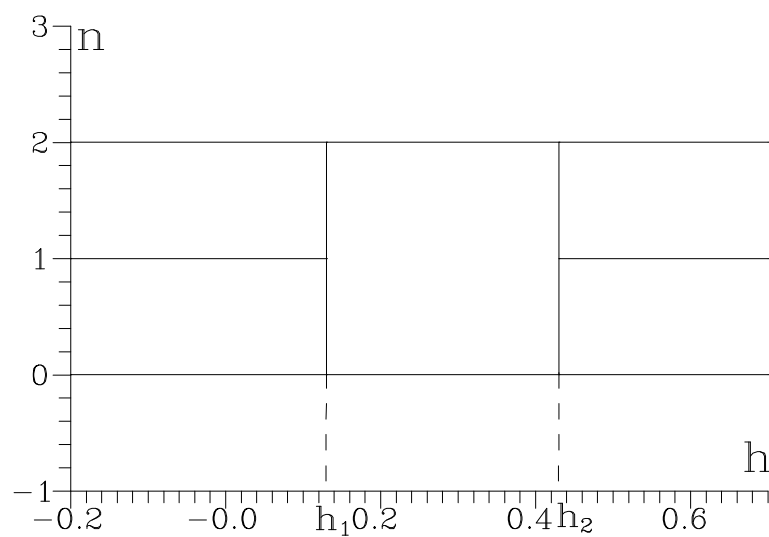


Рис. 2.4. Розшарування фаз за нульової температури, що відповідає рис. 2.3 (с).

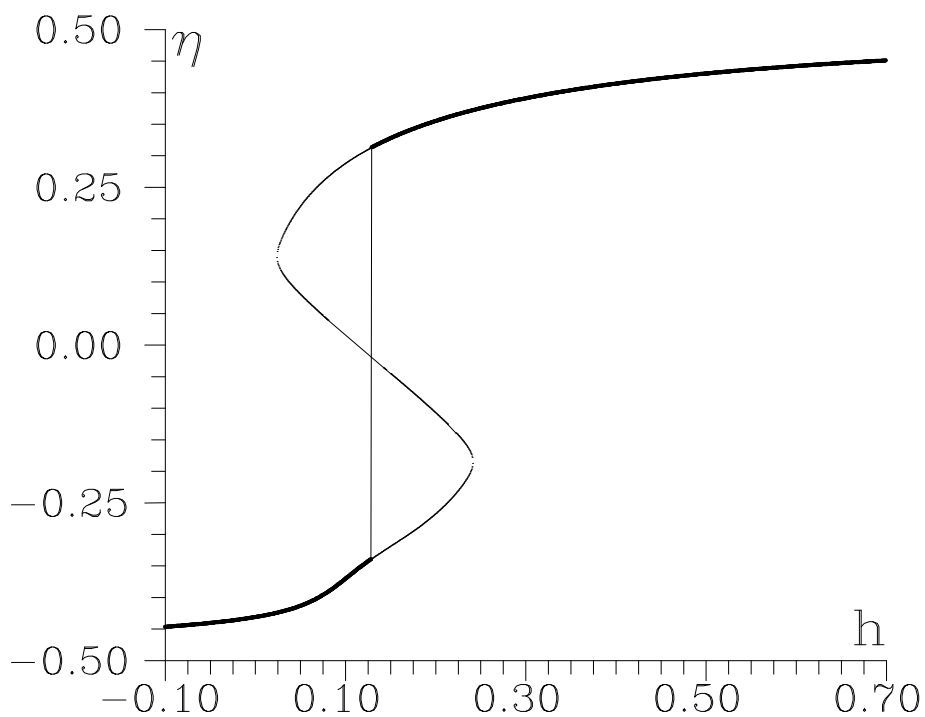


Рис. 2.5. Параметр порядку η як функція поля h за відмінної від нуля температури. $\Theta = 0.003$, $J = 1$, $\mu = -0.01$, $U = 0.1$, $g = 0.28$, $\Omega = 0.55$. Потовщеними лініями зображено термодинамічно стійкі стани.

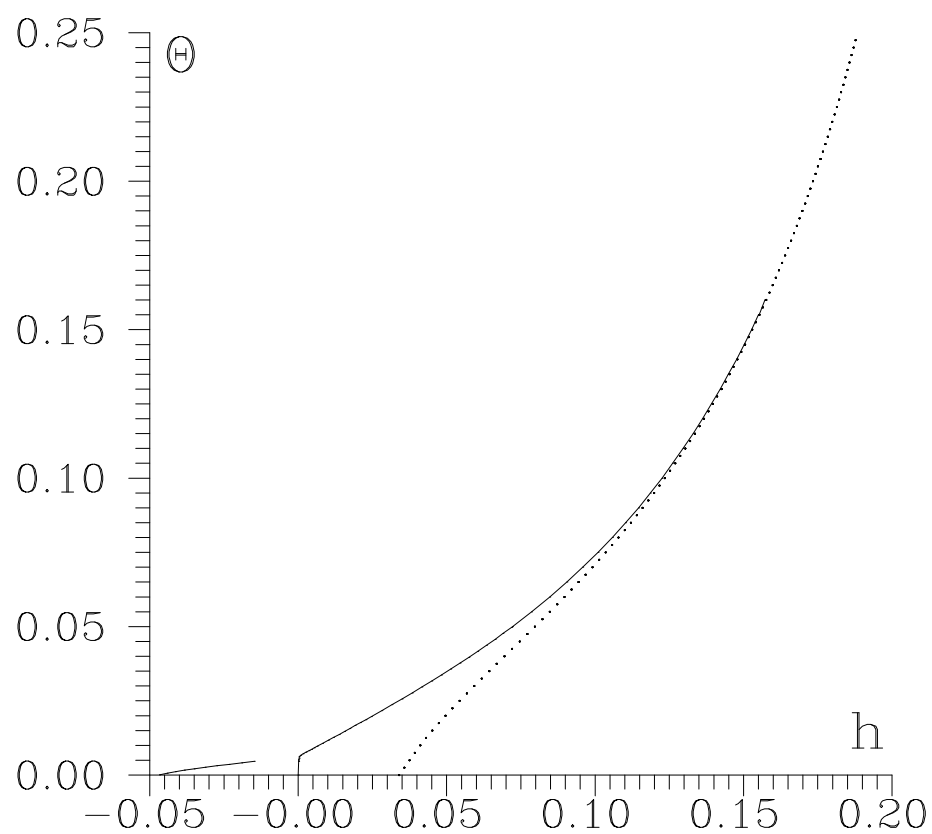


Рис. 2.6. Фазова діаграма в координатах (Θ, h) . $J = 1$, $\mu = -0.106$, $U = 0.22$, $g = 0.28$, $\Omega = 0.47$. Пунктирною лінією зображено лінію співіснування фаз для $\Omega = 0$.

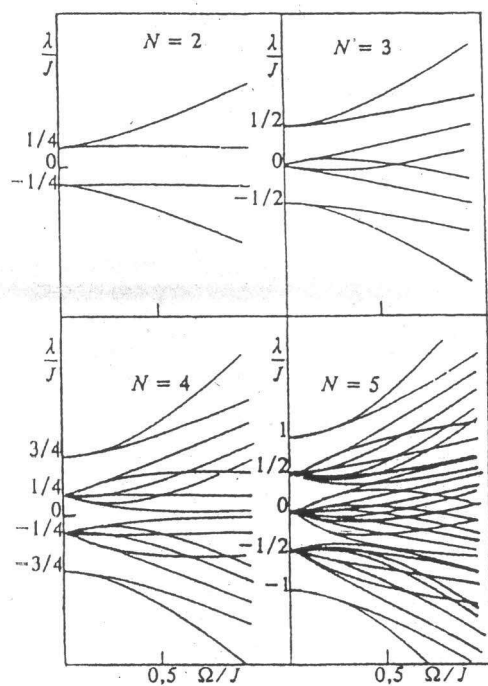


Рис. 2.7. Залежність λ/J від Ω/J для ланцюжків $\text{Cu}_{(1)}\text{O}_{(1)}$ з $N = 2, 3, 4$ і 5 атомів $\text{O}_{(1)}$.

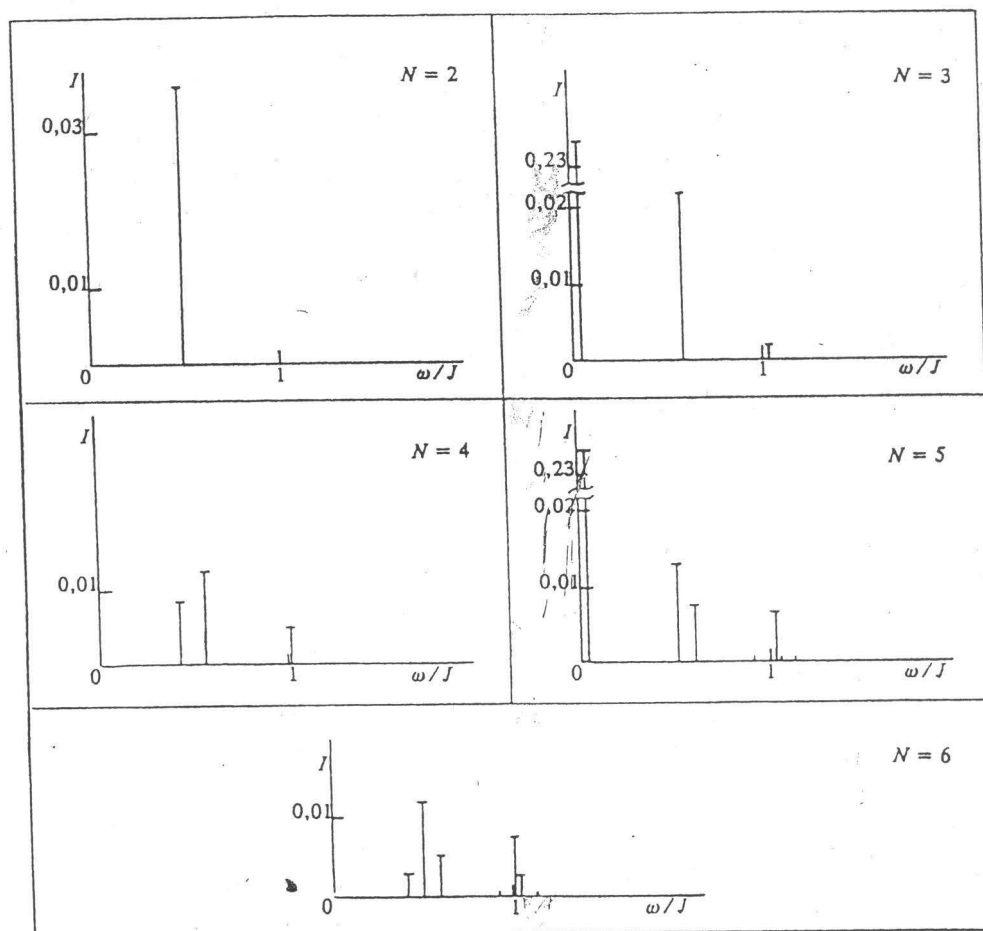


Рис. 2.8. Інтенсивності переходів між рівнями ланцюжків $\text{Cu}_{(1)}\text{O}_{(1)}$ з $N = 2 - 6$ атомів $\text{O}_{(1)}$ при $T = 0$ і $\Omega/J = 0.1$.

РОЗДІЛ 3

ОСНОВНІ СТАНИ УЗАГАЛЬНЕНОЇ МОДЕЛІ БЛЮМА-ЕМЕРІ-ГРІФФІТСА НА РІЗНИХ ГРАТКАХ ТА ОСНОВНІ СТАНИ СИСТЕМИ КЛАСИЧНИХ ГЕЙЗЕНБЕРГОВИХ СПІНІВ НА АНІЗОТРОПНІЙ ТРИКУТНІЙ ГРАТЦІ

За допомогою простого методу побудовано діаграми основного стану узагальненої моделі Блюма-Емері-Гріффітса на нефрустрованих ґратках, а також на трикутній ґратці та ґратці кагOME зі взаємодією найближчих сусідів. Уведено поняття несумісності конфігурацій основного стану й на його основі виділено ті межі між фазами, які відповідають фазовим переходам першого роду. Також частково досліджено основні стани моделі БЕГ на квадратній ґратці зі взаємодією перших і других сусідів.

3.1. Діаграми основного стану узагальненої моделі Блюма-Емері-Гріффітса на різних ґратках

3.1.1. Гамільтоніян

Отож знайдемо основні стани найзагальнішої моделі Ізинґа зі спіном $S = 1$:

$$H^* = -J^* \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j - K^* \sum_{\langle ij \rangle} s_i^2 s_j^2 - C^* \sum_{\langle ij \rangle} (s_i^2 s_j + s_i s_j^2) + \sum_i (-h s_i + \Delta s_i^2), \quad (3.1)$$

де s_i — спінова змінна на i -му вузлі — набуває значень $-1, 0, +1$, $\sum_{\langle ij \rangle}$ означає суму за парами найближчих сусідів, J^* , K^* і C^* характеризують білінійну, бі-

квадратну та мішану взаємодії між найближчими сусідами, відповідно; h і Δ — “поля”.

Перепишімо гамільтоніян (3.1), замінивши суму за вузлами сумою за зв’язками. Розглядатимемо лише вузли з однаковою кількістю зв’язків навколо кожного вузла. Одновузлова енергія розподілиться рівномірно по z зв’язках, які оточують i -тий вузол. Замість гамільтоніяну (3.1) розглядатимемо гамільтоніян $H = zH^*$:

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j - K \sum_{\langle ij \rangle} s_i^2 s_j^2 - C \sum_{\langle ij \rangle} (s_i^2 s_j + s_i s_j^2) + \sum_{\langle ij \rangle} [-h(s_i + s_j) + \Delta(s_i^2 + s_j^2)], \quad (3.2)$$

де запроваджено такі позначення: $H = zH^*$, $J = zJ^*$, $K = zK^*$ і $C = zC^*$. Діаграми основного стану однакові для обох гамільтоніанів.

3.2. Нефрустровані ґратки

Розгляньмо усі можливі зв’язки, або двовузлові блоки й відповідні енергії. Їх наведено в табл. 3.1. Порівнюючи ці енергії, розбиваємо п’ятивимірний простір параметрів гамільтоніяна на шість областей — п’ятивимірних поліедральних конусів. Кожна область відповідає певному двовузловому блоку, який у цій області має найнижчу енергію порівняно з енергіями інших двовузлових блоків і визначає основний стан моделі в цій області. Діаграми основного стану будуватимемо в площині (h, Δ) . Легко знайти умови існування кожної з областей у цій площині. Однорідні області, або області феромагнетного типу $\langle 00 \rangle$, $\langle -- \rangle$ і $\langle ++ \rangle$ існують завжди, а неоднорідні, або області антиферомагнетного типу $\langle 0+ \rangle$, $\langle 0- \rangle$ і $\langle +- \rangle$ — за умов, які наведено в табл. 3.1. Ширина області $\langle +- \rangle$ дорівнює $-2J$, області $\langle 0- \rangle$ ($\langle 0+ \rangle$) — $-\sqrt{2}/2(J + K - 2C)$ ($-\sqrt{2}/2(J + K + 2C)$). Якщо $J + K < 0$ і $|C| < -(J + K)/2$, то області $\langle 0+ \rangle$, $\langle 0- \rangle$ і $\langle +- \rangle$ існують одночасно. Зі сказаного вище випливає, що у випадку $J > 0$, $K > -J$ і $|C| < (J + K)/2$ неоднорідних областей немає взагалі. Отже умова додатності J і K , яку часто використовують [14, 62], є занадто сильною. Це видно з [63], де розглянуто неповну модель БЕГ.

Табл. 3.1. Двовузлові блоки, їх енергії та умови існування.

Конфігурація	Енергія	Умова існування
$\langle 0\ 0 \rangle$	0	Завжди
$\langle 0\ + \rangle$	$-h + \Delta$	$C \leq -(J + K)/2$
$\langle 0\ - \rangle$	$h + \Delta$	$C \geq (J + K)/2$
$\langle + - \rangle$	$J - K + 2\Delta$	$J \leq 0$
$\langle ++ \rangle$	$-J - K - 2C - 2h + 2\Delta$	Завжди
$\langle -- \rangle$	$-J - K + 2C + 2h + 2\Delta$	Завжди

Діаграми основного стану Ізингової моделі зі спіном $S = 1$ зображено на рис. 3.1 і 3.2. Коефіцієнт C вибрано додатним, оскільки діаграми для однакових за величиною і протилежних за знаком значень C симетричні відносно осі OD . Треба лише замінити на протилежні знаки в позначеннях фаз. Як видно з рисунків, є дев'ять топологічно нееквівалентних діаграм: три для $J \geq 0$ і шість для $J < 0$.

3.2.1. Трикутна ґратка і ґратка кагоме

Розгляньмо тепер узагальнену модель БЕГ на трикутній ґратці і ґратці кагоме зі взаємодією найближчих сусідів. Ці ґратки можна покрити трикутними плакетками з однаковою конфігурацією спінів. Оскільки на трикутній ґратці кожна вершина є спільною для трьох плакеток, а на ґратці кагоме — для двох, то для трикутної ґратки $J = 3J^*$, а для ґратки кагоме $J = 2J^*$. Те саме стосується коефіцієнтів K і C . Енергії тривузлових блоків (плакеток), а також умови існування відповідних областей в площині (h, Δ) наведено в табл. 3.2. Усі області, окрім області $\langle 0\ + - \rangle$, — необмежені.

На трикутній ґратці дві конфігурації трикутника сумісні, якщо у них однакова хоча б одна сторона (наприклад, $\langle 0\ 0\ + \rangle$ і $\langle 0\ +\ + \rangle$), а для сумісності конфігурацій трикутника на ґратці кагоме досить, щоб вони мали хоча б одну однакову вершину. Тому, наприклад, конфігурації $\langle 0\ - - \rangle$ і $\langle 0\ +\ + \rangle$ сумісні на ґратці кагоме, однак несумісні на трикутній ґратці.

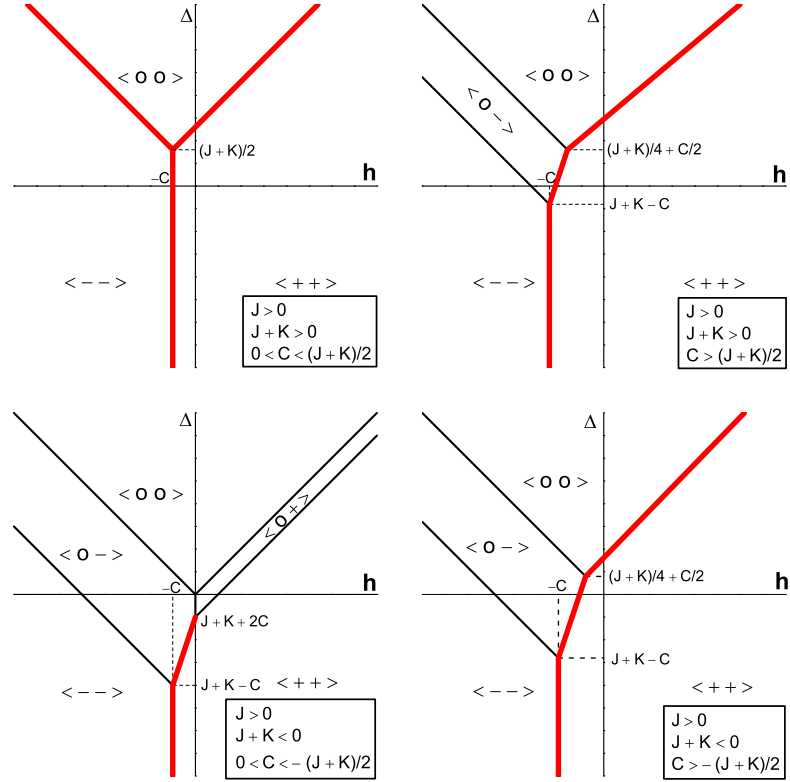


Рис. 3.1. Діаграми основного стану для моделі Ізинґа зі спіном $S = 1$ у випадку $J > 0$, $C > 0$ для нефрустрованих ґраток. Червоні потовщені лінії відповідають фазовим переходам першого роду.

Табл. 3.2. Тривузлові блоки, їх енергії та умови існування.

Конфігурація	Енергія	Умова існування
$\langle 0\ 0\ 0 \rangle$	0	Завжди
$\langle 0\ 0\ + \rangle$	$-h + \Delta$	$C \leq -(J + K)/2$
$\langle 0\ 0\ - \rangle$	$h + \Delta$	$C \geq (J + K)/2$
$\langle 0\ +\ - \rangle$	$J - K + 2\Delta$	$J \leq 0, J \leq -3K,$ $ C \leq -(J + K)/2,$ $ C \leq -(7J + K)/4$
$\langle 0\ +\ + \rangle$	$-J - K - 2C - 2h + 2\Delta$	$C \leq -(J + K)/2$
$\langle 0\ -\ - \rangle$	$-J - K + 2C + 2h + 2\Delta$	$C \geq (J + K)/2$
$\langle +\ -\ - \rangle$	$J - 3K - 2C + h + 3\Delta$	$J \leq 0$
$\langle +\ +\ - \rangle$	$J - 3K - 2C + h + 3\Delta$	$J \leq 0$
$\langle +\ +\ + \rangle$	$-3J - 3K - 2C - 3h + 3\Delta$	Завжди
$\langle -\ -\ - \rangle$	$-3J - 3K + 6C + 3h + 3\Delta$	Завжди

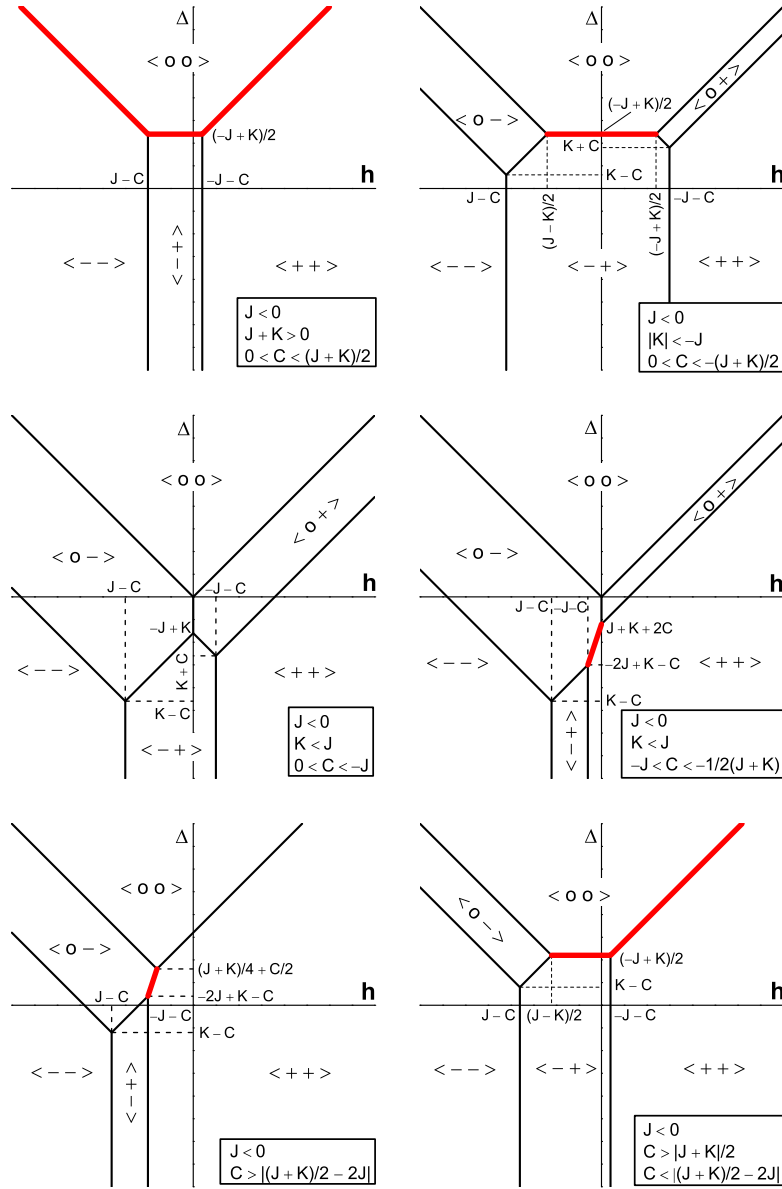


Рис. 3.2. Діаграми основного стану для моделі Ізинґа зі спіном $S = 1$ у випадку $J < 0$, $C > 0$ для нефрустрованих ґраток. Червоні потовщені лінії відповідають фазовим переходам першого роду.

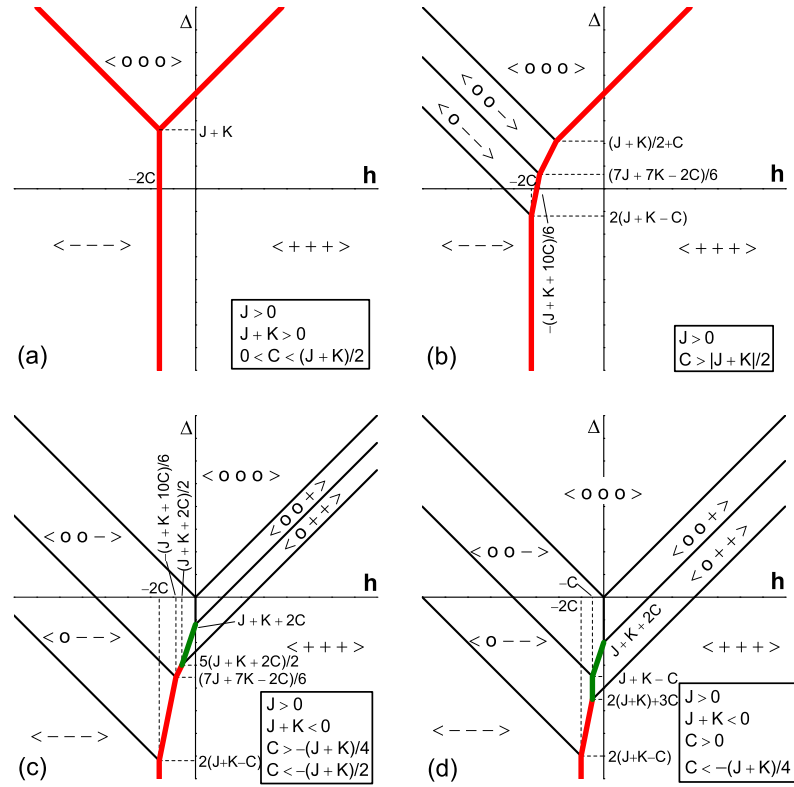


Рис. 3.3. Діаграми основного стану для моделі Ізинґа зі спіном $S = 1$ у випадку $J > 0$, $C > 0$ для трикутної ґратки та ґратки кагоме. Потовщені лінії відповідають фазовим переходам першого роду: червоні — як для трикутної ґратки, так і для ґратки кагоме, зелені — лише для трикутної ґратки.

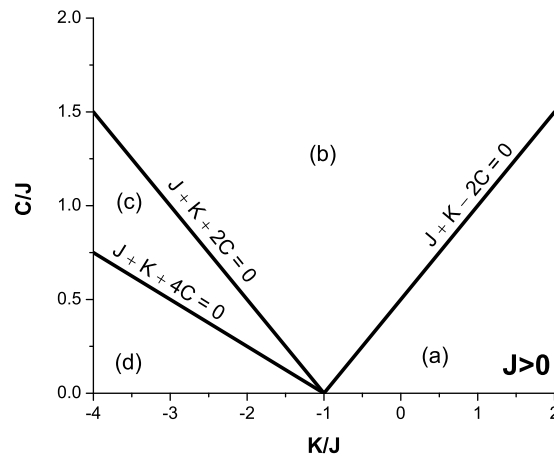


Рис. 3.4. Області в площині $(K/J, C/J)$, які відповідають фазовим діаграмам рис. 3.3.

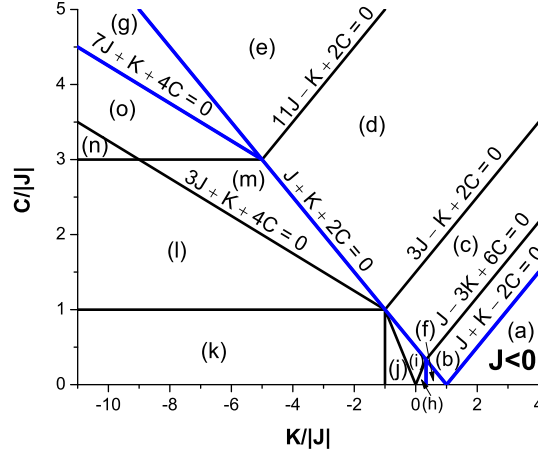


Рис. 3.5. Области в площині $(K/|J|, C/|J|)$, які відповідають топологічно різним діаграмам основного стану моделі БЕГ на трикутній ґратці та ґратці кагоме у випадку $J < 0$.

3.2.2. Квадратна ґратка зі взаємодією перших і других сусідів

Застосуємо описаний метод до моделі БЕГ на квадратній ґратці зі взаємодією перших і других сусідів. У цьому випадку треба розглянути чотиривузлові блоки у вигляді квадратів зі взаємодіями J , K і C вздовж сторін квадрата і J_1 , K_1 , C_1 — вздовж його діагоналей. Враховуючи, що вершина квадрата належить чотирьом квадратам, сторона — двом, а діагональ — одному, запишімо енергію, яка припадає на один квадрат:

$$\begin{aligned}
 E = & -\frac{J}{2} (s_1 s_2 + s_2 s_3 + s_3 s_4 + s_4 s_1) \\
 & -\frac{K}{2} (s_1^2 s_2^2 + s_2^2 s_3^2 + s_3^2 s_4^2 + s_4^2 s_1^2) \\
 & -\frac{C}{2} (s_1^2 s_2 + s_1 s_2^2 + s_2^2 s_3 + s_2 s_3^2 + s_3^2 s_4 + s_3 s_4^2 + s_4^2 s_1 + s_4 s_1^2) \\
 & -\frac{\hbar}{4} (s_1 + s_2 + s_3 + s_4) + \frac{\Delta}{4} (s_1^2 + s_2^2 + s_3^2 + s_4^2)
 \end{aligned} \tag{3.3}$$

де s_i — значення спіну на i -му вузлі. Усього маємо 21 конфігурацію чотиривузлового блока. Усім конфігураціям відповідають восьмивимірні області у просторі параметрів гамільтоніяна. У площині (h, Δ) може існувати від трьох до п'ятнадцяти областей: фази, які відповідають конфігураціям, що різняться лише порядком спінів (наприклад, $\langle + + -- \rangle$ і $\langle + - +- \rangle$), не можуть існувати одночасно. Зміна знаку обох коефіцієнтів C і C_1 еквівалентна відображенню діаграм відносно

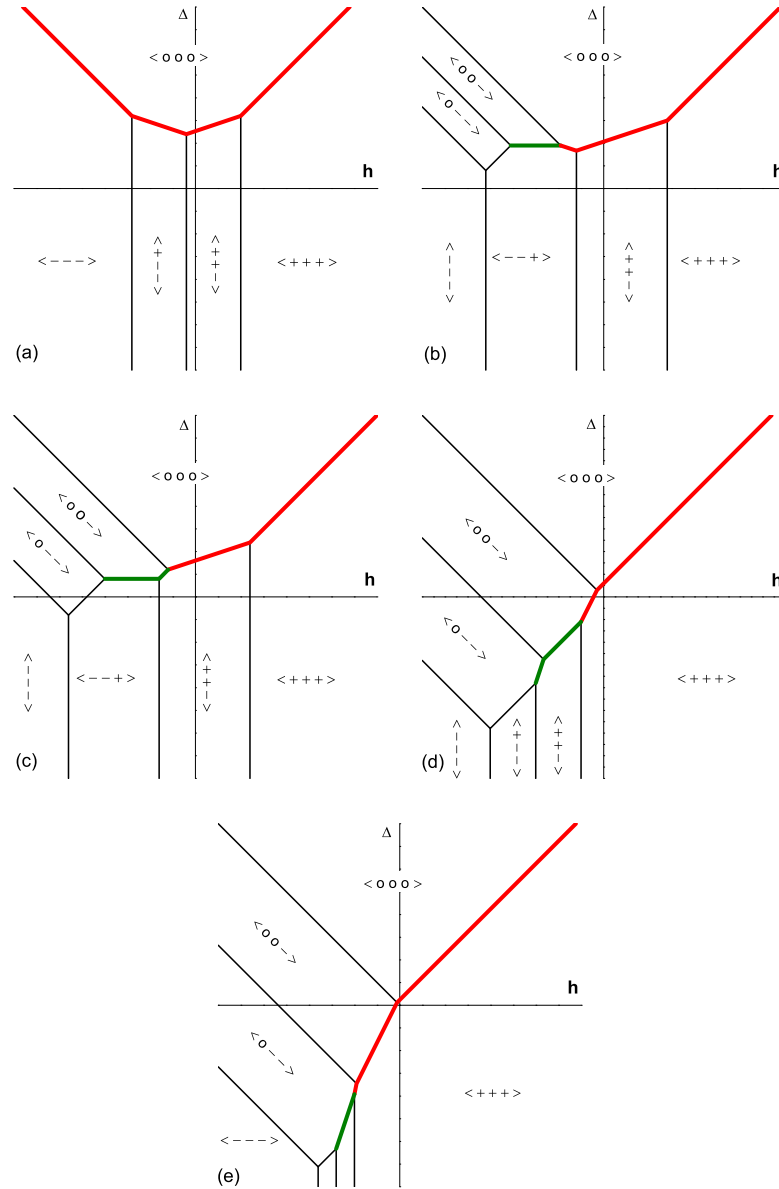


Рис. 3.6. Діаграми основного стану для моделі Ізинґа зі спіном $S = 1$ у випадку $J < 0$, $C > 0$ для трикутної ґратки та ґратки кагоме. Потовщені лінії відповідають фазовим переходам першого роду: червоні — як для трикутної ґратки, так і для ґратки кагоме, зелені — лише для трикутної ґратки.

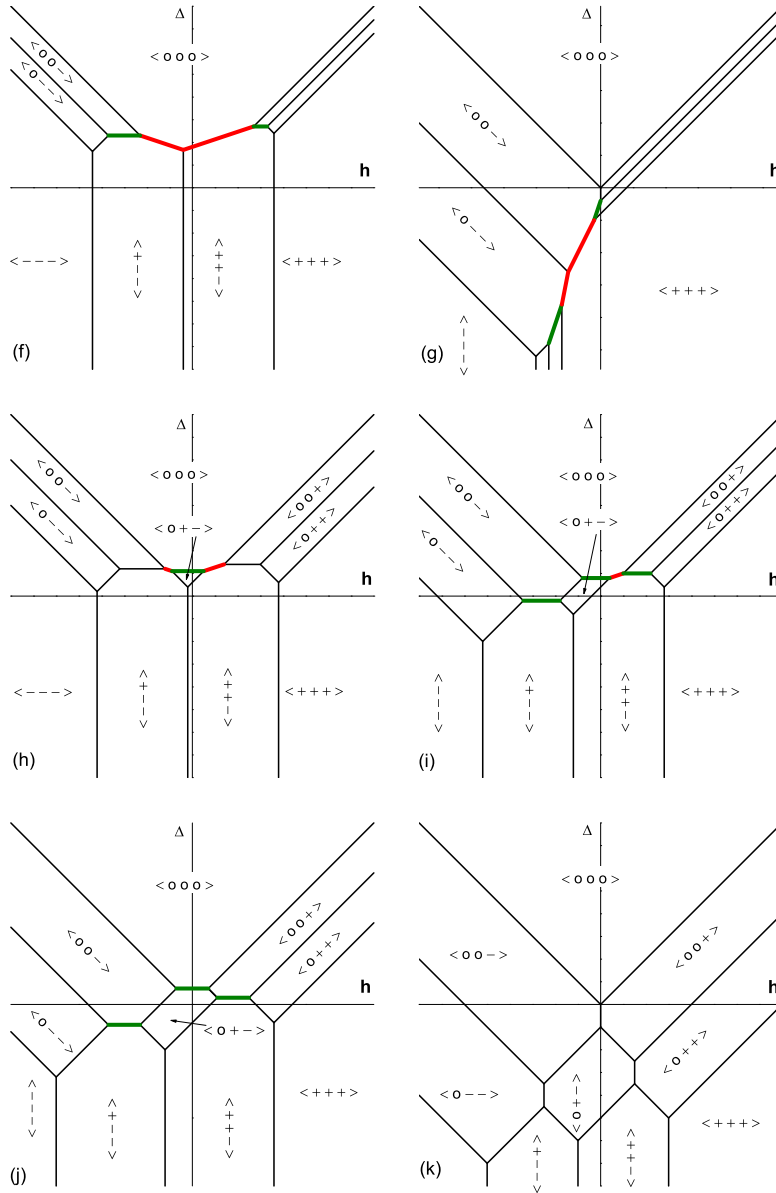


Рис. 3.7. Діаграми основного стану для моделі Ізинґа зі спіном $S = 1$ у випадку $J < 0$, $C > 0$ для трикутної ґратки та ґратки каґоме. Потовщені лінії відповідають фазовим переходам першого роду: червоні — як для трикутної ґратки, так і для ґратки каґоме, зелені — лише для трикутної ґратки.

Табл. 3.3. Конфігурації, що відповідають необмеженим областям, та умови їх існування

	Конфігурація	Умови існування
1	$\langle 0 \ 0 \ 0 \ 0 \rangle$	Завжди
2	$\langle 0 \ 0 \ 0 \ + \rangle$	$a \leq 0, \ a_1 \leq 0$
3	$\langle 0 \ 0 \ 0 \ - \rangle$	$b \leq 0, \ b_1 \leq 0$
4	$\langle 0 \ 0 \ + \ + \rangle$	$ a \leq -2a_1$
5	$\langle 0 \ + \ 0 \ + \rangle$	$a \leq 0, \ a \leq 2a_1$
8	$\langle 0 \ 0 \ - \ - \rangle$	$ b \leq -2b_1$
9	$\langle 0 \ - \ 0 \ - \rangle$	$b \leq 0, \ b \leq 2b_1$
10	$\langle 0 \ + \ + \ + \rangle$	$a \leq 0, \ a_1 \leq 0$
15	$\langle 0 \ - \ - \ - \rangle$	$b \leq 0, \ b_1 \leq 0$
16	$\langle + \ + \ + \ + \rangle$	Завжди
17	$\langle + \ + \ + \ - \rangle$	$J \leq 0, \ J_1 \leq 0$
18	$\langle + \ + \ - \ - \rangle$	$ J \leq -2J_1$
19	$\langle + \ - \ + \ - \rangle$	$J \leq 0, \ J \leq 2J_1$
20	$\langle + \ - \ - \ - \rangle$	$J \leq 0, \ J_1 \leq 0$
21	$\langle - \ - \ - \ - \rangle$	Завжди

осі $O\Delta$ з одночасною заміною знаків у позначеннях фаз, отже досить розглянути лише випадок $C \geq 0$ (або $C_1 \geq 0$).

Деякі з областей обмежені, інші — ні. Умови існування конфігурацій квадрата, які відповідають необмеженим областям, наведено в табл. 3.3, де запроваджено позначення: $a = (J + K)/2 + C$, $a_1 = (J_1 + K_1)/2 + C_1$, $b = (J + K)/2 - C$, $b_1 = (J_1 + K_1)/2 - C_1$.

Умови існування конфігурацій квадрата, які відповідають обмеженим областям, громіздкіші, тому не будемо їх наводити. З таблиці видно, що за умов $a > 0$, $a_1 > -a/2$, $b > 0$, $b_1 > -b/2$, $J > 0$, $J_1 > -J/2$ з необмежених областей існують лише однорідні.

3.3. Основні стани системи класичних спінів на анізотропній трикутній ґратці і проблема спінової рідини у сполуках NiGa_2S_4 та FeGa_2S_4

Розгляньмо анізотропну трикутну плакетку з класичними спінами (одичними 3-векторами) у її вершинах і парними лінійними (K , L і M) та біквадратичними (A , B і C) взаємодіями між спінами (в розрахунку на одну плакетку) [рис. 3.9(a)]. Гамільтоніян системи класичних Гайзенбергових спінів на анізотропній трикутній ґратці можна записати у вигляді суми за трикутними плакетками:

$$H = \sum_{\Delta_i} \left[K \vec{S}_{i1} \cdot \vec{S}_{i2} + L \vec{S}_{i2} \cdot \vec{S}_{i3} + M \vec{S}_{i1} \cdot \vec{S}_{i3} - A(\vec{S}_{i1} \cdot \vec{S}_{i2})^2 - B(\vec{S}_{i2} \cdot \vec{S}_{i3})^2 - C(\vec{S}_{i1} \cdot \vec{S}_{i3})^2 \right], \quad (3.4)$$

де $\vec{S}_{i1}$, $\vec{S}_{i2}$ і $\vec{S}_{i3}$ — спіни в трьох вершинах i -ї трикутної плакетки.

Нехай α , β і γ — кути між парами спінів ($0 \leq \alpha, \beta, \gamma \leq \pi$). Тоді ці кути задовольняють такі нерівності:

$$\begin{aligned} \alpha + \beta + \gamma &\leq 2\pi, \\ -\alpha + \beta + \gamma &\geq 0, \\ \alpha - \beta + \gamma &\geq 0, \\ \alpha + \beta - \gamma &\geq 0. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Розв'язок цих нерівностей — тетраедр, зображений на рис. 3.9(b). Якщо хоч одна із цих нерівностей перетворюється в рівність, то вектори компланарні. Це відповідає поверхні тетраедра.

Енергія взаємодії спінів плакетки, зображеної на рис. 3.9(a):

$$E = K \cos \alpha + L \cos \beta + M \cos \gamma - A \cos^2 \alpha - B \cos^2 \beta - C \cos^2 \gamma. \quad (3.6)$$

Якщо вона сягає мінімуму у внутрішній точці тетраедра [рис. 3.9(b)], то цей мінімум визначається з умов рівності нулю похідних:

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha} = (-K + 2A \cos \alpha) \sin \alpha,$$

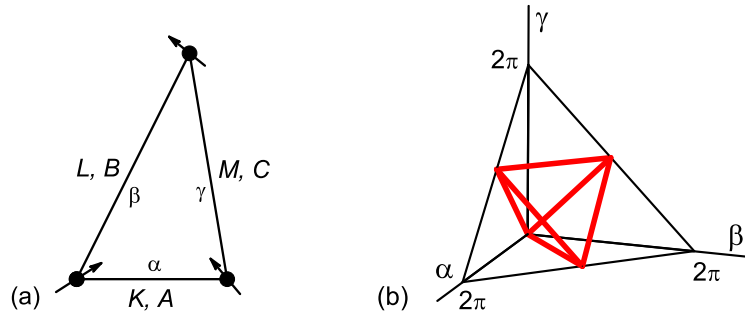


Рис. 3.9. (а) Елементарна трикутна плакетка анізотропної трикутної ґратки зі спінами у вершинах і парні взаємодії між сусідніми спінами (лінійні і біквадратичні). (b) Тетраедр зміни кутів α , β і γ .

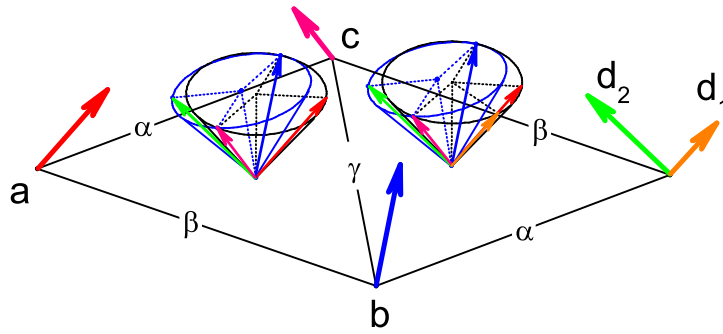


Рис. 3.10. Два способи побудови третього спіна трикутної плакетки (вектори $\vec{d}_1$ і $\vec{d}_2$), якщо два інші ($\vec{b}$ і $\vec{c}$) задано, як і кути (α, β і γ) між усіма парами спінів плакетки.

$$\begin{aligned}\frac{\partial E}{\partial \beta} &= (-L + 2B \cos \beta) \sin \beta, \\ \frac{\partial E}{\partial \gamma} &= (-M + 2C \cos \gamma) \sin \gamma.\end{aligned}\tag{3.7}$$

Звідки

$$\cos \alpha = \frac{K}{2A}, \quad \cos \beta = \frac{L}{2B}, \quad \cos \gamma = \frac{M}{2C}.\tag{3.8}$$

Розгляньмо випадок, коли кути α, β і γ різні. Як від локальної конфігурації основного стану плакетки перейти до глобального основного стану нескінченної ґратки? У кожній плакетці на ґратці кути між відповідними парами спінів мають бути α, β і γ .

Розв'язками рівнянь

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = \vec{c} \cdot \vec{d} = \cos \beta, \quad \vec{a} \cdot \vec{c} = \vec{b} \cdot \vec{d} = \cos \gamma,\tag{3.9}$$

де усі вектори — одиничні, є такі вектори $\vec{d}_1$ і $\vec{d}_2$ (рис. 3.10):

$$\vec{d}_1 = -2 \frac{\vec{a} \cdot (\vec{b} - \vec{c})}{(\vec{b} - \vec{c})^2} (\vec{b} - \vec{c}) + \vec{a}. \quad (3.10)$$

$$\vec{d}_2 = 2 \frac{\vec{a} \cdot (\vec{b} + \vec{c})}{(\vec{b} + \vec{c})^2} (\vec{b} + \vec{c}) - \vec{a}. \quad (3.11)$$

Перетворення (3.10) залишає конус, на поверхні якого лежать вектори $\vec{a}$, $\vec{b}$ і $\vec{c}$, незмінним, тобто вектор $\vec{d}_1$ лежить на поверхні того ж конуса. Це перетворення змінює кіральність: якщо трійка векторів $\vec{a}$, $\vec{b}$ і $\vec{c}$ права (ліва), то трійка $\vec{d}_1$, $\vec{b}$ і $\vec{c}$ ліва (права).

Перетворення (4.57) перетворює конус, на поверхні якого лежать вектори $\vec{a}$, $\vec{b}$ і $\vec{c}$, і який характеризується центральним вектором $\vec{v}_1$, у конус з таким центральним вектором:

$$\vec{v}_2 = 2 \frac{\vec{v}_1 \cdot (\vec{b} + \vec{c})}{(\vec{b} + \vec{c})^2} (\vec{b} + \vec{c}) - \vec{v}_1. \quad (3.12)$$

Легко переконатися, що вектори $\vec{v}_1$ і $\vec{v}_2$ колінеарні. Це перетворення не змінює кіральності: якщо трійка векторів $\vec{a}$, $\vec{b}$ і $\vec{c}$ права (ліва), то трійка $\vec{d}_2$, $\vec{b}$ і $\vec{c}$ також права (ліва).

Отож глобальна спінова конфігурація трикутної ґратки цілком визначена, якщо задана будь-яка пара сусідніх спінів і кіральність для кожної плакетки. Однак, це не означає, що кіральності плакеток можна вибирати довільним чином. Аналітичний аналіз з використанням програми “Maple” показує, що є лише п’ять можливостей. Усі вони зображені на рис. 3.11, де чорний колір трикутника означає, що трійка векторів у його вершинах права, а білий — що ліва (або навпаки).

Приклади спінових конфігурацій, що відповідають можливим конфігураціям кіральності плакеток, показано на рис. 3.12-3.14. Найпростіша із них та, що відповідає рис. 3.11(а). Її зображено на рис. 3.12. Це звичайна спіральна кінчна структура, у якій за переходу з вузла на сусідній вузол вздовж того самого напрямку на ґратці спінів повертається на поверхні конуса на однаковий кут.

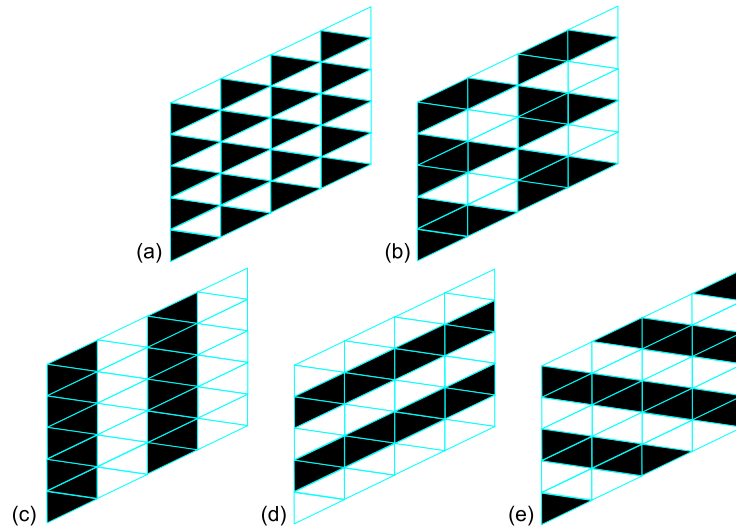


Рис. 3.11. Три типи структур, що можливі у системі класичних спінів на анізотропній трикутній ґратці: (а) спіральна конічна структура; (б) чотиріпідґраткова спіральна конічна структура; (с), (д), (е) двопідґраткові спіральні конічні структури (див. рис. 3.12-3.14). Чорний колір трикутника означає, що трійка векторів у його вершинах права, а білий — що ліва (або навпаки).

Найскладніша конфігурація — та, що відповідає рис. 3.11(б). Її зображено на рис. 3.13. Це — чотиріпідґраткова спіральна конічна структура. На рис. 3.13 конуси для кожної з чотирьох підґраток зображено різним кольором. У межах однієї підґратки виникає звичайна спінова конічна структура на трикутній ґратці з удвічі більшими сталими ґратки, така, як і в попередньому випадку.

Є ще один тип структур, що відповідає рис. 3.11(с), (д) і (е). Це — двопідґраткові структури. На кожній підґратці виникає звичайна спіральна конічна структура, як на квадратній ґратці (рис. 3.14).

3.4. Висновки

Таким чином, розглянутий простий метод дає змогу будувати діаграми основних станів для досить широкого класу Ізинґових моделей: дво- і тривимірних, зі взаємодією найближчих сусідів, а також — у деяких випадках — зі взаємодією перших і других сусідів. Крім того, уведене поняття несумісності конфігурацій кластера дає змогу знайти лінії фазових переходів першого роду за нульової тем-

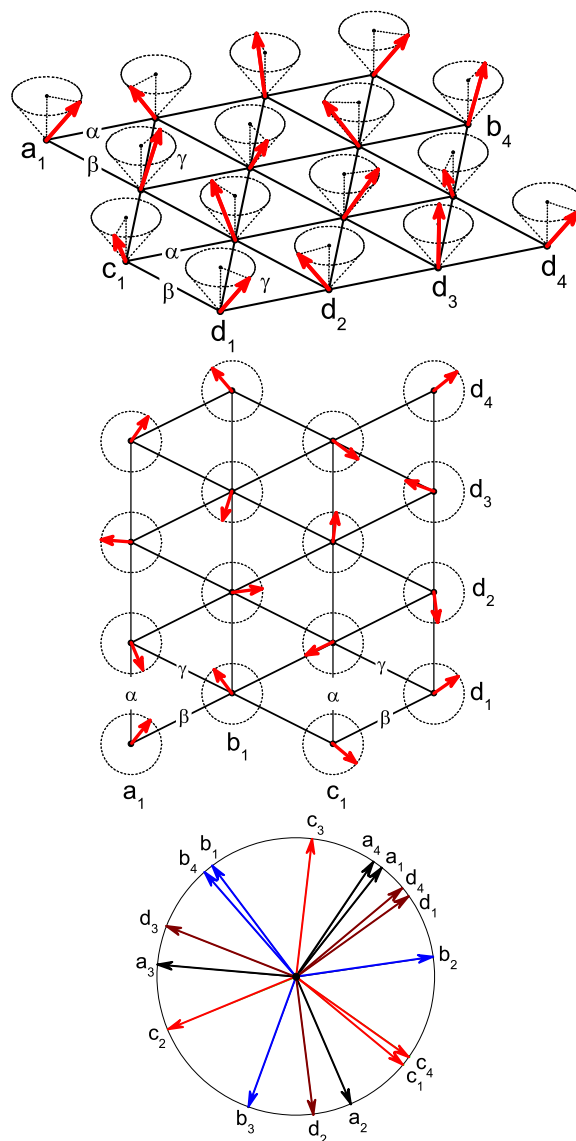


Рис. 3.12. Конічна конфігурація, що відповідає рис. 3.11(а). Показано вид збоку і зверху. На нижньому рисунку усі спіни зображено на одному конусі (вид зверху).

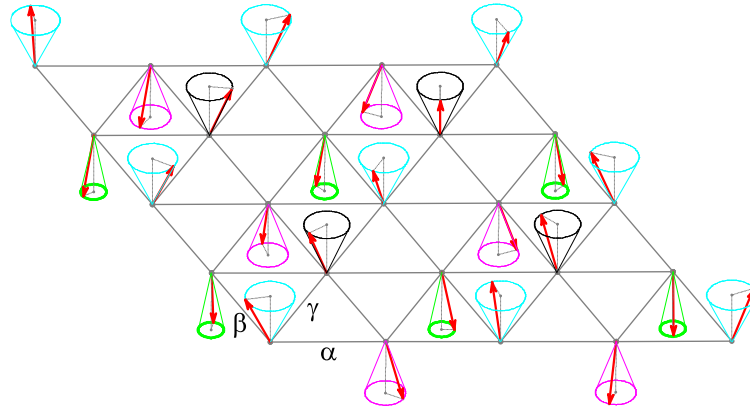


Рис. 3.13. Чотирипідґраткова спінова конфігурація, що відповідає рис. 3.11(b). Конуси для різних підґраток зображені різними кольорами. У межах кожної підґратки спінова структура — звичайна спіральна конічна (див. рис. 3.12), але на трикутній ґратці з удвічі більшими сталими ґратки.

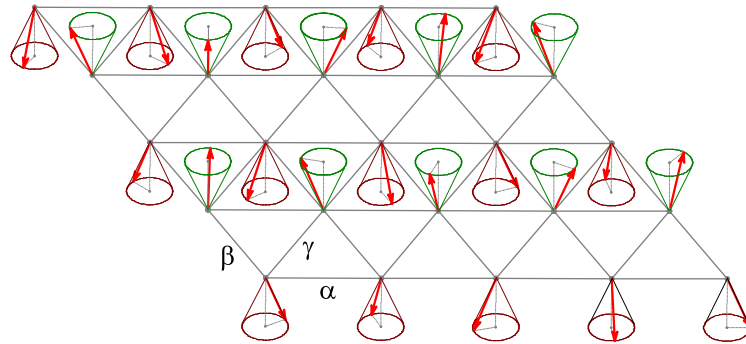


Рис. 3.14. Двопідґраткова спінова конфігурація, що відповідає рис. 3.11 (c), (d) і (e).

ператури. За допомогою цього методу ми побудували фазові діаграми основного стану узагальненої моделі Блюма-Емері-Гріффітса на нефрустрованих ґратках, трикутній ґратці та ґратці кагоме зі взаємодією найближчих сусідів.

Основний стан системи класичних Гайзенбергових спінів на анізотропній трикутній ґратці також можна побудувати, мінімізуючи енергію взаємодії в межах однієї елементарної трикутної плакетки, якщо взаємодії між спінами не виходять за межі плакетки. Якщо усі три кути між парами спінів плакетки різні, існує три різні типи глобальних структур основного стану. Найскладніший із них — несумірне спіральне чотирипідґраткове впорядкування. Подібний тип упорядкування спостерігали у сполуках NiGa_2S_4 та FeGa_2S_4 . Спіновий безлад у цих сполуках мо-

же бути результатом складної доменної структури, у якій є домени усіх трьох типів, бо усі ці структури основного стану мають однакову енергію.

РОЗДІЛ 4

ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ Й РОЗШАРУВАННЯ ФАЗ У ПСЕВДОСПІН-ЕЛЕКТРОННІЙ МОДЕЛІ З $S = 1$. ЗАСТОСУВАННЯ ДО ІНТЕРКАЛЬОВАНИХ КРИСТАЛІВ

Розглянуто псевдоспін-електронну модель на основі моделі Блюма-Емері-Гріффітса та застосовано її до опису фазових переходів і розшарування фаз в інтеркалатах. Показано, що завдяки одновузловому характерові електрон-електронної та псевдоспін-електронної взаємодій, статистичну суму такої моделі можна подати у вигляді добутку статистичних сум незалежних псевдоспінової (з двома зміщеними параметрами) та електронної підсистем. Побудовано фазові діаграми моделі, діаграми розшарування фаз, а також залежності концентрації інтеркальованих частинок від їх хемічного потенціалу — *точно* для нульової і в наближенні середнього поля для відмінної від нуля температури. Показано, що в певному інтервалі значень хемічного потенціалу пряма взаємодія інтеркальованих частинок з електронами основних шарів призводить до розшарування на фази з різною концентрацією частинок і електронів.

4.1. Гамільтоніян, статистична сума і формула для середнього числа електронів на вузол

Розгляньмо шаруватий кристал з інтеркальованими між його шари дипольними частинками, дипольний момент яких скерований перпендикулярно до шарів кристалу. Кожна частинка-“гість” взаємодіє з іншими такими частинками й електронами на сусідньому вузлі основного шару кристалу, де їх може бути не більше

двох. Розглядатимемо ще й одновузлову взаємодію між електронами. Такий кристал описуватимемо ґратковою моделлю. Стан i -го вузла характеризується двома числами: $|S_i^z, n_{ei}\rangle$. $S_i^z = 0$, якщо частинки на вузлі нема, $S_i^z = -1$, якщо її дипольний момент зорієнтовано вниз і $S_i^z = +1$, якщо дипольний момент зорієнтовано вверху. Таким чином, S_i^{z2} — число дипольних частинок на i -му вузлі (0 або 1). n_{ei} — число електронів на i -му вузлі (0, 1 або 2).

Гамільтоніян такої моделі можна записати, використавши псевдоспіновий формалізм:

$$H = H_s + H_{se} + H_e. \quad (4.1)$$

Тут

$$H_s = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} S_i^z S_j^z - \frac{1}{2} \sum_{ij} K_{ij} S_i^{z2} S_j^{z2} + \sum_i (-h S_i^z + E_0 S_i^{z2}) \quad (4.2)$$

— гамільтоніян псевдоспінової моделі з псевдоспіном $S = 1$ (гамільтоніян БЕГ). Його білінійний доданок описує залежну, а біквадратний — незалежну від орієнтації ефективну взаємодію між псевдоспінами, тобто взаємодії диполь-диполь і заряд-заряд між інтеркальованими частинками. Вважатимемо, що обидві ці взаємодії мають характер притягання. $-h S_i^z$ — це енергія псевдоспіна у зовнішньому полі, а E_0 — однойонна анізотропія. $-E_0$ — це хемічний потенціал інтеркальованих частинок.

Електронну підсистему описує гамільтоніян H_e :

$$H_e = \frac{U}{2} \sum_i n_{ei}(n_{ei} - 1) - \mu \sum_i n_{ei}, \quad (4.3)$$

де U — Габбардова кореляція електронів на вузлі, а μ — хемічний потенціал електронів. Гамільтоніян H_{se} пов'язує псевдоспінову та електронну підсистеми:

$$H_{se} = g \sum_i n_{ei} S_i^z + \rho \sum_i n_{ei} S_i^{z2}, \quad (4.4)$$

де g — залежна, а ρ — незалежна від орієнтації псевдоспіна енергія псевдоспін-електронної взаємодії. Гамільтоніян (4.1) можна записати у вигляді суми двову-

злових та одновузлових гамільтоніанів:

$$H = \sum_{ij} H_{ij} + \sum_i H_i. \quad (4.5)$$

Щоб вивчити фазові переходи й розшарування фаз у системі, знайдемо її статистичну суму. Розглянемо стани системи, в яких псевдоспіни на k вузлах ґратки скеровано “вверх”, на m вузлах — “вниз”, а на решті $N - k - m$ ($k + m \leq N$) вузлів псевдоспіни рівні нулю. Неважко побачити, що внесок таких станів у статистичну суму дорівнює

$$\begin{aligned} Z_{km} &= \left(\sum_{\langle km \rangle} e^{-\beta \sum_{ij} H_{ij}} \right) e^{-\beta(-h(k-m) + E_0(k+m))} \\ &\times \left(1 + e^{-\beta(2g+2\rho+U-2\mu)} + 2e^{-\beta(g+\rho-\mu)} \right)^k \\ &\times \left(1 + e^{-\beta(-2g+2\rho+U-2\mu)} + 2e^{-\beta(-g+\rho-\mu)} \right)^m \\ &\times \left(1 + e^{-\beta(U-2\mu)} + 2e^{\beta\mu} \right)^{N-k-m} \\ &= \left(\sum_{\langle km \rangle} e^{-\beta \sum_{ij} H_{ij}} \right) e^{\beta \left(-E_0 + \frac{1}{2\beta} \ln \frac{r}{t} + \frac{1}{\beta} \ln \frac{t}{s} \right) (k+m)} \\ &\times e^{\beta \left(h + \frac{1}{2\beta} \ln \frac{r}{t} \right) (k-m)} s^N, \end{aligned} \quad (4.6)$$

де

$$\begin{aligned} r &= 1 + e^{-\beta(2g+2\rho+U-2\mu)} + 2e^{-\beta(g+\rho-\mu)}, \\ t &= 1 + e^{-\beta(-2g+2\rho+U-2\mu)} + 2e^{-\beta(-g+\rho-\mu)}, \\ s &= 1 + e^{-\beta(U-2\mu)} + 2e^{\beta\mu}, \end{aligned} \quad (4.7)$$

$\langle km \rangle$ означає суму за усіма тими станами, в яких k псевдоспінів скеровано ввєрх, а m — вниз. Повна статистична сума дорівнює:

$$Z = \sum_{km} Z_{km}. \quad (4.8)$$

Вираз (4.6) без множника s^N має вигляд статсуми чисто псевдоспінової моделі з гамільтоніяном H_s , однак із енергіями $\tilde{h}$ і $\tilde{E}_0$ (замість h і E_0), які залежать від “електронних” параметрів гамільтоніяна H і температури:

$$\begin{aligned}\tilde{h} &= h + \frac{1}{2\beta} \ln \frac{r}{t} = h + \frac{1}{2\beta} \ln \frac{r}{s} - \frac{1}{2\beta} \ln \frac{t}{s}, \\ \tilde{E}_0 &= E_0 - \frac{1}{2\beta} \ln \frac{r}{t} - \frac{1}{\beta} \ln \frac{t}{s} \\ &= E_0 - \frac{1}{2\beta} \ln \frac{r}{s} - \frac{1}{2\beta} \ln \frac{t}{s}.\end{aligned}\tag{4.9}$$

Запишімо великий термодинамічний потенціал системи на один вузол:

$$\begin{aligned}\omega &= -\frac{1}{\beta N} \ln Z = -\frac{1}{\beta} \ln s \\ &- \frac{1}{\beta N} \ln \sum_{km} \left(\sum_{\langle km \rangle} e^{-\beta \sum_{ij} H_{ij}} \right) e^{-\beta \tilde{E}_0(k+m)} e^{\beta \tilde{h}(k-m)}.\end{aligned}\tag{4.10}$$

Середнє число частинок, середнє число електронів та середній дипольний момент на один вузол виражаються через похідні від ω :

$$\begin{aligned}n &= \langle S_i^{z^2} \rangle = \frac{\partial \omega}{\partial E_0} = \frac{\partial \omega}{\partial \tilde{E}_0}, \quad n_e = -\frac{\partial \omega}{\partial \mu}, \\ \eta &= \langle S_i^z \rangle = -\frac{\partial \omega}{\partial h} = -\frac{\partial \omega}{\partial \tilde{h}}.\end{aligned}\tag{4.11}$$

Вираз для середнього числа електронів на вузол можна записати таким чином:

$$\begin{aligned}n_e &= -\frac{\partial \omega}{\partial \mu} = -\frac{\partial \omega}{\partial \tilde{E}_0} \frac{\partial \tilde{E}_0}{\partial \mu} - \frac{\partial \omega}{\partial \tilde{h}} \frac{\partial \tilde{h}}{\partial \mu} + \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln s}{\partial \mu} \\ &= -n \frac{\partial \tilde{E}_0}{\partial \mu} + \eta \frac{\partial \tilde{h}}{\partial \mu} + \frac{1}{\beta s} \frac{\partial s}{\partial \mu} \\ &= \frac{1}{2\beta r} \frac{\partial r}{\partial \mu} (n + \eta) + \frac{1}{2\beta t} \frac{\partial t}{\partial \mu} (n - \eta) + \frac{1}{\beta s} \frac{\partial s}{\partial \mu} (1 - n).\end{aligned}\tag{4.12}$$

Врахувавши вирази (4.7) для r, t, s , після простих перетворень здобудемо:

$$n_e = 2 - c_1(n + \eta) - c_2(n - \eta) - 2c_3(1 - n),\tag{4.13}$$

де запроваджено такі позначення:

$$c_1 = \frac{1 + e^{-\beta(g+\rho-\mu)}}{1 + e^{-\beta(2g+2\rho+U-2\mu)} + 2e^{-\beta(g+\rho-\mu)}},$$

$$c_2 = \frac{1 + e^{-\beta(-g+\rho-\mu)}}{1 + e^{-\beta(-2g+2\rho+U-2\mu)} + 2e^{-\beta(-g+\rho-\mu)}}, \quad (4.14)$$

$$c_3 = \frac{1 + e^{\beta\mu}}{1 + e^{-\beta(U-2\mu)} + 2e^{\beta\mu}}.$$

Зауважмо, що $n_e \rightarrow 0$, якщо $\mu \rightarrow -\infty$, і $n_e \rightarrow 2$, якщо $\mu \rightarrow +\infty$. Вираз (4.13) пов'язує хемічний потенціал електронів з концентраціями електронів та частинок і середнім дипольним моментом частинок.

4.2. Фазові переходи й розшарування фаз за нульової температури

У попередньому розділі ми звели статистичну суму нашої псевдоспін-електронної моделі до статистичної суми чисто псевдоспінової моделі. Тепер нам треба розглянути псевдоспінову модель з гамільтонієм (4.2) (однак з параметрами $\tilde{h}$ і $\tilde{E}_0$ замість h і E_0). Вперше її використали Блюм, Емері і Ґріффітс для опису фазового переходу в надплинну фазу в суміші He^3 - He^4 [9]. Тому її називають ще моделлю Блюма-Емері-Ґріффітса. Цю модель досліджувано в багатьох роботах, зокрема, в [10, 14, 49, 62–64] — в наближенні середнього поля. Згодом ми також використовуватимемо це наближення.

Розгляньмо гамільтоніян

$$H_s = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i^z S_j^z - K \sum_{\langle ij \rangle} S_i^{z2} S_j^{z2} + \sum_i \left(-\tilde{h} S_i^z + \tilde{E}_0 S_i^{z2} \right), \quad (4.15)$$

де $\langle ij \rangle$ означає суму за парами найближчих сусідів, а J і K — відповідно білінійна та бікватратна взаємодії.

Насамперед розгляньмо цю модель за нульової температури, тобто знайдемо основні стани системи. В роботі [65] побудовано діаграми основного стану для найзагальнішої моделі Ізинґа зі спіном $S = 1$ на різних ґратках. Ми використаємо результати цього дослідження. Там показано, що у випадку взаємодії найближчих сусідів ґратка не розпадається на підґратки, якщо $J > 0$, $J + K > 0$.

Діаграму основного стану для цього випадку показано на рис. 4.1. Можливі три фази: A , B і C . При переході з фази A у фазу B знак η змінюється на

протилежний, а n залишається незмінним; при переході з фази A або з фази B у фазу C стрибком змінюються обидві величини. Якщо $J \neq 0$, подібна поведінка залишається й за відмінної від нуля температури.

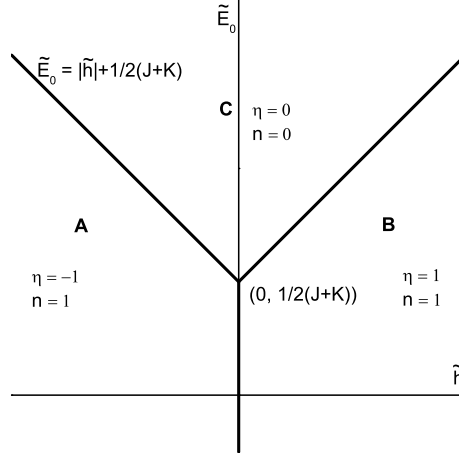


Рис. 4.1. Фазова діаграма моделі БЕГ у площині $(\tilde{h}, \tilde{E}_0)$ за нульової температури. Вказано три різні фази (A , B і C).

Тепер розгляньмо зміщення фазової діаграми, зумовлені впливом електронів. Для цього дослідимо поведінку за нульової температури величин $(1/\beta) \ln r$, $(1/\beta) \ln t$ і $(1/\beta) \ln s$, через які виражаються зміщення

$$\begin{aligned} \Delta h &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\beta} \ln r - \frac{1}{\beta} \ln t \right), \\ \Delta E_0 &= -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\beta} \ln r + \frac{1}{\beta} \ln t \right) + \frac{1}{\beta} \ln s. \end{aligned} \quad (4.16)$$

$$\begin{aligned} q_1 = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{\beta} \ln r &= \begin{cases} 0, & -g - \rho + \mu \leq 0 \\ -g - \rho + \mu, & 0 < -g - \rho + \mu \leq U \\ 2(-g - \rho + \mu) - U, & -g - \rho + \mu > U \end{cases} \quad \begin{matrix} (1) \\ (2) \\ (3), \end{matrix} \\ q_2 = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{\beta} \ln t &= \begin{cases} 0, & g - \rho + \mu \leq 0 \\ g - \rho + \mu, & 0 < g - \rho + \mu \leq U \\ 2(g - \rho + \mu) - U, & g - \rho + \mu > U \end{cases} \quad \begin{matrix} (1) \\ (2) \\ (3), \end{matrix} \\ q_3 = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{\beta} \ln s &= \begin{cases} 0, & \mu \leq 0 \\ \mu, & 0 < \mu \leq U \\ 2\mu - U, & \mu > U \end{cases} \quad \begin{matrix} (1) \\ (2) \\ (3). \end{matrix} \end{aligned} \quad (4.17)$$

На рис. 4.2 у площині (μ, g) зображено області різної поведінки зміщень Δh і ΔE_0 , якщо $0 \leq U < \rho$. Перша, друга і третя цифри в позначенні області вказують,

який з випадків – (1), (2) чи (3) — реалізується в цій області для величин q_1 , q_2 і q_3 , відповідно. Коефіцієнти c_1 , c_2 , c_3 (див. (4.14)) у випадку (1) прямують до 1, у випадку (2) — до $\frac{1}{2}$, а у випадку (3) — до 0.

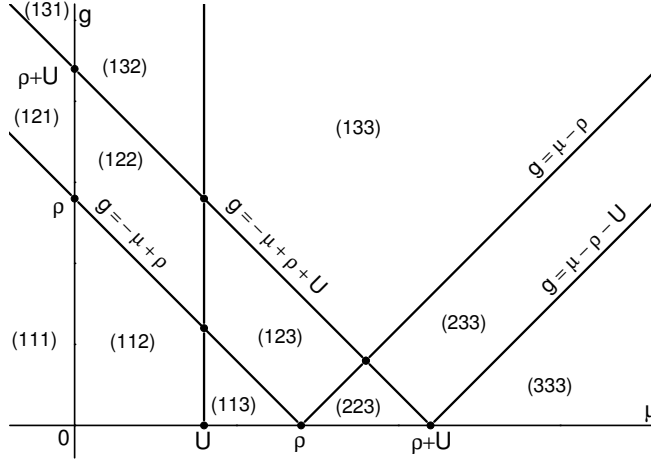


Рис. 4.2. Області різної поведінки зміщень Δh і ΔE_0 за нульової температури. Випадок $0 \leq U < \rho$. Позначення областей пояснено в тексті.

У табл. 4.1 наведено зміщення Δh і ΔE_0 для кожної з областей і вказано зміни середнього числа електронів n_e на вузол під час фазових переходів за фіксованого h . Стрілка вправо відповідає переходові при $\tilde{h} < 0$ ($h < -\Delta h$, η скаче з -1 до 0), а стрілка вліво — переходові при $\tilde{h} > 0$ ($h > -\Delta h$, η скаче з $+1$ до 0). Число n інтеркальованих частинок на вузол в обох випадках скаче з 1 до 0 . Лінія співіснування фаз визначається рівнянням

$$E_0 + \Delta E_0 = |h + \Delta h| + \frac{J + K}{2}. \quad (4.18)$$

Досі ми розглядали великий канонічний ансамбль, в якому ні число інтеркальованих частинок, ні число електронів не були зафіксовані. Розгляньмо тепер випадок, коли число електронів зафіксовано. Якщо б, за відмінної від нуля температури, побудувати графіки залежності $n_e(-E_0)$ при різних значеннях хемічного потенціалу електронів μ (всі решта параметрів гамільтоніяна і температуру задано), можна переконатися, що, коли температура не перевищує певну величину, у площині $(-E_0, n_e)$ є область, точки якої при жодному μ не задовольняють умову абсолютної термодинамічної стійкості. Якщо параметри E_0 і n_e задано так, що

Табл. 4.1. Зміщення Δh і ΔE_0 та стрибки n_e для різних областей за нульової температури.

Region	Δh	ΔE_0	n_e
(111)	0	0	$0 \rightarrow 0 \leftarrow 0$
(112)	0	μ	$0 \rightarrow 1 \leftarrow 0$
(113)	0	$2\mu - U$	$0 \rightarrow 2 \leftarrow 0$
(121)	$(-g + \rho - \mu)/2$	$(-g + \rho - \mu)/2$	$1 \rightarrow 0 \leftarrow 0$
(122)	$(-g + \rho - \mu)/2$	$(-g + \rho + \mu)/2$	$1 \rightarrow 1 \leftarrow 0$
(123)	$(-g + \rho - \mu)/2$	$(-g + \rho + 3\mu)/2 - U$	$1 \rightarrow 2 \leftarrow 0$
(131)	$-g + \rho - \mu + U/2$	$-g + \rho - \mu + U/2$	$2 \rightarrow 0 \leftarrow 0$
(132)	$-g + \rho - \mu + U/2$	$-g + \rho + U/2$	$2 \rightarrow 1 \leftarrow 0$
(133)	$-g + \rho - \mu + U/2$	$-g + \rho + \mu - U/2$	$2 \rightarrow 2 \leftarrow 0$
(222)	$-g$	ρ	$1 \rightarrow 1 \leftarrow 1$
(223)	$-g$	$\rho + \mu - U$	$1 \rightarrow 2 \leftarrow 1$
(232)	$(-3g + \rho - \mu + U)/2$	$(-g + 3\rho - \mu + U)/2$	$2 \rightarrow 1 \leftarrow 1$
(233)	$(-3g + \rho - \mu + U)/2$	$(-g + 3\rho + \mu - U)/2$	$2 \rightarrow 2 \leftarrow 1$
(333)	$-2g$	2ρ	$2 \rightarrow 2 \leftarrow 2$

точка $(-E_0, n_e)$ потрапляє в цю область, у системі відбувається розшарування на дві фази з різними концентраціями електронів і частинок. Області розшарування можна розглядати й у площині (θ, n_e) чи (h, n_e) , тобто область розшарування — це чотиривимірна область у просторі $(n_e, -E_0, h, \theta)$. Збільшенням температури вона вужчає, а за критичної температури зникає взагалі. Можна розглядати області розшарування й у просторі (n, μ, h, θ) .

Побудуємо області розшарування у площині $(n_e, -E_0)$ за нульової температури. Для цього нам потрібно ще додаткове припущення, що лінія співіснування фаз $h = 0$ за відмінної від нуля температури існує, якщо $J \neq 0$, й не існує, якщо $J = 0$, а дві інші лінії переходять у поверхні в обох випадках. Таке припущення ґрунтується на результатах наближення середнього поля, які буде наведено далі.

Якщо g таке, що, змінюючи μ від $-\infty$ до $+\infty$, перетинаємо область (113) ($0 < U < \rho$), (131) ($g > \rho + U$), (123) або (133), то може існувати область розшарування на фази з $n_e = 0$ і $n_e = 2$. Область (113) завжди дає таке розшарування, незалежно від значення h . Умови, які має задовольняти h , щоб існувало розшарування на фази з $n_e = 0$ і $n_e = 2$, наведено в табл. 4.2.

Якщо у площині (E_0, n_e) за нульової температури існує область розшарування на фази з $n_e = 0$ і $n_e = 2$, то повна область розшарування лежить між такими значеннями E_0 :

$$E_{00} = |h| + \frac{J + K}{2} \quad \text{і} \quad E_{02} = |h - 2g| - 2\rho + \frac{J + K}{2}. \quad (4.19)$$

Ці значення відповідають областям (111) і (333), відповідно. Якщо ж розшарування на фази з $n_e = 0$ і $n_e = 2$ нема, то між E_{00} і E_{01} відбувається розшарування на фази з $n_e = 0$ і $n_e = 1$, а між E_{01} і E_{02} — на фази з $n_e = 1$ і $n_e = 2$. Значення E_{01} дорівнює

$$E_{01} = |h - g| - \rho + \frac{J + K}{2}, \quad (4.20)$$

якщо $\mu = h - g + \rho + \frac{U}{2}$ лежить за межами області (132) або

$$E_{01} = g - \rho - \frac{U}{2} + \frac{J + K}{2}, \quad (4.21)$$

Табл. 4.2. Умови за яких існує розшарування на фази з $n_e = 0$ і $n_e = 2$ за нульової температури.

U		g		h
0	ρ	0	$\rho - U$	Довільне
		$\rho - U$	ρ	$h > (g - \rho + U)/2$
		ρ	$\rho + U$	$h > g - \rho + U/2$
ρ	2ρ	0	$U - \rho$	Немає
		$U - \rho$	ρ	$h > (g - \rho + U)/2$
		ρ	$\rho + U$	$h > g - \rho + U/2$
2ρ	∞	0	$U - \rho$	Немає
		$U - \rho$	$\rho + U$	$h > g - \rho + U/2$
0	∞	$\rho + U$	∞	$h < g - \rho - U/2$
				$h > g - \rho + U/2$

якщо $\mu = h - g + \rho + \frac{U}{2}$ потрапляє в область (132). Отож, змінюючи поле h , можна контролювати ширину області розшарування.

На рис. 4.3 показано різні типи областей розшарування фаз за нульової температури, якщо $J = 0$. Якщо ж $J \neq 0$, то фазові переходи при $\tilde{h} = 0$ існують і за відмінної від нуля температури і картина розшарування може бути складніша (див. рис. 4.8). Причина в тому, що при $h \neq 0$ може існувати таке μ_0 , що $h + \Delta h = 0$, і за такого μ_0 відбувається перехід з $\tilde{h} < 0$ до $\tilde{h} > 0$, внаслідок чого n_e зазнає стрибкоподібної зміни, яка приводить до появи області розшарування, що відповідає лінії фазових переходів $\tilde{h} = 0$ і простягається до як завгодно великих $-E_0$. Як видно з рисунка, форма області розшарування за нульової температури не залежить від білінійної чи біквадратної взаємодії.

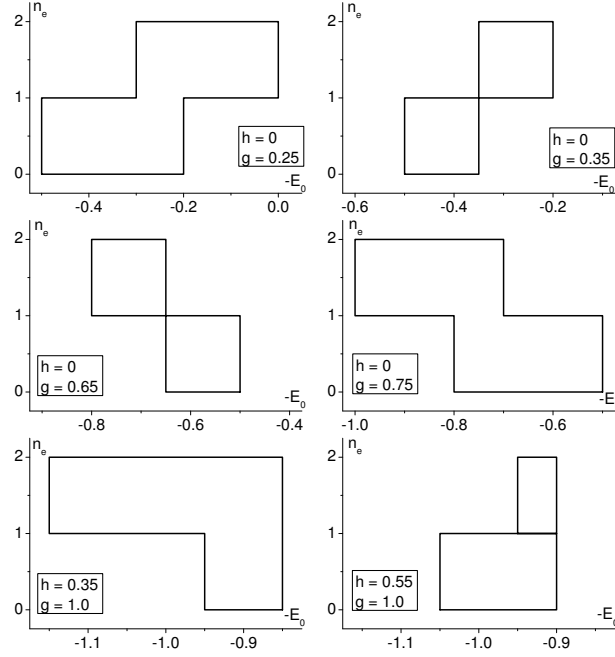


Рис. 4.3. Розшарування фаз за нульової температури в площині $(-E_0, n_e)$. $J = 0$, $K = 0.25$, $\rho = 0.5$, $U = 0.2$. Якщо n_e і E_0 такі, що точка $(-E_0, n_e)$ потрапляє в область розшарування, відбувається розшарування на фази з різними значеннями n_e (0, 1 або 2) і n (0 і 1) за одного й того ж значення E_0 .

4.3. Симетрія гамільтоніана БЕГ

Перейдімо тепер до розгляду моделі БЕГ за довільної температури. Щоби завершити розгляд точних результатів у цій моделі, розгляньмо ще, як то зроблено в [9], перетворення симетрії гамільтоніану найзагальнішої моделі Ізинґа зі спіном $S = 1$:

$$\begin{aligned}
 H_I = & -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i^z S_j^z - K \sum_{\langle ij \rangle} S_i^{z2} S_j^{z2} - C \sum_{\langle ij \rangle} (S_i^{z2} S_j^z + S_i^z S_j^{z2}) \\
 & + \sum_{\langle ij \rangle} (-\tilde{h} S_i^z + \tilde{E}_0 S_i^{z2}).
 \end{aligned} \tag{4.22}$$

Якщо $C = 0$, він переходить у гамільтоніан БЕГ.

Існує три перетворення, які переводять псевдоспіни 1 в -1 , 0 в 1, 0 в -1 , і навпаки, залишаючи, відповідно, псевдоспіни зі значеннями 0, -1 і 1 незмінними. Ось ці перетворення:

$$S_i^z \rightarrow -S_i^z, \tag{4.23}$$

$$S_i^z \rightarrow 1 + \frac{1}{2}S_i^z - \frac{3}{2}S_i^{z2}, \quad (4.24)$$

$$S_i^z \rightarrow -1 + \frac{1}{2}S_i^z + \frac{3}{2}S_i^{z2}. \quad (4.25)$$

Інші можливі перетворення є лінійними комбінаціями цих трьох. Перетворені параметри гамільтоніану (4.15) будуть такими:

$$J_1 = J, \quad K_1 = K, \quad C_1 = -C, \quad \tilde{h}_1 = -\tilde{h}, \quad \tilde{E}_{01} = \tilde{E}_0 \quad (4.26)$$

для перетворення (4.23),

$$\begin{aligned} J_2 &= \frac{1}{4}(J + K - 2C), \\ K_2 &= \frac{1}{4}(9J + K + 6C), \\ C_2 &= \frac{1}{4}(-3J + K + 2C), \\ \tilde{h}_2 &= \frac{1}{2}(J - K + \tilde{h} + \tilde{E}_0), \\ \tilde{E}_{02} &= \frac{1}{2}(3J + K + 4C + 3\tilde{h} - \tilde{E}_0) \end{aligned} \quad (4.27)$$

для перетворення (4.24) і

$$\begin{aligned} J_3 &= \frac{1}{4}(J + K + 2C), \\ K_3 &= \frac{1}{4}(9J + K - 6C), \\ C_3 &= \frac{1}{4}(3J - K + 2C), \\ \tilde{h}_3 &= \frac{1}{2}(-J + K + \tilde{h} - \tilde{E}_0), \\ \tilde{E}_{03} &= \frac{1}{2}(3J + K - 4C - 3\tilde{h} - \tilde{E}_0) \end{aligned} \quad (4.28)$$

для перетворення (4.25). З рівностей (4.26) випливає симетрія фазової діаграми відносно площини $h = 0$. Якщо $K = 3J$ і $C = 0$, то в рівняннях (4.27) і (4.28) змінюються лише параметри h та E_0 , решта три не змінюються. Отже у цьому випадку перетворення

$$\begin{aligned} \tilde{h} &\rightarrow -J + \frac{1}{2}(\tilde{h} + \tilde{E}_0), \\ \tilde{E}_0 &\rightarrow K + \frac{1}{2}(3\tilde{h} - \tilde{E}_0) \end{aligned} \quad (4.29)$$

$$\begin{aligned}\tilde{h} &\rightarrow J + \frac{1}{2}(\tilde{h} - \tilde{E}_0), \\ \tilde{E}_0 &\rightarrow K + \frac{1}{2}(-3\tilde{h} - \tilde{E}_0)\end{aligned}\tag{4.30}$$

відображають фазову діаграму у просторі (h, E_0, θ) саму в себе. Цей факт буде використано в наступному розділі, коли йтиметься про аналог точки ван Лаара [66].

4.4. Фазові переходи в моделі БЕГ. Наближення середнього поля

Всі одержані нами досі результати були точними. Застосуємо тепер наближення середнього поля (з $\tilde{h}$ і $\tilde{E}_0$ замість h і E_0), щоб дослідити фазові переходи та розшарування фаз в моделі БЕГ (4.2) за довільної температури. Тут ми не тільки повторимо результати, які є в роботах [10, 14, 49, 62–64], але й наведемо цілком нові результати: важливе рівняння для ліній критичних точок, рівняння для почетвірної точки, рівняння для аналогу точки ван Лаара в наближенні середнього поля.

4.4.1. Рівняння самоузгодження

Гамільтоніан моделі БЕГ в наближенні середнього поля має вигляд

$$\begin{aligned}H_{MF} &= NJ\eta^2 + \frac{N}{2}Kn^2 \\ &+ \sum_i \left(-(\tilde{h} + J\eta)S_i^z + (\tilde{E}_0 - Kn)S_i^{z^2} \right).\end{aligned}\tag{4.31}$$

Тут і далі ми використовуємо такі позначення:

$$J = \sum_j J_{ij}, \quad K = \sum_j K_{ij}.\tag{4.32}$$

Великий термодинамічний потенціал на вузол дорівнює

$$\begin{aligned}\omega &= \frac{J}{2}\eta^2 + \frac{K}{2}n^2 - \frac{1}{\beta} \ln \left(1 + e^{-\beta(-\tilde{h}-J\eta+\tilde{E}_0-Kn)} \right. \\ &\quad \left. + e^{-\beta(\tilde{h}+J\eta+\tilde{E}_0-Kn)} \right).\end{aligned}\tag{4.33}$$

Рівняння самоузгодження мають вигляд

$$\begin{aligned} e^{2\beta(\tilde{h} + J\eta)} &= \frac{n + \eta}{n - \eta}, \\ e^{2\beta(\tilde{E}_0 - Kn)} &= \frac{4(1 - n)^2}{n^2 - \eta^2}. \end{aligned} \quad (4.34)$$

Урахувавши (4.34), вираз для великого термодинамічного потенціалу можна записати у вигляді

$$\omega = \frac{J}{2}\eta^2 + \frac{K}{2}n^2 + \frac{1}{\beta}\ln(1 - n). \quad (4.35)$$

З рівнянь (4.34) випливає співвідношення між n і η :

$$n = \eta \operatorname{cth}\left(\beta(\tilde{h} + J\eta)\right), \quad (4.36)$$

або

$$\eta^2 = n^2 - 4(1 - n)^2 e^{-2\beta(\tilde{E}_0 - Kn)}. \quad (4.37)$$

Дослідімо картину фазових переходів, яку дають рівняння (4.34) та (4.35). Фазова діаграма у площині $(\tilde{h}, \tilde{E}_0)$ за нульової температури буде така ж, як і на рис. 4.1: наближення середнього поля для нульової температури дає точний результат.

4.4.2. Лінії критичних точок

Запишімо рівняння для ліній критичних точок. Ці рівняння можна знайти з умови одночасної рівності нулю похідних $\frac{d\tilde{h}}{d\eta}$ і $\frac{d^2\tilde{h}}{d\eta^2}$. Продиференціювавши двічі систему рівнянь (4.34), прирівнявши $\frac{d\tilde{h}}{d\eta}$ і $\frac{d^2\tilde{h}}{d\eta^2}$ до нуля, виключивши $\frac{dn}{d\eta}$ та $\frac{d^2n}{d\eta^2}$ і виконавши нескладні перетворення, здобудемо такі рівняння:

$$\eta^2 = \frac{\left(n - \frac{1}{J\beta}\right) \left(n^2 - n + \frac{1}{K\beta}\right)}{\left(n - 1 + \frac{1}{K\beta}\right)}, \quad (4.38)$$

$$\begin{aligned} &(Jn\beta - 1) \left[2K^2(J + K)n((n - 1)\beta)^3 \right. \\ &\left. + K(3(J + K)n + J + 3K)((n - 1)\beta)^2 \right] \end{aligned}$$

$$+ (J + 6K)((n - 1)\beta) + 2 \Big] = 0. \quad (4.39)$$

Ці рівняння разом з початковими рівняннями (4.34) та умовою мінімуму ω визначають лінії критичних точок. Розв'язкові $n = \frac{1}{J\beta}$ рівняння (4.39) відповідає $\eta = 0$, $\tilde{h} = 0$ і

$$\tilde{E}_0 = \frac{1}{\beta} \left(\frac{K}{J} + \ln(\beta J - 1) + \ln 2 \right). \quad (4.40)$$

Це і є рівняння для лінії критичних точок при $\tilde{h} = 0$. Якщо $J = 0$, то при $\tilde{h} = 0$ такої лінії не існує. Лінію критичних точок при $\tilde{h} \neq 0$ визначає той корінь другого множника рівняння (4.33), який задовольняє умову мінімуму ω . Це рівняння кубічне відносно $\beta(n - 1)$ і має аналітичні розв'язки, однак з огляду на їх громіздкість краще розв'язувати рівняння чисельно.

Знайдімо *асимптоти ліній критичних точок*. З (4.40) випливає, що

$$\lim_{\tilde{E}_0 \rightarrow -\infty} \beta = \frac{1}{J}. \quad (4.41)$$

Це і є асимптота лінії критичних точок при $\tilde{h} = 0$. Відповідне значення n прямує до 1.

Асимптоти ліній критичних точок при $\tilde{h} \neq 0$ такі:

$$\tilde{E}_0 = |\tilde{h}| + \frac{J + K}{2}, \quad \beta = \frac{4}{J + K}. \quad (4.42)$$

Відповідне значення n прямує до $\frac{1}{2}$.

4.4.3. Трикритична точка, кінцева критична точка і точка співіснування чотирьох фаз

Трикритичну точку, тобто точку, де сходяться лінії критичних точок при $\tilde{h} = 0$ і $\tilde{h} \neq 0$, знаходимо, підставивши у другий множник рівняння (4.1) $n = 1/(J\beta)$ (корінь першого множника). Здобуваємо три розв'язки, з яких лише

$$\beta_{tc} = \frac{3J + 2K}{(J + 2K)J} \quad (4.43)$$

відповідає мінімуму термодинамічного потенціалу. Отже, якщо трикритична температура існує, вона визначається формулою (4.43).

Трикритичної точки може не існувати або ж поверхня фазових переходів першого роду може бути розгалужена і одна з критичних точок при $\tilde{h} = 0$ не збігатиметься з трикритичною (рис. 4.4). Тоді, починаючи з тієї критичної точки і до кінцевої критичної точки (або точки співіснування чотирьох фаз) η дорівнюватиме нулю і з рівнянь (4.34) одержуємо:

$$\frac{n}{1-n} e^{-\beta K n} = 2e^{\beta \tilde{E}_0}. \quad (4.44)$$

Оскільки точки з того проміжку відповідають фазовим переходам першого роду, рівняння (4.44) мусить мати два різні розв'язки, для яких ω однакове. Можна показати, що то буде за умови, якщо один із розв'язків дорівнює n , а другий $1-n$ (в критичній точці $n_1 = n_2 = \frac{1}{2}$), і, крім того, виконується співвідношення

$$\tilde{E}_0 = \frac{K}{2} + \frac{1}{\beta} \ln 2. \quad (4.45)$$

Таким чином, ми одержали рівняння лінії співіснування фаз від критичної точки при $\tilde{h} = 0$ ($\beta = 4/K$) до лінії співіснування чотирьох фаз або кінцевої критичної точки.

Кінцева критична точка при $\tilde{h} = 0$ мусить задовольняти як рівняння (4.45), так і рівняння (4.40). Отже для оберненої температури β_{ce} кінцевої критичної точки при $\tilde{h} = 0$ маємо:

$$e^{\beta_{ce} \frac{K}{2}} = e^{\frac{K}{J}} (\beta_{ce} J - 1). \quad (4.46)$$

Зауважмо, що це рівняння має зайвий розв'язок $\beta_{ce} = 2/J$.

Знайдімо граничне значення відношення $R = J/K$, що обмежує область існування трикритичної точки. Для цього в попереднє рівняння замість слід підставити значення оберненої трикритичної температури. Одержимо:

$$\exp\left(\frac{K(J-2K)}{2J(J+2K)}\right) = \frac{2J}{J+2K}, \quad (4.47)$$

звідки

$$R_l = \frac{J}{K} \approx 0.2630283. \quad (4.48)$$

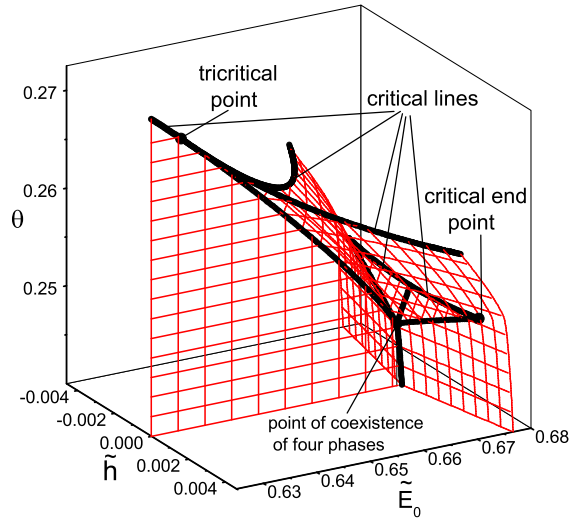


Рис. 4.4. Фазова діаграма моделі БЕГ при $J = 0.35$, $K = 1.0$. Усі точки поверхні співіснування фаз, окрім критичних точок при $\tilde{h} = 0$ (найтовща лінія), відповідають фазовим переходам першого роду.

(Розв'язок $J/K = 2$ зайвий.) Якщо $R > R_l$, трикритична точка існує.

Знайдімо ще значення R , яке обмежує зверху область, де поверхня фазових переходів першого роду галузиться. Тоді критична точка, для якої $\beta = 4/K$, $\tilde{E}_0 = K/2 + (1/\beta) \ln 2 = K/2 + (K/4) \ln 2$, $n = \frac{1}{2}$, опускається на лінію перетину фазових поверхонь і стає термодинамічно нестійкою. Отже, граничне значення R визначається такою системою рівнянь:

$$\begin{aligned} e^{8\frac{J}{K}\eta} &= \frac{n - \eta}{n + \eta}, \\ e^{8n - 4} &= \frac{n^2 - \eta^2}{(1 - n)^2}, \\ \frac{1}{2}\frac{J}{K}\eta^2 + \frac{1}{2}n^2 + \frac{1}{4}\ln(1 - n) &= \frac{1}{8} - \frac{1}{4}\ln 2. \end{aligned} \quad (4.49)$$

З неї одержуємо:

$$R_u = \frac{J}{K} \approx 0.36040266. \quad (4.50)$$

Якщо $R_l < R < R_u$, поверхня фазових переходів першого роду галузиться.

Система рівнянь (4.49) — частковий випадок системи, нетривіальний розв'я-

зок якої ($\eta \neq 0$) визначає *точку, де сходяться усі чотири фази*:

$$\begin{aligned} e^{\beta K(1-2n)} &= \frac{(1-n)^2}{n^2}, \\ e^{\beta K(1-2n_1)} &= \frac{(1-n_1)^2}{n_1^2 - \eta^2}, \\ e^{2\beta J\eta} &= \frac{n_1 - \eta}{n_1 + \eta}, \\ \frac{J}{2}\eta^2 + \frac{K}{2}n_1^2 + \frac{1}{\beta}\ln(1-n_1) &= \frac{K}{2}n^2 + \frac{1}{\beta}\ln(1-n). \end{aligned} \quad (4.51)$$

4.4.4. Аналог точки ван Лаара

Знайдімо аналог точки ван Лаара [66], тобто таке значення $R = \frac{J}{K}$, коли в системі існує три трикритичні точки (одна — при нульовому полі, дві інші — симетричні відносно площини $\tilde{h} = 0$). Другий множник (4.39), як кубічне відносно $(n-1)\beta$ рівняння, має тоді три дійсні корені. Два з них однакові, звідки випливає, що його дискримінант дорівнює нулю. Це породжує інше кубічне щодо n рівняння із залежними від R коефіцієнтами. Воно також повинно мати три дійсні корені, з яких два однакові, тобто і його дискримінант повинен дорівнювати нулю. Таким чином одержуємо рівняння відносно R :

$$\begin{aligned} \Delta_n \left(\Delta_x \left(2(R+1)nx^3 + (3(R+1)n + R+3)x^2 + \right. \right. \\ \left. \left. + (R+6)x + 2 \right) \right) = 0, \end{aligned} \quad (4.52)$$

де $x = (n-1)\beta K$, а $\Delta_x(f(x))$ означає дискримінант рівняння $f(x) = 0$ як рівняння відносно x . Рівняння (4.52) має три дійсні корені $(-1, 0, \frac{1}{3})$, та тільки при

$$R = \frac{1}{3} \quad (4.53)$$

існує три трикритичні точки з однаковою температурою:

$$\beta_{tc} = \frac{27}{7K}. \quad (4.54)$$

Інші параметри для трикритичних точок за ненульового поля мають такі значе-

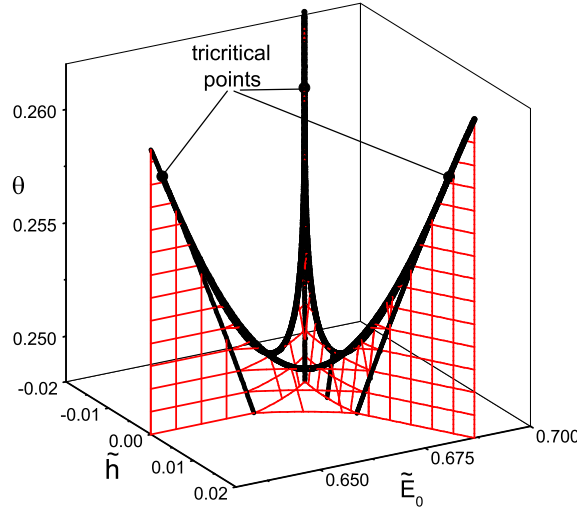


Рис. 4.5. Фазова діаграма моделі БЕГ в точці ван Лаара ($J = 1/3$, $K = 1$). Трикритична температура однакова для усіх трьох трикритичних точок.

ння:

$$\begin{aligned} n &= \frac{11}{18}, \quad \eta = \pm \frac{1}{6}, \\ \tilde{E}_0 &= \left(\frac{11}{18} + \frac{7}{54} \ln \frac{7}{4} \right) K \approx 0.683653K, \\ \tilde{h} &= \pm \left(-\frac{1}{18} + \frac{7}{54} \ln \frac{7}{4} \right) K \approx \pm 0.016987K. \end{aligned} \quad (4.55)$$

Починаючи із трикритичної температури, термодинамічно стійким стає розв'язок

$$n = 1 - \frac{3}{2}\theta, \quad \eta = \pm(3n - 2) \quad (4.56)$$

і рівняння лінії критичних точок має тоді такий вигляд:

$$\begin{aligned} \tilde{E}_0 &= \frac{\theta}{2} \ln \frac{3\theta}{2(1-3\theta)} - \frac{3}{2}\theta + 1, \\ \tilde{h} &= \pm \left(\tilde{E}_0 - \frac{2}{3} \right). \end{aligned}$$

Існування трьох трикритичних точок з однаковою температурою при $R = \frac{1}{3}$ впливає із симетрії гамільтоніяна, розглянутої у розділі 4.3. Це — точний результат, хоча саму трикритичну температуру обчислено в наближенні середнього поля.

4.4.5. Випадки $J = 0$ і $K = 0$

Розгляньмо тепер окремо випадки $J = 0$ і $K = 0$.

Якщо $J = 0$, з рівнянь (4.34) і виразу (4.35) для ω при $J = 0$ можна одержати аналітичний вираз для поверхні співіснування фаз (так само, як і для (4.45)):

$$\tilde{E}_0 = \frac{K}{2} + \frac{1}{\beta} \ln(2 \cosh(\beta \tilde{h})). \quad (4.57)$$

Відповідну фазову діаграму показано на рис. 4.6(а). Обернена критична температура у цьому випадку дорівнює

$$\beta = \frac{4}{K}. \quad (4.58)$$

Рівняння для n в точці фазового переходу має вигляд

$$e^{-\beta K(n-\frac{1}{2})} = \frac{1-n}{n}. \quad (4.59)$$

Як бачимо, n залежить лише від температури і біквадратної взаємодії K . В критичній точці $n = \frac{1}{2}$.

Якщо $K = 0$, обернену критичну температуру одержуємо з рівняння (4.39):

$$\beta = -\frac{2}{J(1-n)}, \quad (4.60)$$

а вираз для середнього дипольного моменту на вузол — з рівняння (4.38):

$$\eta^2 = \frac{3n-1}{2}. \quad (4.61)$$

Ці рівняння, разом з рівняннями (4.34), визначають критичну лінію при $\tilde{h} \neq 0$, а критична лінія при $\tilde{h} = 0$ визначається рівнянням:

$$e^{\beta E_0} = 2(\beta J - 1). \quad (4.62)$$

Обернена трикритична температура дорівнює

$$\beta_{tc} = \frac{3}{J}. \quad (4.63)$$

Фазову діаграму у випадку $K = 0$ показано на рис. 4.6(е).

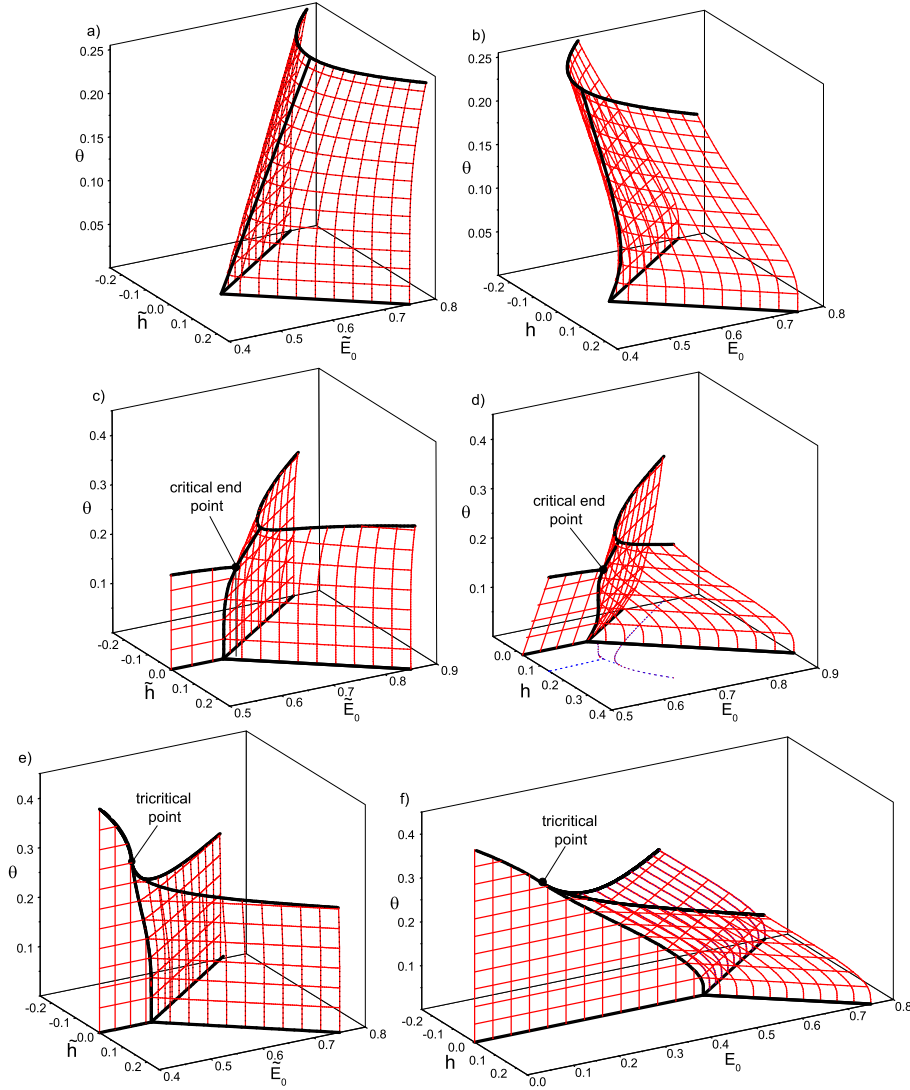


Рис. 4.6. (а), (с), (е) Фазові діаграми моделі БЕІ: (а) $J = 0$, $K = 1.0$; (с) $J = 0.2$, $K = 1.0$; (е) $K = 0$, $J = 1.0$. (b), (d), (f) Фазові діаграми псевдоспін-електронної моделі з $S = 1$: (b) $J = 0$, $K = 1.0$, $g = 0$, $\rho = 1.0$, $U = 0.2$, $\mu = -0.1$; (d) $J = 0.2$, $K = 1.0$, $g = 1.15$, $\rho = 1.0$, $U = 0.2$, $\mu = -0.1$; (f) $J = 1.0$, $K = 0$, $g = 0$, $\rho = 1.0$, $U = 0.2$, $\mu = -0.1$. На рис. (d) зображено проєкції потовщених ліній на площину (h, E_0) . Усі точки поверхонь співіснування фаз, крім критичних точок при $h = 0$ або $h = 0$ (рис. (с), (е) і (f)), відповідають фазовим переходам першого роду.

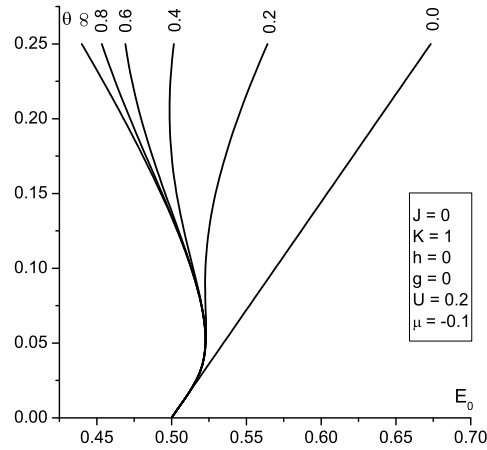


Рис. 4.7. Фазові діаграми псевдоспін-електронної моделі з $S = 1$ при $J = 0$, $h = 0$ і різних значеннях ρ . Збільшення температури можливі фазові переходи з фази з більшим n у фазу з меншим n (такі переходи неможливі, якщо $\rho = 0$).

4.5. Фазові переходи й розшарування фаз в псевдоспін-електронній моделі $S = 1$ в наближенні середнього поля

Розгляньмо тепер, як на поверхню співіснування фаз впливають електрони. Як було показано у другому розділі, вони призводять до зміщень фазової діаграми. А що зміщення залежать від температури, поверхня деформується (рис. 4.6(b), 4.6(d) і 4.6(f)).

Якщо взаємодія електронів з псевдоспінами незалежна від орієнтації останніх ($g = 0$), зміщення вздовж осі h нема, і поверхня співіснування фаз і далі симетрична відносно тієї осі. Однак є зміщення вздовж осі E_0 , які деформують поверхню. Якщо псевдоспін-електронна взаємодія ρ , яка не залежить від орієнтації, досить сильна, то збільшення температури можуть відбуватися переходи з фази з більшим n у фазу з меншим n , тобто з фази A чи B у фазу C (рис. 4.7). Якщо ж псевдоспіни з електронами не взаємодіють, таких переходів може й не бути, як, наприклад, тоді, коли $J = 0$ (див. рис. 4.6(a)).

Фіксування середнього числа електронів призводить до розшарування фаз у певній області зміни параметрів. Як вже було сказано, суттєве значення (у випадку $J \neq 0$) має, чи проходить $\tilde{h}$ через нуль, чи ні, якщо μ змінюється від $-\infty$

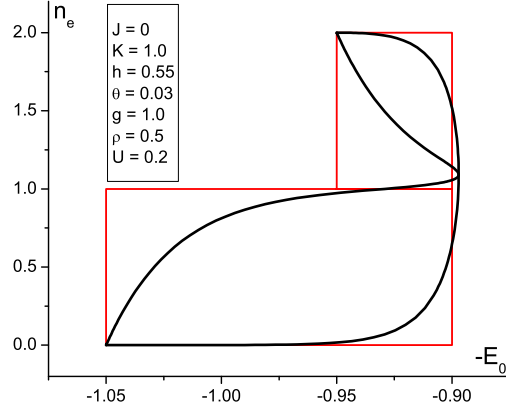


Рис. 4.8. Розшарування фаз за нульової (прямі лінії) й відмінної від нуля температури і $J = 0$.

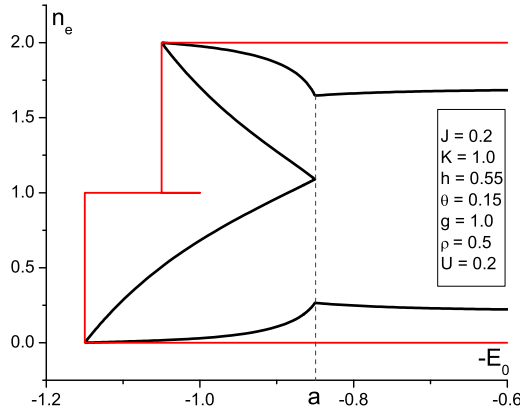


Рис. 4.9. Розшарування фаз за нульової (прямі лінії) й відмінної від нуля температури і $J \neq 0$. Якщо n_e і E_0 такі, що точка $(-E_0, n_e)$ потрапляє в область розшарування, відбувається розшарування на дві фази з різними значеннями n_e за одного й того ж значення E_0 . Якщо $-E_0 < a$, фази мають також різні значення n ; якщо $-E_0 > a$, то n у них однакове ($J \neq 0$).

до $+\infty$ (температуру і h зафіксовано). Якщо ні, область розшарування обмежена (рис. 4.8), якщо ж так — простягається до нескінченно великих $-E_0$ (рис. 4.9). Однак, розшарування, зумовлене проходженням $\tilde{h}$ через нуль, дає фази, що відрізняються лише концентрацією електронів (n у них однакове), бо на поверхні $\tilde{h} = 0$ воно не міняється.

Область розшарування фаз у площині (n, θ) для моделі БЕГ при $\tilde{h} = 0$ показано на рис. 4.10. Це — типова діаграма для симетричної бінарної суміші (див., наприклад, [67], а також [14]). Вплив псевдоспін-електронної взаємодії на діаграму показано на рис. 4.11. Взаємодія з електронами згладжує криву розшарування,

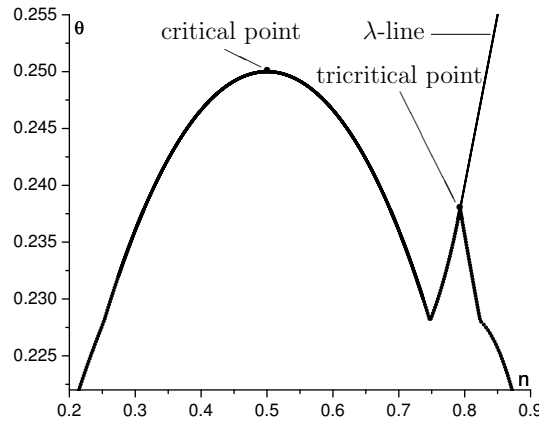


Рис. 4.10. Розшарування фаз у площині (n, θ) для моделі БЕГ. $J = 0.3$, $K = 1$, $\tilde{h} = 0$.

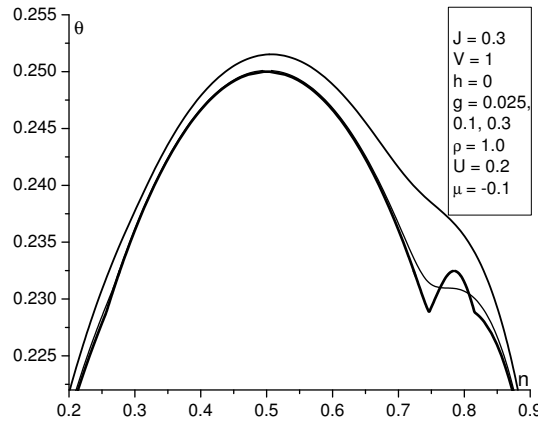


Рис. 4.11. Криві розшарування фаз у площині (n, θ) для псевдоспін-електронної моделі за різних значень псевдоспін-електронної взаємодії g . Взаємодія з електронами згладжує криві розшарування.

а λ -лінія зникає.

Дослідімо поведінку середнього числа n інтеркальованих частинок на вузол від їхнього хемічного потенціалу $-E_0$ за фіксованої температури θ та фіксованого середнього числа n_e електронів на вузол, бо в реальному процесі інтеркаляції n_e не міняється (якщо електрони не прибувають у кристал зовні). Для цього до рівнянь (4.34) і (4.35) треба долучити ще рівняння (4.13) на хемічний потенціал. Якщо $\mu = \infty$, то $n = 0$. З ростом $-E_0$ n монотонно зростає, доки точка $(-E_0, n_e)$ не потрапляє в область розшарування. В цій області існують дві фази з різними середніми числами n_1 і n_2 частинок на вузол. Оскільки ми розглядаємо випадок $J = 0$, то числа n_1 і n_2 не залежать від $-E_0$, вони залежать лише від температури

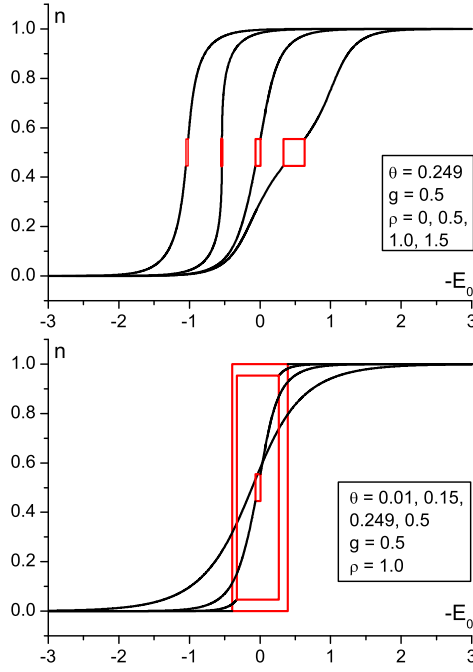


Рис. 4.12. Залежність середнього числа n інтеркальованих частинок на вузол від їхнього хемічного потенціалу $-E_0$. $J = 0$, $K = 1$, $h = 0.001$, $n_e = 1$, $U = 0.2$. Прямокутники вказують область розшарування. Температура $\theta = 0.249$ дуже близька до критичної ($\theta_{cr} = 0.25$).

і K (див. рівняння (4.59)). За межами області розшарування n знову монотонно зростає, асимптотично прямуючи до 1. На рис. 4.12 показано, як залежить поведінка $n(-E_0)$ від g , ρ і температури. h взято близьким до нуля.

Як видно з рис. 4.12, з ростом ρ область розшарування посувається в бік більших значень хемічного потенціалу інтеркальованих частинок. Вона, залежно від значення g , може спочатку звужуватись, а потім розширюватись. Збільшенням g область розшарування звужується і, звичайно, вона звужується з ростом температури і цілком зникає за критичної температури. Крім того, збільшенням температури зменшується різниця $n_1 - n_2$ концентрацій частинок у двох фазах. Значення n_e також суттєво впливає на ширину області розшарування.

4.6. Висновки

Запропоновано псевдоспін-електронну модель на основі моделі БЕГ. Її застосовано для опису основних характеристик процесу інтеркаляції в шаруваті кри-

стали. Завдяки одновузловому характерові електрон-електронної та псевдоспін-електронної взаємодій вплив електронної підсистеми можна врахувати точно, звівши статистичну суму системи до статистичних сум незалежних псевдоспінової та електронної підсистем. Поля ефективної псевдоспінової системи зміщені й залежать від температури й параметрів, що відносяться до електронів. У випадку взаємодії найближчих сусідів можна точно побудувати діаграми основного стану для чисто псевдоспінової моделі. Це дає змогу точно дослідити фазові переходи й розшарування фаз у псевдоспін-електронній моделі за нульової температури.

За фіксованої температури вплив електронів призводить до зміщень ліній співіснування фаз вздовж осей h і E_0 , а що зміщення залежать від температури, поверхня співіснування фаз деформується і, якщо залежна від орієнтації псевдоспінів псевдоспін-електронна взаємодія відмінна від нуля ($g \neq 0$), фазова діаграма вже не симетрична щодо поля h .

У випадку фіксованого середнього числа електронів n_e або інтеркальованих частинок $n = \langle S_i^{z2} \rangle$ на вузол має місце розшарування фаз. Ми вивчили розшарування фаз за фіксованого n_e . У цьому випадку за нульової температури можливі кілька типів областей розшарування у площині $(-E_0, n_e)$. Їх ширина залежить від значення поля h . Якщо взаємодія між псевдоспінами не залежить від їх взаємної орієнтації (випадок $J = 0$), то області розшарування обмежені. Якщо ж $J \neq 0$, можливі необмежені з одного боку області розшарування.

Застосувавши псевдоспін-електронну модель до опису процесу інтеркаляції в шаруватих кристалах, що і є предметом нашого дослідження, можна зробити ще й такий важливий висновок: в інтеркальованих кристалах розшарування на фази з різною концентрацією частинок зумовлено фіксованістю *числа електронів*, що взаємодіють з інтеркальованими частинками, навіть якщо число частинок не зафіксоване. Якщо ж зафіксовано ще й число частинок, виникає “подвійне” розшарування.

РОЗДІЛ 5

ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ В МОДЕЛІ МІЦУЇ

У цьому розділі в наближенні середнього поля досліджено фазові переходи в моделі Міцуї без поздовжнього поля, проте з поперечним полем. Встановлено взаємно однозначну залежність між такою моделлю та двопідґратковою моделлю типу Ізинґа з поздовжнім і поперечним полями. Побудовано фазові діаграми та діаграми областей існування сегнетофази. Для випадку $\Omega = 0$ (Ω — поперечне поле) одержано простий аналітичний вираз для трикритичної температури й умову існування трикритичної точки. Для $\Omega \neq 0$ записано системи рівнянь для трикритичної точки й умови її існування.

5.1. Гамільтоніян в наближенні середнього поля

Розгляньмо гамільтоніян моделі Міцуї (без зовнішнього поля):

$$\begin{aligned}
 H = & -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} (S_i^{zA} S_j^{zA} + S_i^{zB} S_j^{zB}) - \sum_{ij} K_{ij} S_i^{zA} S_j^{zB} \\
 & - \Delta \sum_i (S_i^{zA} - S_i^{zB}) - \Omega \sum_i (S_i^{xA} + S_i^{xB}).
 \end{aligned} \tag{5.1}$$

Тут індекси A і B відповідають двом різним підґраткам, $S_i^{\alpha A}$ — α -компонента псевдоспіна на i -му вузлі підґратки A , J_{ij} — взаємодія між псевдоспинами однієї підґратки, K_{ij} — взаємодія між псевдоспинами різних підґраток, Δ — асиметрія ангармонічного потенціалу, поперечне поле Ω описує тунелювання між двома під'ямами двомінімумного потенціалу.

Заміна $S_i^{zB} \rightarrow -S_i^{zB}$, $K_{ij} \rightarrow -K_{ij}$ перетворює гамільтоніян (5.1) у гамільтоніян двопідґраткової моделі із поздовжнім полем Δ (однаковим на обидвох під-

ґратках) та поперечним полем Ω . Тому обидві моделі еквівалентні.

В наближенні середнього поля гамільтоніян (5.1) має вигляд

$$H = \frac{N}{2} \left\{ K\eta_A\eta_B + \frac{J}{2} (\eta_A^2 + \eta_B^2) \right\} + \sum_i (H_i^A + H_i^B), \quad (5.2)$$

де запроваджені такі позначення:

$$H_i^A = -(\Delta + K\eta_B + J\eta_A) S_i^{zA} - \Omega S_i^{xA}, \quad (5.3)$$

$$H_i^B = -(-\Delta + K\eta_A + J\eta_B) S_i^{zB} - \Omega S_i^{xB}, \quad (5.4)$$

$$K = \sum_i K_{ij} = \sum_j K_{ij}, \quad J = \sum_i J_{ij} = \sum_j J_{ij}, \quad (5.5)$$

$\eta_A = \langle S_i^{zA} \rangle$, $\eta_B = \langle S_i^{zB} \rangle$ — середні значення псевдоспінів на підґратках, N — загальна кількість псевдоспінів.

5.2. Випадок $\Omega = 0$

5.2.1. Вільна енергія, умови термодинамічної рівноваги та параметри впорядкування

Розгляньмо спочатку випадок, коли немає тунелювання, тобто $\Omega = 0$. Тоді власні значення одновузлових гамільтоніанів H_i^A та H_i^B такі:

$$\begin{aligned} \lambda_A &= -\frac{1}{2} (\Delta + K\eta_B + J\eta_A), & \tilde{\lambda}_A &= -\lambda_A; \\ \lambda_B &= -\frac{1}{2} (-\Delta + K\eta_A + J\eta_B), & \tilde{\lambda}_B &= -\lambda_B. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Однокоміркова статсума має вигляд

$$Z_i = \left(e^{-\beta\lambda_A} + e^{\beta\lambda_A} \right) \left(e^{-\beta\lambda_B} + e^{\beta\lambda_B} \right) e^{-\beta(K\eta_A\eta_B + \frac{J}{2}(\eta_A^2 + \eta_B^2))}. \quad (5.7)$$

Вільна енергія на одну комірку

$$F = -\theta \ln Z_i,$$

$$F = K\eta_A\eta_B + \frac{J}{2}(\eta_A^2 + \eta_B^2) - \theta \ln(e^{-\beta\lambda_A} + e^{\beta\lambda_A}) - \theta \ln(e^{-\beta\lambda_B} + e^{\beta\lambda_B}), \quad (5.8)$$

де $\theta = 1/\beta$. З умов термодинамічної рівноваги

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \eta_A}\right)_{T,\Delta} = 0,$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \eta_B}\right)_{T,\Delta} = 0 \quad (5.9)$$

одержуємо рівняння для η_A та η_B :

$$2\eta_A = \text{th}\left(\beta\tilde{\lambda}_A\right),$$

$$2\eta_B = \text{th}\left(\beta\tilde{\lambda}_B\right). \quad (5.10)$$

З урахуванням (5.10) вираз для вільної енергії можна записати так:

$$F = K\eta_A\eta_B + \frac{J}{2}(\eta_A^2 + \eta_B^2) + \frac{\theta}{2} \ln \left(\left(\frac{1}{4} - \eta_A^2 \right) \left(\frac{1}{4} - \eta_B^2 \right) \right). \quad (5.11)$$

Система рівнянь (5.10) має розв'язки двох типів: 1) $\eta_A = -\eta_B$ (тоді вона зводиться до одного рівняння), який існує для довільних Δ і 2) $\eta_A \neq -\eta_B$, який існує в обмеженій області змінювання Δ і відповідає сегнетофазі.

Розбиймо площину (K, J) на вісім секторів, як показано на рис. 5.1. Графіки вільної енергії як функції Δ за нульової температури для центрів дуг одиничного кола кожного з восьми секторів зображено на рис. 5.2. (Ці графіки легко одержати з рівнянь (5.10) і (5.11), спрямувавши до нуля температуру θ). В секторах 4 і 5 фазових переходів нема взагалі, а в секторах 6, 7 та 8 існує фазовий перехід тільки за нульового Δ . В секторі 3 маємо лише фазові переходи другого роду, їх легко дослідити. Нетривіальну картину фазових переходів спостерігаємо лише для першої чверти (сектори 1 і 2), тому надалі розглядатимемо тільки цю чверть ($K \geq 0, J \geq 0$).

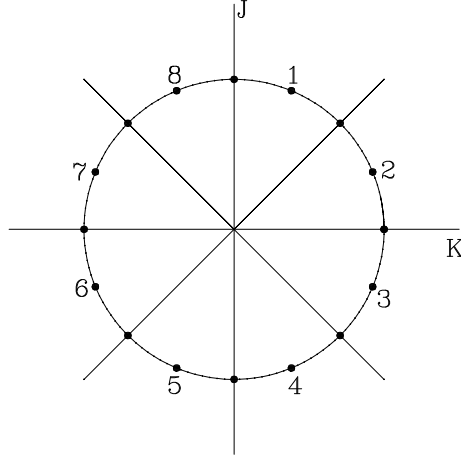


Рис. 5.1. Розбиття площини (K, J) на вісім областей, що відповідають різним співвідношенням між параметрами K та J .

Запровадимо нові змінні: $\xi = \eta_A + \eta_B$ – параметер сегнетоелектричного впорядкування, та $\sigma = \eta_A - \eta_B$ – параметер антисегнетоелектричного впорядкування. Крім того, поділімо всі енергетичні величини на $K + J$ і введемо такі позначення:

$$a = \frac{K - J}{K + J}, \quad \gamma = \frac{\Delta}{K + J}, \quad t = \frac{\theta}{K + J}, \quad f = \frac{F}{K + J}, \quad (5.12)$$

перейшовши таким чином до безрозмірних величин. Тоді систему рівнянь (5.10) можна записати у вигляді

$$\begin{aligned} e^{\xi/t} &= \frac{(1 + \xi)^2 - \sigma^2}{(1 - \xi)^2 - \sigma^2}, \\ e^{-a\sigma/t} &= e^{-2\gamma/t} \frac{(1 + \sigma)^2 - \xi^2}{(1 - \sigma)^2 - \xi^2}. \end{aligned} \quad (5.13)$$

Якщо $\xi = 0$ (розв'язки першого типу), перше рівняння стає тотожністю. У випадку $\xi \neq 0$ (розв'язки другого типу) ці рівняння можна переписати у простішій формі

$$\begin{aligned} \sigma &= \pm \sqrt{1 + \xi^2 + 2\xi \frac{1 + e^{\xi/t}}{1 - e^{\xi/t}}}, \\ \gamma &= \frac{a}{2}\sigma + \frac{\xi}{2} + t \ln \frac{1 + \sigma - \xi}{1 - \sigma + \xi}. \end{aligned} \quad (5.14)$$

З огляду на симетрію надалі розглядатимемо лише $\sigma \geq 0$, $\xi \geq 0$ і $\gamma \geq 0$.

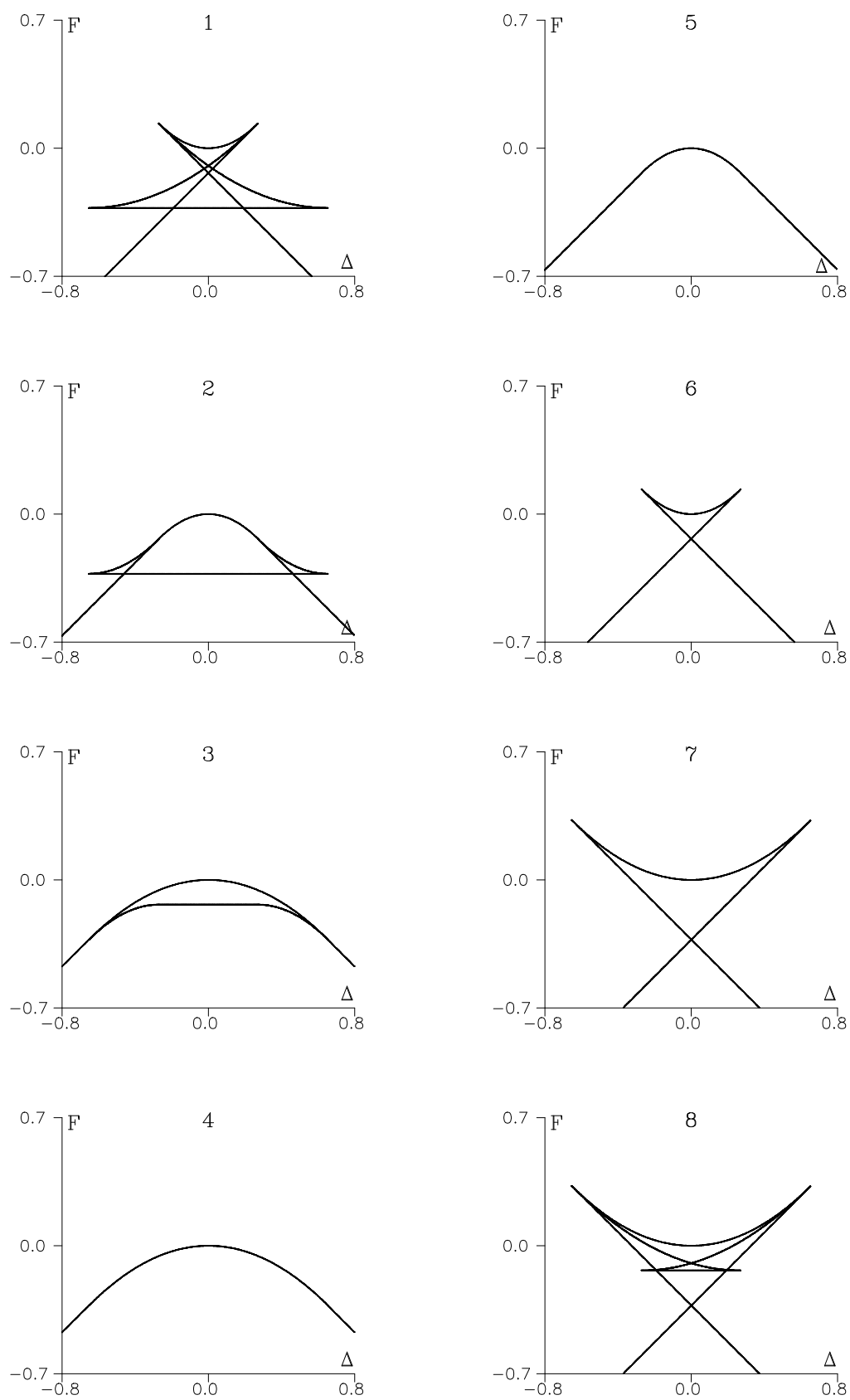


Рис. 5.2. Вільна енергія як функція Δ за нульової температури. Числа над рисунками – номери точок на одиничному колі (див. рис. 5.1).

Запишімо у нових змінних ще вираз для вільної енергії на одну комірку:

$$f = \frac{1}{4} (\xi^2 - a\sigma^2) + \frac{t}{2} \ln ((1 - (\xi + \sigma)^2) (1 - (\xi - \sigma)^2)) - 2t \ln 2. \quad (5.15)$$

5.2.2. Фазові переходи другого роду

Сегнетоелектричному фазовому переходові другого роду відповідає точка галуження кривої $\sigma(\gamma)$ за фіксованих a та t (або $\sigma(t)$ за фіксованих a та γ), де розв'язок першого типу переходить у розв'язок другого типу. Позначімо значення σ у цій точці через $\tilde{\sigma}$.

$$\sigma = \tilde{\sigma} = \lim_{\xi \rightarrow 0} \sigma = \sqrt{1 - 4t}. \quad (5.16)$$

З (5.16) видно, що максимальна температура існування фазових переходів

$$t_{max} = \frac{1}{4}. \quad (5.17)$$

Підставивши (5.16) у друге рівняння системи (5.14) з $\xi = 0$, одержимо рівняння для кривої $\gamma(t)$ фазових переходів другого роду

$$\gamma = \frac{a}{2} \tilde{\sigma} + t \ln \frac{1 + \tilde{\sigma}}{1 - \tilde{\sigma}}. \quad (5.18)$$

Треба ще знайти, за якої температури починаються фазові переходи другого роду.

Якщо $a = 1$, то існують фазові переходи лише другого роду. Якщо ж $-1 < a < 1$, то маємо переходи як другого, так і першого роду. Останні існують від $t = 0$ до певного значення температури. Як видно з рис. 5.3, трикритична точка, тобто точка, в якій змінюється рід фазового переходу, визначається з умови

$$\lim_{\xi \rightarrow 0} \frac{d\gamma}{d\sigma} = 0, \quad (5.19)$$

з якої одержуємо вираз для трикритичної температури

$$t_{tc} = \frac{1}{3} + \frac{1}{6(a - 1)}. \quad (5.20)$$

Трикритична точка існує, якщо за температури, яка визначається формулою (5.20), виконується ще й умова

$$\lim_{\xi \rightarrow 0} \frac{d^2\gamma}{d\sigma^2} \leq 0 \quad (\gamma \geq 0). \quad (5.21)$$

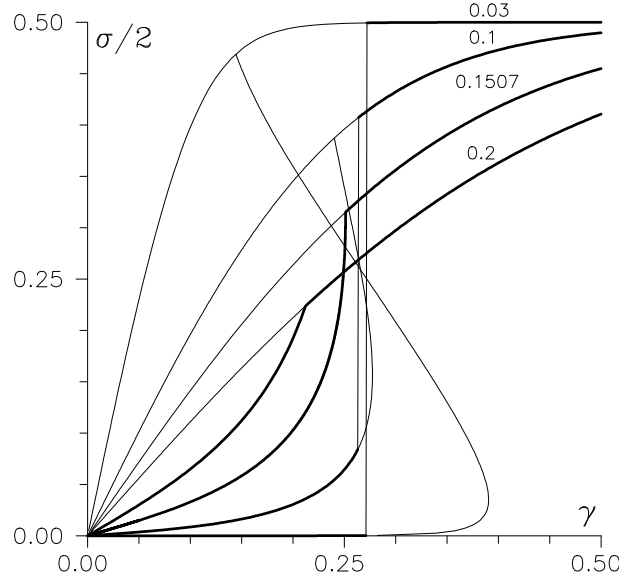


Рис. 5.3. Параметер антисегнетоелектричного впорядкування як функція γ за різних значень температури (числа над кривими). $a = 0.0875$. Потовщеними лініями виділено термодинамічно стійкі стани. За $t = 0.03$ і $t = 0.1$ маємо фазові переходи першого роду, а за $t = 0.1507$ і $t = 0.2$ — фазові переходи другого роду.

Це ілюструє рис. 5.4, де наведено декілька кривих $\frac{\sigma(\gamma)}{\gamma}2$ за різних значень параметра a і відповідних температур, обчислених за формулою (5.20). Існування області, де залежність $\sigma(\gamma)$ для $\xi \neq 0$ двозначна, свідчить про фазовий перехід першого роду. Зі зменшенням a ця двозначність зникає і рід переходу змінюється. З рівняння (5.20) та нерівності (5.21) одержуємо

$$a \leq \frac{1}{4}. \quad (5.22)$$

Зафіксуємо a і знайдемо точку максимуму кривої $\gamma(t)$. З умови екстремуму

$$\frac{d\gamma}{dt} = 0 \quad (5.23)$$

і рівняння (5.18) одержуємо:

$$\ln \frac{1 + \tilde{\sigma}}{1 - \tilde{\sigma}} = \frac{a + 1}{\tilde{\sigma}}, \quad \gamma = \frac{1}{4} \left(\frac{a + 1}{\tilde{\sigma}} + (a - 1)\tilde{\sigma} \right). \quad (5.24)$$

З рівнянь (2.4) можна виключити $\tilde{\sigma}$, тоді одержимо рівняння для γ

$$\left(2\gamma + \sqrt{(2\gamma)^2 - a^2 + 1} \right) \operatorname{th} \frac{2\gamma + \sqrt{(2\gamma)^2 - a^2 + 1}}{2} = a + 1. \quad (5.25)$$

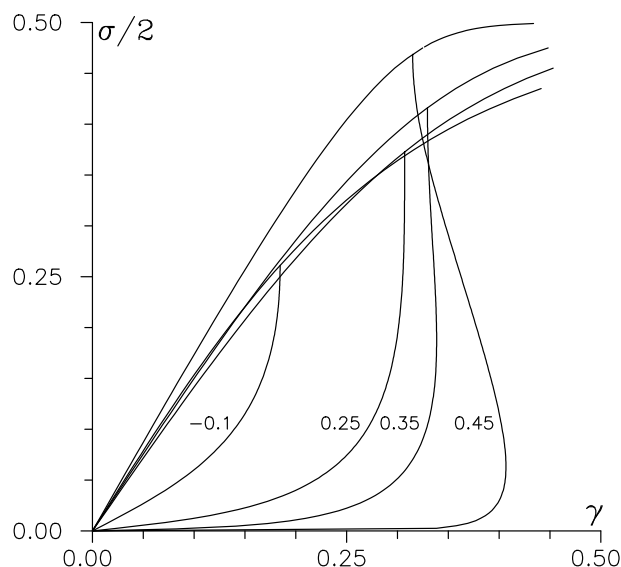


Рис. 5.4. Параметер антисегнетоелектричного впорядкування як функція γ за різних значень параметра a (числа біля кривих). Значення температури обчислено за формулою (5.20). За $a = -0.1$ і $a = 0.25$ маємо фазові переходи першого роду, а за $a = 0.35$ і $a = 0.45$ — фазові переходи другого роду.

5.2.3. Фазові переходи першого роду

Досі ми аналізували фазові переходи другого роду і знайшли вираз для поверхні $\gamma = \gamma(t, a)$ цих переходів, а також вираз для трикритичної температури та умову існування трикритичної точки. Розгляньмо тепер фазові переходи першого роду.

Фазовому переходові першого роду відповідає точка самоперетину кривої вільної енергії $f(\xi, \sigma)$ як функції γ за фіксованих a і t (або як функції t за фіксованих a і γ). Однак не всяка точка самоперетину дає фазовий перехід першого роду, а тільки та, в якій багатозначна функція для вільної енергії набуває мінімального із можливих за даного γ значень.

Якщо $-1 \leq a \leq \frac{1}{4}$, то фазові переходи першого роду існують від $t = 0$ до t_{tc} (див. (5.20)). Криву для них у площині (γ, t) , тобто точки самоперетину кривої вільної енергії, а саме її гілки $\xi = 0$ з гілкою $\xi \neq 0$, шукаємо з системи 4-ох

$$\begin{aligned}
\sigma &= \sqrt{1 + \xi^2 + 2\xi \frac{1 + e^{\xi/t}}{1 - e^{\xi/t}}}, \\
\gamma &= \frac{a}{2}\sigma + \frac{\xi}{2} + t \ln \frac{1 + \sigma - \xi}{1 - \sigma + \xi}, \\
\gamma &= \frac{a}{2}\sigma_1 + t \ln \frac{1 + \sigma_1}{1 - \sigma_1}, \\
f(\xi, \sigma) &= f(0, \sigma_1).
\end{aligned} \tag{5.26}$$

Якщо $t = 0$, фазовий перехід першого роду відбувається за

$$\gamma = \pm \frac{1}{4}(a + 1). \tag{5.27}$$

У випадку $t \neq 0$ систему (5.26) можна розв'язати тільки чисельно.

На рис. 5.5 зображено криві співіснування фаз для кількох значень параметра a . Така крива разом з осями координат обмежує область, яка відповідає сегнетофазі. Крім того, на рис. 5.5 потовщеною лінією зображено криву трикритичних точок (вірніше, її проекцію на площину (γ, t)), від якої відгалужується крива мінімумів для фазових переходів першого роду, утворена точками мінімумів функцій $\gamma(t)$ для всеможливих значень a , та крива максимумів для фазових переходів другого роду. Трохи далі $a = 0.25$ крива трикритичних точок переходить у криву точок галуження та криву критичних точок (штрихована лінія). Якщо $a \gtrsim 0.1793293$ (чотири криві справа), то існує область $\gamma(t)$ з двома фазовими переходами другого роду (див. також рис. 5.6). За цього значення a максимум кривої $\gamma(t)$ фазових переходів другого роду (5.24) збігається з трикритичною точкою.

Якщо $a \geq \frac{1}{4}$, верхня частина кривої фазових переходів першого роду відповідає фазовим переходам в межах сегнетофазі. Температуру такого переходу (за фіксованих a та γ), тобто температуру для точок самоперетину гілки $\xi \neq 0$

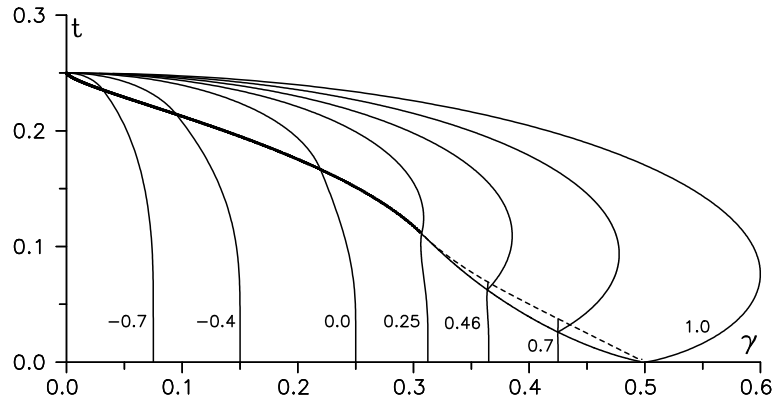


Рис. 5.5. Криві співіснування фаз в координатах (γ, t) для різних значень параметра a (числа біля кривих), а також крива трикритичних точок (потовщена лінія), крива мінімумів для фазових переходів першого роду, крива максимумів для фазових переходів другого роду, крива точок галуження та крива критичних точок (штрихована лінія).

кривої вільної енергії, шукаємо з системи п'яти рівнянь

$$\begin{aligned}
 \sigma &= \sqrt{1 + \xi^2 + 2\xi \frac{1 + e^{\xi/t}}{1 - e^{\xi/t}}}, \\
 \gamma &= \frac{a}{2}\sigma + \frac{\xi}{2} + t \ln \frac{1 + \sigma - \xi}{1 - \sigma + \xi}, \\
 \sigma_1 &= \sqrt{1 + \xi_1^2 + 2\xi_1 \frac{1 + e^{\xi_1/t}}{1 - e^{\xi_1/t}}}, \\
 \gamma &= \frac{a}{2}\sigma_1 + \frac{\xi_1}{2} + t \ln \frac{1 + \sigma_1 - \xi_1}{1 - \sigma_1 + \xi_1}, \\
 f(\xi, \sigma) &= f(\xi_1, \sigma_1),
 \end{aligned} \tag{5.28}$$

відкинувши тривіальні розв'язки типу $\xi = \xi_1$.

На рис. 5.6 b) та 5.6 c) зображено фрагменти фазових діаграм в координатах (γ, t) для випадку $a \geq \frac{1}{4}$. Та частина кривої фазових переходів першого роду, яка знаходиться над точкою галуження, відповідає переходам в межах сегнетофази.

Якщо $a \geq \frac{1}{4}$, то критичну температуру (за якої закінчуються фазові пере-

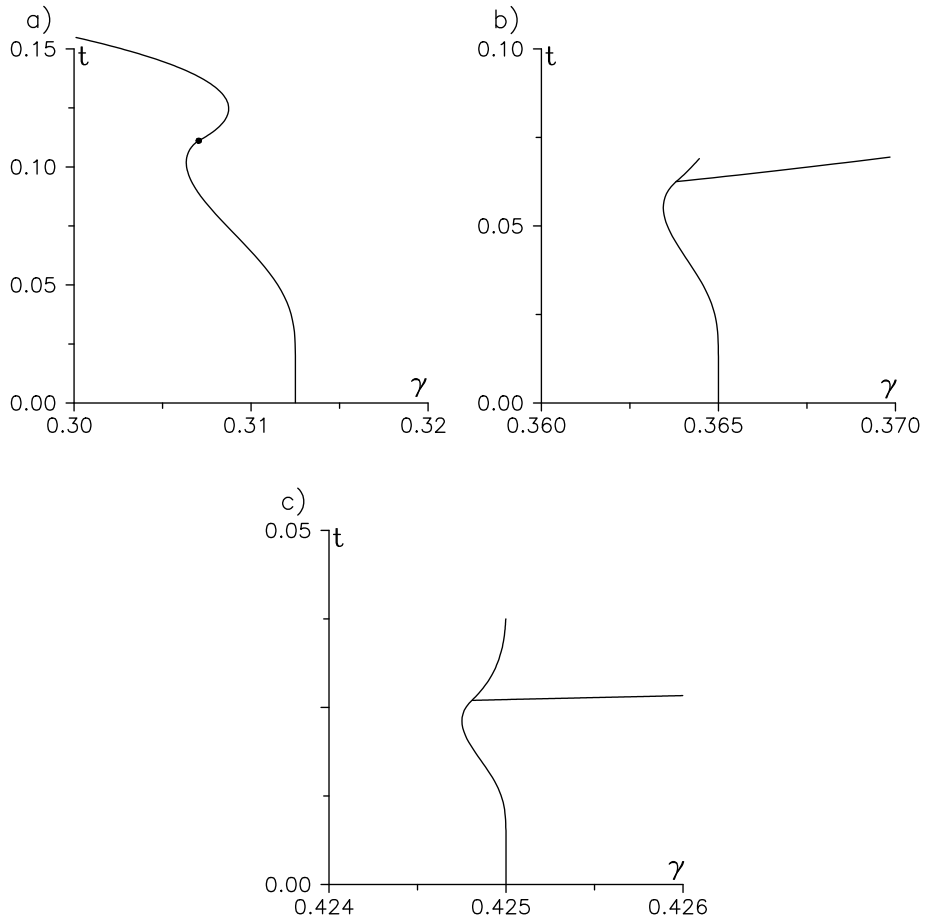


Рис. 5.6. Фрагменти кривих співіснування фаз для а) $a = 0.25$ (вказано трикритичну точку), б) $a = 0.46$ та в) $a = 0.7$ (див. рис. 5.5).

ходи першого роду) визначаємо з системи рівнянь

$$\begin{aligned}
 \frac{d\gamma}{d\sigma} &= 0, \\
 \frac{d^2\gamma}{d\sigma^2} &= 0, \\
 \sigma &= \sqrt{1 + \xi^2 + 2\xi \frac{1 + e^{\xi/t}}{1 - e^{\xi/t}}}, \\
 \gamma &= \frac{a}{2}\sigma + \frac{\xi}{2} + t \ln \frac{1 + \sigma - \xi}{1 - \sigma + \xi}.
 \end{aligned} \tag{5.29}$$

Знайшовши похідні та виконавши прості перетворення, цю систему можна

записати у вигляді

$$\begin{aligned}
\sigma^2 &= 1 + \xi^2 - 2t + \frac{2}{a} \left(t - \sqrt{a^2 \xi^2 + 2at\xi^2(1-a) + t^2(1+a)^2} \right), \\
\sigma^2 &= 1 + a\xi^2 - 3t + \\
&+ \frac{1}{a} \left(t - \sqrt{(a\xi^2(1-a) + t(1+a))^2 - 4a^2\xi^2(2at - 2t - a)} \right), \\
\sigma^2 &= 1 + \xi^2 + 2\xi \frac{1 + e^{\xi/t}}{1 - e^{\xi/t}}, \\
\gamma &= \frac{a}{2}\sigma + \frac{\xi}{2} + t \ln \frac{1 + \sigma - \xi}{1 - \sigma + \xi}.
\end{aligned} \tag{5.30}$$

Перші два рівняння останньої системи дають біквадратне відносно ξ рівняння, з якого одержуємо

$$\xi^2 = \frac{-q - ((3a-1)t - a)\sqrt{q - 2(a+1)t((a-1)^2t - a^2)}}{2a(a-1)(2(a-1)t - a)}, \tag{5.31}$$

де $q = (a-1)(3a^2 - 14a - 1)t^2 - 2a(2a^2 - 5a + 1)t + a^2(a-1)$,

а отже, вона зводиться до одного трансцендентного рівняння.

Як бачимо з рис. 5.6, крива $\gamma(t)$ фазових переходів першого роду (починаючи з певного a) має мінімум. Щоб знайти його, продиференціюймо останнє рівняння системи (5.26) за t , поклавши після цього $\frac{d\gamma}{dt} = 0$. Виключивши похідні, одержимо рівняння

$$\xi^2 - a\sigma^2 + 4\gamma\sigma = -a\sigma_1^2 + 4\gamma\sigma_1, \tag{5.32}$$

яке разом з рівняннями системи (5.26) дає точку мінімуму. За нульової температури розв'язки системи (5.26) також його задовольняють, тобто

$$\lim_{t \rightarrow 0} \frac{d\gamma}{dt} = 0. \tag{5.33}$$

Точку галуження фазової кривої (за фіксованого $a \geq \frac{1}{4}$) можна знайти з системи (2.7), поклавши

$$t = \frac{1 - \sigma_1^2}{4}. \tag{5.34}$$

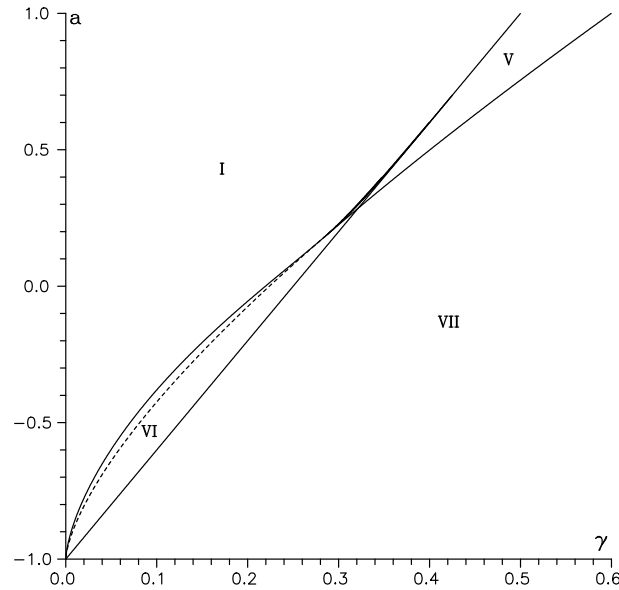


Рис. 5.7. Области існування сегнетофази (див. також рис. 5.9–5.10). Штриховану лінію – продовження лінії, яка обмежує область V – наведено тільки для порівняння з діаграмою з [54].

5.2.4. Области існування сегнетофази

Отже, ми одержали явні аналітичні вирази або записали рівняння чи системи рівнянь для всіх особливих точок фазової кривої за фіксованого a . Це дає нам змогу побудувати діаграму областей існування сегнетофази у площині (γ, a) , тобто діаграму областей різних типів температурної поведінки параметрів σ та ξ . Цих областей – сім (рис. 5.7–5.8). Їх обмежують такі криві (внизу зліва направо на рис. 5.8):

- 1) крива мінімумів для фазових переходів першого роду (5.32);
- 2) крива трикритичних точок (5.16), (5.18), (5.20);
- 3) крива точок галуження (5.26), (5.34);
- 4) крива критичних точок (5.30);
- 5) крива максимумів для фазових переходів другого роду (5.25);
- 6) пряма фазових переходів першого роду за нульової температури (5.27). В точці $(a \approx 0.179329, \gamma = 0.283995)$ від кривої трикритичних точок відгалужуються крива мінімумів для фазових переходів першого роду та крива максимумів для фазових переходів другого роду, а в точці $(a = 0.25, \gamma = 0.307041)$ крива три-

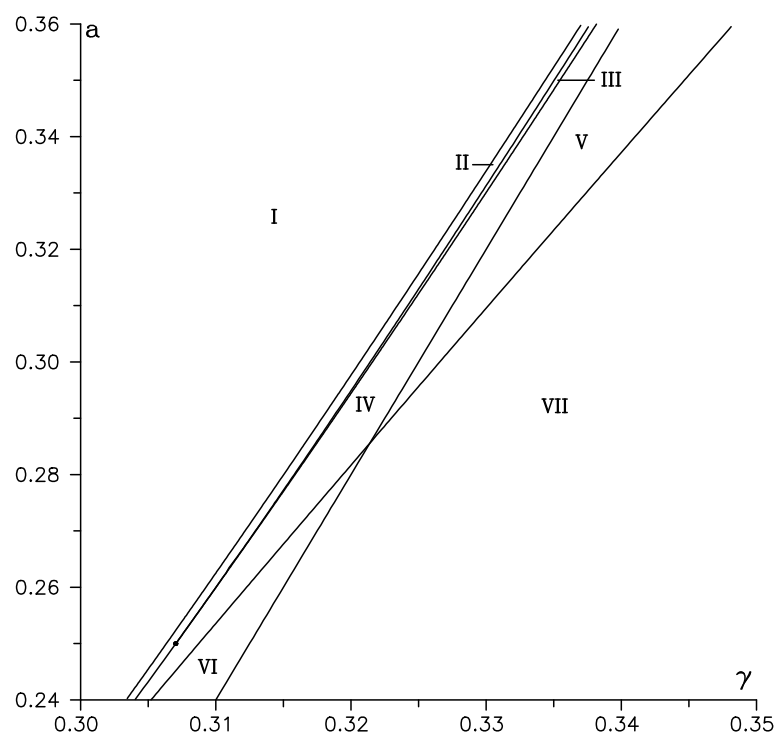


Рис. 5.8. Области існування сегнетофази (фрагмент). Темний кружечок – точка галуження.

критичних точок галузиться на криву точок галуження і криву критичних точок. Всі лінії, крім кривої максимумів для фазових переходів другого роду, сходяться в точці ($a = 1, \gamma = 0.599839$). На рис. 5.9-5.10 показано поведінку параметрів σ та ξ для кожної з областей. В області I (рис. 5.7-5.8) існує один високотемпературний фазовий перехід другого роду. В області II, крім такого переходу, маємо ще два близьких переходи першого роду. Вузька область III відповідає чотирьом переходам – по два кожного роду, з них один перехід першого роду – в межах сегнетофази. В області IV існує три фазові переходи: один першого і два другого роду. Область V – це область, де є два переходи другого роду, як у сегнетовій солі. В області VI існує тільки один перехід – першого роду, а в області VII переходів нема взагалі.

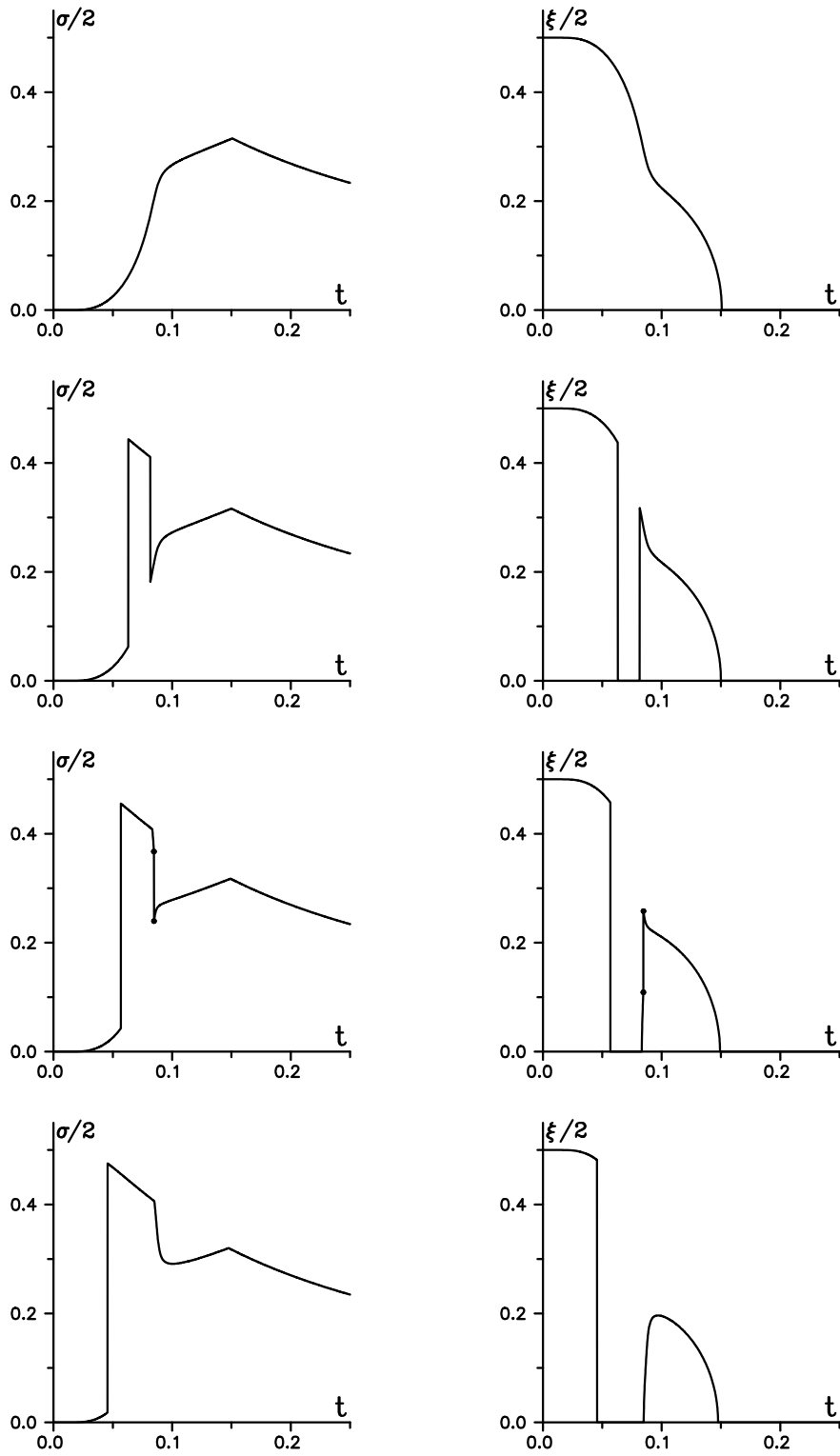


Рис. 5.9. Параметри сегнетоелектричного та антисегнетоелектричного впорядкування для різних областей існування сегнетофази. Зображено тільки термодинамічно стійкі стани. $a = 0.36$, далі по стрічках зверху вниз: I) $\gamma = 0.337$; II) $\gamma = 0.3375$; III) $\gamma = 0.338$; IV) $\gamma = 0.339$. Для області III кружечками вказано фазовий перехід першого роду в межах сегнетофази.

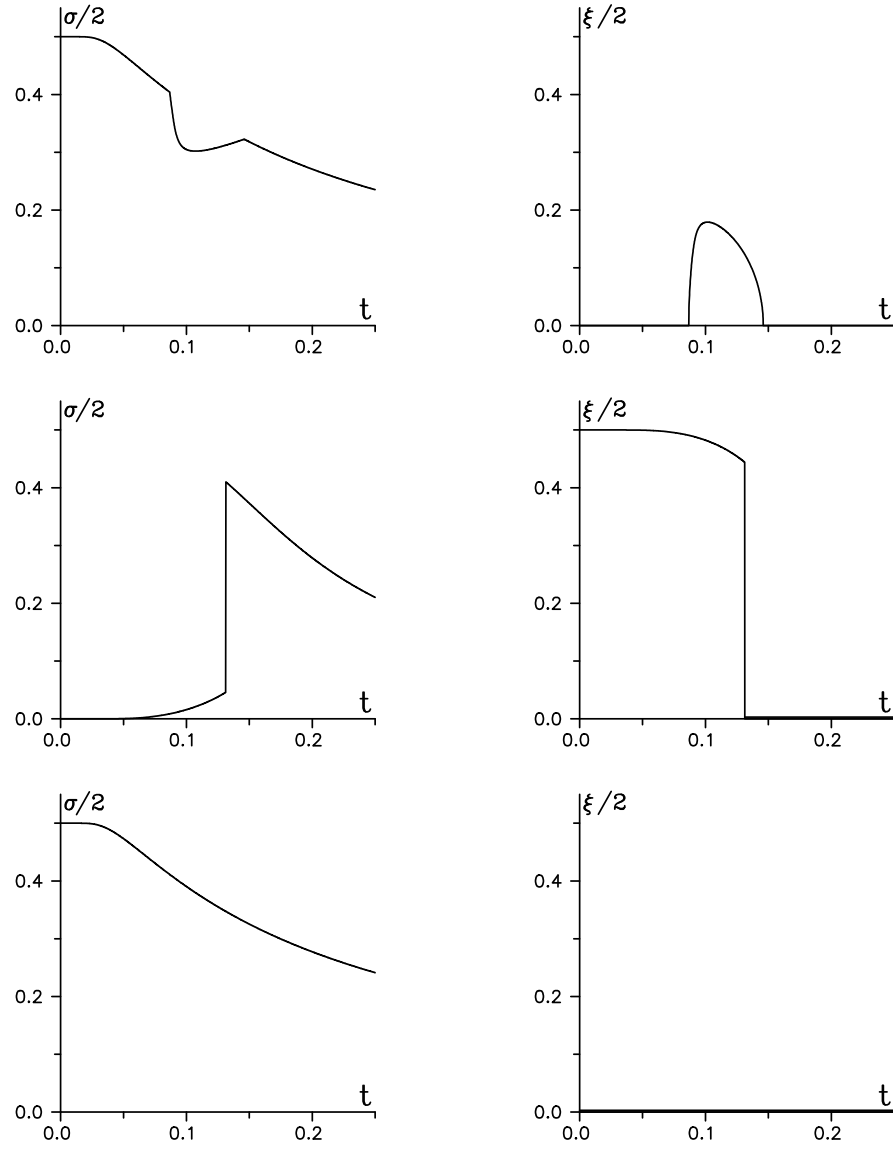


Рис. 5.10. (Продовження рис. 5.9.) V) $a = 0.36$, $\gamma = 0.34$; VI) $a = -0.4$, $\gamma = 0.14$; VII) $a = 0.36$, $\gamma = 0.35$.

5.3. Випадок $\Omega \neq 0$

5.3.1. Вільна енергія та умови термодинамічної рівноваги

Розгляньмо тепер випадок ненульового тунелювання. Тоді власні значення одновузлових гамільтоніанів (5.3) і (5.4) такі:

$$\begin{aligned} \lambda_A &= -\frac{1}{2}\sqrt{\Delta_A^2 + \Omega^2}, & \tilde{\lambda}_A &= -\lambda_A, & \Delta_A &= \Delta + K\eta_B + J\eta_A; \\ \lambda_B &= -\frac{1}{2}\sqrt{\Delta_B^2 + \Omega^2}, & \tilde{\lambda}_B &= -\lambda_B, & \Delta_B &= -\Delta + K\eta_A + J\eta_B; \end{aligned} \quad (5.35)$$

а вільна енергія на одну комірку

$$F = K\eta_A\eta_B + \frac{J}{2}(\eta_A^2 + \eta_B^2) - \frac{1}{2}(\sqrt{\Delta_A^2 + \Omega^2} + \sqrt{\Delta_B^2 + \Omega^2}) - \theta \ln \left(1 + e^{-\beta\sqrt{\Delta_A^2 + \Omega^2}} \right) - \theta \ln \left(1 + e^{-\beta\sqrt{\Delta_B^2 + \Omega^2}} \right). \quad (5.36)$$

З умов термодинамічної рівноваги (5.9) одержуємо систему рівнянь

$$\begin{aligned} 2\eta_A &= \frac{\Delta_A}{\sqrt{\Delta_A^2 + \Omega^2}} \operatorname{th}(\beta\tilde{\lambda}_A), \\ 2\eta_B &= \frac{\Delta_B}{\sqrt{\Delta_B^2 + \Omega^2}} \operatorname{th}(\beta\tilde{\lambda}_B). \end{aligned} \quad (5.37)$$

Як і у випадку $\Omega = 0$, перейдімо до безрозмірних величин, увівши, крім (5.12), іще одне позначення

$$\omega = \frac{\Omega}{K + J}. \quad (5.38)$$

Запровадимо також нові змінні:

$$\begin{aligned} x &= \frac{\Delta_A + \Delta_B}{2(K + J)} = \frac{\eta_A + \eta_B}{2} = \frac{\xi}{2}, \\ y &= \frac{\Delta_A - \Delta_B}{2(K + J)} = \gamma - a \frac{\eta_A - \eta_B}{2} = \gamma - a \frac{\sigma}{2}. \end{aligned} \quad (5.39)$$

Тоді система (5.37) набуде вигляду

$$\begin{aligned} 2x &= A(x + y) - A(-x + y), \\ \frac{2(\gamma - y)}{a} &= A(x + y) + A(-x + y), \end{aligned} \quad (5.40)$$

де

$$A(z) = \frac{z}{2\sqrt{z^2 + \omega^2}} \operatorname{th} \left(\frac{\sqrt{z^2 + \omega^2}}{2t} \right), \quad (5.41)$$

а вираз для вільної енергії:

$$\begin{aligned} f &= x^2 - \frac{(\gamma - y)^2}{a} - \frac{1}{2} \left(\sqrt{(x + y)^2 + \omega^2} + \sqrt{(x - y)^2 + \omega^2} \right) - \\ &- t \ln \left(1 + e^{-\frac{\sqrt{(x + y)^2 + \omega^2}}{t}} \right) - t \ln \left(1 + e^{-\frac{\sqrt{(x - y)^2 + \omega^2}}{t}} \right). \end{aligned} \quad (5.42)$$

5.3.2. Фазові переходи другого роду

Як і у випадку $\Omega = 0$, система рівнянь (5.40) має розв'язки двох типів: 1) $x = 0$; тоді перше рівняння стає тотожністю; та 2) $x \neq 0$, який відповідає сегнетофазі. Спрямувавши x до нуля, з (5.40) одержимо систему рівнянь для гіперповерхні $\gamma = \gamma(\omega, a, t)$ фазових переходів другого роду:

$$\begin{aligned} B(\tilde{y}) - 1 &= 0, \\ \gamma &= \tilde{y} + aA(\tilde{y}), \end{aligned} \quad (5.43)$$

де $B(z) = \frac{dA(z)}{dz}$, $\tilde{y} = \lim_{x \rightarrow 0} y$.

Знайшовши $B(z)$, можемо записати цю систему у вигляді

$$\begin{aligned} s^2 - \frac{2t\omega^2 s}{\tilde{y}^2 \sqrt{\tilde{y}^2 + \omega^2}} + \frac{4t(\tilde{y}^2 + \omega^2)}{\tilde{y}^2} - 1 &= 0, \\ \gamma &= \tilde{y} + \frac{as\tilde{y}}{2\sqrt{\tilde{y}^2 + \omega^2}}, \end{aligned} \quad (5.44)$$

де запроваджено позначення $s = \text{th} \left(\frac{\sqrt{\tilde{y}^2 + \omega^2}}{2t} \right)$.

Прирівнявши γ до нуля, з (5.44) одержуємо вираз для максимальної температури, до якої існують фазові переходи:

$$t_{max} = \frac{\omega}{\ln \frac{1+2\omega}{1-2\omega}}. \quad (5.45)$$

Логаритм в останньому виразі має зміст, якщо $\omega \leq \frac{1}{2}$. Отже,

$$\omega_{max} = \frac{1}{2}. \quad (5.46)$$

Продиференціювавши рівняння системи (5.44) за t , прирівнявши до нуля $\frac{d\gamma}{dt}$ та виключивши похідну $\frac{d\tilde{y}}{dt}$, після нескладних перетворень одержимо рівняння

$$\begin{aligned} 2(1+a)(\tilde{y}^2 + \omega^2) \left(\tilde{y}^2 s \sqrt{\tilde{y}^2 + \omega^2} - t(\tilde{y}^2 + \omega^2) \right) = \\ a \left(3t\omega^2 s \sqrt{\tilde{y}^2 + \omega^2} - 2\tilde{y}^2 s \sqrt{\tilde{y}^2 + \omega^2} + 6t\omega^2 (\tilde{y}^2 + \omega^2) - \omega^2 \tilde{y}^2 s^2 \right), \end{aligned} \quad (5.47)$$

яке разом з рівняннями (5.44) дає точку максимуму кривої $\gamma(t)$ фазових переходів другого роду (за фіксованих ω та a).

Рівняння для трикритичної точки аналогічне тому, що й у випадку $\Omega = 0$:

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{d\gamma}{dy} = 0. \quad (5.48)$$

З нього одержуємо:

$$(a + 1)D(\tilde{y}) - 3a(C(\tilde{y}))^2 = 0, \quad (5.49)$$

де запроваджено позначення

$$C(z) = \frac{d^2 A(z)}{dz^2}, \quad D(z) = \frac{d^3 A(z)}{dz^3}. \quad (5.50)$$

Трикритична точка існує, якщо одночасно з (5.48) виконується ще й умова

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{d^2 \gamma}{dy^2} \leq 0 \quad (\gamma \geq 0), \quad (5.51)$$

яка дає рівняння:

$$8(D(\tilde{y}))^3 - 9C(\tilde{y})D(\tilde{y})E(\tilde{y}) + \frac{9}{5}(C(\tilde{y}))^2 F(\tilde{y}) = 0. \quad (5.52)$$

Тут

$$E(z) = \frac{d^4 A(z)}{dz^4}, \quad F(z) = \frac{d^5 A(z)}{dz^5}. \quad (5.53)$$

Якщо фазові переходи другого роду існують аж до $t = 0$, то, як впливає з (5.44), γ для такого переходу за нульової температури має значення

$$\gamma = (2\omega)^{-\frac{2}{3}} \left(a + (2\omega)^{\frac{2}{3}} \right) \tilde{y}, \quad \text{де} \quad \tilde{y} = \frac{1}{2}(2\omega)^{\frac{2}{3}} \left(1 - (2\omega)^{\frac{2}{3}} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (5.54)$$

Записавши формулу (5.49) для нульової температури, знайдемо:

$$a = \frac{5(2\omega)^{\frac{2}{3}} - 4}{4(2\omega)^{\frac{2}{3}} - 5}. \quad (5.55)$$

Якщо a більше за це значення (за фіксованого ω), то фазові переходи другого роду починаються за нульової температури. З (5.52) випливає, що формула (5.55) справедлива, якщо

$$\omega \geq 2^{-\frac{5}{2}} \approx 0.1768; \quad (5.56)$$

тоді $a \leq \frac{1}{2}$.

5.3.3. Фазові переходи першого роду

Точки фазових переходів першого роду в сегнетофазу чи з неї дає система рівнянь:

$$\begin{aligned} 2x &= A(x+y) - A(-x+y), \\ \frac{2(\gamma-y)}{a} &= A(x+y) + A(-x+y), \\ \frac{\gamma-y_1}{a} &= A(y_1), \\ f(x,y) &= f(0,y_1). \end{aligned} \quad (5.57)$$

Продиференціювавши останнє рівняння за t , та виключивши похідні, одержимо рівняння

$$\begin{aligned} x^2 - \frac{(\gamma-y)^2}{a} - \left(x + \frac{\gamma-y}{a}\right) \frac{(x+y)^2 + \omega^2}{x+y} - \\ - \left(x - \frac{\gamma-y}{a}\right) \frac{(x-y)^2 + \omega^2}{x-y} = -\frac{(\gamma-y_1)^2}{a} - \frac{2(\gamma-y_1)}{a} \frac{y_1^2 + \omega^2}{y_1}, \end{aligned} \quad (5.58)$$

яке разом з системою (5.57) дає екстремуми кривої $\gamma(t)$ фазових переходів першого роду (за фіксованого ω). Якщо $t = 0$, то розв'язки системи (5.57) задовольняють також і рівняння (5.58). Отже, для кривої $\gamma(t)$ фазових переходів першого роду маємо

$$\lim_{t \rightarrow 0} \frac{d\gamma}{dt} = 0. \quad (5.59)$$

Систему рівнянь для критичної точки, як і у випадку $\Omega = 0$, одержимо, прирівнявши до нуля похідні $\frac{d\gamma}{dy}$ та $\frac{d^2\gamma}{dy^2}$:

$$\begin{aligned} a &= \frac{2 - B_- - B_+}{2B_-B_+ - B_- - B_+}, \\ C_+(1 - B_-)^3 + C_-(1 - B_+)^3 &= 0, \\ 2x &= A_+ - A_-, \\ \frac{2(\gamma-y)}{a} &= A_+ + A_-, \end{aligned} \quad (5.60)$$

де $A_{\pm} = A(\pm x + y)$, $B_{\pm} = B(\pm x + y)$, $C_{\pm} = C(\pm x + y)$.

Записавши систему (5.60) для нульової температури, одержимо:

$$\begin{aligned}
 & \frac{z_+ \left(2(z_-^2 + \omega^2)^{\frac{3}{2}} - \omega^2 \right)^3}{(z_-^2 + \omega^2)^2} + \frac{z_- \left(2(z_+^2 + \omega^2)^{\frac{3}{2}} - \omega^2 \right)^3}{(z_+^2 + \omega^2)^2} = 0, \\
 & \frac{z_+}{2\sqrt{z_+^2 + \omega^2}} - \frac{z_-}{2\sqrt{z_-^2 + \omega^2}} - z_+ + z_- = 0, \\
 & a = \frac{4(z_+^2 + \omega^2)^{\frac{3}{2}}(z_-^2 + \omega^2)^{\frac{3}{2}} - \omega^4}{\omega^2 \left(\omega^2 - (z_+^2 + \omega^2)^{\frac{3}{2}} - (z_-^2 + \omega^2)^{\frac{3}{2}} \right)} + 1, \\
 & \gamma = \frac{a}{4} \left(\frac{z_+}{\sqrt{z_+^2 + \omega^2}} + \frac{z_-}{\sqrt{z_-^2 + \omega^2}} \right) + \frac{1}{2}(z_+ + z_-),
 \end{aligned} \tag{5.61}$$

де $z_{\pm} = \pm x + y$. Нетривіальний розв'язок цієї системи за фіксованого $\omega \leq 2^{-\frac{5}{2}}$ відповідає точці, в якій закінчуються крива фазових переходів першого роду за нульової температури та крива критичних точок на діаграмі областей існування сегнетофази.

Криві співіснування фаз в площині (γ, t) для різних значень a , а також криві трикритичних точок, критичних точок і точок галуження для $\omega = 0.1$ зображено на рис. 5.11. Дві останні вже не сходяться за нульової температури, а отже, існує проміжок значень a , для яких фазові діаграми мають вигляд, як на рис. 5.12 б), тобто складаються з кривої фазових переходів другого роду та кривої фазових переходів першого роду в межах сегнетофази. За $\omega = 2^{-\frac{5}{2}}$ криві критичних точок і точок галуження знову сходяться за нульової температури, а якщо $2^{-\frac{5}{2}} < \omega < 0.196815$, ці криві зливаються вже за відмінної від нуля температури, знову переходячи у криву трикритичних точок (рис. 5.13). Остання має “зворотний хід” (неоднозначність) в низькотемпературній області, що приводить до існування нового типу фазової діаграми – з двома трикритичними точками (рис. 5.14). Коли ω перевищує ≈ 0.196815 , залишається тільки крива трикритичних точок.

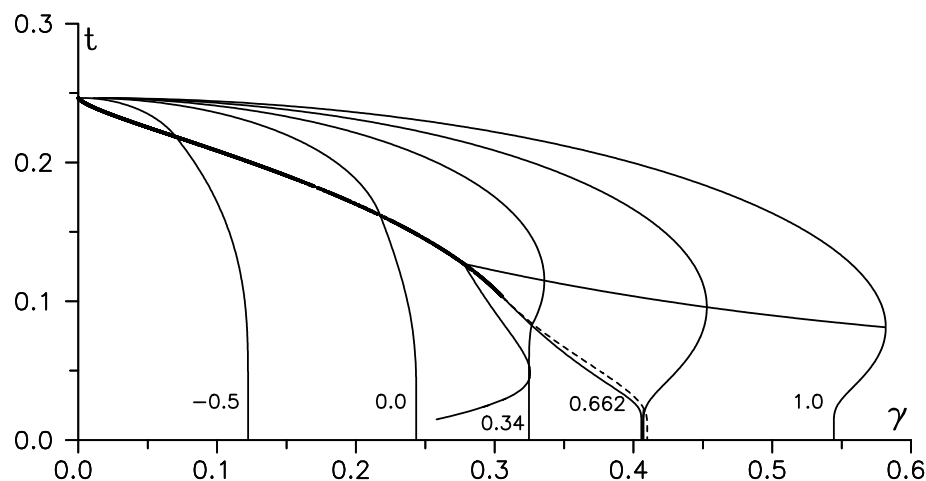


Рис. 5.11. Криві співіснування фаз в координатах (γ, t) для різних значень параметра a (числа біля кривих), а також крива трикритичних точок (потовщена лінія), крива екстремумів для фазових переходів першого роду (не доведено до кінця), крива максимумів для фазових переходів другого роду, крива точок галуження та крива критичних точок (штрихована лінія). $\omega = 0.1$.

5.3.4. Області існування сегнетофази

На рис. 5.15–5.18 зображено діаграму областей існування сегнетофази для $\omega = 0.1$. Діаграму утворюють такі ж криві, що й за нульового ω , до яких долучаються ще пряма фазових переходів другого роду за нульової температури (5.54) та крива максимумів для фазових переходів першого роду (5.58), яка проходить дуже близько до кривої фазових переходів першого роду за нульової температури.

Як і за $\omega = 0$, від кривої трикритичних точок відгалужуються одночасно крива мінімумів для фазових переходів першого роду і крива максимумів для фазових переходів другого роду. Потім, якщо $\omega < 0.196815$, крива трикритичних точок галузиться на криву критичних точок і криву точок галуження, які, якщо $\omega > 2^{-\frac{5}{2}}$, знову зливаються в криву трикритичних точок. Крива фазових переходів першого роду за нульової температури складається з двох частин: перша відповідає переходам з сегнетофази чи в неї, починається в початку координат і закінчується в кінцевій точці кривої точок галуження ($\omega \leq 2^{-\frac{5}{2}}$) або кривої трикритичних точок ($\omega > 2^{-\frac{5}{2}}$), точці, з якої бере початок пряма фазових переходів другого роду за нульової температури; друга частина існує тільки у випадку

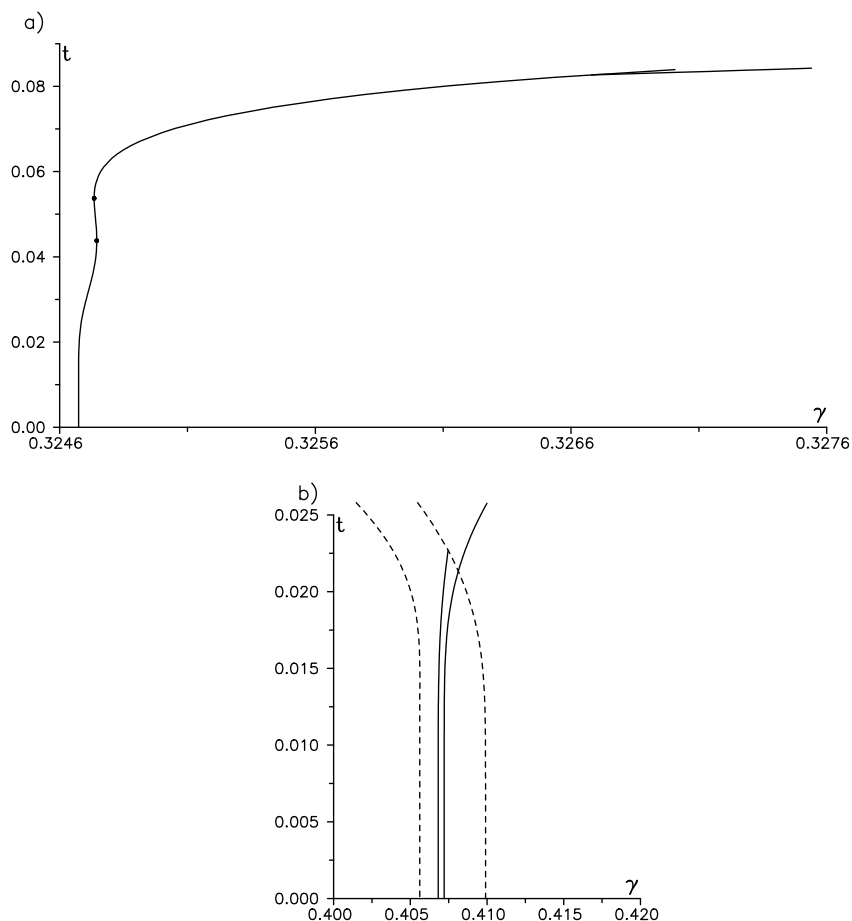


Рис. 5.12. Фрагменти кривих співіснування фаз для $\omega = 0.1$ (див. рис. 5.11). а) $a = 0.34$ (кружечки – точки екстремумів), б) $a = 0.662$ (штрихована лінія зліва – крива точок галуження, а справа – крива критичних точок).

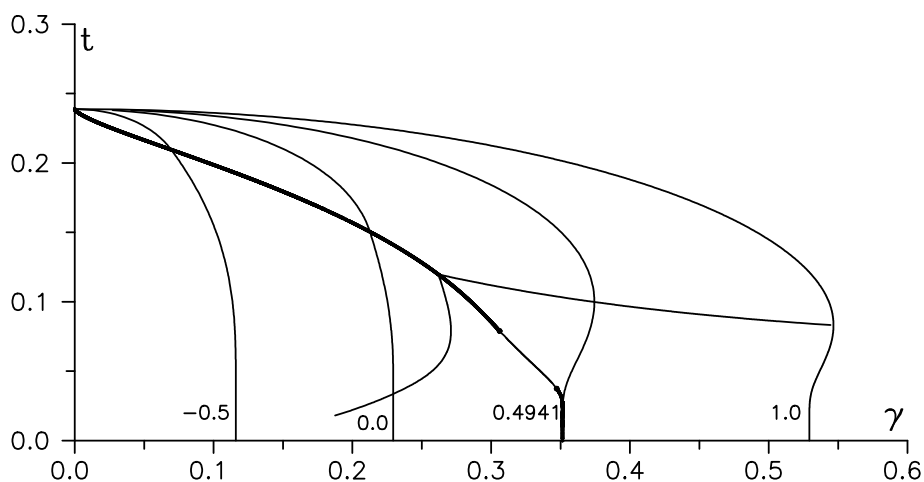


Рис. 5.13. Криві співіснування фаз в координатах (γ, t) для різних значень параметра a (числа біля кривих). $\omega = 0.18$. Потовщена лінія – крива трикритичних точок. Крива критичних точок та крива точок галуження в цьому масштабі зливаються в одну лінію.

$\omega < 2^{-\frac{5}{2}}$, відповідає переходам у межах сегнетофази і закінчується в кінцевій точці кривої критичних точок (див. рис. 5.16). У випадку $\omega \geq 2^{-\frac{5}{2}}$ точка, в якій сходяться крива трикритичних точок і крива фазових переходів першого роду за нульової температури, визначається формулою (5.55), до того ж остання крива в цій точці гладко переходить у криву фазових переходів другого роду за нульової температури.

За відмінного від нуля ω виникають нові області, яких нема, коли $\omega = 0$. Так, в області VIII існує один низькотемпературний фазовий перехід першого роду в сегнетофазу та один другого роду. Область IX – це область трьох фазових переходів: один першого і два другого роду, але перехід першого роду відбувається в межах сегнетофази. В області X існує один фазовий перехід першого роду в межах сегнетофази та один перехід другого роду.

Криві мінімумів та максимумів для фазових переходів першого роду сходяться в області VIII ($a \approx 0.3433$, $\gamma \approx 0.3255$, $t \approx 0.0484$), відтинаючи від неї довгу косу (рис. 5.18) – область XI з двома низькотемпературними переходами першого роду та одним другого. Далі крива максимумів для фазових переходів першого роду відтинає вузькі смужки від областей IX, V та VII, які, коли б її не було, простягалися б до кривої фазових переходів першого роду за нульової температури. Це області XII, XIII і XIV відповідно, в яких додатково з'являються два близькі низькотемпературні фазові переходи першого роду. На рис. 5.17 цих областей не видно, бо вони дуже вузькі.

Як бачимо, за достатньо малих ω діаграма областей існування сегнетофази багатша, ніж за нульового ω , однак, починаючи з певного ω , області одна за одною зникають і діаграма збіднюється. Спершу зникає область III. На рис. 5.17 вона вже виглядає, як короткий відрізок кривої з початком у точці галуження. За нею зникає область XII, а за $\omega = 2^{-\frac{5}{2}}$, стягується в точку область X.

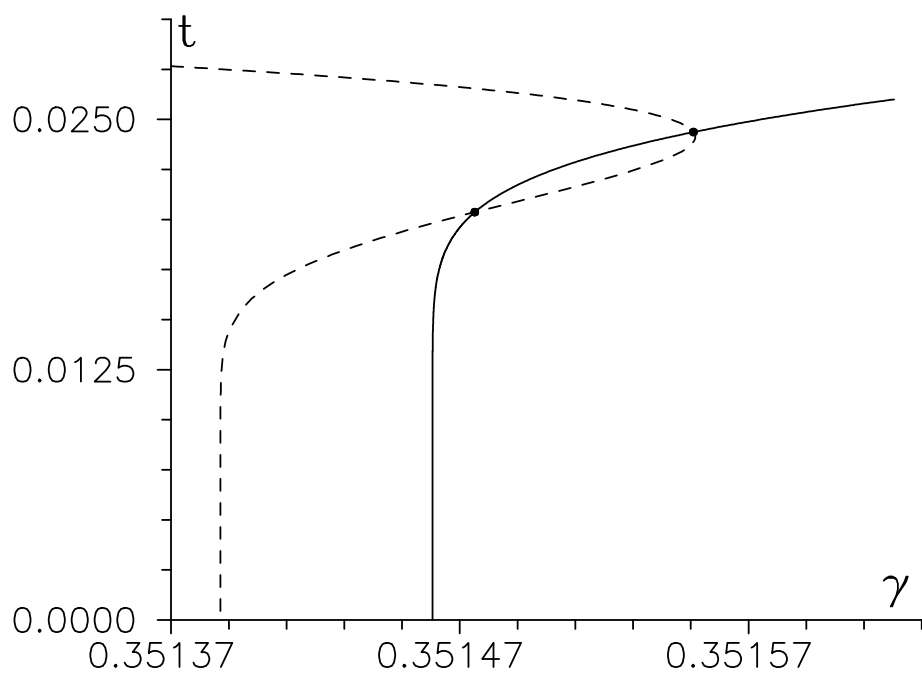


Рис. 5.14. Фрагмент кривої співіснування фаз для $a = 0.4941$, $\omega = 0.18$ (див. рис. 5.13). Штрихована лінія – крива трикритичних точок.

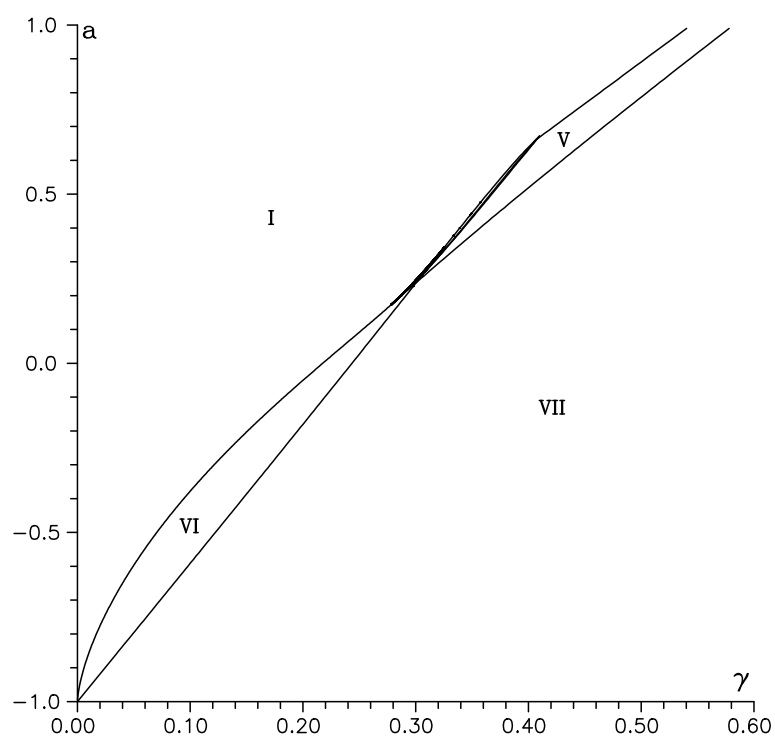


Рис. 5.15. Области існування сегнетофази. $\omega = 0.1$.

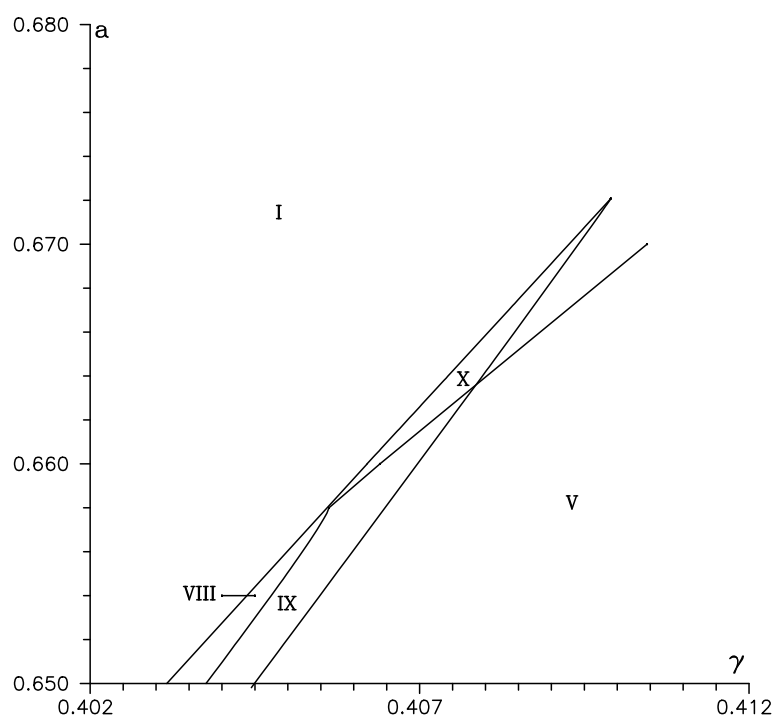


Рис. 5.16. Области існування сегнетофази (фрагмент). $\omega = 0.1$. (Див. також рис. 5.21).

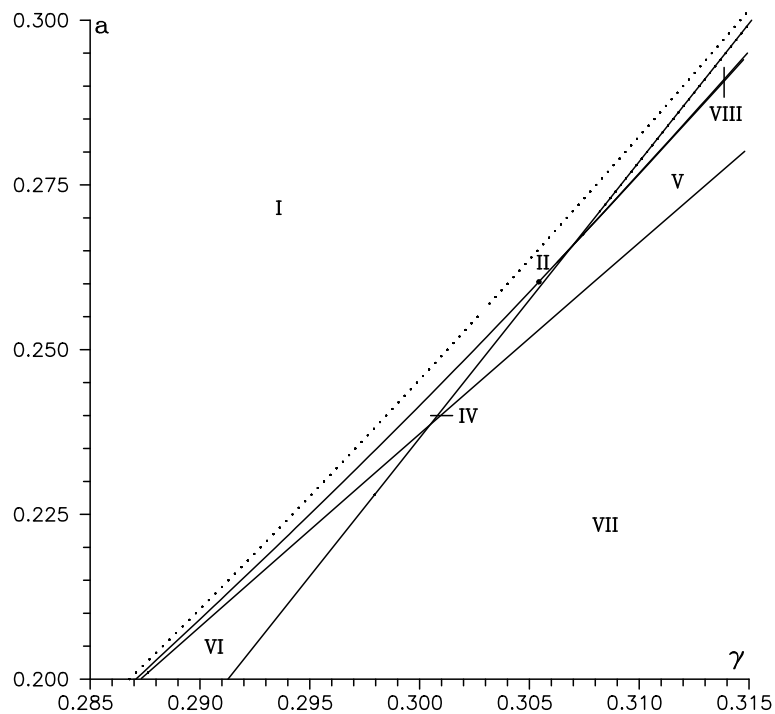


Рис. 5.17. Области існування сегнетофази (фрагмент). $\omega = 0.1$. Темним кружечком зображено точку, де крива трикритичних точок галузиться на криву критичних точок та криву точок галуження.

5.4. Результати

Отже, в роботі вперше проведено повний аналіз фазових переходів у моделі Міцуї (5.1) в наближенні середнього поля як за нульового, так і за відмінного від нуля поперечного поля Ω . Деякі результати щодо фазової діаграми моделі Міцуї були одержані й раніше ([54, 60, 61]), але були неповними (для $\Omega = 0$) або частковими (для $\Omega \neq 0$).

У випадку $\Omega = 0$ знайдено аналітичний вираз для трикритичної температури і умову її існування ($a \leq \frac{1}{4}$). У цьому випадку маємо сім областей в площині (a, γ) , що відповідають семи різним типам температурної поведінки параметра порядку – поляризації. Їх кількість стає удвічі більшою за невеликого поперечного поля Ω . А з більшанням поперечного поля ці області деформуються і зміщуються в площині (a, γ) , а починаючи з деякого його значення, кількість областей меншає, а за $\omega \geq \frac{1}{2}$ залишається тільки область, де фазових переходів нема взагалі.

За відмінного від нуля Ω фазові переходи другого роду можливі й за нульової температури, чого не може бути у випадку $\Omega = 0$.

Максимальна кількість фазових переходів за $\Omega = 0$ – чотири (по два кожного роду), а за $\Omega \neq 0$ – п'ять (три першого і два другого роду).

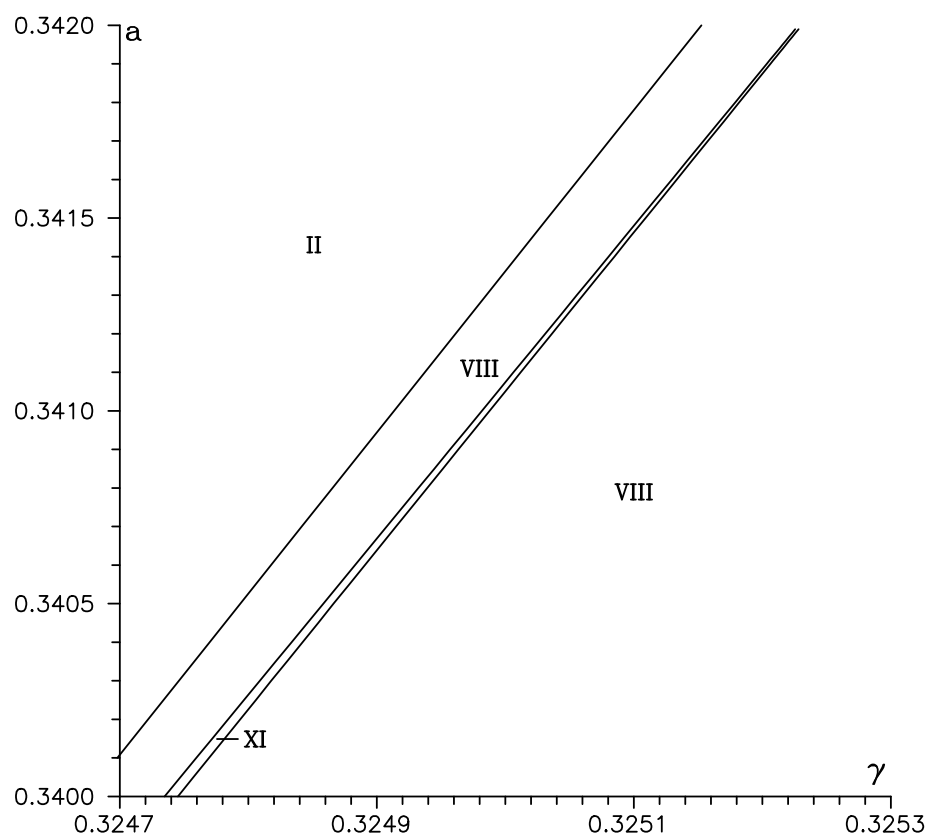


Рис. 5.18. Области існування сегнетофази (фрагмент). $\omega = 0.1$.

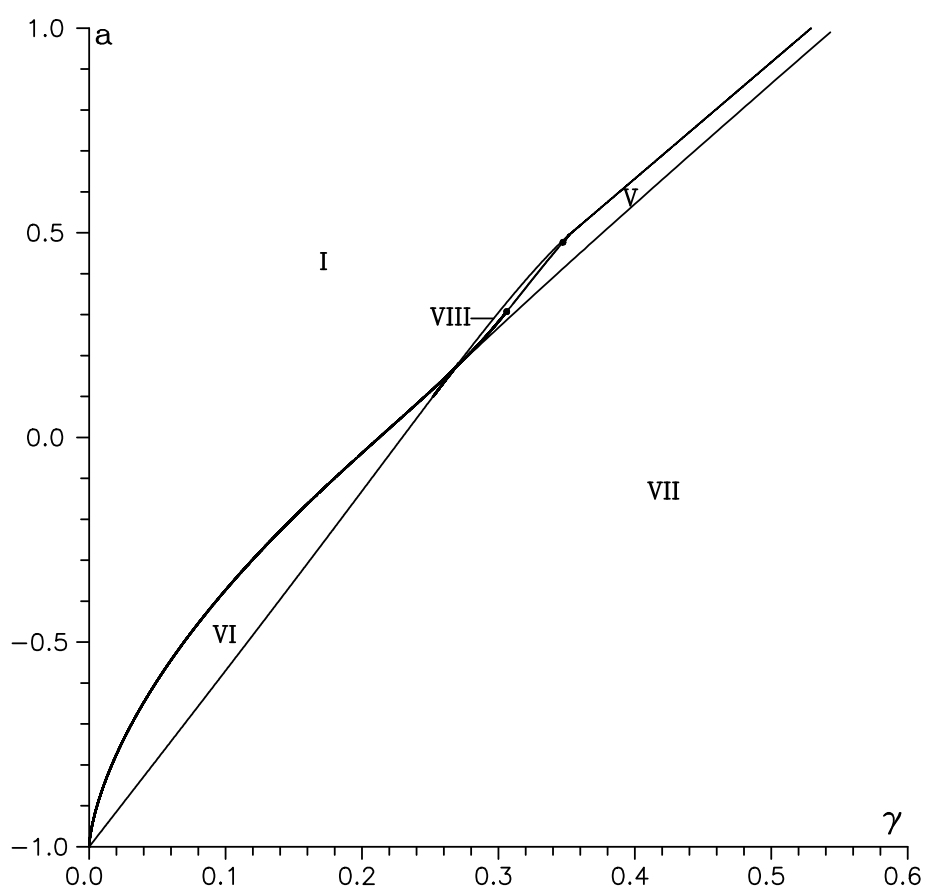


Рис. 5.19. Области існування сегнетофази. $\omega = 0.18$.

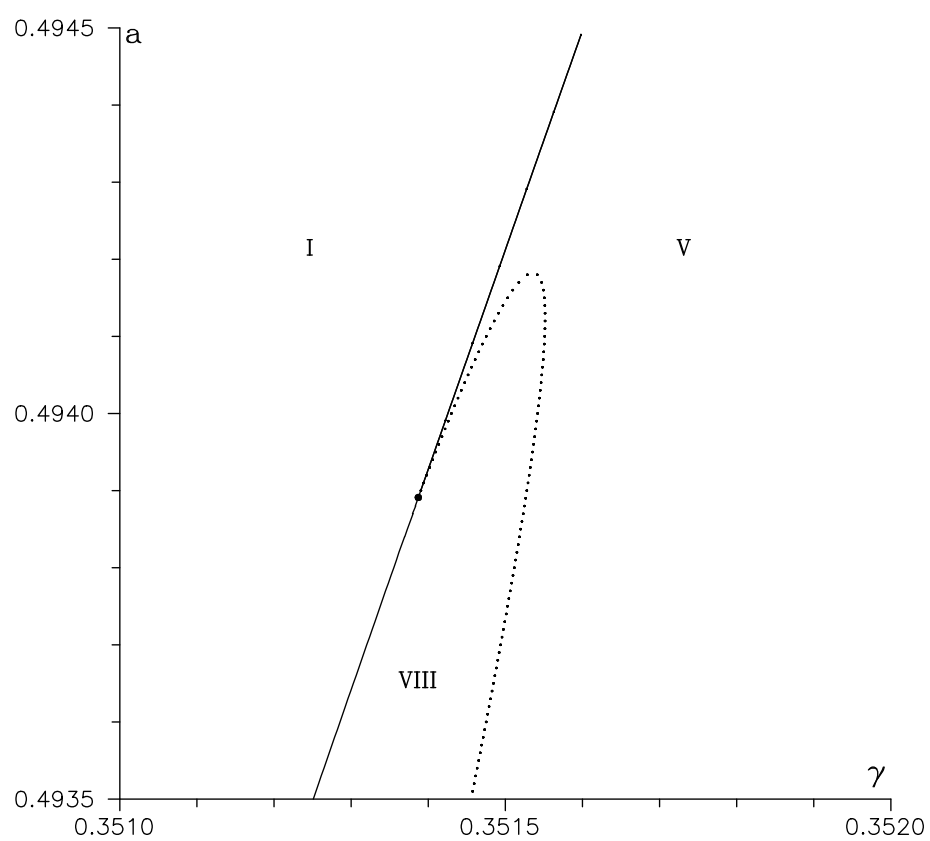


Рис. 5.20. Области існування сегнетофази (фрагмент). $\omega = 0.18$. Пунктирна лінія – верхня частина кривої трикритичних точок.

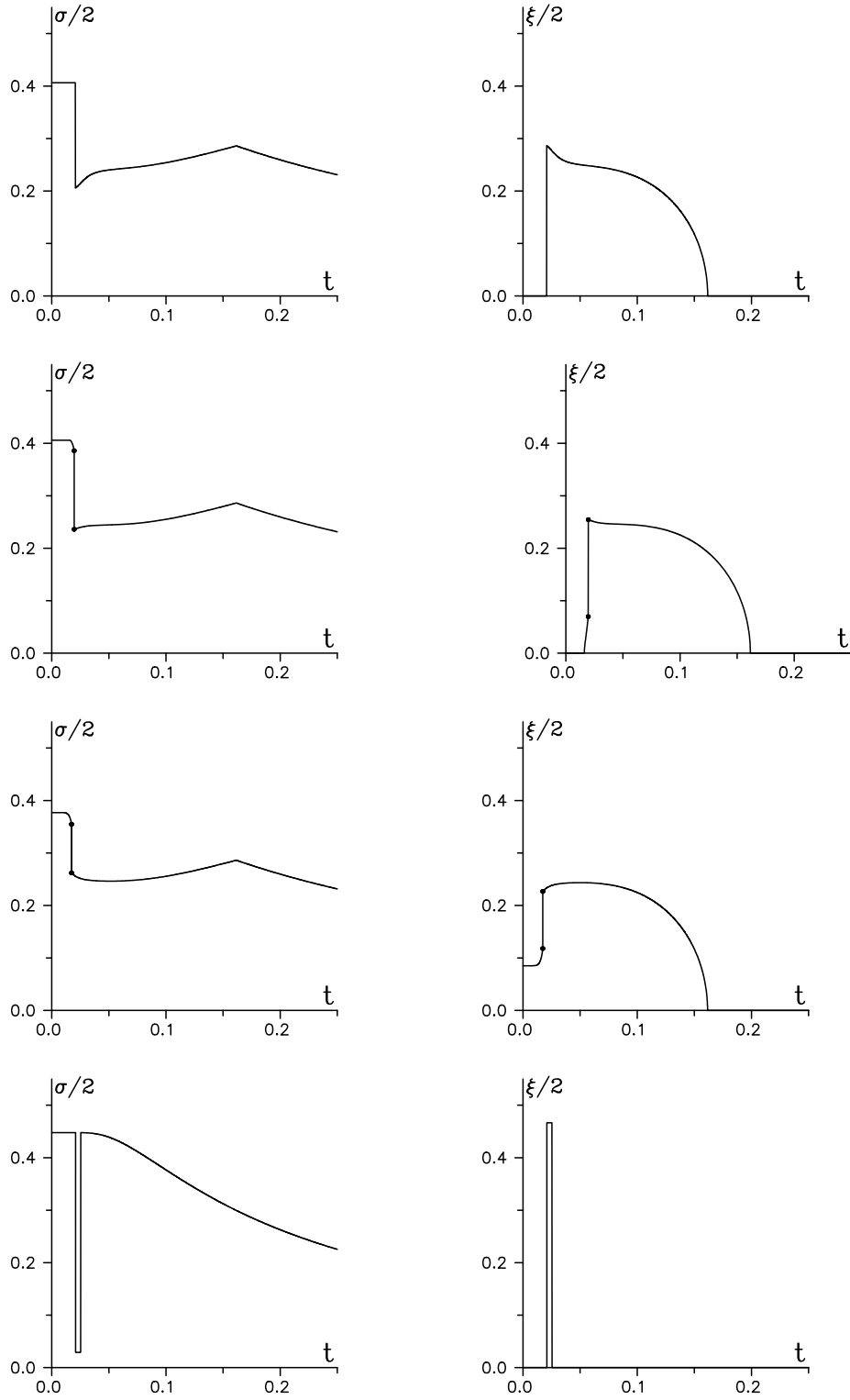


Рис. 5.21. Параметри сегнетоелектричного та антисегнетоелектричного впорядкування для різних областей існування сегнетофази. $\omega = 0.1$. Зображено тільки термодинамічно стійкі стани. По стрічках зверху вниз: VIII) $a = 0.65$, $\gamma = 0.4035$; IX) $a = 0.66$, $\gamma = 0.4065$; X) $a = 0.667$, $\gamma = 0.4085$; XI) $a = 0.2$, $\gamma = 0.2912765$. Кружечками вказано фазовий перехід першого роду в межах сегнетофази.

ВИСНОВКИ

1. У наближенні середнього поля досліджено фазову поведінку псевдоспін-електронної моделі з прямою взаємодією псевдоспінів та поперечним полем Ω . Показано, що поперечне поле не просто зменшує критичну температуру для фазових переходів першого роду, а й за певних значень хемічного потенціалу μ і досить низької температури приводить до виникнення одного або й двох додаткових фазових переходів, які, на відміну від випадку $g = 0$ (g – псевдоспін-електронна взаємодія), не зникають, яким би великим не було поздовжнє поле h . За нульової температури нестабільність щодо розшарування фаз існує не в обмеженій (як у випадку $\Omega = 0$), а в усій області значень параметра h . Результати опубліковано в статтях [1,2].
2. Побудовано діаграми основного стану для узагальненої моделі Блюма-Емері-Гріффітса на нефрустрованих ґратках та на двох фрустрованих: трикутній ґратці та ґратці кагоме. Зроблено аналіз основних станів на межах повновимірних областей і знайдено межі, де мають місце фазові переходи першого роду. Показано, що трикутна ґратка в більшій мірі “підтримує” фазові переходи першого роду, ніж ґратка кагоме. Результати опубліковано у статті [3] та препринті [7].
3. Показано, що основний стан системи класичних спінів на асиметричній трикутній ґратці можна побудувати, мінімізуючи енергію взаємодії в межах однієї елементарної трикутної плакетки, якщо взаємодії між спінами не виходять за межі плакетки. Якщо усі три кути між парами спінів плакетки різні, існує три різні типи глобальних структур основного стану. Найскладніший із них — неспівмірне спіральне чотирипідґраткове впорядкування. Подібний тип упорядкування спостерігали у сполуках NiGa_2S_4 та FeGa_2S_4 .

Спіновий безлад у цих сполуках може бути результатом складної доменної структури, у якій є домени усіх трьох типів, бо усі ці структури основного стану мають однакову енергію. Результати опубліковано в статті [6].

4. Запропоновано псевдоспін-електронну модель на основі моделі БЕГ для опису інтеркаляції частинок у шаруваті кристали. Завдяки одновузловому характеру електрон-електронної і псевдоспін-електронної взаємодії в моделі, вплив електронної підсистеми враховано точно. Поле в ефективній псевдоспін-електронній системі зміщене й залежить від температури та параметрів, пов'язаних з електронами. Для взаємодії найближчих сусідів побудовано точну фазову діаграму основних станів псевдоспін-електронної системи, що дало змогу вивчити фазові переходи й розділення фаз в моделі за нульової температури, не використовуючи ніяких наближень. За фіксованої температури вплив електронів призводить до зміщення ліній співіснування фаз вдовж осей h та E_0 , тому поверхня співіснування фаз деформується, і якщо псевдоспін-електронна взаємодія відмінна від нуля, то фазова діаграма вже не симетрична відносно поля h . Розділення на фази з різною концентрацією частинок зумовлене сталістю числа електронів, які взаємодіють з частинками, навіть якщо число інтеркальованих частинок не фіксоване. Результати опубліковано в статті [4].
5. Встановлено взаємно однозначну відповідність між моделлю Міцуї і моделлю двопідґраткового метамагнетика в зовнішньому полі. Вперше проведено повний аналіз фазових переходів у моделі Міцуї в наближенні середнього поля як за нульового, так і за відмінного від нуля поперечного поля Ω . Розроблено оригінальну методику такого аналізу. За $\Omega = 0$ знайдено аналітичний вираз для трикритичної температури й умову її існування. У цьому випадку існує сім різних типів температурної поведінки параметра порядку – поляризації. Їх кількість стає удвічі більшою за невеликого поперечного поля Ω , але, починаючи з деякого його значення, кількість типів температурної поведінки параметра порядку меншає, а за $\omega = \Omega/(K + J) > 1/2$

фазових переходів нема взагалі. За відмінного від нуля Ω фазові переходи другого роду можливі й за нульової температури, чого не може бути у випадку $\Omega = 0$. Максимальна кількість фазових переходів за $\Omega = 0$ – чотири (по два кожного роду), а за $\Omega \neq 0$ – п'ять (три першого і два другого роду). Результати опубліковано в статті [5].

БІБЛІОГРАФІЯ

1. Kurtz S. K., Hardy J. R., Flocken J. W. Structural phase transitions, ferroelectricity and high temperature superconductivity // *Ferroelectrics*. 1988. Vol. 87, no. 1. P. 29–40.
2. Plakida N. M. Lattice instability and strong electron-phonon coupling for high-Tc superconductivity // *Physica Scripta*. 1989. Jan. Vol. T29. P. 77–81.
3. Bussmann-Holder A., Simon A., Büttner H. Possibility of a common origin to ferroelectricity and superconductivity in oxides // *Phys. Rev. B*. 1989. Jan. Vol. 39. P. 207–214.
4. Müller V., Hucho C., Maurer D. Coexistence of high-Tc superconductivity and ferro- or antiferroelectricity in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ // *Ferroelectrics*. 1992. Vol. 130, no. 1. P. 45–76.
5. Müller K. A. On the oxygen isotope effect and apex anharmonicity in high-Tc cuprates // *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*. 1990. Vol. 80, no. 2. P. 193–201.
6. Stasyuk I. V., Shvaika A. M. Dielectric properties and electron spectrum of the müller model in the high-temperature superconductivity theory // *Acta Physica Polonica A*. 1993. Vol. 84, no. 2. P. 293–313.
7. Stasyuk I. V., Havrylyuk Y. Phase transitions in pseudospin-electron model with direct interaction between pseudospin // *Condensed Matter Physics*. 1999. Vol. 2, no. 3. P. 487–494.
8. Стасюк І. В., Дубленич Ю. І. Фазові переходи та розділення фаз у псевдоспін-електронній моделі з прямою взаємодією антисегнетоелектричного типу. Львів, 1999. 26 с. (Препринт / Національна академія наук України. Інститут фізики конденсованих систем; ICMP-99-07U).

9. *Blume M., Emery V. J., Griffiths R. B.* Ising model for the λ transition and phase separation in $\text{He}^3\text{-He}^4$ mixtures // *Phys. Rev. A*. 1971. Sep. Vol. 4. P. 1071–1077.
10. *Lajzerowicz J., Sivardière J.* Spin-1 lattice-gas model. I. Condensation and solidification of a simple fluid // *Phys. Rev. A*. 1975. Jun. Vol. 11. P. 2079–2089.
11. *Newman K. E., Dow J. D.* Zinc-blende—diamond order-disorder transition in metastable crystalline $(\text{GaAs})_{1-x}\text{Ge}_{2x}$ alloys // *Phys. Rev. B*. 1983. Jun. Vol. 27. P. 7495–7508.
12. *Schick M., Shih W.-H.* Spin-1 model of a microemulsion // *Phys. Rev. B*. 1986. Aug. Vol. 34. P. 1797–1801.
13. *Kundrotas P. J., Lapinskas S., Rosengren A.* Model of adsorbate-induced missing-row reconstructions of the (110) surface of fcc metals // *Phys. Rev. B*. 1997. Sep. Vol. 56. P. 6486–6489.
14. Фазові переходи в моделі дипольного ґраткового газу / І. В. Стасюк, К. Д. Товстюк, О. Б. Гера, О. В. Величко. Львів, 2002. 51 с. (Препринт / Національна академія наук України. Інститут фізики конденсованих систем; ICMP-02-09U).
15. *Luttinger J. M., Tisza L.* Theory of dipole interaction in crystals // *Phys. Rev.* 1946. Dec. Vol. 70. P. 954–964.
16. *Luttinger J. M.* A note on the ground state in antiferromagnetics // *Phys. Rev.* 1951. Mar. Vol. 81. P. 1015–1018.
17. *Danielian A.* Ground state of an ising face-centered cubic lattice // *Phys. Rev. Lett.* 1961. Jun. Vol. 6. P. 670–671.
18. *Lyons D., Kaplan T.* A cluster method for finding minimum energy spin states // *J. Phy. Chem. Solids*. 1964. Vol. 25, no. 7. P. 645 – 658.
19. *Kanamori J.* Magnetization Process in an Ising Spin System // *Prog. Theor. Phys.* 1966. 01. Vol. 35, no. 1. P. 16–35.
20. *Morita T.* Orderings of one-dimensional ising systems with an arbitrary interaction of finite range // *Journal of Physics A: Mathematical, Nuclear and General*.

1974. jan. Vol. 7, no. 2. P. 289–300.
21. *Brandt U., Stolze J.* Ground states of the triangular ising model with two-and three-spin interactions // *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*. 1986. Dec. Vol. 64, no. 4. P. 481–490.
 22. *Kennedy T.* Some rigorous results on the ground states of the falicov-kimball model // *Rev. Math. Phys.* 1994. Vol. 06, no. 05a. P. 901–925.
 23. *Kaplan T. A., Menyuk N.* Spin ordering in three-dimensional crystals with strong competing exchange interactions // *Philosophical Magazine*. 2007. Vol. 87, no. 25. P. 3711–3785.
 24. *Hayden L. X., Kaplan T. A., Mahanti S. D.* Frustrated classical heisenberg and xy models in two dimensions with nearest-neighbor biquadratic exchange: Exact solution for the ground-state phase diagram // *Phys. Rev. Lett.* 2010. Jul. Vol. 105. P. 047203.
 25. Finding and proving the exact ground state of a generalized Ising model by convex optimization and MAX-SAT / Wenxuan Huang, Daniil A. Kitchaev, Stephen T. Dacek, Ziqin Rong, Alexander Urban, Shan Cao, Chuan Luo, Gerbrand Ceder // *Phys. Rev. B*. 2016. Oct. Vol. 94. P. 134424.
 26. The magnetization process of an Ising-type frustrated $S = 1$ spin chain / M. M. Kaburagi, M. M. Kang, T. Tonegawa, K. Okunishi // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2004. Mar. Vol. 16, no. 11. P. S765–S772.
 27. *Néel L.* Propriétés magnétiques de l'état métallique et énergie d'interaction entre atoms magnétiques // *Ann. Phys.* 1936. Vol. 11, no. 5. P. 232–279.
 28. *Néel L.* Antiferromagnetism and ferrimagnetism // *Proceedings of the Physical Society. Section A*. 1952. nov. Vol. 65, no. 11. P. 869–885.
 29. *Anderson P. W.* Resonating valence bonds: A new kind of insulator? // *Materials Research Bulletin*. 1973. Vol. 8, no. 2. P. 153 – 160.
 30. Spin Liquid State in an Organic Mott Insulator with a Triangular Lattice / Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, G. Saito // *Phys. Rev. Lett.* 2003. Sep. Vol. 91. P. 107001.
 31. Evidence for a gapped spin-liquid ground state in a kagome Heisenberg anti-

- ferromagnet / Mingxuan Fu, Takashi Imai, Tian-Heng Han, Young S. Lee // *Science*. 2015. Vol. 350, no. 6261. P. 655–658.
32. Spin Disorder on a Triangular Lattice / Satoru Nakatsuji, Yusuke Nambu, Hiroshi Tonomura, Osamu Sakai, Seth Jonas, Collin Broholm, Hirokazu Tsunetsugu, Yiming Qiu, Yoshiteru Maeno // *Science*. 2005. Vol. 309, no. 5741. P. 1697–1700.
 33. Spin Disorder and Order in Quasi-2D Triangular Heisenberg Antiferromagnets: Comparative Study of FeGa_2S_4 , $\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$, and NiGa_2S_4 / S. Nakatsuji, H. Tonomura, K. Onuma, Y. Nambu, O. Sakai, Y. Maeno, R. T. Macaluso, Julia Y. Chan // *Phys. Rev. Lett.* 2007. Oct. Vol. 99. P. 157203.
 34. Nakatsuji S., Nambu Y., Onoda S. Novel Geometrical Frustration Effects in the Two-Dimensional Triangular-Lattice Antiferromagnet NiGa_2S_4 and Related Compounds // *Journal of the Physical Society of Japan*. 2010. Vol. 79, no. 1. P. 011003.
 35. Balents L. Spin liquids in frustrated magnets // *Nature (London)*. 2010. Vol. 494. P. 199 – 208.
 36. Korshunov S. E., Mila F., Penc K. Degeneracy and ordering of the noncoplanar phase of the classical bilinear-biquadratic Heisenberg model on the triangular lattice // *Phys. Rev. B*. 2012. May. Vol. 85. P. 174420.
 37. Zero-temperature Monte Carlo study of the noncoplanar phase of the classical bilinear-biquadratic Heisenberg model on the triangular lattice / Sandro Wenzel, Sergey E. Korshunov, Karlo Penc, Frédéric Mila // *Phys. Rev. B*. 2013. Sep. Vol. 88. P. 094404.
 38. Schlappach L., Züttel A. Hydrogen-storage materials for mobile applications // *Nature*. 2001. Vol. 414. P. 353–358.
 39. Mckinnon W. R., Haering R. R. Modern Aspect of Electrochemistry / Ed. by R. E. White, J. O'M. Bokriss, B. E. Conway. No. 15. New York : Plenum, 1983.
 40. Handbook of Batteries / Ed. by D. Linden, T. B. Reddy. 3 edition. New York : McGraw-Hill, 2001.
 41. Granqvist C. G. Handbook of Inorganic Electrochromic Materials. New York :

Elsevier, 1995.

42. Loss of superconductivity with the addition of Al to MgB_2 and a structural transition in $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ / J. S. Slasky, N. Rogado, K. A. Regan, M. A. Hayward, P. Khalifah, T. He, K. Inumaru, S. M. Loureiro, M. K. Haas, H. W. Zandbergen, R. J. Cava // *Nature*. 2001. Vol. 410. P. 343–345.
43. *Liang W. Y.* Electronic properties of transition metal dichalcogenides and their intercalation complexes // *Intercalation in Layered Materials: Proceedings of the 10th Course of the Erice Summer School* / Ed. by M. S. Dresselhaus. New York : Plenum Press, 1986. P. 31–74.
44. *Sandré E., Brec R., Rouxel J.* Phase transitions induced in layered host structures during alkali metal intercalation processes // *Journal of Solid State Chemistry*. 1990. Vol. 88, no. 1. P. 269–277.
45. *Cai Z.-X., Mahanti S. D.* Lattice-gas melting of two-dimensional alloys: Application to ternary graphite intercalation compounds // *Phys. Rev. B*. 1987. Nov. Vol. 36. P. 6928–6934.
46. *Stasyuk I. V.* Pseudospin-electron Model for Strongly Correlated Electron Systems (Thermodynamics and Dynamics) // *AIP Conference Proceedings*. 2003. Vol. 695, no. 1. P. 281–290.
47. *Дубленич Ю. І.* Фазові переходи та розшарування фаз у псевдоспін-електронній моделі з прямою взаємодією псевдоспінів без поперечного поля та перенесення електронів. Львів, 2001. 10 с. (Препринт / Національна академія наук України. Інститут фізики конденсованих систем; ICMP-01-01U).
48. *Stasyuk I. V., Shvaika A. M., Danyliv O. D.* Dielectric instability and charge ordering in the local anharmonic model of high- T_c superconductors // *Molecular Physics Reports*. 1995. Vol. 9. P. 61–75.
49. Role of host distortion in the intercalation process / E. V. Vakarin, J. P. Badiali, M. D. Levi, D. Aurbach // *Phys. Rev. B*. 2000. Dec. Vol. 63. P. 014304.
50. *Mitsui T.* Theory of the Ferroelectric Effect in Rochelle Salt // *Phys. Rev.* 1958. Sep. Vol. 111. P. 1259–1267.
51. *Žekš B., Shukla G. C., Blinc R.* Dynamics of Ferroelectric Rochelle Salt //

- Phys. Rev. B*. 1971. Apr. Vol. 3. P. 2306–2309.
52. Dielectric, piezoelectric, and elastic properties of the Rochelle salt $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: A theory / R. R. Levitskii, I. R. Zachek, T. M. Verkholyak, A. P. Moina // *Phys. Rev. B*. 2003. May. Vol. 67. P. 174112.
 53. *Levitskii R. R., Zachek I. R., Andrusyk A. Y.* Dynamics of the Rochelle salt $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ crystal studied within the Mitsui model extended by piezoelectric interaction and transverse field // *Condensed Matter Physics*. 2010. Vol. 13, no. 1. P. 13705: 1–16.
 54. *Levitskii R. R., Zachek I. R., Andrusyk A. Y.* The Thermodynamics of the Rochelle Salt $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Crystals Studied withing the Mitsui Model Extended by Piezoelectric Interaction and Transversed Field // *Journal of Physical Studies*. 2010. Vol. 14, no. 3. P. 3701: 1–11.
 55. *Stasyuk I. V., Velychko O. V.* Theory of Rochelle Salt: Beyond the Mitsui Model // *Ferroelectrics*. 2005. Vol. 316, no. 1. P. 51–58.
 56. *Левицький Р. Р., Андрусик А. Я.* Дослідження термодинамічних та динамічних властивостей кристала RbHSO_4 в рамках моделі Міцуї з поперечним полем. Львів, 2011. 29 с. (Препринт / Національна академія наук України. Інститут фізики конденсованих систем; ICMP-11-03U).
 57. *Левицький Р. Р., Андрусик А. Я.* Дослідження кристалів $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, RbHSO_4 , NH_4HSO_4 в рамках моделі Міцуї із врахуванням тунелювання. Львів, 2005. 63 с. (Препринт / Національна академія наук України. Інститут фізики конденсованих систем; ICMP-05-13U).
 58. The Study of the Hydrostatic Pressure Effect on the Thermodynamic Properties of the Rochelle Salt $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / R. R. Levitskii, A. P. Moina, A. Ya. Andrusyk, A. G. Slivka, V. M. Kedyulich // *Journal of Physical Studies*. 2008. Jan. Vol. 12, no. 2. P. 2603: 1–11.
 59. *Danyliv O. D.* Phase transitions in the two-sublattice pseudospin–electron model of high temperature superconducting systems // *Physica C: Superconductivity*. 1998. Vol. 309. P. 303–314.
 60. *Вакс В. Г.* Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. Москва,

1973. 328 с.

61. Дослідження сегнетоактивних сполук типу лад-безлад з асиметричним одно-частинковим потенціалом з двома мінімумами / Р. Р. Левицький, Т. М. Верхоляк, І. В. Кутний, І. Г. Гіль. Львів, 2001. 46 с. (Препринт / Національна академія наук України. Інститут фізики конденсованих систем; ICMP-01-11U).
62. *Mukamel D., Blume M.* Ising model for tricritical points in ternary mixtures // *Phys. Rev. A*. 1974. Aug. Vol. 10. P. 610–617.
63. *Hoston W., Berker A. N.* Multicritical phase diagrams of the Blume-Emery-Griffiths model with repulsive biquadratic coupling // *Phys. Rev. Lett.* 1991. Aug. Vol. 67. P. 1027–1030.
64. *Sivardière J.* Critical and multicritical points in fluids and magnets / Ed. by A. Pekalsky. Berlin : Springer, 1984. Vol. 206 of *Lecture Notes in Physics*. P. 247–289.
65. *Dublenych Y. I.* Exact ground-state diagrams for the generalized Blume-Emery-Griffiths model // *Phys. Rev. B*. 2005. Jan. Vol. 71. P. 012411.
66. *Meijer P. H. E., Keskin M., Pegg I. L.* Critical lines for a generalized three state binary gas-liquid lattice model // *The Journal of Chemical Physics*. 1988. Vol. 88, no. 3. P. 1976–1982.
67. *Wilding N. B., Schmid F., Nielaba P.* Liquid-vapor phase behavior of a symmetrical binary fluid mixture // *Phys. Rev. E*. 1998. Aug. Vol. 58. P. 2201–2212.
68. *Savary L., Balents L.* Quantum spin liquids: a review // *Reports on Progress in Physics*. 2016. Nov. Vol. 80, no. 1. P. 016502.
69. *Zhou Y., Kanoda K., Ng T.-K.* Quantum spin liquid states // *Rev. Mod. Phys.* 2017. Apr. Vol. 89. P. 025003.
70. *Rehn J., Sen A., Moessner R.* Fractionalized F_2 Classical Heisenberg Spin Liquids // *Phys. Rev. Lett.* 2017. Jan. Vol. 118. P. 047201.

ДОДАТОК А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

1. О низкочастотной динамике цепочек CuO конечной длины в высокотемпературных сверхпроводниках типа $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / Стасюк И.В., Коцур С.С., Иванкив А.Л., Дубленич Ю.И. // *Сверхпроводимость : физика, химия, техника*. 1992. Т. 5, № 4. С. 584–588.
Low-frequency dynamic of CuO chains of finite length in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ high T_c superconductors / I.V. Stasyuk, S.S. Kotsur, A.L. Ivankiv, and Yu.I. Dublenych // *Superconductivity*. 1992. V. 5, no. 4. P. 584–588.
2. Phase transitions and phase separations in a pseudospin-electron model with direct interaction between pseudospins and with transverse field / Yu.I. Dublenych // *Condens. Matter Phys.* 2000. Vol. 3, no. 4. P. 815–825.
3. Phase transitions and phase separations in an $S=1$ pseudospin-electron model: Application of the model to the intercalated crystals / I.V. Stasyuk, Yu.I. Dublenych // *Phys. Rev. B*. 2005. Vol. 72, no. 22. P. 224209 : 1–13.
4. Exact ground-state diagrams for the generalized Blume-Emery-Griffiths model / Yu.I. Dublenych // *Phys. Rev. B*. 2005. Vol. 71, no. 1. P. 012411 : 1–4.
5. Phase transitions in the Mitsui model / Yu.I. Dublenych // *Condens. Matter Phys.* 2011. Vol. 14, no. 2. P. 23603 : 1–20.
6. Ground states of a system of classical spins on an anisotropic triangular lattice and the spin-liquid problem in NiGa_2S_4 and FeGa_2S_4 / Yu.I. Dublenych // *Phys. Rev. B*. 2017. Vol. 96, no. 14. P. 140401(R) : 1–4.

7. Діаграми основного стану узагальненої моделі Блюма-Емері-Гріффітса на нефрустрованих ґратках та на трикутній ґратці та ґратці кагоме / Ю.І. Дубленич // Львів, 2020. 12 с. (Препринт / Національна академія наук України. Інститут фізики конденсованих систем; ICMP-20-02U).
8. *Stasyuk I.V.* On the application of pseudo-spin models for the description of finite quasi one-dimensional systems // I.V. Stasyuk, A.L. Ivankiv, Yu.I. Dublenych // The 18-th IUPAP international conference on statistical physics. Book of Abstracts, Berlin, August 2–8, 1992. Berlin, 1992. P. 220.
9. *Dublenych Yu.* Phase transitions and phase separation in the pseudospin-electron model in transverse field with direct interaction between pseudospins // Workshop “Modern problems of soft matter theory.” Book of Abstracts, Lviv, August 27–31, 2000. Lviv, 2000. P. 124.
10. *Dublenych Yu.* Phase transitions in the Mitsui model // Workshop “Dimensionality Effects and Non-linearity in Ferroics.” Book of Abstracts, Lviv, October 19–22, 2004. Lviv, 2004. P. 69.
11. *Dublenych Yu.* Exact ground-state diagrams for the generalized Blume-Emery-Griffiths model // “Statistical Physics 2005: Modern Problems and New Applications.” Book of Abstracts, Lviv, August 28–30, 2005. Lviv, 2005. P. 130.
12. *Dublenych Yu.* Phase transitions and phase separations in an $S = 1/2$ pseudospin-electron model and ferroelectricity in intercalated compounds // “VIII Ukrainian-Polish and III East-European Meeting on Ferroelectrics Physics.” Book of Abstracts, Lviv, September 4–7, 2006. Lviv, 2006. P. 65.
13. *Дубленич Ю.І.* Упорядкування в системі класичних спінів на асиметричній трикутній ґратці та проблема спінової рідини у сполуках NiGa_2S_4 і FeGa_2S_4 // “Різдвяні дискусії”. Програма і тези доповідей, Львів, 10–11 січня 2019. Львів, 2019. С. 7.

ДОДАТОК В

АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

1. *Stasyuk I.V.* On the application of pseudo-spin models for the description of finite quasi one-dimensional systems // I.V. Stasyuk, A.L. Ivankiv, Yu.I. Dublenych // The 18-th IUPAP international conference on statistical physics. Book of Abstracts, Berlin, August 2–8, 1992. Berlin, 1992. P. 220.
2. *Dublenych Yu.I.* Phase transitions and phase separation in the pseudospin-electron model in transverse field with direct interaction between pseudospins // Workshop “Modern problems of soft matter theory.” Book of Abstracts, Lviv, August 27–31, 2000. Lviv, 2000. P. 124.
3. *Dublenych Yu.I.* Phase transitions in the Mitsui model // Workshop “Dimensionality Effects and Non-linearity in Ferroics.” Book of Abstracts, Lviv, October 19–22, 2004. Lviv, 2004. P. 69.
4. *Dublenych Yu.I.* Exact ground-state diagrams for the generalized Blume-Emery-Griffiths model // “Statistical Physics 2005.” Book of Abstracts, Lviv, August 28–30, 2005. Lviv, 2005. P. 130.
5. *Dublenych Yu.I.* Phase transitions and phase separations in an $S = 1/2$ pseudospin-electron model and ferroelectricity in intercalated compounds // “VIII Ukrainian-Polish and III East-European Meeting on Ferroelectrics Physics.” Book of Abstracts, Lviv, September 4–7, 2006. Lviv, 2006. P. 65.
6. *Дубленич Ю.І.* Упорядкування в системі класичних спінів на асиметричній трикутній ґратці та проблема спінової рідини у сполуках NiGa_2S_4 і FeGa_2S_4 . // “Різдвяні дискусії”. Тези доповідей, Львів, 10–11 січня 2019. С. 7.