УДК 539.2

МОДЕЛЬ ОДНООСНОГО СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА С ДВУХЧАСТИЧНЫМ МЕЖАТОМНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ БЕСКОНЕЧНОГО РАДИУСА

А.Ю.Захаров, Н.В.Евстигнеева

Институт электронных и информационных систем НовГУ, Anatoly.Zakharov@novsu.ru

Точно решаемая решеточная модель с бесконечным радиусом межатомных взаимодействий применена к одноосным сегнетоэлектрикам. Получено асимптотически точное выражение для свободной энергии во всем интервале температур. Получено разложение по степеням параметра порядка в окрестности критической точки, найдены поправки к разложению Ландау. Показано, что слагаемое, связанное с внешним полем, содержит члены высших порядков по параметру порядка, а коэффициенты разложения Ландау связаны между собой определенными соотношениями.

Ключевые слова: сегнетоэлектрик, решеточная модель, фазовый переход, дальнодействующие межатомные потенциалы, температура Кюри, поляризация

An exactly solvable lattice model with infinite-range potential is applied to uniaxial ferroelectrics. Asymptotically exact expression for free energy as a function of an order parameter at any temperatures is obtained. The free energy expansion in powers of order parameter in the vicinity of critical point is presented. Corrections to Landau expansion are obtained. In particular, it is shown that the summand with external field contains a contribution of higher powers over order parameter and that Landau expansion coefficients are related by certain relations.

Keywords: ferroelectrics, lattice model, phase transition, long-range inter-atomic potentials, Curie temperature, polarization

1. Основные положения модели

Рассмотрим точно решаемую модель — решеточную модель, в которой взаимодействие между диполями не зависит от расстояния между ними, а определяется только их взаимной ориентацией [1]. Будем полагать, что в системе существует выделенное направление для дипольных моментов — ось OZ. Каждому дипольному моменту ставится в соответствие вектор, направленный вдоль оси OZ с возможными значениями проекций P_i (i = 1÷N) на эту ось, равными $\pm P$.

Потенциальная энергия системы в этой модели пропорциональна числу пар частиц, которое в свою очередь пропорционально квадрату числа частиц. Этому соответствует нетермодинамическая асимптотическая зависимость термодинамических функций системы от ее размеров. Для коррекции данной аномалии будем полагать, что обменный интеграл J обратно пропорционален числу частиц в системе.

Гамильтониан такой системы при наложении однородного внешнего поля h, таким образом, приобретает вид

$$H = -\frac{J}{2N}\sum_{j,k=1}^{N} P_j P_k - h\sum_{j=1}^{N} P_j. \qquad (1)$$

Статистическая сумма системы, описываемой этим гамильтонианом, имеет вид

$$Z_N = \sum_{\{P_1,\cdots,P_N=\pm P\}} \exp[-\beta H] = \sum_{\{P_1,\cdots,P_N=\pm P\}} \exp\left[\frac{\beta J}{2N}\sum_{j,k=1}^{N} P_j P_k + \beta h\sum_{j=1}^{N} P_j\right],$$

где $\beta = \frac{1}{T}$.

Параметр порядка — среднее значение дипольного момента — выражается через логарифмическую производную статистической суммы по внешнему полю:

$$\frac{1}{\beta N}\frac{\partial \ln Z_N}{\partial h} = \frac{1}{Z_N}\sum_{\{P_1,\cdots,P_N=\pm P\}} P_1 \exp\left[\frac{\beta J}{2N}\sum_{j,k=1}^{N} P_j P_k + \beta h\sum_{j=1}^{N} P_j\right] = < P_1 >.$$

Таким образом, задача состоит в вычислении статистической суммы системы диполей, находящихся в однородном внешнем поле. Решение этой задачи позволит построить термодинамику системы, задаваемой гамильтонианом (1).

Используя тождество (преобразование Стратоновича — Хаббарда)

$$\exp\left[\frac{\gamma^2}{2\alpha}\right] = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{\alpha}{2}x^2 + \gamma x\right]dx,$$

преобразуем

$$\exp[-\beta H] = \sqrt{\frac{N}{2\pi\beta J}}\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{-\frac{N}{2\beta J}x^2 + (x+\beta h)\left(\sum_{j=1}^{N} P_j\right)\right\}dx$$

и найдем следующее представление для статистической суммы:

$$Z_N = \sqrt{\frac{N}{2\pi J\beta}}\,2^N \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-N\left(\frac{x^2}{2J\beta} - \ln[\cosh(x+h\beta)]P\right)\right]dx.$$

После замены переменной интегрирования

$$x = \frac{y - \beta P h}{S}$$

найдем новое интегральное представление для статистической суммы:

$$Z_N = \sqrt{\frac{N}{J\beta}}\frac{1}{\sqrt{2\pi}P}2^N\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{-N\left[\frac{(y-\beta Ph)^2}{2\beta JP^2} - \ln\cosh y\right]\right\}dy. \qquad (2)$$

Заметим, что этот интеграл сходится при любых значениях входящих в него параметров. Таким образом, вычисления свободной энергии системы диполей с бесконечным радиусом взаимодействий сводится к простой квадратуре. К сожалению, этот интеграл в элементарных функциях не вычисляется, поэтому выполним качественный анализ этого интеграла.

2. Критическая температура и переход к безразмерным величинам

В термодинамическом пределе подынтегральная функция в (2) содержит большой параметр N. Введем обозначение

$$f(y,h) = \frac{(y-\beta Ph)^2}{2\beta JP^2} - \ln\cosh y. \qquad (3)$$

При нулевом внешнем поле эта функция имеет вид

$$f(y,0) = \frac{y^2}{2\beta JP^2} - \ln\cosh(y).$$

Произведем разложение этой функции по степеням y. Первые несколько членов этого разложения имеют вид

$$f(y,h) = \frac{\beta h^2}{2J} - \frac{h}{JS}y + \left(\frac{1}{\beta JP^2} - 1\right)\frac{y^2}{2} + \frac{y^4}{12} - \frac{y^6}{45} + \frac{17y^8}{2520} + \cdots.$$

В случае, когда $\left(1-\beta JP^2\right) > 0$ для сходимости интеграла (2) в этом разложении достаточно ограничиться членами второй степени по y. Если же $\left(1-\beta JP^2\right) \le 0$, то для сходимости интеграла в разложении необходимо сохранить член четвертого порядка $\frac{y^4}{12}$. Таким образом, критическая температура T_c системы дипольных моментов определяется из условия обращения в нуль коэффициента при y^2:

$$T_c = JP^2$$

(константа Больцмана равна 1).

Введем безразмерную температуру $\tau = \frac{T}{T_c}$. Тогда функция (3) имеет вид

$$f(y,H) = \frac{\tau}{2}\left(y - \frac{H}{\tau}\right)^2 - \ln\cosh y, \qquad (4)$$

где $H = \frac{hP}{T_c}$ — безразмерное внешнее поле (отношение энергии диполя во внешнем поле к критической температуре).

При $H = 0$ функция (4) является четной относительно переменной y и к тому же в критической точке обращается в нуль вторая производная по y. Включение внешнего поля приводит к нарушению симметрии, смещению точек экстремумов функции, вторая производная в критической точке становится отличной от нуля. Это позволяет при вычислении интеграла в термодинамическом пределе использовать метод Лапласа.

Составим уравнение для нахождения точек экстремумов функции (4)

$$\frac{\partial f(y,H)}{\partial y} = \tau\left(y - \frac{H}{\tau}\right) - \tanh y = 0. \qquad (5)$$

Заметим, что при $H \ne 0$ вторая производная

$$\frac{\partial^2 f(y,h)}{\partial y^2} = 1 - \frac{1}{\tau}\frac{1}{\cosh^2\left(\frac{y}{\sqrt{N\tau}} + \frac{H}{\tau}\right)},$$

$$\frac{\partial^2 f(y,H)}{\partial y^2} = \tau - \frac{1}{(\cosh y)^2}$$

в критической точке $\tau = 1$ отлична от нуля.

Используя метод перевала и выражение для статистической суммы в безразмерных переменных τ, H [2]:

$$Z_N = \sqrt{\frac{N}{J\beta}} \frac{1}{\sqrt{2\pi P}} 2^N \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{-N\left[\frac{\tau}{2}\left(y - \frac{H}{\tau}\right)^2 - \ln\cosh y\right]\right\} dy,$$

найдем в термодинамическом пределе

$$Z_N = \sqrt{\frac{N}{J\beta}} \frac{\cosh y_0}{P\sqrt{\tau(\cosh y_0)^2 - 1}} 2^N \times$$
$$\times \exp\left\{-N\left[\frac{\tau}{2}\left(y_0 - \frac{H}{\tau}\right)^2 - \ln\cosh y_0\right]\right\},$$

где y_0 — корень уравнения (5). Отсюда

$$\frac{\ln Z_N}{N} = -f(y_0(H), H) = -\left[\frac{\tau}{2}\left(y_0 - \frac{H}{\tau}\right)^2 - \ln\cosh y_0\right].$$

Здесь учтено, что переменные y_0 и H связаны между собой условием (5).

3. Параметр порядка и свободная энергия

Выберем в качестве параметра порядка среднее значение дипольного момента:

$$< P > = -\tau P \frac{df(y_0, H)}{dH} = \tau P\left(y_0 - \frac{H}{\tau}\right) = P \tanh y_0. \quad (6)$$

Это соотношение устанавливает связь между параметром порядка $< P >$ и точкой минимума функции (4). Найдем выражение для свободной энергии в расчете на один спин:

$$A = -T\frac{\ln Z_N}{N} = T\left[\frac{\tau}{2}\left(y_0 - \frac{H}{\tau}\right)^2 - \ln\cosh y_0\right], \quad (7)$$

где y_0 — корень уравнения (5), связанный с параметром порядка соотношением (6). Выразим y_0 через параметр порядка $< P >$:

$$y_0 = \frac{1}{2}\ln\left(\frac{P + < P >}{P - < P >}\right)$$

и подставим результат в (7). В итоге найдем асимптотически точное выражение для свободной энергии A через параметр порядка $< P >$:

$$A(< P >) = T\left\{\frac{\tau}{2}\left[\frac{1}{2}\ln\left(\frac{P + < P >}{P - < P >}\right) - \frac{H}{\tau}\right]^2 + \frac{1}{2}\ln\left(1 - \left(\frac{< P >}{P}\right)^2\right)\right\}. (8)$$

Заметим, что гамильтониан системы (1) линеен по внешнему полю h, а *точная* свободная энергия (8), в отличие от свободной энергии в теории Ландау, содержит как линейный, так и квадратичный по внешнему полю члены. Конечно, член, квадратичный по внешнему полю, не зависит от параметра порядка, поэтому он не влияет на уравнение состояния и может быть опущен. Перейдем к безразмерному параметру порядка $\sigma = \frac{< P >}{P}, (-1 \le \sigma \le 1)$ и найдем выражение для свободной энергии через этот параметр:

$$A(\sigma, H) = T\left\{\frac{\tau}{2}\left[\frac{1}{2}\ln\left(\frac{1+\sigma}{1-\sigma}\right)\right]^2 + \right.$$
$$\left. + \left(\frac{1}{2} - H\right)\ln(1+\sigma) + \left(\frac{1}{2} + H\right)\ln(1-\sigma)\right\}. \quad (9)$$

Член, линейный по внешнему полю в свободной энергии, имеет вид

$$A(H) = \frac{TH}{2}\ln\left(\frac{1+\sigma}{1-\sigma}\right) = TH\left[\sigma + \frac{\sigma^3}{3} + \frac{\sigma^5}{5} + \frac{\sigma^7}{7} + \cdots\right],$$

т.е. этот член содержит разложение по нечетным степеням параметра порядка.

Укажем, что для систем, описываемых гамильтонианом, имеет место закон соответственных состояний, т.е. уравнения состояния для различных систем в приведенных переменных σ, τ имеют идентичный вид.

4. Разложение свободной энергии в окрестности критической точки

Выполним разложение свободной энергии (9) при $H = 0$ по степеням параметра порядка σ с точностью до членов восьмого порядка:

$$A(\sigma, 0) = T\left[\frac{\tau - 1}{2}\sigma^2 + \frac{4\tau - 3}{12}\sigma^4 + \right.$$
$$\left. + \frac{23\tau - 15}{90}\sigma^6 + \frac{176\tau - 105}{840}\sigma^8 + \cdots\right].$$

Отличия этого разложения от разложения Ландау состоят в следующем.

1. Все коэффициенты разложения при четных степенях параметра порядка σ являются линейными функциями температуры; в частности, коэффициенты при четвертой, шестой и восьмой степенях изменяют знак при $T = (3/4)T_c$, $T = (15/23)T_c$ и $T = (105/176)T_c$, т.е. сравнительно недалеко от критической температуры.

2. Линейный по внешнему полю член разложения содержит не только линейный член по параметру порядка, но и целый ряд членов с нечетными степенями параметра порядка, причем с понижением температуры все коэффициенты синхронно увеличиваются с одинаковой скоростью, сохраняя соотношение между ними.

3. Свободная энергия содержит член, квадратичный по внешнему полю, который не зависит от параметра порядка, но может оказаться существенным при анализе фазовых равновесий.

4. В окрестности критической точки $(1 - \tau) = 1$ коэффициенты разложения при четвертой, шестой и восьмой степенях параметра порядка имеют вид

$$\begin{cases} B = \dfrac{1}{12} \approx 0{,}083; \\ C = \dfrac{8}{90} \approx 0{,}089; \\ D = \dfrac{71}{840} \approx 0{,}085. \end{cases}$$

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы Министерства образования и науки РФ «Научные и педагогические кадры инновационной России» на 2009 — 2013 гг., Программы Министерства образования и науки РФ, раздел 2.1.2 — Фундаментальные исследования в технических науках (проект № 11324), Отделения химии и материаловедения РАН и РФФИ (проект № 11-02-92663-ННФ_а).

1. Parisi G. Statistical Field Theory. N.Y. e.a.: Addison-Wesley, 1988. 352 p.
2. Zakharov A.Yu, Bichurin M.I., Evstigneeva N.V. Exactly solvable model of uniaxial ferroelectrics // arXiv:1105.0930v1 [cond-mat.mtrl-sci], 4 May 2011, 5 pp.