

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ОДНООСНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ С УЧЕТОМ КОРОТКОДЕЙСТВУЮЩИХ ПОТЕНЦИАЛОВ

А.А.Шнайдер

Институт электронных и информационных систем НовГУ, schneider@mail.natm.ru

Развита решеточная модель сегнетоэлектрика, в которой учтено межатомное взаимодействие на коротких расстояниях. Установлена связь свободной энергии Гельмгольца, параметра порядка и Фурье-образа межатомного потенциала. Исследован вклад короткодействующих сил в зависимость параметра порядка от температуры.

Ключевые слова: сегнетоэлектрик, решеточная модель, короткодействующий потенциал, свободная энергия, фазовый переход

The ferroelectric lattice model considering interatomic short-range potential is developed. The connection between Helmholtz free energy and order parameter and Fourier transform of interatomic potential is obtained. The contribution of short-range part of interactions into dependence of order parameter on temperature is investigated.

Keywords: ferroelectrics, lattice model, short-range potential, free energy, phase transition

Введение

Построение статистической термодинамики реальных конденсированных систем сводится к вычислению конфигурационного интеграла рассматриваемой системы. Для его вычисления может быть использовано универсальное представление статистической суммы через функциональный интеграл. Впервые представление статистической суммы через функциональный интеграл было найдено в работах Д.Н.Зубарева [1] и С.Ф.Эдвардса [2]. Обзор некоторых результатов по методу функционального интегрирования содержится в [3]. Дальнейшее развитие метода функционального интегрирования выполнено в работах [4-7]. Эффективное приложение метода функционально интегрирования к описанию фазовых переходов жидкость-газ выполнено И.К.Локтионовым [8].

Цель данной работы состоит в развитии метода функционального интегрирования для решеточной модели одноосных сегнетоэлектриков.

1. Основные положения модели

Рассмотрим решеточную модель одноосного сегнетоэлектрика, в которой взаимодействие между диполями определяется их взаимной ориентацией и зависит от расстояния между ними. Будем полагать, что в системе объема V находятся N диполей $\sigma(\vec{r}_s)$ ($s=1,2,\dots,N$), где $\vec{r}_s$ — радиус-вектор диполя. Для одноосного сегнетоэлектрика существует выделенное направление для диполей, поэтому каждому диполу ставится в соответствие направленный вдоль этой оси или против оси вектор, с проекцией $+\sigma$ или $-\sigma$. Будем предполагать, что диполи взаимодействуют через парный потенциал $v(\vec{r})$, который допускает разложение Фурье. Тогда потенциальную энергию взаимодействующих диполей можно записать в виде

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\substack{s,s' \\ s \neq s'}}^N v(\vec{r}_s - \vec{r}_{s'}) \sigma(\vec{r}_s) \sigma(\vec{r}_{s'}) = \\ = -\frac{N}{2} v(0) \sigma^2 + \frac{1}{2V} \tilde{v}(0) \left(\sum_{s=1}^N \sigma(\vec{r}_s) \right)^2 + \\ + \frac{1}{2V} \sum_{\vec{k} \in \Omega} \tilde{v}(\vec{k}) [C^2(\vec{k}) + S^2(\vec{k})], \quad (1)$$

где $\tilde{v}(\vec{k})$ — Фурье-образ потенциала $v(\vec{r})$; Ω — множество всех волновых векторов ($\vec{k} \neq 0$);

$C(\vec{k}) = \sum_{s=1}^N \sigma(\vec{r}_s) \cos(\vec{k} \vec{r}_s)$ и $S(\vec{k}) = \sum_{s=1}^N \sigma(\vec{r}_s) \sin(\vec{k} \vec{r}_s)$ — коллективные координаты [9,10].

В выражении (1) второе слагаемое описывает дальнююдействующую часть межатомного потенциала, которую мы будем учитывать в приближении среднего поля $\tilde{v}(0) = -J/n$, где J — обменный интеграл, а $n = N/V$ — концентрация диполей в системе. Третье слагаемое в (1) описывает взаимодействия между диполями на расстояниях порядка нескольких l (l — постоянная решетки), т.е. поправку к короткодействующей части межатомного потенциала, которая учтена вводом решетки.

В постоянном по величине и направлению внешнем поле h потенциальная энергия взаимодействия системы диполей с внешним полем запишется в виде

$$\Phi = h \sum_{s=1}^N \sigma(\vec{r}_s).$$

В статистической сумме взаимодействующих диполей

$$Z = \text{Sp} \{ \exp[-\beta(U + \Phi)] \} = \\ = e^{\frac{\beta N}{2} v(0) \sigma^2} \text{Sp} \left\{ \exp \left[-\frac{\beta}{2V} \tilde{v}(0) \left(\sum_{s=1}^N \sigma(\vec{r}_s) \right)^2 \right] \times \right. \\ \left. \times \exp \left[-\frac{\beta}{V} \sum_{\vec{k} \in \Omega/2} \tilde{v}(\vec{k}) [C^2(\vec{k}) + S^2(\vec{k})] \right] \exp \left[-\beta h \sum_{s=1}^N \sigma(\vec{r}_s) \right] \right\}$$

учтены свойства симметрии коллективных координат и осуществлен переход к суммированию по полупространству волновых векторов $\Omega/2$, а операция взятия следа означает суммирование по возможным направлениям диполей.

2. Представление производящего функционала через функциональный интеграл

Преобразование Стратоновича — Хаббарда [11,12] позволяет превратить экспоненты от квадратов коллективных переменных $C^2(\vec{k})$, $S^2(\vec{k})$, σ^2 к экспонентам линейных функций за счет введения дополнительных переменных интегрирования $x(\vec{k})$, $y(\vec{k})$, z :

$$Z = e^{\frac{\beta N}{2} v(0) \sigma^2} \int DM \operatorname{Sp} \left\{ \exp \left[\sum_{s=1}^N \sigma(\vec{r}_s) (A + i B_s) \right] \right\},$$

где $A = -\beta h + iz \sqrt{\frac{\beta \tilde{v}(0)}{V}}$;

$$B_s = \sum_{\vec{k} \in \Omega/2} \sqrt{\frac{2\beta \tilde{v}(\vec{k})}{V}} [x(\vec{k}) \cos(\vec{k} \vec{r}_s) + y(\vec{k}) \sin(\vec{k} \vec{r}_s)];$$

$$DM = \frac{dz}{\sqrt{2\pi}} \left(\prod_{\vec{k} \in \Omega/2} \frac{dx(\vec{k}) dy(\vec{k})}{2\pi} \right) \exp \left\{ -\frac{1}{2} z^2 - \frac{1}{2} \sum_{\vec{k} \neq 0} [x^2(\vec{k}) + y^2(\vec{k})] \right\}$$

— гауссова мера интегрирования. Представление для статистической суммы через функциональный интеграл:

$$Z = e^{\frac{\beta N}{2} v(0) \sigma^2} 2^N \int DM \exp \left[\sum_{s=1}^N \ln \operatorname{ch} [\sigma(\vec{r}_s) (A + i B_s)] \right]. \quad (2)$$

Поскольку точное вычисление негауссова функционального интеграла (2) вряд ли возможно, требуется найти достаточно хорошее приближение. Ограничимся случаем, когда атомы распределены по узлам идеальной решетки, тогда суммирование по полупространству волновых векторов $\Omega/2$ не выходит за пределы первой зоны Бриллюэна. В результате, в квадратичном по B_s приближении, нахождение производящего функционала сводится к вычислению однократного интеграла:

$$Z = e^{\frac{\beta N}{2} v(0) \sigma^2} 2^N \frac{\sqrt{N}}{\sigma \sqrt{\beta n \tilde{v}(0)}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dy}{\sqrt{2\pi}} \exp[-N f(y, h)], \quad (3)$$

где

$$f(y, h) = \frac{(y - i\beta\sigma h)^2}{2\beta n \tilde{v}(0) \sigma^2} - \ln \cos(y) + \frac{1}{2n} \int_{\Omega} \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \ln \left(1 + \frac{\sigma^2 n \beta \tilde{v}(\vec{k})}{\cos^2(y)} \right), \quad (4)$$

а переменная интегрирования определена как

$$y = z \frac{\sigma \sqrt{\beta n \tilde{v}(0)}}{\sqrt{N}} + i\beta\sigma h.$$

Вычислим интеграл по y в (3) методом перевала:

$$Z = e^{\frac{\beta N}{2} v(0) \sigma^2} \frac{2^N}{\sigma \sqrt{\beta n \tilde{v}(0)}} \frac{\exp[-N f(y_0, h)]}{\sqrt{f''(y_0, h)}},$$

где $f''(y_0, h)$ — значение второй производной функции (4) в точке минимума y_0 .

3. Свободная энергия Гельмгольца. Параметр порядка

Определим свободную энергию Гельмгольца в расчете на один диполь в термодинамическом пределе:

$$A = -\frac{T}{N} \ln Z = -\frac{v(0)\sigma^2}{2} - T \ln 2 + T f(y_0, h).$$

Параметр порядка (среднее значение дипольного момента) определим через логарифмическую производную статистической суммы по внешнему полю:

$$\Psi = \frac{T}{N} \frac{\partial \ln Z}{\partial h} = \frac{(iy_0 + \beta\sigma h)}{\beta n \tilde{v}(0) \sigma}.$$

Исключая точку перевала y_0 , можно получить связь свободной энергии и параметра порядка:

$$A = -\frac{v(0)\sigma^2}{2} - T \ln 2 - \frac{n \tilde{v}(0) \Psi^2}{2} - T \ln \operatorname{ch} [\beta \sigma (h - n \tilde{v}(0) \Psi)] + \frac{T}{2n} \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \ln \left(1 + \frac{\sigma^2 n \beta \tilde{v}(\vec{k})}{\operatorname{ch}^2 [\beta \sigma (h - n \tilde{v}(0) \Psi)]} \right). \quad (5)$$

Равновесное значение параметра получим из условия минимума свободной энергии при нулевом внешнем поле:

$$\frac{\partial A(\Psi, h=0)}{\partial \Psi} = 0.$$

Полученное выражение для связи безразмерного параметра порядка $\tilde{\sigma} = \Psi/\sigma$, безразмерной температуры $\tau = T/T_c$ ($T_c = n\sigma^2 |\tilde{v}(0)|$) выглядит следующим образом:

$$\tilde{\sigma} - \mu \operatorname{th} \left(\frac{\tilde{\sigma}}{\tau} \right) = 0, \quad (6)$$

где

$$\mu = 1 + \frac{1}{n} \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \frac{\tilde{v}(\vec{k})}{\tilde{v}(\vec{k}) + \tau |\tilde{v}(0)| \operatorname{ch}^2 \left(\frac{\tilde{\sigma}}{\tau} \right)}. \quad (7)$$

Малая величина $|1 - \mu| \rightarrow 0$ характеризует вклад короткодействующих сил на нескольких l . Заметим, что без учета взаимодействия на коротких расстояниях ($\mu=1$) из (6) легко получается связь между безразмерной температурой и безразмерным параметром порядка:

$$\tau' = 2\sigma' \ln \left(\frac{1 - \sigma'}{1 + \sigma'} \right). \quad (8)$$

Решение (8) в точности совпадает с решением задачи одноосного сегнетоэлектрика с дальнедействующим потенциалом бесконечного радиуса, полученным в [13]. С учетом малости короткодействующей поправки получим решение уравнения (6):

$$\begin{cases} \tilde{\sigma} = \mu(\sigma', \tau') \sigma', \\ \tilde{\tau} = \mu(\sigma', \tau') \tau'. \end{cases} \quad (9)$$

Анализ выражений (7)–(9) показывает, что учет короткодействующих сил в решеточной модели сегнетоэлектриков качественно не изменяет картины поведения температурной зависимости параметра порядка, однако приводит к количественным различиям, в частности, уменьшается температура критического перехода. Сдвиг температуры Кюри полностью определяется величиной коэффициента μ в (6) при $\sigma'=0$ и $\tau'=1$.

4. Обсуждение результатов

Расчет температурной зависимости параметра порядка был осуществлен для экспоненциального потенциала $v(\vec{r}) = A/8\pi a \exp(-a\vec{r})$ с Фурье-образом $\tilde{v}(\vec{k}) = A/(k^2 + a^2)^2$ и представлен на рис.1. По оси абс-

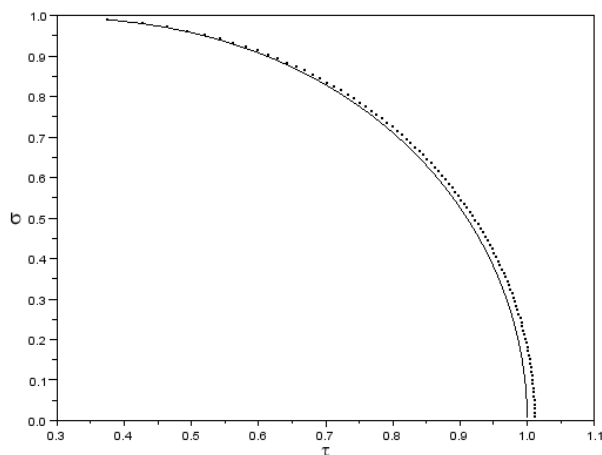


Рис.1. Температурная зависимость параметра порядка, полученная для экспоненциального потенциала

цисс отложена безразмерная температура, по оси ординат безразмерный параметр порядка. Сплошная кривая описывает зависимость параметра порядка от температуры с учетом только дальнедействующей части межатомного потенциала. Пунктирная линия описывает сдвиг температурной зависимости параметра порядка, обеспечиваемый учетом распределенных по длинам короткодействующих межатомных взаимодействий для следующих значений параметров модели: $al=1$, $A/Ja=0,5$, $nl^3=1$. Следует отметить, что вблизи критической точки поведение графика зависимости параметра порядка от температуры корневое см. рис. 2, что согласуется с ранее известными результатами [14]. На рис.3 представлен график зависимости различия между значениями параметра порядка, полученных с учетом дальнедействующей и короткодействующей частей межатомного потенциала и значениями, полученными с учетом только дальнедействующей части потенциала.

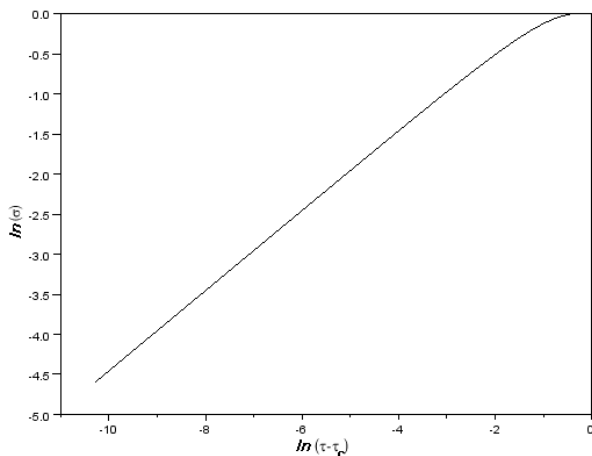


Рис.2. Зависимость параметра порядка от температуры вблизи критической точки (логарифмический масштаб)

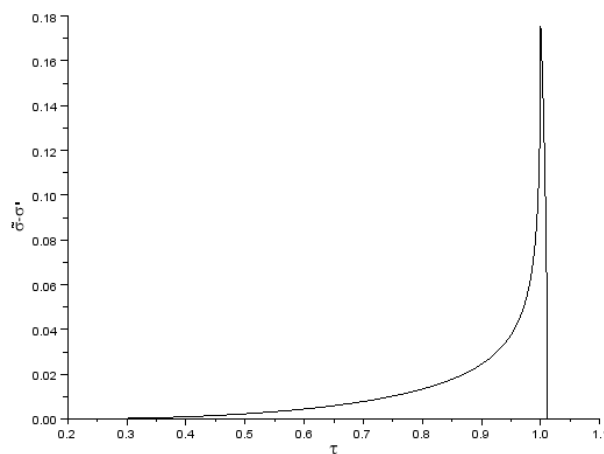


Рис.3. Температурная зависимость разности параметров порядка, полученных в модели [8] и модели, учитывающей короткодействующую часть межатомного потенциала

Заключение

В работе построена решеточная модель одноосных сегнетоэлектриков, в которой взаимодействия на малых расстояниях учтены вводом решетки, взаимодействия на больших расстояниях учтены в приближении среднего поля, а распределенные по длинам короткодействующие взаимодействия учтены в качестве вклада в производящий функционал. Представлены выражения для свободной энергии Гельмгольца, параметра порядка, выраженные через Фурье-образ межатомного потенциала. Исследована зависимость параметра порядка от температуры. Использование модельных потенциалов общего вида для описания различных термодинамических свойств сегнетоэлектриков имеет большие перспективы, чем применение только дальнедействующего потенциала бесконечного радиуса, за счет введения дополнительных энергетических параметров.

Автор выражает искреннюю благодарность проф. А.Ю.Захарову за предоставленную идею этой работы, конструктивные обсуждения и помощь на всех этапах работы.

1. Зубарев Д.Н. Вычисление конфигурационных интегралов для системы частиц с кулоновским взаимодействием // ДАН СССР. 1954. Т.95. №4. С.757-760.
2. Edwards S.F. The statistical thermodynamics of a gas with long and short-range forces // Phil. Mag. 1959. P.1171-1182.
3. Edwards S.F., Schwartz M. Statistical Mechanics in Collective Coordinates // J. of Stat. Phys. 2003. V.110. №3-6. P.497-502.
4. Zakharov A.Yu. Exact calculation method of the partition function for one-component classical systems with two-body interactions // Phys. Lett. A. 1990. V.147. №8-9. P.442-444.
5. Zakharov A.Yu. Intermolecular Forces and Random Fields: Mutual Renormalizations in Classical Statistical Mechanics // Intern. J. of Quant. Chem. 2004. V.96. P.234-238.
6. Efimov G.V., Nogovitsin E.A. The Partition Function of Classical Systems in the Gaussian Equivalent Representation // Physica A. 1996. V.234. P.506-522.
7. Bauerle St.A., Charlot M., Nogovitsin E.A. Grand canonical investigations of prototypical polyelectrolyte models beyond the mean field level of approximation // Phys. Rev. E. 2007. V.75. P.011804.
8. Loktionov I.K. Studying the Temperature Dependences of Thermodynamic Properties of Cesium Vapor using The

- Three-Parameter Model Pair Interaction Potential // High temperature. 2012. V.50. P.359-365.
9. Bohm D., Pines D. A Collective Description of Electron Interactions. I. Magnetic Interactions // Phys. Rev. 1951. V.82. P.625-634.
 10. Bohm D., Pines D. A Collective Description of Electron Interactions: II. Collective vs Individual Particle Aspects of the Interactions // Phys. Rev. 1952. V.85. P.338-353.
 11. Hubbard J. Calculation of Partition Functions // Phys. Rev. Lett. 1959. V.3. №2. P.77-78.
 12. Стратонович Р.Л. Об одном методе вычисления квантовых функций распределения // ДАН СССР. 1957. Т.115. №6. С.1097-1100.
 13. 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, 5pp.
 14. Лайнс М., Гласс А. Семнотелектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. 736 с.
 5. Zakharov A.Yu. Intermolecular Forces and Random Fields: Mutual Renormalizations in Classical Statistical Mechanics // Intern. J. of Quant. Chem. 2004. V.96. P.234-238.
 6. Efimov G.V., Nogovitsin E.A. The Partition Function of Classical Systems in the Gaussian Equivalent Representation // Physica A. 1996. V.234. P.506-522.
 7. Bauerle St.A., Charlot M., Nogovitsin E.A. Grand canonical investigations of prototypical polyelectrolyte models beyond the mean field level of approximation // Phys. Rev. E. 2007. V.75. P.011804.
 8. Loktionov I.K. Studying the Temperature Dependences of Thermodynamic Properties of Cesium Vapor using The Three-Parameter Model Pair Interaction Potential // High temperature. 2012. V.50. P.359-365.
 9. Bohm D., Pines D. A Collective Description of Electron Interactions. I. Magnetic Interactions // Phys. Rev. 1951. V.82. P.625-634.
 10. Bohm D., Pines D. A Collective Description of Electron Interactions: II. Collective vs Individual Particle Aspects of the Interactions // Phys. Rev. 1952. V.85. P.338-353.
 11. Hubbard J. Calculation of Partition Functions // Phys. Rev. Lett. 1959. V.3. №2. P.77-78.
 12. Stratonovich R.L. Ob odnom metode vychisleniya kvantovykh funktsiy raspredeleniya // DAN SSSR. 1957. T.115. №6. S.1097-1100.
 13. 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, 5pp.
 14. Lajns M., Glass A. Segnetoelektriki i rodstvennye im materialy. M.: Mir, 1981. 736 s.

Bibliography (Transliterated)

1. Zubarev D.N. Vychislenie konfiguratsionnykh integralov dlya sistemy chastic s kulonovskim vzaimodejstviem // DAN SSSR. 1954. T.95. №4. S.757-760.
2. Edwards S.F. The statistical thermodynamics of a gas with long and short-range forces // Phil. Mag. 1959. P.1171-1182.
3. Edwards S.F., Schwartz M. Statistical Mechanics in Collective Coordinates // J. of Stat. Phys. 2003. V.110. №3-6. P.497-502.
4. Zakharov A.Yu. Exact calculation method of the partition function for one-component classical systems with two-body interactions // Phys. Lett. A. 1990. V.147. №8-9. R.442-444.