

УДК 537.226

МИКРОСКОПИЧЕСКИЙ ПОДХОД К МОДЕЛИ ОНЗАГЕРА
ДЛЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

В. Е. Зильберварг, Н. А. Труфанов

Разработан микроскопический подход для расчета диэлектрической проницаемости ϵ непроводящих кристаллов при произвольном виде межмолекулярного взаимодействия. Как и в классической модели Онзагера, вся система за исключением выделенной молекулы описывается единым образом, но не с помощью микроскопической величины ϵ , а введением локальной поляризуемости. Последняя связана с ϵ и находится из уравнений самосогласования. При чисто электростатическом взаимодействии для ϵ изотропного полярного диэлектрика воспроизведена формула Онзагера. Учет наряду с диполь-дипольными силами близкогодействия позволяет рассмотреть упорядочивающиеся системы. Найдены температуры сегнетопереходов T_c и исследовано температурное поведение ϵ в парафазе. Аномальным оказывается ход $\epsilon(T)$ в сильно-анизотропных полярных диэлектриках из-за особенностей кулоновского взаимодействия. Указано, что развитая методика применима для описания магнитной восприимчивости ферромагнетиков и родственных систем, нахождения их температуры Кюри (рассчитанные значения T_c согласуются с полученными другими способами).

Расчет диэлектрической проницаемости ϵ непроводящих кристаллов, исследование ее связи с поляризуемостью изолированных атомов давно уже стали классическими. Вместе с тем ситуация здесь до сих пор до конца не ясна. Основная сложность возникающих электростатических задач вызвана дальнедействующим характером диполь-дипольного взаимодействия. Для преодоления обусловленных дальнедействием трудностей в настоящее время используются два основных подхода. Первый из них связан с введением локального поля — так называемого поля Лоренца. Замена N молекул (атомов) диэлектрика одинаковыми дипольными моментами, приобретаемыми под действием однородного электрического поля, приводит к тому, что по существу этот метод является методом молекулярного поля для диэлектриков и соответственно обладает присущими этой теории недостатками, связанными прежде всего с пренебрежением корреляциями в системе. Так, использование известной формулы Клаузиуса—Моссотти

$$(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2) = \frac{4\pi}{3} N\alpha_0 \quad (1)$$

(α_0 — поляризуемость изолированных молекул, N — их концентрация) при описании полярных диэлектриков приводит к абсурдным результатам. С учетом того, что здесь $\alpha_0 = p^2/3T$ (p — величина постоянного дипольного момента молекул полярного диэлектрика), такие вещества как вода, ацетон и т. п. должны были бы быть сегнетоэлектриками при нормальных условиях (правая часть в (1) для них превышает 1). В то же время считается, что (1) достаточно хорошо описывает обычные неполярные диэлектрики.

Причину, по которой формула (1) не применима для полярных диэлектриков, указал Онзагер [1]. Он отметил, что при фиксированном поло-

жении дипольного момента некоторой молекулы p_0 поле, действующее на эту молекулу, в рамках теории линейного отклика равно $E/R + fp_0$ (E — внешнее поле; R, f — коэффициенты, характеризующие среду). При усреднении по направлениям дипольного момента член fp_0 не дает вклада в поляризуемость системы (подчеркнем, что фактически это есть проявление корреляций между диполями), в то же время его вклад в поле Лоренца конечен. Для получения количественных соотношений Онзагер предложил следующую простую модель: молекула диэлектрика заменялась точечным, свободно вращающимся диполем, помещенным в вакуумную сферу с радиусом порядка постоянной решетки. Вне сферы среда рассматривалась как непрерывная с диэлектрической проницаемостью, равной фактически существующей ϵ системы. После несложного расчета он вывел уравнение для определения ϵ диэлектрика, обладающего только ориентационной поляризуемостью,

$$\frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)}{3\epsilon} = \frac{4\pi}{3} \frac{Np^2}{T}. \quad (2)$$

Несомненным достоинством модели Онзагера является отсутствие расходимости ϵ для обычных диэлектриков (как следует из (2), $\epsilon \rightarrow \infty$ только при $T \rightarrow 0$). Вместе с тем это же указывает на ее ограниченность, так как хорошо известны полярные диэлектрики, являющиеся сегнетоэлектриками (например, сегнетоэлектрики типа порядок—беспорядок). Строгое описание полярных диэлектриков было предложено Кирквудом [2]. Однако в формулу Кирквуда для ϵ входит величины корреляторов между направлениями соседних молекул диэлектрика, расчет которых с учетом близкого действия на настоящий момент неизвестен. Из других работ (достаточно полный обзор теорий диэлектрической проницаемости приведен в [3-5]) следует отметить результаты Ван—Флека [6], получившего несколько первых членов высокотемпературного разложения для ϵ .

В данной работе построена микроскопическая методика расчета диэлектрической проницаемости и ее температурной зависимости, позволяющей единым образом исследовать свойства полярных и неполярных диэлектриков (в том числе и сегнетоэлектриков) с учетом как дальнедействующих, так и близкодействующих сил и возможной анизотропии. При чисто электростатическом межмолекулярном взаимодействии воспроизведена формула Онзагера (2) для ϵ изотропного полярного диэлектрика. Учет наряду с диполь-дипольными и близкодействующих сил, способствующих установлению спонтанной поляризации, позволил рассмотреть сегнетоэлектрические системы. Развитая методика применима также для описания магнитной восприимчивости ферромагнетиков и родственных им систем, нахождения их температуры Кюри T_c . Рассчитанные здесь значения T_c согласуются с полученными другими способами.

Значительное внимание в работе уделяется сильноанизотропным полярным диэлектрикам. Показано, что такие системы обладают рядом особенностей, связанных со спецификой кулоновского взаимодействия в них. Даже в отсутствие близкодействия ход температурной зависимости ϵ при малых T здесь оказывается аномальным: вместо закона $\epsilon \sim T^{-1}$, который справедлив для изотропных систем (см. (2)), здесь ϵ изменяется по закону $\epsilon \sim T^{-2}$. В работе исследованы также изменения ϵ с температурой в сегнетоэлектриках при произвольном соотношении близкодействия и дальнедействия.

Следует указать еще одну группу объектов с существенными диэлектрическими аномалиями. Это твердые электролиты, многие особенности которых можно связать с представлением о «поляризационной катастрофе» [7]. Зачастую эти материалы резкоанизотропны и для их описания необходимо использовать развиваемую ниже методику (в [7] расчет проводился в рамках классической модели Онзагера). Обсуждению ситуации в твердых электролитах будет посвящена специальная публикация.

1. Диэлектрическая проницаемость и изотропных полярных диэлектриков

Рассматриваем однородный диэлектрический кристалл, молекулы которого образуют в пространстве простую решетку Браве. В этом разделе исследуем случай изотропного полярного диэлектрика: считаем, что симметрия как отдельных молекул, так и кристаллической решетки и межмолекулярного взаимодействия такова, что диэлектрическая проницаемость системы является скалярной величиной (для сегнетоэлектриков исследование проводится в параэлектрической фазе). Для определенности полагаем, что дипольный момент молекул может свободно вращаться в пространстве, а также, что молекулы не поляризуемы — абсолютная величина их дипольных моментов не зависит от величины приложенного к ним поля. В электростатическом отношении изучаемый кристалл эквивалентен системе точечных диполей \mathbf{p}_n , распределенных по узлам решетки (n — номер узла). Гамильтониан системы имеет вид

$$H = - \sum_n p_n^\beta E^\beta - \frac{1}{2v_a} \sum_n p_n^\beta p_m^\beta F_{nm}^{\beta\beta}, \quad F_{nm}^{\beta\beta} \equiv 0. \quad (3)$$

Здесь E — однородное внешнее макроскопическое поле, v_a — объем элементарной ячейки кристалла. Безразмерный тензор $F_{nm}^{\beta\beta}$ ($\beta_1, \beta_2 = x, y, z$) описывает взаимодействие диполей, размещенных в n -м и m -м узлах решетки, зависит только от разности $n-m$ и включает как дальнедействующее диполь-дипольное взаимодействие, так и ближнедействующее неэлектростатического происхождения. Как и обычно, по повторяющимся индексам в (3) и в дальнейших формулах производится суммирование.

При $E \neq 0$ диполи подстраиваются к полю и приобретают средний дипольный момент $\langle \mathbf{p}_n \rangle$, направленный вдоль поля. В силу трансляционной симметрии $\langle \mathbf{p}_n \rangle$ не зависят от номера узла n . При этом среднее значение локального поля $\langle E_n \rangle$, действующее на диполь в n -м узле, также не зависит от n . Для $\langle \mathbf{p}_n \rangle$ и $\langle E_n \rangle$ имеем следующие соотношения

$$\langle \mathbf{p}_n \rangle = \alpha E, \quad \langle E_n \rangle = E + \frac{\alpha}{v_a} F^{\beta\beta}(0) E, \quad F^{\beta\beta}(0) = \sum_n F_{0n}^{\beta\beta}, \quad (4)$$

где α по определению — поляризуемость кристалла. Отметим, что в (4) предполагается, что для дальнедействующего диполь-дипольного взаимодействия с помощью метода Эвальда в $\langle E_n \rangle$ уже проделана процедура по выделению макроскопического поля [8].

При каждой фиксированной конфигурации дипольных моментов в системе их значения отличаются от средних значений $\langle \mathbf{p}_n \rangle$. Это особенно важно для полярных диэлектриков, состоящих из молекул с постоянным дипольным моментом, абсолютная величина которого (в разумных электрических полях) существенно превышает $\langle \mathbf{p}_n \rangle$. Локальные поля также значительно отличаются от $\langle E_n \rangle$. Именно поэтому приближение молекулярного поля для полярных диэлектриков может привести даже к качественно неверным результатам. К изложению методики, позволяющей выйти за пределы приближения молекулярного поля, мы и переходим.

Зафиксируем положение некоторого (для определенности нулевого) диполя \mathbf{p}_0 , а все остальные диполи опишем с помощью средних значений дипольных моментов $\langle \mathbf{p}_n \rangle_0$, которые они при этом приобретают. Обозначение $\langle \dots \rangle_0$ означает, что величина, заключенная в угловые скобки, статистически усредняется при заданных значениях \mathbf{p}_0 и E по координатам всех диполей, кроме фиксированного. Фиксированный диполь «поляризует» окружающую среду: $\langle \mathbf{p}_n \rangle_0$ отличны от $\langle \mathbf{p}_n \rangle$, а соответственно и существующие локальные поля не равны $\langle E_n \rangle$ для всех ячеек кристалла

$$\langle \mathbf{p}_n \rangle_0 = \langle \mathbf{p}_n \rangle + \delta \mathbf{p}_n, \quad \langle E_n \rangle_0 = \langle E_n \rangle + \delta E_n. \quad (5)$$

Нашей целью является определение величины $\langle E_0 \rangle_0$. После этого $\langle \mathbf{p}_0 \rangle$ находится с помощью термодинамического усреднения. Исходим из

уравнений для β -компонентов локального поля в n -х узлах решетки, которые, согласно (3), имеют вид

$$\langle E_n^\beta \rangle_0 = E^\beta + \frac{1}{v_a} p_0^\beta F_{0n}^{\beta\beta_1} + \frac{1}{v_a} \sum_{m \neq 0} \langle p_m^{\beta_1} \rangle_0 F_{mn}^{\beta\beta_1}. \quad (6)$$

Для того чтобы замкнуть систему (6), необходимо задать связь между неизвестными $\langle p_n^\beta \rangle_0$ и $\langle E_n^\beta \rangle_0$. В духе модели Онзагера будем считать, что $\langle p_n^\beta \rangle_0$ пропорциональны $\langle E_n^\beta \rangle_0$, и введем локальную эффективную поляризуемость α^* , которая полагается не зависящей от n ,

$$\langle p_n \rangle_0 = \alpha^* \langle E_n \rangle_0, \quad n \neq 0. \quad (7)$$

По существу (7) является основным приближением, делаемым при расчете. Недостатком развиваемой методики, как и большинства теорий самосогласованного поля, является то, что здесь невозможно проконтролировать ошибки, возникающие из-за флуктуаций. Однако по сравнению со стандартной моделью молекулярного поля данная методика должна давать более точные результаты, поскольку, как и модель Онзагера, в какой-то мере позволяет учесть корреляцию между дипольными моментами молекул диэлектрика.

Из условия, что соотношение (7) выполняется для любых $n \neq 0$, в том числе и для молекул, бесконечно удаленных от p_0 , для которых $\langle p_n \rangle_0$ и $\langle E_n \rangle_0$ переходят в $\langle p_n \rangle$ и $\langle E_n \rangle$ из (4), получаем

$$\alpha^* = \alpha \left(1 + \frac{\alpha}{v_a} F^{\beta\beta}(0) \right). \quad (8)$$

Используя (5) и (7), преобразуем (6) к уравнениям на неизвестные δE_n^β . Затем, переходя к Фурье-компонентам

$$\delta E^\beta(k) = \sum \delta E_n^\beta \exp(2\pi i k r_n), \quad \delta E_n^\beta = v_a \int \delta E^\beta(\mathbf{k}) \exp(-2\pi i k \mathbf{r}_n) d^3k \quad (9)$$

(интегрирование по k здесь и в дальнейшем проводится по первой зоне Бриллюэна), получим систему уравнений для определения компонент $\delta E^\beta(k)$

$$\delta E^{\beta_1}(k) \left(\delta_{\beta\beta_1} - \frac{\alpha^*}{v_a} F^{\beta\beta_1}(k) \right) = \frac{1}{v_a} (p_0^{\beta_1} - \alpha E^{\beta_1} - \alpha^* \delta E_0^{\beta_1}) F^{\beta\beta_1}(k),$$

$$\delta_{\beta\beta_1} = \begin{cases} 1, & \beta = \beta_1 \\ 0, & \beta \neq \beta_1. \end{cases} \quad (10)$$

Система линейных уравнений (10) легко решается стандартными методами. Однако для получения конкретных результатов для поляризуемости α необходимо задать вид тензора $F^{\beta\beta_1}(k)$ и кристаллическую структуру образца. Наиболее проста ситуация, когда взаимодействие изотропно и изучаемая система близка к исследуемым в теории магнетизма. Оказывается, что получаемое здесь уравнение для α совпадает с найденным в [9] с помощью флуктуационно-диссипативной теоремы и правила сумм для Фурье-компонент восприимчивости. Кроме того, выражение для критической температуры T_c эквивалентно выражениям, полученным для ферромагнетиков в приближении случайных фаз [10], а также с помощью уравнений движения для функции Грина [11] и из точного решения сферической модели [12].

В диэлектриках ситуация существенно сложнее из-за наличия дальнего действующего анизотропного диполь-дипольного взаимодействия. Здесь $F^{\beta\beta_1}(k)$ дается выражением

$$F^{\beta\beta_1}(k) = \frac{4\pi}{3} I(k) \delta_{\beta_1\beta_2} - 4\pi \frac{k_{\beta_1} k_{\beta_2}}{k^2} + \frac{4\pi}{3} \delta_{\beta_1\beta_2}. \quad (11)$$

Первый член в (11) описывает близкое действие, которое для простоты предполагается изотропным. Кроме того, считаем, что близкое действие способ-

ствуует установлению сегнетоэлектрического порядка ($I(\mathbf{k})$ максимально при $k=0$). Для членов, отвечающих диполь-дипольным силам (второе и третье слагаемое в (11)), в существенной области малых k (но больших по сравнению с обратными размерами образца) использована их длинноволновая асимптотика. Здесь предполагается, что решетка кристалла обладает тетраэдрической симметрией. Для решеток с другой симметрией последний член в (11), вообще говоря, анизотропен [8]. Заметим, что в принципе $I(\mathbf{k})$ может включать и члены, описывающие отличие истинного диполь-дипольного взаимодействия от его длинноволновой асимптотики.

Используя (4), (5), (8)–(11), получаем, что формула для $\langle E_0 \rangle_0$ и уравнение для определения ε имеют вид

$$\langle E_0 \rangle_0 = E/R + f p_0, \quad f = \left(1 + \frac{\alpha}{v_a} F^{\beta\beta}(0) - R^{-1} \right) / \alpha, \quad (12)$$

$$R = v_a \int \frac{[3 + (\varepsilon - 1)(2 + I(0) - I(\mathbf{k}))] d^3k}{[3 + (\varepsilon - 1)(I(0) - I(\mathbf{k}))][\varepsilon + (\varepsilon - 1)(I(0) - I(\mathbf{k}))/3]}. \quad (13)$$

$$(\varepsilon - 1)R = 4\pi p^2 / 3v_a T. \quad (14)$$

Если близкое действие пренебрежимо мало ($I(0) \ll 1$), то соотношения (13) и (14) переходят в формулу Онзагера (2). При наличии близкого действия

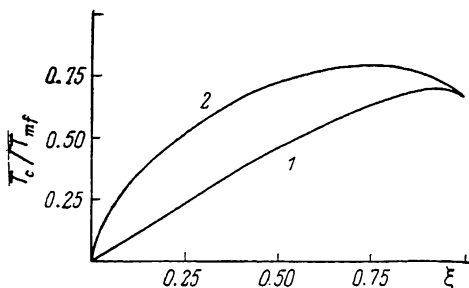


Рис. 1. Зависимость отношения T_c/T_{mf} для сегнетоэлектрика, изотропного в парафазе (1), и одноосного сильноанизотропного сегнетоэлектрика (2) от параметра $\xi = I(0)/(1+I(0))$.

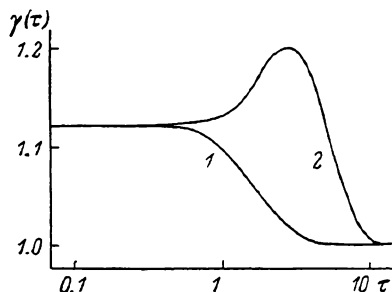


Рис. 2. Температурные изменения величины эффективного критического индекса $\gamma(\tau)$ ($\tau = T/T_c - 1$) для сильноанизотропного сегнетоэлектрика при различных значениях ξ : 1 — $\xi = 0.9$, 2 — $\xi = 0.2$.

температурная зависимость ε существенно отличается от той, что следует из (2). При приближении к некоторой температуре T_c

$$T_c = T_{mf}/v_a \int \frac{(1 + I(0))(2 + I(0) - I(\mathbf{k})) d^3k}{(I(0) - I(\mathbf{k}))(3 + I(0) - I(\mathbf{k}))},$$

$$T_{mf} = \frac{4\pi p^2}{9v_a} (1 + I(0)) \quad (15)$$

ε стремится к бесконечности ($T_c > 0$, если интеграл, входящий в (15), сходится). Следовательно, при $T = T_c$ в системе происходит сегнетопереход.

На рис. 1 представлены результаты численного анализа зависимости отношения температуры Кюри T_c к температуре перехода в теории молекулярного поля T_{mf} от величины близкого действующих сил. Для характеристики близкого действия выбран параметр ξ

$$\xi = I(0)/(1 + I(0)), \quad (16)$$

который представляет собой отношение близкого действия к полному взаимодействию. Здесь и далее при численном анализе рассматривается простейший случай, когда молекулы диэлектрика образуют в пространстве простую кубическую решетку, а близкое действие существенно только для

ближайших соседей и описывается моделью Гейзенберга. При этом $I(\mathbf{k})$ равно

$$I(\mathbf{k}) = \frac{1}{3} I(0) (\cos(2\pi k_x a) + \cos(2\pi k_y a) + \cos(2\pi k_z a)), \quad (17)$$

где a — постоянная решетки кристалла, k_β — β -компонента вектора \mathbf{k} .

Как видно из рис. 1, если $\xi \rightarrow 1$, то $T_c/T_{mf} \simeq 0.66$. При уменьшении ξ ($\xi = 0.9 \div 1$) отношение T_c/T_{mf} возрастает до величины $\simeq 0.71$, что, по-видимому, связано с эффективным увеличением радиуса межмолекулярного взаимодействия за счет диполь-дипольных сил (это ведет к повышению точности метода молекулярного поля [13]). При дальнейшем уменьшении ξ преобладающими становятся диполь-дипольные силы и, так как возникновение дальнего порядка обусловлено наличием ближнего действия, T_c/T_{mf} уменьшается.

Таким образом, учет ближнего действия позволяет описать сегнетоэлектрический переход, оставаясь в рамках приближений, характерных для модели Онзагера. Температурную зависимость $\epsilon(T)$ в парафазе можно рассчитать с помощью формул (13), (14), (17). Численный анализ показывает, что для исследуемых здесь изотропных систем поведение ϵ во многом аналогично хорошо изученным изменениям восприимчивости изотропного ферромагнетика. Существенно больший интерес представляет случай анизотропного полярного диэлектрика, где в полной мере проявляются особенности диэлектриков, связанные с наличием в них сильного электростатического межмолекулярного взаимодействия. Исследованию таких систем посвящен следующий раздел.

2. Диэлектрическая проницаемость сильноанизотропных полярных диэлектриков

Анизотропия диэлектрического кристалла может быть обусловлена различными причинами: видом межмолекулярного взаимодействия, типом кристаллической решетки, симметрией отдельных молекул. Мы будем считать, что анизотропия связана с последним из этих факторов. В качестве конкретного примера рассматривается ситуация с максимальной анизотропией — диэлектрик, дипольный момент молекул которого может принимать только два значения $\pm p$ (эта ситуация представляет интерес для сегнетоэлектриков типа порядок—беспорядок). Для определенности полагаем, что момент p направлен по оси x выбранной системы координат. Все остальные предположения относительно вида межмолекулярного взаимодействия, типа кристаллической структуры и т. п. аналогичны сделанным для изотропных систем.

Диэлектрическая проницаемость изучаемого кристалла представляет собой диагональный тензор, компоненты которого ϵ^y и ϵ^z равны единице. Расчет ϵ^x полностью аналогичен проделанному в изотропном случае. Выражение для локального поля $\langle E_0 \rangle_0$, действующего на фиксированный дипольный момент некоторой молекулы диэлектрика при заданном значении внешнего поля E , дается формулой (12), где вместо векторов $\langle E_0 \rangle_0$ и E фигурируют их компоненты по оси x , а вместо R величина R^x (см. (19)). Уравнение для определения ϵ^x имеет вид

$$(\epsilon^x - 1) R^x = 4\pi p^2 / v_a T, \quad (18)$$

$$R^x = v_a \int \left\{ 1 + \frac{\epsilon^x - 1}{4\pi} (F^{xx}(0) - F^{xx}(\mathbf{k})) \right\}^{-1} d^3k. \quad (19)$$

Особенности исследуемых сильноанизотропных диэлектриков во многом связаны со спецификой диполь-дипольного взаимодействия в них. Чтобы подчеркнуть эти особенности, сначала рассмотрим случай, когда ближнедействующая часть межмолекулярного взаимодействия пренебрежимо мала по сравнению с температурой ($p^2 I(0) / v_a \ll T$). Тогда, как можно

показать с помощью (11) и (19), уравнение (18) имеет решение $\epsilon^x \rightarrow \infty$ только при $T \rightarrow 0$. При малых T , когда ϵ^x велико, температурная зависимость ϵ^x имеет другой вид по сравнению с изотропным случаем. Действительно, вычисляя интеграл (19) при $\epsilon^x \gg 1$ с точностью до членов $\sim (\epsilon^x)^{-1/2}$, находим

$$\epsilon^x \simeq (4\pi p^2 / D v_a T)^2, \quad T \ll 4\pi p^2 / v_a, \quad D = \frac{\pi}{6} (2^{1/2} + \ln(1 + 2^{1/2})) \simeq 1.20. \quad (20)$$

Во избежание недоразумений подчеркнем, что результат (20) справедлив при температурах, больших энергии ближкодействия: $T \gg p^2 \bar{I}(0) / v_a$.

Из формулы (20) видно, что при $T \rightarrow 0$ $\epsilon^x \sim T^{-2}$, в то время как из формулы Онзагера (2) следует, что для изотропных диэлектриков при $T \rightarrow 0$ $\epsilon \sim T^{-1}$. Такая существенная разница в температурной зависимости ϵ связана с резкой анизотропией системы. (Заметим, что в случае, когда диэлектрическая проницаемость системы в направлениях, перпендикулярных оси x , не равна единице, закон $\epsilon^x \sim T^{-2}$ при малых T по-прежнему справедлив (см. Приложение). Покажем, как этот результат следует из простых физических соображений.

Рассмотрим выражение (12) для локального поля, действующего на фиксированный диполь. Здесь член E/R представляет собой сумму внешнего поля E и поля G , которое создается дипольными моментами, наведенными полем E на всех остальных молекулах диэлектрика. В изотропном случае $G = 4\pi\alpha E / (2\epsilon + 1) v_a$ (см. (13) при $I(0) \ll 1$) и при $\epsilon \gg 1$ по порядку величины G можно представить себе как поле Лоренца в решетке постоянных диполей αE , экранированное статической диэлектрической проницаемостью ϵ . Из-за этого экранирования при $T \rightarrow 0$, когда $\epsilon \sim \alpha / v_a \rightarrow \infty$, $G \sim E$, поэтому оказывается, что $R \sim 1$, и в соответствии с (14) $\epsilon \sim (RT)^{-1} \sim T^{-1}$.

Иная ситуация в сильноанизотропном диэлектрике, где электростатические поля экранируются не столь простым образом. Для большинства молекул, взаимодействие с которыми вносит основной вклад в поле G , электростатические силы при $\epsilon^x \gg 1$ уменьшаются не в ϵ^x , а в $(\epsilon^x)^{1/2}$ раз. (Это следует из того, что для определения электрических полей в соответствующих уравнениях Пуассона при сведении их к стандартному виду следует произвести замену переменных $x \rightarrow x (\epsilon^x)^{-1/2}$). Таким образом, здесь при $\epsilon^x \gg 1$ $G \sim (\alpha^x / v_a (\epsilon^x)^{1/2}) E \sim (\epsilon^x)^{1/2} E$ и соответственно $R \sim (\epsilon^x)^{-1/2}$, $\epsilon^x \sim T^{-2}$.

Перейдем к исследованию ситуации, когда наряду с дальнедействием существенными являются и ближкодействующие силы. Здесь при некоторой температуре T_c $\epsilon^x \rightarrow \infty$, и в системе происходит сегнетоэлектрический переход. Значение температуры Кюри T_c определяется, как и ранее, с помощью предельного перехода $\epsilon^x \rightarrow \infty$ в уравнении на ϵ^x (18). На рис. 1 приведена зависимость отношения T_c / T_{mf} от параметра ξ (16), когда ближкодействие имеет изинговский вид, и $I(\mathbf{k})$ дается формулой (17). Видно, что в сильноанизотропном кристалле значения T_c лежат ближе к T_{mf} , максимальное отношение $T_c / T_{mf} \simeq 0.80$ оказывается больше, чем в изотропном. При уменьшении ξ T_c / T_{mf} спадает менее полого, чем прежде. Такое приближение к результатам теории молекулярного поля, по-видимому, обусловлено тем, что здесь диполь-дипольные силы экранируются слабее, чем в изотропном случае, что ведет к возрастанию эффективного радиуса взаимодействия, а соответственно и к увеличению точности теории молекулярного поля.

Перейдем к исследованию температурных зависимостей диэлектрической проницаемости. В пределе высоких температур, проводя в (18), (19) разложение по степеням $(\epsilon^x - 1)$ и затем осуществляя приближенное аналитическое продолжение по найденным первым членам высокотемпературного ряда, для ϵ^x , как и обычно, получаем закон Кюри—Вейсса

$$\epsilon^x - 1 \simeq \frac{C}{T} + \frac{C\theta}{T^2} \simeq C / (T - \theta), \quad T \gg \theta. \quad C = \frac{4\pi p^2}{v_a}, \quad \theta = T_{mf} = \frac{p^2}{v_a} F^{xx}(0), \quad (21)$$

где константы Θ и C (параэлектрическая температура Кюри и константа Кюри) имеют те же значения, что и в теории молекулярного поля [13]. Подчеркнем, что величина Θ совпадает с T_{mf} . Как видно из рис. 1, отличие Θ от T_c может быть весьма существенным, при этом, если T_c порядка комнатной температуры, выход на асимптотику (21) вплоть до температуры плавления кристалла не происходит.

Найдем зависимость $\epsilon^x(T)$ при $T \rightarrow T_c$. С помощью (18) и (19), считая, что $F^{xx}(k)$ дается формулой (11), и учитывая, что в существенной области малых k ($I(0) - I(k) \sim k^2$), находим, что при $T \rightarrow T_c$ ϵ^x изменяется по закону $\epsilon^x \sim \tau^{-1} \ln \tau^{-1}$ ($\tau = T/T_c - 1$). Этот результат незначительно отличается от истинной особенности ϵ^x в таких системах: $\epsilon^x \sim \tau^{-1} (\ln \tau^{-1})^{1/2}$ [14].

Исследование поведения $\epsilon^x(T)$ в широкой области температур проведем по формулам (11), (17) — (19), используя численные методы. Характеризуем изменения ϵ^x с помощью эффективного критического индекса $\gamma(\tau)$ [15]

$$\gamma(\tau) = - \frac{\partial \ln(\epsilon^x(\tau) - 1)}{\partial \ln \tau}, \quad \tau = T/T_c - 1. \quad (22)$$

Зависимость $\gamma(\tau)$ при различных значениях параметра ξ приведена на рис. 2. Видно, что при $\tau = 0.1 \div 1$ γ практически постоянен. Его значение попадает в интервал $\gamma = 1.10 \div 1.15$ и практически не зависит от параметра ξ (заметим, что здесь γ весьма близок к критическому индексу для модели Изинга [16]). При $\tau < 0.1$ γ уменьшается до значения $\gamma(0) = 1$ (эта область изменения τ не представлена на рис. 2, выполненном в полулогарифмическом масштабе). При $\tau > 1$ поведение $\gamma(\tau)$ существенно определяется величиной ξ . При $\xi > 0.3$ $\gamma(\tau)$ постепенно спадает до своего предельного значения $\gamma(\infty) = 1$. Однако при $\xi < 0.3$ имеются температурные интервалы, где $\gamma(\tau)$ даже увеличивается с ростом τ .

При $\xi > 0.3$, как видно из рис. 1, параэлектрическая температура Кюри Θ не более чем в два раза превышает T_c (напомним, что $\Theta = T_{mf}$). В результате при $\tau \simeq 1$, когда кончается область постоянства $\gamma(\tau)$ вблизи T_c , температура оказывается порядка Θ ($T \simeq 2T_c \sim \Theta$). При таких температурах уже начинается выход на высокотемпературную асимптотику ($\epsilon^x - 1 \sim T^{-1}$), и $\gamma(\tau)$ спадает. Иначе обстоит дело при $\xi < 0.3$. Здесь близкое действие, а соответственно и T_c малы, поэтому при $\tau \simeq 1$ значение T попадает в интервал $T_c < T < \Theta$. При таких T энергия близкого действия в расчете на одну молекулу мала по сравнению с температурой. С другой стороны, еще не достигается область температур, при которых справедлив закон Кюри—Вейса. Поэтому зависимость $\epsilon^x(T)$ приближается к закону $\epsilon^x \sim T^{-2}$ (20), выполняющемуся при $T \ll \Theta$ и чисто электростатическом взаимодействии между молекулами, и $\gamma(\tau)$ начинает возрастать. Очевидно, что рост $\gamma(\tau)$ в этой области тем больше, чем меньше ξ , а значит, чем с большим запасом выполняется неравенство $T_c < T < \Theta$ (подчеркнем, что возможное возрастание γ с температурой не связано с выбранным видом близкого действия). Например, для максимального значения γ_{\max} имеем при $\xi = 0.2$ $\gamma_{\max} \simeq 1.2$, при $\xi \ll 0.1$ $\gamma_{\max} \simeq 2$. При дальнейшем увеличении τ , когда T становится больше чем Θ , $\gamma(\tau)$ спадает к предельному значению $\gamma(\infty) = 1$ (рис. 2).

Авторы признательны Э. Л. Нагаеву за многочисленные полезные обсуждения.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Рассмотрим, как влияет на формулы для ϵ сильноанизотропного кристаллического полярного диэлектрика с чисто электростатическим взаимодействием между молекулами учет неориентационной ионной поляризуемости. Расчет ведем в рамках простейшей одноионной модели [13]. При этом в качестве «молекулы» диэлектрика выступает вся элементарная ячейка кристалла. Считаем, что у ионов, определяющих поляризацию кристалла, имеется два симметричных положения равновесия, расположенных на оси x . Дипольный момент ячейки складывается из постоянного

по абсолютной величине момента $\pm p = \pm qd$ (q — заряд иона, d — расстояние от центра ячейки до равновесного положения), а также момента qr , где r — смещение иона от положения равновесия, вблизи которого он в данный момент находится. (Конечно, дипольный момент ячейки определяется и диполями, возникающими при смещениях других ионов, деформацией других ионов и т. п. Кроме того, эти дипольные моменты вносят вклад в локальные поля, действующие на выделенные ионы). Учет этих эффектов в рамках развитой методики не встречает принципиальных трудностей и не изменяет вида окончательного результата. Диэлектрическая проницаемость системы представляет собой диагональный тензор, компоненты которого $\epsilon^y = \epsilon^z = \epsilon_0$ и ϵ^x различны между собой. Величину компонент тензора ϵ ищем способом, развитым в разделе 1, причем для описания колебания ионов ограничиваемся гармоническим приближением. Прежде всего в полной аналогии с (12), (13) находим поле $\langle E_0 \rangle_0$, действующее на некоторый выделенный диполь

$$\langle E_0^\beta \rangle_0 = E^\beta / R^\beta + \frac{4\pi (p_0^\beta \beta_x + qr^\beta)}{v_a (\epsilon^\beta - 1)} \left(\frac{\epsilon^\beta + 2}{3} - \frac{1}{R^\beta} \right), \quad \beta = x, y, \quad (\text{II}, 1)$$

$$R^x = v_a \int \left\{ 1 - \frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0} \frac{k_x^2}{k^2} \right\} \left\{ 1 + \frac{\epsilon^x - \epsilon_0}{\epsilon_0} \frac{k_x^2}{k^2} \right\} d^3k. \quad (\text{II}, 2)$$

Затем с помощью (II, 1) получаем значение среднего дипольного момента элементарной ячейки во внешнем поле E . (При этом термодинамическое усреднение проводим не только по направлениям постоянного момента p , но и посредством интегрирования по пространственным координатам r (пределы интегрирования, как и обычно, можно распространить до бесконечности). В результате находим, что ϵ_0 , как и следовало ожидать, дается формулой Клаузиуса—Моссотти (1). ϵ^x определяется из уравнения

$$(\epsilon^x - 1) R^x \left\{ R^x \frac{\epsilon^x - \epsilon_0}{\epsilon_0 - 1} \left/ \left(R^x \frac{\epsilon^x - \epsilon_0}{\epsilon_0 - 1} + \frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} \right) \right\} = \frac{4\pi p^2}{v_a T}. \quad (\text{II}, 3)$$

При $\epsilon_0 = 1$ (II, 3), разумеется, переходит в (18), а при $p = 0$ из (II, 3) следует, что $\epsilon^x = \epsilon_0$.

Как и при анализе формулы (18), рассмотрим наиболее интересную область $T \rightarrow 0$, где $\epsilon^x \gg \epsilon_0$. Из (II, 3) следует, что в этом случае $\epsilon^x \sim (\epsilon_0 T^2)^{-1}$. Т. е. учет неориентационной поляризуемости не изменяет закона $\epsilon^x \sim T^{-2}$, полученного в разделе 2 для ϵ сильноанизотропных кристаллов при малых T , а лишь приводит к уменьшению в $(\epsilon_0)^{1/2}$ раз значения температуры, с которой начинается выход на асимптотику (20), и уменьшению в ϵ_0 раз значений ϵ^x в этой области. Заметим, что аналогичный результат следует и из качественных соображений, приведенных после формулы (20).

В рамках одноионной модели аналогичным образом можно рассмотреть и ангармонические сегнетоэлектрические кристаллы. При этом, если молекулы не обладают постоянным дипольным моментом, то закон Кюри—Вейсса выполняется практически во всей параэлектрической области. Причем параэлектрическая температура Кюри здесь совпадает с $T_{0,0}$, которая по-прежнему дается формулой (15) (с соответствующей T_m) и может значительно отличаться от получаемой в теории молекулярного поля.

Л и т е р а т у р а

- [1] Onsager L. J. Amer. Chem. Soc., 1936, vol. 58, p. 1886.
- [2] Kirkwood J. G. Ann. N. Y. Acad. Sci., 1940, vol. 40, art. 5, p. 315—320.
- [3] Браун В. Диэлектрики. М.: ИЛ, 1961. 326 с.
- [4] Френкель Я. И. Собрание избранных трудов, т. 3. Кинетическая теория жидкостей. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1959. 460 с.
- [5] Böttcher C. J. F., Bordewijk P. Theory of electric polarisation, vol. 1. Amsterdam etc.: Elsevier scientific publishing company, 1973. 425 p.
- [6] Van Vleck J. H. Ann. N. Y. Acad. Sci., 1940, vol. 40, art. 5, p. 293—299.
- [7] Лидоренко Н. С., Зильберварг В. Е., Нагаев Э. Л. ЖЭТФ, 1980, т. 78, № 1, с. 180—188.

- [8] Борн М., Хуан Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. М.: ИЛ, 1958. 488 с.
- [9] Уайт Р. Квантовая теория магнетизма. М.: Мир, 1985. 304 с.
- [10] Nagaev E. L. Sol. St. Commun., 1985, vol. 54, N 54, p. 123—126.
- [11] Тябликов С. В. Методы квантовой теории магнетизма. М.: Наука, 1965. 334 с.
- [12] Бекстер Р. Точно решаемые задачи в статистической механике. М.: Мир, 1985. 486 с.
- [13] Вакс В. Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М.: Наука, 1973. 327 с.
- [14] Ларкин А. И., Хмельницкий Д. Е. ЖЭТФ, 1969, т. 56, № 5, с. 2087—2096.
- [15] Брус А., Каули Р. Структурные фазовые переходы. М.: Мир, 1984. 407 с.
- [16] Поташицкий А. З., Покровский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982. 381 с.

ВНИИТ
Москва

Поступило в Редакцию
2 февраля 1987 г.
В окончательной редакции
6 июля 1987 г.