

## ТЕРМОДИНАМІЧНІ ФУНКЦІЇ МОДЕЛІ ДЕ ЖЕНА В НАБЛИЖЕННІ САМОУЗГОДЖЕНОГО ПОЛЯ

М. Кориневський <sup>a, b</sup>

<sup>a</sup> *Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України  
вул. Свенціцького 1, 79011 Львів, Україна*

<sup>b</sup> *Національний університет “Львівська політехніка”  
вул. С. Бандери 12, 79013, Львів, Україна*

(Отримано 27 лютого 2009 р.)

На основі отриманої в наближенні самоузгодженого поля вільної енергії моделі де Жена розраховано її основні термодинамічні функції. Проаналізовано їх поведінку та асимптотичні значення в границі низьких і високих температур, а також в околі точки сегнетоелектричного фазового переходу. Показано, що у наближенні самоузгодженого поля ентропія і питома теплоємність системи підлягають третьому началу термодинаміки.

**Ключові слова:** модель де Жена, сегнетоелектрики, термодинамічні функції

**PACS:** 77.84.F

**УДК:** 538.9

### Вступ

Широковідома в теорії сегнетоелектричних і магнітних явищ, а також у фізиці полімерів модель де Жена [1] своєю появою завдячує роботі Р. Блінца [2], у якій для адекватного опису руху протонів на водневих зв'язках у кристалі  $KH_2PO_4$  було вперше запропоновано використати потенціал з двома мінімумами. У такому потенціалі перехід протона із одного мінімуму до другого можна здійснювати шляхом квантового ефекту – тунелювання. Окрім того, повна міжпротонна взаємодія мовою квазіспінових операторів має вигляд гамільтоніану Ізінга [3]. Отже, врахування цих двох ефектів в одному гамільтоніані привело до формулювання окремої моделі статистичної фізики – моделі де Жена.

Повний вивід гамільтоніану системи протонів, що рухаються на водневих зв'язках у кристалі типу  $KH_2PO_4$ , можна отримати (див. [4]), використавши зображення вторинного квантування на базисі квантованих хвильових функцій

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_i [a_i \phi_i^a(\vec{r}) + b_i \phi_i^b(\vec{r})] \quad (1)$$

для гамільтоніану

$$H = \sum_i H_1(\vec{r}_i) + \sum_{i,j} H_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j). \quad (2)$$

Тут  $\phi_i^a(\vec{r}), \phi_i^b(\vec{r})$  – хвильові функції основного стану  $i$ -го протона у “лівій” (а) та “правій” (б) ямах на водневому зв'язку,  $H_1(\vec{r}_i)$  – частина енергії системи протонів, яка залежить від конфігурації  $i$ -го протона,  $H_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$  – енергія взаємодії  $i$ -го й  $j$ -го протонів,  $a_i, b_i$  – фермі-оператори. Взагалі кажучи, до повного базису хвильових функцій мали б входити і усі хвильові функції вищих збуджених

станів протонів, проте є підстави вважати [5], що в області температур, які відповідають, наприклад, реальним температурам сегнетоелектричних фазових переходів у кристалах з водневими зв'язками, такі збуджені стани залишаються незаповненими.

Беручи до уваги, що повна імовірність для протона зайняти одну із потенціальних ям на водневому зв'язку дорівнює 1 (умова гомеополарності)

$$a_i^+ a_i + b_i^+ b_i = 1,$$

зручно перейти до зображення квазіспінових операторів

$$S_i^x = \frac{1}{2} (a_i^+ b_i + b_i^+ a_i),$$

$$S_i^y = \frac{1}{2i} (a_i^+ b_i - b_i^+ a_i),$$

$$S_i^z = \frac{1}{2} (a_i^+ a_i - b_i^+ b_i).$$

У цьому зображенні повний гамільтоніан протонної системи має вигляд

$$H = \sum_i \Gamma_i S_i^x -$$

$$-\frac{1}{2} \sum_{i,j} \{ J_{ij} S_i^z S_j^z + L_{ij} (S_i^x S_j^z + S_i^z S_j^x) + K_{ij} S_i^x S_j^x \},$$

де  $\Gamma_i$  – енергія тунелювання протона на  $i$ -му водневому зв'язку,  $J_{ij}$  – енергія прямої взаємодії  $i$ -го та  $j$ -го протонів,  $K_{ij}, L_{ij}$  – потенціали, що описують інтерференційні ефекти між процесами тунелювання та впорядкуванням протонів. Усі ці величини визначаються інтегралами від базисних хвильових функцій  $\Phi_i^a(\vec{r}), \Phi_i^b(\vec{r})$ , їхні значення залежать від ступеня перекриття цих функцій. Нехтуючи величинами другого ступеня малості у

$H$ , отримуємо ефективний гамільтоніан, знаний як гамільтоніан де Жена

$$H = \Gamma \sum_i S_i^x - \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} S_i^z S_j^z.$$

Незважаючи на багаторічне інтенсивне використання цієї моделі для опису деяких фізичних властивостей різноманітних матеріалів, зокрема сегнетоелектриків з водневими зв'язками, інтерес до неї залишається невичерпаним. Актуальними, зокрема, є питання врахування короткосяжних міжчастинкових взаємодій та їхній вплив на динамічні характеристики системи. Останнім часом увага дослідників моделі де Жена звернена на опис деформаційних властивостей кристала, врахування часткового дейтерування системи (заміна водню на дейтерій), а також вивчення ефектів безладу, що виникають у разі нерегулярного заповнення вузлів ґратки атомами різних сортів [7–10]. Але навіть у своїй найпростішій формі детального вивчення моделі ще не завершено. Сюди належить розрахунок термодинамічних функцій у широкому діапазоні температури та зміни внутрішніх параметрів. Вирішенню саме цих проблем присвячена ця робота.

## I. Вільна енергія

Маючи на увазі обчислення надалі термодинамічних функцій, розглянемо гамільтоніан моделі де Жена в зовнішньому електричному полі  $E$

$$H = \Gamma \sum_i S_i^x - \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} S_i^z S_j^z - \mu E \sum_i S_i^z, \quad (1.1)$$

де  $\mu$  – ефективний максимальний дипольний момент водневого зв'язка.

Не ставлячи за мету детальне вивчення системи (1.1) в околі точки фазового переходу, де істотне значення мають флуктуаційні процеси, для знаходження власних значень енергії використаємо наближення самоузгодженого поля. Як відомо [6], це наближення полягає у нехтуванні квадратичними флуктуаціями квазіспінового моменту для вузлів кристалічної ґратки, що не збігаються. Тобто

$$(S_i^z - \langle S_i^z \rangle) (S_j^z - \langle S_j^z \rangle) = 0, \quad i \neq j, \quad (1.2)$$

де

$$\langle S_i^z \rangle = \frac{Sp(S_i^z e^{-\beta H})}{Sp e^{-\beta H}} \quad (1.3)$$

– термодинамічне середнє квазіспінового моменту водневого зв'язка.

Для виділення у (1.1) доданка (1.2) зручно використати тотожну заміну

$$S_i^z = (S_i^z - \langle S_i^z \rangle) + \langle S_i^z \rangle, \quad (1.4)$$

і ввести позначення

$$\vec{P} = \sum_i \vec{p}_i = \vec{\mu} \sum_i \langle S_i^z \rangle \quad (1.5)$$

– повний дипольний момент (поляризація) системи. Для випадку сегнетоелектричного упорядкування у регулярному кристалі (середнє значення дипольного моменту кожного вузла кристалічної ґратки не залежить від номера цього вузла) маємо

$$\vec{P} = N \vec{p}_i, \quad \vec{p}_i = \vec{\mu} \langle S^z \rangle. \quad (1.6)$$

Отже, напрям поляризації кристала збігається із напрямом осі  $z$ . А для дипольного моменту вузла маємо вираз

$$p = \mu \langle S^z \rangle. \quad (1.7)$$

Після підстановки (1.4) та (1.7) у (1.1) і використання умови (1.2) отримуємо

$$H = \sum_i H_i = \sum_i \left\{ \Gamma S_i^z - \left( \frac{Jp}{\mu} + \mu E \right) S_i^z + \frac{Jp^2}{2\mu^2} \right\}. \quad (1.8)$$

Тут  $J = \sum_j J_{ij}$  – взаємодія  $i$ -го вузла кристалічної ґратки (водневого зв'язка) з усіма навколишніми його сусідами (не обов'язково найближчими). Вираз  $\frac{Jp}{\mu}$  має сенс молекулярного поля Вейсса [6]. Тому зазвичай гамільтоніан (1.8) називають гамільтоніаном де Жена у наближенні молекулярного (середнього) поля.

Для діагоналізації (знаходження власних значень) гамільтоніана (1.8) можна скористатись унітарним перетворенням операторів  $S_i^x, S_i^z$ .

$$\begin{aligned} S_i^x &= \cos \alpha \sigma_i^x - \sin \alpha \sigma_i^z, \\ S_i^z &= \sin \alpha \sigma_i^x + \cos \alpha \sigma_i^z, \end{aligned} \quad (1.9)$$

вибираючи “кут повороту”  $\alpha$  з умови рівності нулеві множника при  $\sigma_i^x$ . Ця умова має вигляд

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Gamma}{\frac{Jp}{\mu} + \mu E}. \quad (1.10)$$

У результаті вихідний гамільтоніан де Жена (1.1) у зовнішньому електричному полі набуває такої форми:

$$H = - \sum_i \left\{ \sqrt{\left( \frac{Jp}{\mu} + \mu E \right)^2 + \Gamma^2} \sigma_i^z + \frac{Jp^2}{2\mu^2} \right\}, \quad (1.11)$$

де величини  $\sigma_i^z = \pm 1$  мають сенс  $z$ -складових оператора квазіспіну.

Власні значення (1.11) тепер легко обчислити.

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= N \left( -\sqrt{\left( \frac{Jp}{\mu} + \mu E \right)^2 + \Gamma^2} + \frac{Jp^2}{2\mu^2} \right), \\ \lambda_2 &= N \left( \sqrt{\left( \frac{Jp}{\mu} + \mu E \right)^2 + \Gamma^2} + \frac{Jp^2}{2\mu^2} \right), \end{aligned} \quad (1.12)$$

де  $N$  – число вузлів кристалічної ґратки. Для статистичної суми  $z = Sp e^{-\beta H} = \sum_n e^{-\beta \lambda_n}$ ,  $\beta = \frac{1}{kT}$ ,

$k$  – стала Больцмана,  $T$  – абсолютна температура, маємо

$$Z = \left\{ 2ch \left[ \beta \sqrt{\left( \frac{Jp}{\mu} + \mu E \right)^2 + \Gamma^2} \right] e^{-\frac{\beta J p^2}{2\mu^2}} \right\}^N. \quad (1.13)$$

А для вільної енергії

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z,$$

$$F = -\frac{N}{\beta} \ln \left\{ 2ch \left[ \beta \sqrt{\left( \frac{Jp}{\mu} + \mu E \right)^2 + \Gamma^2} \right] \right\} + \frac{N J p^2}{2\mu^2}. \quad (1.14)$$

Як відомо, вільна енергія є характеристичною функцією системи за заданих зовнішніх параметрів: температури і об'ємі,  $dF = -SdT - pdV$ ,  $S$  – ентропія,  $p$  – тиск,  $V$  – об'єм. Усі термодинамічні функції визначаються як часткові похідні від  $F$ .

У нашому випадку одним із зовнішніх параметрів є не об'єм, а електричне поле  $E$ . Термодинамічно спряженою величиною до електричного поля є поляризація  $P$ . Тому маємо тут таке термодинамічне співвідношення

$$dF = -SdT - PdE.$$

На його основі обчислюватимемо термодинамічні функції моделі де Жена.

## II. Термодинамічні функції

### а) Поляризація

$$P = -\frac{\partial F}{\partial E} = \mu N \left( \frac{Jp}{\mu} + \mu E \right) \frac{th \left[ \beta \sqrt{\left( \frac{Jp}{\mu} + \mu E \right)^2 + \Gamma^2} \right]}{\sqrt{\left( \frac{Jp}{\mu} + \mu E \right)^2 + \Gamma^2}}. \quad (2.1)$$

Маємо трансцендентне рівняння для параметра впорядкування (дипольного моменту кожного вузла)  $p = \frac{P}{N}$ , яке при  $E \neq 0$  завжди містить ненульовий розв'язок  $p \neq 0$ .

При  $E = 0$  із (2.1) отримуємо рівняння для параметра спонтанного впорядкування (спонтанної поляризації)

$$p = Jp \frac{th \left[ \beta \sqrt{\frac{J^2 p^2}{\mu^2} + \Gamma^2} \right]}{\sqrt{\frac{J^2 p^2}{\mu^2} + \Gamma^2}}, \quad (2.2)$$

яке має тривіальний розв'язок  $p = 0$  і нетривіальний  $p \neq 0$ , що задовольняє рівняння

$$\sqrt{\frac{J^2 p^2}{\mu^2} + \Gamma^2} = J th \left[ \beta \sqrt{\frac{J^2 p^2}{\mu^2} + \Gamma^2} \right] \quad (2.3)$$

лише за температур, нижчих від певної критичної  $kT_c$ .

Критичну температуру визначимо з умови  $p \rightarrow 0$  у рівнянні (2.3)

$$\Gamma = J th \beta_c \Gamma,$$

або

$$kT_c = \frac{\Gamma}{Arth \frac{\Gamma}{J}}. \quad (2.4)$$

За низьких температур ( $\beta \rightarrow \infty$ ) із (2.3) отримуємо вираз для максимального значення параметра впорядкування (параметр впорядкування насичення)

$$p_s = \mu \sqrt{1 - \frac{\Gamma^2}{J^2}}. \quad (2.5)$$

Як бачимо, природним обмеженням на величину тунелювання  $\Gamma$  є умова  $\Gamma \leq J$ .

При  $\Gamma = 0$  маємо

$$kT_c = J, \quad p_s = \mu. \quad (2.6)$$

Для вивчення поведінки параметра впорядкування в околі критичної температури (2.4) розкладемо ліву і праву частини рівняння (2.3) в ряди по  $p^2$  з точністю до  $p^4$ . Отримаємо біквдратне рівняння

$$\frac{\beta^2 J^4 \left( 1 - 2sh^2 \beta \Gamma - \frac{sh \beta \Gamma ch \beta \Gamma}{\beta \Gamma} \right) p^4}{4\Gamma^2 ch^4 \beta \Gamma} + \left( \frac{\beta J^2 th \beta \Gamma}{\Gamma ch^2 \beta \Gamma} - 1 \right) \frac{p^2}{\mu^2} + th^2 \beta \Gamma - \frac{\Gamma^2}{J^2} = 0. \quad (2.7)$$

Через громіздкість повного виразу для  $p^2$  подамо його значення при малих  $\Gamma$

$$p^2 = \frac{6\mu^2}{3 - \beta_c^2 J^2} \left( 1 - \frac{\Gamma^2}{J^2} \right) \frac{T_c - T}{T_c}. \quad (2.8)$$

Як бачимо, і в області фазового переходу тунелювання понижуює величину параметра впорядкування. У відсутності тунелювання, при  $T \leq \frac{J}{k}$

$$p = \mu \sqrt{\frac{3(T_c - T)}{T_c}}. \quad (2.9)$$

Цей результат відповідає наближенню середнього поля із критичним індексом  $\beta = \frac{1}{2}$ .

### б) Діелектрична сприйнятливість

Згідно з означенням, діелектричною сприйнятливістю є реакція поляризації на нескінченно мале зовнішнє електричне поле

$$\chi = \left( \frac{\partial P}{\partial E} \right)_{E=0}. \quad (2.10)$$

Беручи до уваги зв'язок між поляризацією  $P$  і параметром сегнетоелектричного впорядкування  $p$  (1.6), а також рівняння (2.1), після диференціювання отримуємо такий вираз для  $\chi$ :

$$\chi = \frac{N\mu^2}{2} \frac{\sqrt{\frac{J^2 p^2}{\mu^2} + \Gamma^2} th \left[ \beta \sqrt{\frac{J^2 p^2}{\mu^2} + \Gamma^2} \right] + \frac{\beta^2 J^2 p^2}{\mu^2 ch^2 \left[ \beta \sqrt{\frac{J^2 p^2}{\mu^2} + \Gamma^2} \right]} - \frac{Jp^2}{\mu^2}}{2 \frac{J^2 p^2}{\mu^2} + \Gamma^2 - J \sqrt{\frac{J^2 p^2}{\mu^2} + \Gamma^2} th \left[ \beta \sqrt{\frac{J^2 p^2}{\mu^2} + \Gamma^2} \right] - \frac{\beta J^3 p^2}{\mu^2 ch^2 \left[ \beta \sqrt{\frac{J^2 p^2}{\mu^2} + \Gamma^2} \right]}}. \quad (2.11)$$

Проаналізуємо поведінку діелектричної сприйнятливості за високих і низьких температур, а також в околі точки  $T = T_c$ .

– *високі температури*

При  $T > T_c$   $p = 0$ , тоді

$$\chi = \frac{N\mu^2 th \beta \Gamma}{2\Gamma \left(1 - \frac{J}{\Gamma} th \beta \Gamma\right)} \quad (2.12)$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \chi = 0. \quad (2.13)$$

У точці  $T = T_c$  (формула (2.4))  $\chi \rightarrow \infty$ , тобто існує фазовий перехід другого роду.

За відсутності тунелювання ( $\Gamma \rightarrow 0$ ) із (2.12) отримуємо

$$\chi = \frac{N\mu^2 \beta}{2(1 - \beta J)}. \quad (2.14)$$

У цьому випадку діелектрична сприйнятливості має особливість у точці (2.6).

– *низькі температури*

Підставляючи у (2.11) значення параметра впорядкування насичення (2.5), отримуємо

$$\chi = \frac{N\mu^2}{2} \frac{J th \beta J + \frac{\beta(J^2 - \Gamma^2)}{ch^2 \beta J} - \frac{J^2 - \Gamma^2}{J}}{J^2(2 - th \beta J) - \Gamma^2 - \frac{\beta J(J^2 - \Gamma^2)}{ch^2 \beta J}} \quad (2.15)$$

в) *Щитома ентропія*

З термодинамічної рівності  $dF = -SdT - PdE$

$$\frac{S}{N} = -\frac{1}{N} \frac{\partial F}{\partial T} = k \ln \left( 2ch \left[ \beta \sqrt{\frac{J^2 p^2}{\mu^2} + \Gamma^2} \right] \right) - k\beta \sqrt{\frac{J^2 p^2}{\mu^2} + \Gamma^2} th \left[ \beta \sqrt{\frac{J^2 p^2}{\mu^2} + \Gamma^2} \right]. \quad (2.19)$$

Повна похідна ентропії за температурою має такий вигляд:

$$\frac{1}{N} \frac{dS}{dT} = \frac{k^2 \beta^3 \left( \frac{J^2 p^2}{\mu^2} + \Gamma^2 \right)}{ch^2 \left[ \beta \sqrt{\frac{J^2 p^2}{\mu^2} + \Gamma^2} \right]} \left( 1 + \frac{\beta J}{ch^2 \left[ \beta \sqrt{\frac{J^2 p^2}{\mu^2} + \Gamma^2} \right] - \beta J} \right). \quad (2.20)$$

Зауважимо, що другий доданок у квадратних дужках пов'язаний із  $\frac{dp}{dT} \neq 0$  (він існує лише при  $T < T_c$ ).

– *високі температури*

При  $T > T_c$   $p = 0$ , тоді

$$\frac{S}{N} = k \ln(2ch\beta\Gamma) - k\beta\Gamma th\beta\Gamma,$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \chi = \frac{N\mu^2 \Gamma^2}{2J(J^2 - \Gamma^2)}. \quad (2.16)$$

Як бачимо, при  $T \rightarrow 0$ , завдяки існуванню квантового ефекту тунелювання ( $\Gamma \neq 0$ ), діелектрична сприйнятливості залишається скінченною. До того ж за відсутності тунелювання (класична взаємодіюча система) у цій границі  $\chi = 0$ .

Відзначимо також, що за низьких температур з'являється можливість квантового фазового переходу при  $\Gamma \rightarrow J$ .

– *окол  $T_c$*

Розклавши вираз (2.11) за  $\Delta\beta = \beta_c - \beta$  при  $T > T_c$  і за  $\Delta\beta' = \beta - \beta_c$  (та використавши (2.8)) при  $T < T_c$ , отримуємо асимптотичні значення діелектричної сприйнятливості  $\chi_+$  та  $\chi_-$  відповідно.

$$\chi_+ = \frac{N\mu^2 k T_c}{2(J^2 - \Gamma^2)(T - T_c)}. \quad (2.17)$$

$$\chi_- = \frac{N\mu^2 T_c A(T_c, \Gamma, J)}{T_c - T}. \quad (2.18)$$

Значення коефіцієнта  $A(T_c, \Gamma, J)$  не наводимо у зв'язку з громіздкістю. Основний висновок: як вище, так і нижче від точки фазового переходу характер розбіжності сприйнятливості є однаковим із критичним показником  $\gamma = 1$ .

$$\frac{1}{N} \frac{dS}{dT} = \frac{\beta^3 k^2 \Gamma^2}{ch^2 \beta \Gamma}. \quad (2.21)$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{S}{N} = k \ln 2,$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \frac{dS}{dT} = 0. \quad (2.22)$$

– низькі температури

При  $T < T_c$ , використавши значення параметра впорядкування насичення (2.5),

$$\frac{S}{N} = k \ln(2ch\beta J) - k\beta J th\beta J,$$

$$\frac{1}{N} \frac{dS}{dT} = \frac{k^2 \beta^3 J^2}{ch^2 \beta J - \beta J}. \quad (2.23)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{S}{N} = 0,$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{N} \frac{dS}{dT} = 0. \quad (2.24)$$

– окол  $T_c$

У точці  $T = T_c$  ентропія є неперервною функцією температури із значенням

$$\frac{S}{N} = k \left( \ln \frac{2J}{\sqrt{J^2 - \Gamma^2}} - \frac{\Gamma}{J} \text{Arth} \frac{\Gamma}{J} \right). \quad (2.25)$$

Цікавим є питання про характер поведінки ентропії при  $T \rightarrow T_c$  справа і зліва від  $T_c$ .

$T \geq T_c$

$$\frac{1}{N} \left( \frac{dS}{dT} \right)_+ = k^2 \Gamma^2 \beta_c^3 \frac{J^2 - \Gamma^2}{J^2}. \quad (2.26)$$

$T \leq T_c$

$$\frac{1}{N} \left( \frac{dS}{dT} \right)_- = \frac{k^2 \Gamma^2 \beta_c^3}{\frac{J^2}{J^2 - \Gamma^2} - \beta_c J}. \quad (2.27)$$

Порівнюючи вирази (2.26) та (2.27), можна встановити, що

$$\left( \frac{dS}{dT} \right)_+ < \left( \frac{dS}{dT} \right)_-, \quad (2.28)$$

оскільки

$$\frac{J^2 - \Gamma^2}{J^2} < \frac{1}{\frac{J^2}{J^2 - \Gamma^2} - \beta_c J}. \quad (2.29)$$

У самій точці переходу ( $T = T_c$ ) ентропія має злам.

г) *Питома теплоємність*

З дефініції питомої теплоємності та зв'язку між внутрішньою енергією та вільною енергією і ентропією

$$U = F + TS$$

отримуємо таку формулу для розрахунку

$$C = \frac{dU}{dT} = \frac{dF}{dT} - \frac{\partial F}{\partial T} - T \frac{d}{dT} \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right). \quad (2.30)$$

Виконавши диференціювання та пам'ятаючи до того ж, що параметр впорядкування  $p$  є функцією температури (при  $T < T_c$ ), маємо

$$\frac{C}{N} = \frac{k\beta^2 \left( \frac{J^2 p^2}{\mu^2} + 4\Gamma^2 \right)}{4ch^2 \left[ \beta \sqrt{\frac{J^2 p^2}{\mu^2} + 4\Gamma^2} \right]} \left[ 1 - \frac{1 - \frac{J}{\sqrt{\frac{J^2 p^2}{\mu^2} + 4\Gamma^2}} th \left[ \beta \sqrt{\frac{J^2 p^2}{\mu^2} + 4\Gamma^2} \right] - \frac{\beta J}{ch^2 \left[ \beta \sqrt{\frac{J^2 p^2}{\mu^2} + 4\Gamma^2} \right]}}{1 - \frac{\beta J}{ch^2 \left[ \beta \sqrt{\frac{J^2 p^2}{\mu^2} + 4\Gamma^2} \right]}} \right]. \quad (2.31)$$

Зауважимо, що другий доданок у квадратних дужках пов'язаний із  $\frac{dp}{dT} \neq 0$ .

– високі температури

При  $T > T_c$   $\frac{dp}{dT} = 0$ , бо  $p \equiv 0$ , тоді

$$\frac{1}{N} C_+ = \frac{k\beta^2 \Gamma^2}{ch^2 \beta \Gamma}. \quad (2.32)$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} C_+ = 0, \quad \lim_{\Gamma \rightarrow 0} C_+ = 0. \quad (2.33)$$

– низькі температури

При  $T < T_c$  і значенні параметра впорядкування насичення (2.5) маємо

$$\frac{1}{N} C_- = \frac{k\beta^2 J^2 th\beta J}{ch^2 \beta J - \beta J}. \quad (2.34)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_- = 0. \quad (2.35)$$

Як бачимо, обчислена теплоємність у моделі де Жена задовольняє умову третього начала термодинаміки (теорема Нернста)

$$\lim_{T \rightarrow 0} C = 0.$$

– окол  $T_c$

В околі точки фазового переходу питома теплоємність зростає до максимальної величини, залишаючись скінченною

$$C = \frac{k\beta_c^2 \Gamma^2 \left( 1 - \frac{\Gamma^2}{J^2} \right)}{1 - \beta J \left( 1 - \frac{\Gamma^2}{J^2} \right)}. \quad (2.36)$$

Розбіжність  $C$  визначається з умови  $1 - \beta J \left( 1 - \frac{\Gamma^2}{J^2} \right) = 0$ , яка не збігається із умовою на точку фазового переходу (2.4). Можна переконались, що  $C \rightarrow \infty$  лише в точці  $1 - \beta J = 0$  (при  $\Gamma \rightarrow 0$ ), яка визначає  $T_c$  для моделі без тунелювання (2.6).

## Висновки

Квантова за своєю природою модель де Жена в наближенні самоузгодженого поля демонструє переважно класичну поведінку своїх термодинамічних функцій в околі точки фазового переходу. Вперше дано повний опис асимптотичної поведінки моделі в границі високих і низьких температур. Показано,

що в області температур, близьких до нуля, завдяки існуванню квантового ефекту тунелювання, діелектрична сприйнятливості залишається скінченною. Різні можливі часткові випадки модифікації моделі (наявність або відсутність тунелювання) описуються отриманими формулами автоматично. Підтверджено узгодженість поведінки термодинамічних функцій із вимогами третього начала термодинаміки.

## Література

- [1] de Gennes P.G. // *Solid State Commun.* – 1963. – 1. – P. 132–137.
- [2] Blinc R. // *Phys. Chem. Solids.* – 1960. – 13. – P. 204–220.
- [3] Ма Ш. Современная теория критических явлений. – М.: Мир, 1980. – 298с.
- [4] Tokunaga M., Matsubara T. // *Prog. Theor. Phys.* – 1966. – 35. – P. 581–589.
- [5] Стасюк И.В. Теория индуцированных внешними полями эффектов в кристаллах со структурными фазовыми переходами: Автореф. дис. д-ра физ.-мат. наук: 01.04.02 / Киев. – Ин-т теор. физ. АН УССР. – К., 1984. – 343с.
- [6] Сمارт Дж. Эффективное поле в теории магнетизма. – М.: Наука. 1968. – 271 с.
- [7] Levitskii R.R., Lisnii V.M., Baran O.R. // *Condens. Matter Phys.* – 2001. – 4. – P. 523–552.
- [8] Левицький Р.Р., Лісний Б.М. // *Журн. фіз. досл.* – 2002. – 6. – С. 91–108.
- [9] Держко О.В., Забуранний О. // *Укр. фіз. журн.* – 2002. – 47. – С. 599–602.
- [10] Lisnii V.M., Levitskii R.R., Baran O.R. // *Book of abstracts VIII Ukrainian-Polish and III East-European Meeting on Ferroelectrics Physics.* – Lviv (Ukraine). – 2006. – 97 p.

## THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF DE GENNES MODEL IN THE SELF-CONSISTENT FIELD APPROXIMATION

N. Korynevskii<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>*Institute for Condensed Matter Physics of National Academy of Sciences of Ukraine,*

*1 Svientsitskii St., UA-290011 Lviv, Ukraine*

<sup>b</sup>*National University "Lvivska Politechnika"*

*12 S. Bandera Str., 79013, Lviv, Ukraine*

The thermodynamic functions of de Gennes model are calculated on the base of free energy in the self-consistent field approximation. The analysis of their asymptotic values in low and high temperature limits also the behaviour in the neighborhood of ferroelectric phase transition point are done. It is shown that entropy and specific heat in the self-consistent field approximation satisfy the third principle of thermodynamics.

**Keywords:** de Gennes model, ferroelectrics, thermodynamic functions

**PACS:** 77.84.F

**УДК:** 538.9