

用 Weiss 分子场理论对有外电场时铁电体系相变特征的研究*

张晋鲁¹⁾ 李玉强²⁾ 赵兴宇²⁾³⁾ 黄以能²⁾³⁾†

1) (新疆教育学院科研处, 乌鲁木齐 830043)

2) (伊犁师范学院物理科学与技术学院, 新疆凝聚态相变与微结构实验室, 伊宁 835000)

3) (南京大学物理学院, 国家固体微结构实验室, 南京 210093)

(2011 年 10 月 30 日收到; 2011 年 12 月 22 日收到修改稿)

Weiss 分子场理论 (WMFT) 对晶体中顺磁 - 铁磁和顺电 - 铁电相变特征的定量描述是相当成功的. 由于是平均场理论, 又可作为初步分析结构无序体系和复杂组分体系相变行为的理论依据. 但是迄今为止, 并没有对有外电场时 WMFT 的相变特征进行详细研究. 而对铁电体系, 仅仅对分子取向为两个状态时 WMFT 的相变特征进行了研究. 另外, 虽然铁磁与铁电体系的 WMFT 描述极为相似, 但是由于两种体系中微观磁化和极化的单元不同, 导致相应的数学描述与结果也有所不同. 本文首先对外电场中分子取向包含任意状态的铁电体系的 WMFT 相变特征, 包括自发极化、内能和比热以及静态极化率随温度变化进行严格推导; 然后对相变特征随外电场的演变进行了研究. 结果表明: 1) 无外场时, 体系发生二级顺电 - 铁电相变, 且随状态数的增加, 相变温度减小, 这是与铁磁体系不同的地方, 同时单分子的平均极化强度减小, 而内能、比热和极化率增大; 2) 外场的存在, 使得体系原有的二级相变转化为弥散相变, 且外场越强, 弥散温区越大. 上述结果对深入研究铁电体系的相变, 特别是弥散相变无疑是有益的.

关键词: 相变, 弥散相变, 分子场, Weiss 分子场理论

PACS: 05.70.Fh, 64.60.-i, 64.60.Bd, 64.60.Cn

1 引言

大量实验结果表明, Weiss 分子场理论 (Weiss's molecular field theory, WMFT) 对晶体中顺磁 - 铁磁、顺电 - 铁电相变的特征, 包括体系的自发磁 (极) 化、静态磁 (极) 化率、内能和熵及比热随温度变化的定量描述是相当成功的^[1-37]. 又由于是平均场理论, 理论本身对所描述体系的点阵结构并没有特殊的要求, 而且仅有一个分子场因子参量, 因此可作为初步分析结构无序体系和复杂组分体系相变行为的理论依据^[38-43].

通过详细的调研, 作者发现对顺磁 - 铁磁相变体系, 并没有对存在外磁场时 WMFT 的相变特征进行详细研究. 而对顺电 - 铁电相变体系, 仅仅对

分子取向为两个状态时 WMFT 的相变特征进行研究, 对有外电场时 WMFT 的相变特征也没有进行详细研究^[1-37]. 另外, 虽然顺磁 - 铁磁、顺电 - 铁电相变的 WMFT 描述极为相似, 但是由于两种体系中微观磁化和极化的单元不同, 可以预期相应的数学描述与结果也有所不同. 本文首先对外电场中分子取向包含任意个状态的顺电 - 铁电相变体系的 WMFT 相变特征, 包括自发极化、内能和比热、以及静态极化率随温度变化进行严格推导, 然后对相变特征随外电场的演变进行了研究.

2 分子任意取向状态铁电宏观体系的 WMFT

设一个由大量相互作用分子组成的宏观铁电

* 国家自然科学基金 (批准号: 30860076)、国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2012CB821500)、新疆自治区高技术发展项目 (批准号: 200916126) 和新疆自治区科技厅自然科学基金 (批准号: 200821104, 200821184) 资助的课题.

† E-mail: ynhuang@nju.edu.cn

体系, 处于温度为 T 的热浴中, 单位体积的分子数密度为 N , 分子的取向状态数为 m . 当 m 为偶数时, 分子的所有状态表示为 $i = \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}, \dots, \pm\frac{m-1}{2}$; 当 m 为奇数时, 分子的所有状态表示为 $i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm\frac{m-1}{2}$.

设沿着分子取向, 对体系施加空间均匀的静态外电场 E , 体系单位体积的极化强度为 $P_s^{(m)}(T, E)$. 按照 WMFT, 体系中任意一个分子的 Weiss 分子场为

$$F' = E + \beta P_s^{(m)}(T, E), \quad (1a)$$

其中, β 为与 T 无关的分子场因子.

对确定的第 i 个取向状态, 分子沿着 E 方向的电偶极矩分量为 $\frac{2i}{m-1}\mu$ (这是铁电与铁磁体系的不同之处之一^[1-37]), 在 F' 中的能量为 $-\frac{2i}{m-1}\mu \left(E + \frac{\beta}{2} P_s^{(m)}(T, E) \right)$, 其中第二项为分子之间的相互作用能, $1/2$ 因子是为了消除该能量的重复计算, μ 为分子的永久电偶极矩. 为了如下表述的简单, 引入

$$F = E + \frac{\beta}{2} P_s^{(m)}(T, E). \quad (1b)$$

依据 Boltzmann 原理, 可得体系中任意一个分子的配分函数 $Z_m(T, E)$ 、体系的 $P_s^{(m)}(T, E)$ 以及分子的平均内能 $u_m(T, E)$ 为

$$Z_m(T, E) = \sum_{i=-(m-1)/2}^{i=(m-1)/2} e^{\frac{2i}{m-1}\mu F/kT}, \quad (2)$$

$$P_s^{(m)}(T, E) = \frac{N\mu}{Z_m(E, T)} \sum_{i=-(m-1)/2}^{i=(m-1)/2} \frac{2i}{m-1}$$

$$P_s^{(m)}(T, 0) = \begin{cases} 0, & T > T_c^{(m)} \\ \frac{(m+1)N\mu}{3} \sqrt{\frac{15}{m^2+1} \left(1 - \frac{T}{T_c^{(m)}} \right)}, & T \leq T_c^{(m)} \end{cases}, \quad (7)$$

其中,

$$T_c^{(m)} = \frac{N\mu^2\beta}{6k} \frac{m+1}{m-1} \quad (8)$$

为外场 $E = 0$ 时系统的相变温度. 可见, 随 m 的增加, $T_c^{(m)}$ 减小. 这可以理解为分子的取向状态数越多, 分子运动越自由, 因此需要在更低的 T 下体系才能有序化, 即 $T_c^{(m)}$ 越低, 该结果与铁磁体系不同^[24,25].

由方程 (2), (4), (5) 和 (6) 可得:

$$u_m(T, E) = -\frac{\mu F}{Z_m(E, T)} \frac{\partial Z_m(T, E)}{\partial(\mu F/kT)}$$

$$\times e^{\frac{2i}{m-1}\mu F/kT}, \quad (3)$$

$$u_m(T, E) = \frac{1}{Z_m(E, T)} \sum_{i=-(m-1)/2}^{i=(m-1)/2} -\frac{2i\mu F}{m-1} \times e^{\frac{2i}{m-1}\mu F/kT}, \quad (4)$$

其中 k 为 Boltzmann 常数.

3 计算结果与分析讨论

由于方程 (2) 中各个求和项构成一个公比为 $e^{-2\mu F/(m-1)kT}$ 的等比级数, 依据一般的等比级数求和公式, 易得,

$$Z_m(T, E) = \frac{\sinh \left[\frac{m\mu F}{(m-1)kT} \right]}{\sinh \left[\frac{\mu F}{(m-1)kT} \right]}. \quad (5)$$

另外, 由方程 (2), (3) 和 (5) 可得 (详见附录 1):

$$\begin{aligned} P_s^{(m)}(T, E) &= \frac{N\mu}{Z_m(E, T)} \frac{\partial Z_m(T, E)}{\partial(\mu F/kT)} \\ &= \frac{N\mu}{m-1} \left[\frac{m}{\tanh \left(\frac{m}{m-1} \frac{\mu F}{kT} \right)} - \frac{1}{\tanh \left(\frac{1}{m-1} \frac{\mu F}{kT} \right)} \right]. \end{aligned} \quad (6)$$

当 $E = 0$ 时, $P_s^{(m)}(T, 0)$ 较小时的展开为 (详见附录 2)

$$= -\frac{P_s^{(m)}(T, E) \left[E + \beta P_s^{(m)}(T, E)/2 \right]}{N}. \quad (9)$$

体系的单分子平均比热为

$$c_m(T, E) = \frac{\partial u_m(T, E)}{\partial T}. \quad (10)$$

当 $E = 0$ 时, $u_m(T, E)$ 和 $c_m(T, E)$ 在 $T_c^{(m)}$ 附近的展开为 (详见附录 3)

$$u_m(T, 0) = \begin{cases} 0, & T > T_c^{(m)} \\ \frac{5}{6} \frac{(m+1)^2}{m^2+1} \left(\frac{T}{T_c^{(m)}} - 1 \right) N\beta\mu^2, & T \leq T_c^{(m)}, \end{cases} \quad (11)$$

$$c_m(T, 0) = \begin{cases} 0, & T > T_c^{(m)} \\ 5 \frac{m^2-1}{m^2+1} k, & T \leq T_c^{(m)}. \end{cases} \quad (12)$$

体系的静态极化率 $\chi_s^{(m)}(T, E)$ 为 (详见附录 4)

$$\begin{aligned} \chi_s^{(m)}(T, E) &\equiv \frac{\partial P_s^{(m)}(T, E)}{\partial E} \\ &= \frac{\frac{N\mu^2}{(m-1)^2 kT} \left[m^2 - 1 + \frac{1}{\tanh^2 \left(\frac{\mu F}{(m-1)kT} \right)} - \frac{m^2}{\tanh^2 \left(\frac{m\mu F}{(m-1)kT} \right)} \right]}{1 - \frac{N\mu^2 \beta}{2(m-1)^2 kT} \left[m^2 - 1 + \frac{1}{\tanh^2 \left(\frac{\mu F}{(m-1)kT} \right)} - \frac{m^2}{\tanh^2 \left(\frac{m\mu F}{(m-1)kT} \right)} \right]}. \end{aligned} \quad (13)$$

当 $E = 0$ 时, $P_s^{(m)}(T, 0)$ 较小时 $\chi_s^{(m)}(T, 0)$ 的展开为 (详见附录 5)

$$\chi_s^{(m)}(T, 0) = \begin{cases} \frac{C_W^{(m)}}{T - T_c^{(m)}}, & T > T_c^{(m)} \\ \frac{C_W^{(m)}/2}{T_c^{(m)} - T}, & T \leq T_c^{(m)} \end{cases} \quad (14)$$

其中,

$$C_W^{(m)} = \frac{N\mu^2}{3k} \frac{m+1}{m-1} \quad (15)$$

为 Curie-Weiss 常数.

图 1 所示的是外场 $E = 0$ 时, 约化后的 $P_s^{(m)}(T, 0)$, $u_m(T, 0)$, $c_m(T, 0)$ 和 $\chi_s^{(m)}(T, 0)$, 即 $P_s^{(m)}(T, 0)/(N\mu)$, $u_m(T, 0)/(N\beta\mu^2)$, $c_m(0, T)/k$ 和 $\beta\chi_s^{(m)}(T, 0)$ 随约化温度 $T/T_c^{(2)}$ 的变化结果. 可以看出在 $T/T_c^{(m)} > 1$ 时, 体系的 $P_s^{(m)}(T, 0)$, $u_m(T, 0)$ 和 $c_m(T, 0)$ 都为 0. 在 $T/T_c^{(m)} < 1$ 时, $P_s^{(m)}(T, 0)$ 不为 0, 且随 T 的降低连续增加, 即体系出现了自发极化. $u_m(T, 0)$ 在 $T_c^{(m)}$ 连续变化, 但 $c_m(T, 0)$ 在 $T_c^{(m)}$ 不连续变化. 另外, $\chi_s^{(m)}(T, 0)$ 在 $T_c^{(m)}$ 附近出现 λ 型的尖峰. 上述结果表明, $E = 0$ 时, 体系发生了二级顺电 - 铁电相变.

图 1 还表明, m 越大, 铁电相 ($T < T_c^{(m)}$) 的单分子平均极化强度 $P_s^{(m)}(T, 0)/(N\mu)$ 越小, 而 $u_m(0, T)/(N\beta\mu^2)$, $c_m(0, T)/k$ 和 $\beta\chi_s^{(m)}(T, 0)$ 越

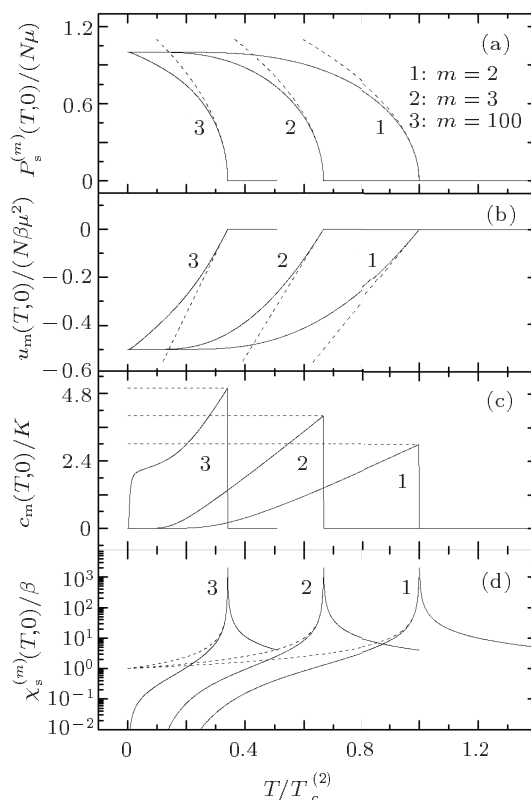


图 1 外场 $E = 0$, 取向状态数 $m = 2, 3$ 和 100 时, 体系的 $P_s^{(m)}(T, 0)$, $u_m(T, 0)$, $c_m(T, 0)$ 和 $\chi_s^{(m)}(T, 0)$ 随约化温度 $T/T_c^{(2)}$ 的变化 (实线), 虚线表示的是相应参量在 $T_c^{(m)}$ 附近的近似展开结果

大. 这是因为, 除去绝对零度外, 与 $m = 2$ 的情形相比, 总有一部分分子处于取向状态 i 较小的状态, 它们对自发极化的贡献较小, 在 Weiss 分子场中的能量也较高. 而且 m 越大, i 较小的状态越多, 导致单分子的平均自发极化越小和内能越高. 另一方面, i 较小的状态越多, 低温下能级之间的能量差越小, 对温度变化和外电场的响应越强, 所以 m 越大, 铁电相的 $c_m(T, 0)$ 和 $\chi_s^m(T, 0)$ 越大.

图 1 虚线表示的是相应参量在 $T_c^{(m)}$ 附近的近似展开结果 (方程 (7), (11), (12) 和 (14)), 表明 $T_c^{(m)}$ 以下的展开结果仅仅在很窄的温区内适用. 值得指出的是, 上述近似展开结果与朗道二级相变理论的预言是完全一致的, 这也表明 WMFT 理论不仅微观参量的物理起源清楚, 所用参量少, 而且应用温区更广.

图 2 所示的是取向状态数 $m = 2$, 外场 E 分别等于 $0, 0.01N\mu\beta, 0.1N\mu\beta$ 和 $0.3N\mu\beta$ 时, 体系的约化 $P_s^{(2)}(T, E)$, $u_2(T, E)$, $c_2(T, E)$ 和 $\chi_s^{(2)}(T, E)$ 随约化温度 $T/T_c^{(2)}$ 的变化. 可以发现, 外场 E 的存在, 使得 $P_s^{(2)}(T, E)$, $u_2(T, E)$, $c_2(T, E)$ 和 $\chi_s^{(2)}(T, E)$ 随 $T/T_c^{(2)}$ 的变化都变得平滑, 且 E 越大, $c_2(T, E)$ 和 $\chi_s^{(2)}(T, E)$ 峰展宽越大, 同时峰的最大值也都越来越小, 但仍然保留着相变的特征. m 等与其他值的结果类似.

虽然 $\chi_s^{(2)}(T, E)$ 随 $T/T_c^{(2)}$ 的变化与极化玻璃相似 [44–47], 但是由于存在自发极化, 即 $P_s^{(2)}(T, E)$ 不为零, 而且在 $\chi_s^{(2)}(T, E)$ 的最大值附近, 出现 $c_2(T, E)$ 的峰, 这与极化玻璃化转变不一致. 而按照对弥散相变的一般共识¹, 即随温度降低, 出现连续可微变化的比热峰 (表明体系自由能对温度是连续可微的), 同时序参量快速连续增加的现象. 这表明外场 E 的存在, 改变了体系原有的二级相变特征, 变为弥散相变, 且外场越强, 相变温区越宽.

WMFT 所预言的从无外场的二级相变向有外场的弥散相变转化的微观物理起源为: 1) 无外场时, 分子场和热动能分别是驱使体系有序和无序的驱动力, 在相变温度, 两种驱动力相互抵消, 分子运动处于无约束的状态, 此时任何微小的外界扰动 (包括温度场) 都能引起分子运动状态极为显著的变化, 导致比热和静态极化率等在相变点的发散; 2) 外场的存在对分子运动提供了一个在整个温区都存在的约束, 因此对微小的外界扰动的响应是相对有限的, 因而消除了比热和静态极化率等在相变点的发散, 使得相变弥散化.

一个有趣的结论是, 如果用 $c_2(T, E)$ 峰的最大值对应的温度定义上述弥散相变的特征温度, 由图 2(c) 的结果可得特征温度随外场 E 先降低然后再升高. 但是, 如果用 $\chi_s^{(2)}(T, E)$ 峰的最大值对应的温度定义上述弥散相变的特征温度, 则由图 2(d) 的结果可得特征温度随外场 E 一直在升高.

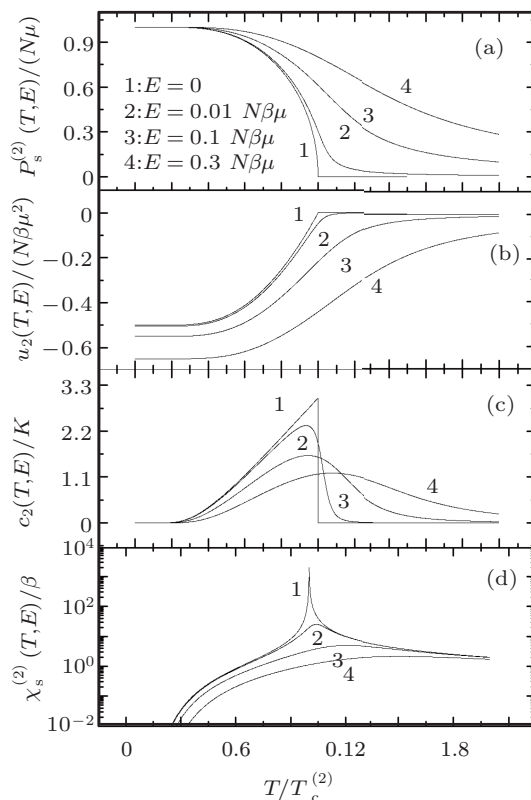


图 2 在取向状态数 $m = 2$ 时, 外场 $E = 0, 0.01N\mu\beta, 0.1N\mu\beta$ 和 $0.3N\mu\beta$ 时, 体系约化的 $P_s^{(2)}(T, E)$, $u_2(T, E)$, $c_2(T, E)$ 和 $\chi_s^{(2)}(T, E)$ 随约化温度 $T/T_c^{(2)}$ 的变化

4 总结

本文基于有外电场的 WMFT 研究了铁电体系的相变特征, 结果表明: 1) 无外场时, 体系发生二级顺电 - 铁电相变, 且随状态数的增加, 相变温度减小 (该结果与铁磁体系不同), 同时单分子的平均极化强度减小, 而内能、比热和极化率增大; 2) 外场的存在, 使得体系原有的二级相变转化为弥散相变, 且外场越强, 弥散温区越大. 上述结果对深入研究铁电体系的相变, 特别是弥散相变应有一定的启发.

附录 1 $P_s^{(m)}(T, E)$ 表达式的推导

令 $x \equiv \frac{\mu F}{(m-1)kT}$, 并结合方程 (5), 得:

¹ 据作者所知, 迄今为止似乎并没有弥散相变的明确定义.

$$\begin{aligned}
 P_s^{(m)}(T, E) &= \frac{N\mu}{(m-1)Z_m(T, E)} \frac{\partial Z_m(T, E)}{\partial x} \\
 &= \frac{N\mu}{m-1} \frac{e^x - e^{-x}}{e^{mx} - e^{-mx}} \frac{m(e^{mx} + e^{-mx})(e^x - e^{-x}) - (e^x + e^{-x})(e^{mx} - e^{-mx})}{(e^x - e^{-x})^2} \\
 &= \frac{\mu N}{m-1} \left[\frac{m(e^{mx} + e^{-mx})}{e^{mx} - e^{-mx}} - \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} \right] \\
 &= \frac{\mu N}{m-1} \left[\frac{m}{\tanh\left(\frac{m}{m-1} \frac{\mu F}{kT}\right)} - \frac{1}{\tanh\left(\frac{1}{m-1} \frac{\mu F}{kT}\right)} \right]. \quad (A1)
 \end{aligned}$$

附录 2 $P_s^{(m)}(T, 0)$ 较小时的展开

令 $y \equiv \frac{\mu\beta P_s^{(m)}(T, 0)}{2(m-1)kT}$ 和 $T_c^{(m)} \equiv \frac{N\mu^2\beta}{6k} \frac{m+1}{m-1}$, 利用 $e^y = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{y^i}{i!}$, 对方程 (A1) 展开得:

$$\begin{aligned}
 &\frac{(m^2-1)}{3} \frac{T}{T_c^{(m)}} y \\
 &= \frac{m}{\tanh(my)} - \frac{1}{\tanh(y)} \\
 &= \frac{me^{my} + me^{-my}}{e^{my} - e^{-my}} - \frac{e^y + e^{-y}}{e^y - e^{-y}} \\
 &= \frac{\frac{1}{3}(m^2-1)y + \frac{1}{30}(m^2-1)(m^2+1)y^3 + \dots}{1 + \frac{1}{6}(m^2+1)y^2 + \dots} \\
 &= y \left[\frac{1}{3}(m^2-1) - \frac{1}{45}(m^2-1)(m^2+1)y^2 + \dots \right]. \quad (A2)
 \end{aligned}$$

在 $P_s^{(m)}(T, 0)$ 较小时, 有 $\frac{T}{T_c^{(m)}} y = y \left[1 - \frac{1}{15}(m^2+1)y^2 \right]$, 即得:

$$P_s^{(m)}(T, 0) = \begin{cases} 0, & T > T_c^{(m)} \\ \frac{(m+1)N\mu}{3} \times \sqrt{\frac{15}{m^2+1} \left(1 - \frac{T}{T_c^{(m)}} \right)}, & T \leq T_c^{(m)}. \end{cases} \quad (A3)$$

附录 3 $u_m(T, 0)$ 和 $c_m(T, 0)$ 在 $T_c^{(m)}$ 附近的展开式

由方程 (9) 和 (10) 以及 (A3), 易得:

$$u_m(T, 0) = \begin{cases} 0, & T > T_c^{(m)} \\ \frac{5}{6} \frac{(m+1)^2}{m^2+1} \left(\frac{T}{T_c^{(m)}} - 1 \right) \times N\beta\mu^2, & T \leq T_c^{(m)}, \end{cases} \quad (A4)$$

$$c_m(T, 0) = \begin{cases} 0, & T > T_c^{(m)} \\ 5 \frac{(m+1)^2}{m^2+1} k, & T \leq T_c^{(m)}. \end{cases} \quad (A5)$$

附录 4 $\chi_s^{(m)}(T, E)$ 表达式的推导

由方程 (13) 和 (3) 得,

$$\begin{aligned}
 \chi_s^{(m)}(T, E) &= \frac{\partial P_s^{(m)}(T, E)}{\partial F} \frac{\partial F}{\partial E} \\
 &= \frac{\partial P_s^{(m)}(E, T)}{\partial F} \\
 &\quad \times \left(1 + \frac{\beta}{2} \frac{\partial P_s^{(m)}(E, T)}{\partial E} \right), \quad (A6)
 \end{aligned}$$

即

$$\chi_s^{(m)}(T, E) = \frac{\partial P_s^{(m)}(T, E) / \partial F}{1 - \beta / 2 \partial P_s^{(m)}(T, E) / \partial F}. \quad (A7)$$

由方程 (6) 得:

$$\frac{\partial P_s^{(m)}(T, E)}{\partial F} = \frac{N\mu^2}{(m-1)^2 kT} \left[m^2 - 1 + \frac{1}{\tanh^2\left(\frac{\mu F}{(m-1)kT}\right)} - \frac{m^2}{\tanh^2\left(\frac{m\mu F}{(m-1)kT}\right)} \right]. \quad (A8)$$

将方程 (A8) 代入 (A7) 即得方程 (13).

附录 5 $\chi_s^{(m)}(T, 0)$ 在 $T_c^{(m)}$ 附近的展开

由 $y \equiv \frac{\mu\beta P_s^{(m)}(T, 0)}{2(m-1)kT}$, 方程 (13) 可简写为

$$\chi_s^{(m)}(E, T)$$

$$= \frac{\frac{N\mu^2}{(m-1)^2 kT} \left[m^2 - 1 + \frac{1}{\tanh^2(y)} - \frac{m^2}{\tanh^2(my)} \right]}{1 - \frac{N\mu^2 \beta}{2(m-1)^2 kT} \left[m^2 - 1 + \frac{1}{\tanh^2(y)} - \frac{m^2}{\tanh^2(my)} \right]}, \quad (\text{A9})$$

其中,

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tanh^2(y)} - \frac{m^2}{\tanh^2(my)} &= \left(\frac{e^y + e^{-y}}{e^x - e^{-x}} \right)^2 - m^2 \left(\frac{e^{my} + e^{-my}}{e^{mx} - e^{-mx}} \right)^2 \\ &= \frac{e^{2x} + 2 + e^{-2x}}{e^{2x} - 2 + e^{-2x}} - \frac{m^2 e^{2mx} + 2m^2 + m^2 e^{-2mx}}{e^{2mx} - 2 + e^{-2mx}} \\ &= \left\{ \begin{aligned} &[(1-m^2)(m+1)^4 + 2(1+m^2)m^4 + (1-m^2)(m-1)^4 - 2(1+m^2)] \frac{4}{3} y^4 + \\ &[(1-m^2)(m+1)^6 + 2(1+m^2)m^6 + (1-m^2)(m-1)^6 - 2(1+m^2)] \frac{8}{45} y^6 + \dots \end{aligned} \right\} \\ &\div \left\{ [(m+1)^4 - 2m^4 + (m-1)^4 - 2] \frac{4x^4}{3} + [(m+1)^6 - 2m^6 + (m-1)^6 - 2] \frac{8}{45} y^6 + \dots \right\} \\ &= -\frac{1}{3} \frac{2(m^2-1) + \frac{13}{15}(m^4-1)y^2 + \dots}{1 + \frac{1}{3}(m^2+1)y^2 + \dots} \\ &= -\frac{2(m^2-1)}{3} - \frac{1}{15}(m^4-1)y^2 + \dots \end{aligned} \quad (\text{A10})$$

$T_c^{(m)}$ 附近, $P_s^{(m)}(T, 0)$ 较小 (方程 (A3)), 可得:

$$\chi_s^{(m)}(T, 0) = \frac{C_W^{(m)} \left[1 - \frac{1}{5}(m^2+1)y^2 \right]}{T - T_c^{(m)} \left[1 - \frac{1}{5}(m^2+1)y^2 \right]} = \begin{cases} \frac{C_W^{(m)}}{T - T_c^{(m)}}, & T > T_c^{(m)} \\ \frac{C_W^{(m)}/2}{T_c^{(m)} - T}, & T \leq T_c^{(m)} \end{cases} \quad (\text{A11})$$

其中,

$$C_W^{(m)} = \frac{N\mu^2}{3k} \frac{m+1}{m-1}. \quad (\text{A12})$$

-
- | | |
|--|---|
| <p>[1] Weiss P 1907 <i>J. de Phys.</i> 6 661</p> <p>[2] Weiss P 1908 <i>Physikalische Zeitschrift</i> 9 358</p> <p>[3] Gans R 1920 <i>Ann. de Phys.</i> 63 382</p> <p>[4] Gans R 1922 <i>Ann. de Phys.</i> 66 396</p> <p>[5] Heisenberg W 1928 <i>Z. Phys. A: Hadrons Nucl.</i> 9 619</p> <p>[6] McKeehan L W 1930 <i>Nature</i> 126 952</p> <p>[7] Neel L 1932 <i>Ann. de Phys.</i> 17 5</p> <p>[8] Selwood P W 1933 <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 55 3161</p> <p>[9] Neel L 1936 <i>Ann. de Phys.</i> 17 232</p> <p>[10] Bitter F 1938 <i>Phys. Rev.</i> 54 79</p> <p>[11] Neel L 1947 <i>C. R. Acad. Sc.</i> 224 1488</p> <p>[12] Neel L 1948 <i>Ann. de Phys.</i> 3 137</p> <p>[13] Anderson P W 1950 <i>Phys. Rev.</i> 79 705</p> <p>[14] Smart J S 1953 <i>Rev. Modern Phys.</i> 25 327</p> <p>[15] Rado G T, Folen V J 1960 <i>J. Appl. Phys.</i> 31 62</p> <p>[16] Haar D T, Lines M E 1962 <i>Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A: Mathematical and Physical Sciences</i> 254 521</p> | <p>[17] Tsang T 1964 <i>J. Chem. Phys.</i> 40 729</p> <p>[18] Gianino P D, Grossbar N 1967 <i>J. Appl. Phys.</i> 38 129</p> <p>[19] Dionne G F 1970 <i>J. Appl. Phys.</i> 41 4874</p> <p>[20] Kaneyoshi T 1973 <i>J. Phys. C: Solid State Phys.</i> 6 3130</p> <p>[21] Southern B 1975 <i>J. Phys. C: Solid State Phys.</i> 8 L213</p> <p>[22] Idogaki T, Kimura I 1976 <i>J. Phys. Soc. Jpn.</i> 40 968</p> <p>[23] Ghatak S K, Moorjani K 1976 <i>J. Phys. C: Solid State Phys.</i> 9 L293</p> <p>[24] Dai D S, Qian K M 1987 <i>Ferromagnetism</i> (Vol. 1) (Beijing: Science Press) p102 (in Chinese) [戴道生, 钱昆明 1987 铁磁学 (上册) (北京: 科学出版社) 第 102 页]</p> <p>[25] Mitsui T, Tatsuzaki I, Nakamura E (Translated by Ni G J, Wang Y L, Lin S W, Yin Q R) 1983 <i>An Introduction to the Physics of Ferroelectrics</i> (Beijing: Science Press) p208 (in Chinese) [三井利夫, 达崎达, 中村英二著 (倪冠军, 王勇令, 林盛卫, 殷庆瑞译) 1983 铁电物理学导论 (北京: 科学出版社) 第 208 页]</p> <p>[26] Lu J M, Yu T Y, Yang Y L 1993 <i>Science in China A</i> 36 624</p> <p>[27] Fähnle M 2000 <i>J. Magn. Magn. Mater.</i> 210 L1</p> |
|--|---|

- [28] Ai S T, Zhong W L, Wang C L, Wang J F, Zhang P L 2000 *Acta Phys. Sin.* **51** 1739 (in Chinese) [艾树涛, 钟维烈, 王春雷, 王矜奉, 张沛霖 2000 物理学报 **51** 1739]
- [29] Shen B G, Zhao J G, Zhan W S, Chen J C 1986 *Acta Phys. Sin.* **35** 124 (in Chinese) [沈保根, 赵见高, 詹文山, 陈金昌 1986 物理学报 **35** 124]
- [30] Liu P Q 1987 *Acta Phys. Sin.* **36** 540 (in Chinese) [刘品清 1987 物理学报 **36** 540]
- [31] Zhang C Z, Zhang G Y, Yu P 1992 *Acta Phys. Sin.* **41** 1087 (in Chinese) [张存洲, 张光寅, 俞平 1992 物理学报 **41** 1087]
- [32] Tang Q W, Shen G R, Fang L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1346 (in Chinese) [唐秋文, 沈明荣, 方亮 2006 物理学报 **55** 1346]
- [33] Yu H F, Zhang L S, Wu X H, Guo Y Q 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 107306 (in Chinese) [于洪飞, 张鲁山, 吴小会, 郭永权 2011 物理学报 **60** 107306]
- [34] Zhou C C, Liu F M, Ding P, Cai L G, Zhong W W, Zhang H 2010 *Chin. Phys. B* **19** 067503
- [35] Ai S T 2005 *Chin. Phys.* **14** 1246
- [36] Zhou X Y, Ge S H, Han X F, Zuo Y L, Xiao Y H, Wen Z C, Zhang L, Li M J 2009 *Chin. Phys. B* **18** 4025
- [37] Zou J D, Li W, Shen B G 2009 *Chin. Phys. B* **18** 4366
- [38] Huang Y N, Wang C J, Riande E 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 144502
- [39] Huang Y N, Zhang J L, Ying X N 2006 *Prog. Phys.* **26** 359 (in Chinese) [黄以能, 张晋鲁, 应学农 2006 物理学进展 **26** 359]
- [40] Huang Y N 2006 *J. Yili Normal Univ.* **3** 39 (in Chinese) [黄以能 2006 伊犁师范学院学报 **3** 39]
- [41] Zhang J L, Wang L N, Zhou H W, Zhang L L, Zhao X Y, Huang Y N 2010 *Chin. Phys. B* **19** 056403
- [42] Zhang J L, Wang L N, Zhao X Y, Zhang L L, Zhou H W, Wei L, Huang Y N 2010 *Chin. Phys. B* **20** 026401
- [43] Zhao X Y, Wang L N, Fan X H, Zhang L L, Wei L, Zhang J L, Huang Y N 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 036403 (in Chinese) [赵兴宇, 王丽娜, 樊小辉, 张丽丽, 卫来, 张晋鲁, 黄以能 2011 物理学报 **60** 036403]
- [44] Wang Q, Zhang X W, Gu B L 1989 *Acta Phys. Sin.* **38** 1748 (in Chinese) [王强, 张孝文, 顾秉林 1989 物理学报 **38** 1748]
- [45] Song X P, Zhang Y G, Luo X Q, Xu L F, Chao W X, Yang C P 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4980 (in Chinese) [宋学平, 张永光, 罗晓婧, 徐玲芳, 曹万强, 杨昌平 2009 物理学报 **58** 4980]
- [46] Zhu C, Liu J M 2010 *Chin. Phys. B* **19** 097702
- [47] Yue Z X, Wang X L, Zhang L Y, Yao X 1997 *Chin. Phys. B* **6** 913

Study on the phase transitions of ferroelectric systems by Weiss's molecular field theory with an external field*

Zhang Jin-Lu¹⁾ Li Yu-Qiang²⁾ Zhao Xing-Yu²⁾³⁾ Huang Yi-Neng²⁾³⁾†

1) (Scientific Research Department, Xinjiang Education Institute, Urumqi 830043, China)

2) (Xinjiang Laboratory of Phase Transitions and Microstructures in Condensed Matter Physics, Physical College of Science and Technology,
Yili Normal University, Yining 835000, China)

3) (National Laboratory of Solid State Microstructures, School of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(Received 30 October 2011; revised manuscript received 22 December 2011)

Abstract

The descriptions of the paramagnetic-ferromagnetic and paraelectric-ferroelectric phase transitions (PTs) by Weiss's molecular field theory (WMFT) are quite successful, and the WMFT is also a theoretical basis of initial analysis of the PTs of structural disorder and complex compositional systems because of its mean-field characteristic. However, there is not any study on the PT behaviors of the WMFT with external field, and only the case of two orientational states of molecules for ferroelectric systems has been investigated by the WMFT. Although the descriptions of the above two kinds of PTs by the WMFT are quite similar, the exact ones and the corresponding results are different more or less due to the difference in microscopic unit between the magnetization and polarization. In this work, the exact descriptions of the ferroelectric systems with arbitrary orientational states of molecules by the WMFT are provided, including the temperature dependences of the spontaneous polarization, the internal energy, the specific heat and the static polarizability, and then the evolutions of the PTs with an external field are studied. The obtained results are as follows. 1) Without the external field, the PTs of the systems are of the second order, and the transition temperatures and spontaneous polarizations decrease, which are different from those of the ferromagnetic systems, but the internal energy, the specific heat and the polarizability increase with the increase of the orientational states. 2) The external field drives the second order PT to a diffusive one, and diffusive temperature range becomes wider as the field is increases. The results mentioned above would benefit the deep studies of ferroelectric PT, especially the diffusive one.

Keywords: phase transition, diffusive phase transition, molecular field, Weiss's molecular field theory

PACS: 05.70.Fh, 64.60.-i, 64.60.Bd, 64.60.Cn

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 30860076), the National Basic Research Program of China (Grant No. 2012CB821500), the Science and Technology Program of Xinjiang Uygur Autonomous Region, China (Grant No. 200916126), and the Natural Science Foundations of Xinjiang Uygur Autonomous Region, China (Grant Nos. 200821104, 200821184).

† E-mail: ynhuang@nju.edu.cn