

## ТЕРМОДИНАМІКА ТА ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ З ВОДНЕВИМИ ЗВ'ЯЗКАМИ ТИПУ $\text{KN}_2\text{PO}_4$ В КЛАСТЕРНОМУ НАБЛИЖЕННІ

Р. Р. Левицький, Б. М. Лісний

*Інститут фізики конденсованих систем НАН України*

*вул. Свенціцького, 1, Львів, 79011, Україна*

(Отримано 12 червня 2001 р.; в остаточному вигляді — 19 жовтня 2001 р.)

У межах моделі протонного впорядкування з урахуванням тунелювання протонів досліджені термодинамічні та статичні діелектричні властивості сегнетоелектриків з водневими зв'язками типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ . У наближенні чотиричастинкового кластера за короткосяжними й молекулярного поля за далекосяжними взаємодіями розраховано термодинамічні характеристики та компоненти тензора статичної діелектричної сприйнятливості, отримано і проаналізовано систему рівнянь для параметра протонного впорядкування, температури Кюрі, температури та константи Кюрі–Вейса.

Запропоновано ефективний підхід для пошуку оптимальних значень параметрів теорії, які дозволяють досягти доброго кількісного узгодження результатів теоретичного розрахунку з відповідними експериментальними даними для термодинамічних та статичних діелектричних характеристик кристала  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ .

**Ключові слова:** кластерне наближення, фазовий перехід, тунелювання, діелектрична проникність, температура й константа Кюрі–Вейса.

PACS number(s): 77.22.Ch, 77.80.Bh, 77.84.Fa

### I. ВСТУП

Від часу відкриття явища сегнетоактивності кристал  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  (KDP) та ізоморфні йому сполуки привертають велику увагу багатьох теоретиків й експериментаторів, в основному, своєю відносно простою структурою та специфічними властивостями, пов'язаними із системою водневих зв'язків. Помітною особливістю в розвитку фізики цих сегнетоелектриків є тісний взаємозв'язок між теорією та експериментом, який зумовив значний прогрес у побудові теоретичних моделей та в розумінні їхніх властивостей на мікроскопічному рівні.

Побудові статистичної теорії сегнетоелектриків типу KDP присвячено багато праць. Першу мікроскопічну модель фазового переходу в цих кристалах запропонував Слетер [1] ще 1941 року. Пізніше цю модель поліпшували Такаґі [2] і Сенко [3]. Для загальної форми моделі Слетера Сілсбі зі співавторами [4] виконали чисельні розрахунки низки фізичних характеристик і показали, що ця модель може описувати відповідні експериментальні результати.

Наступний крок уперед зробив Блінц [5]. Він розглянув модель, в основі якої лежить припущення про рух протонів на водневих зв'язках у потенціалах з подвійним мінімумом, і вказав на важливість тунельного ефекту. На підставі цих міркувань де Жен [6] запропонував псевдоспінову модель, яка враховує квантовий рух протонів на зв'язках — так звана протонна модель. Ця модель знайшла свій розвиток у низці праць: Токунаґа і Мацубара [7] одержали базовий гамільтоніан на основі достатньо загальних положень, а Кобаяші [8] запропонував адекватну модель

для опису динамічних властивостей сегнетоелектриків типу KDP. У праці [9] Блінц і Светіна, взявши до уваги протонне тунелювання і частково протон-ґраткову взаємодію, використали для розрахунку вільної енергії кластерне наближення за короткосяжними взаємодіями, урахувавши далекосяжну взаємодію в наближенні молекулярного поля. Вони показали, що врахування в моделі протонного тунелювання поліпшує узгодження теорії з експериментом для кристала  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ . Пізніше в статті [10] було сформульовано умови реалізації можливих типів упорядкування протонів на зв'язках у сегнетоактивних кристалах сім'ї KDP і встановлено вирішальну роль далекосяжної взаємодії в реалізації стану антиполяризації в антисегнетоелектриках типу  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ .

Вакс і Зіненко в праці [11] розв'язували задачу розрахунку вільної енергії, яку отримали в кластерному наближенні Блінц і Светіна, обмежившись першим порядком розкладу власних значень гамільтоніана чотиричастинкового кластера за малим параметром. У статті [12], на підставі результатів роботи [11], зроблено оцінку параметрів теорії для всіх сегнетоелектриків типу KDP. Однак цей спосіб дає низьку точність розрахунків, яка навіть поблизу температури фазового переходу складає більше 10% [13].

Особливо слід відзначити працю [13], у якій було здійснено чисельне дослідження залежності термодинамічних характеристик сегнетоелектриків типу KDP, отриманих у кластерному наближенні, від параметрів теорії. Хоч ця робота стала певним підсумком активного дослідження протонної моделі, яке започаткували Блінц і Светіна, усе ж вона не дає повного уявлення про реальні можливості цієї моделі

щодо належного опису експериментальних даних для кристалів типу KDP. Це зауваження стосується також і праці [14], де зроблено певні коригування параметрів роботи [13] для поліпшення узгодження результатів теоретичних розрахунків з експериментальними даними для спонтанної поляризації.

Розширення псевдоспінової моделі для опису поперечних діелектричних властивостей кристалів типу KDP запропонував Хавлін зі співавторами в працях [15–18]. У результаті було показано, що наближення молекулярного поля не забезпечує доброго узгодження теорії з експериментом для поперечної проникності [15], а кластерне наближення для класичного варіанта протонної моделі (без урахування тунелювання) дає добрий кількісний збіг з експериментальними даними для діелектричних характеристик дейтерованих кристалів типу DKDP [17]. Водночас відсутнє добре узгодження результатів теоретичного розрахунку з експериментом для недейтерованих кристалів типу KDP [16], у яких потрібно брати до уваги тунелювання. У праці [18] було враховано тунелювання при теоретичному дослідженні діелектричних властивостей кристала  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  в наближенні чотиричастинкового кластера. Тут поперечну діелектричну проникність розраховували числовим способом з рівнянь самоузгодження, однак не було досягнуто належного рівня опису відповідних експериментальних результатів.

Окремо слід згадати публікації [19–22], у яких було показано, що можна задовільно кількісно описати термодинамічні та динамічні властивості кристалів типу KDP у межах класичного варіанта протонної моделі, який відповідає дейтерованим кристалом.

Отже, загально визнаною є думка, що фазовий перехід у кристалах типу KDP тісно пов'язаний з упорядкуванням протонів на водневих зв'язках, ефективний потенціал яких є двомінімумним. До середини 80-их років протонна модель вважалася беззаперечною основою для опису фазового переходу в сегнетоелектриках сім'ї  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ . Сумніви в справедливості цієї моделі викликали результати експериментів з раманівського розсіяння світла в кристалах типу KDP, у яких не було виявлено м'якої моди, пов'язаної з протонним рухом (див. [23–25]). У 1984 році Токунага [26] запропонував нову модель фазових переходів у кристалах типу KDP, згідно з якою перехід у сегнетоелектричну фазу є переходом типу лад-безлад для диполів  $\text{H}_2\text{PO}_4$ . Проте ступінь розробки цієї моделі досить низький. Зокрема, залишається невідомим, чи можливо в її межах кількісно описати особливості статичних та динамічних характеристик кристалів. З цього приводу варто зауважити, що при практичній реалізації такої моделі виникають труднощі, пов'язані з порушенням у впорядкованому стані “правила льоду” (див. [27]). Також не підтверджується ідея про впорядкування груп  $\text{H}_2\text{PO}_4$  даними праці [28], які свідчать на користь упорядкування протонів. Тому іншої моделі такого рівня розробки, як протонна, яка забезпечує опис експериментальних даних при дослідженні розсіяння світла, впливу тиску та

низку інших фактів, на сьогодні не існує.

Підводячи підсумок, слід наголосити на деяких аспектах дослідження моделі протонного впорядкування з тунелюванням у межах кластерного наближення, які принципово важливі для теоретичного опису спостережуваних фізичних характеристик кристалів типу KDP:

1. Досі ще не отримано виразів для компонент тензора статичної діелектричної проникності протонної моделі з тунелюванням у кластерному наближенні, наявність яких дозволила б на належному рівні описати відповідні експериментальні дані.

2. Не запропоновано послідовного підходу для вибору значень модельних параметрів сегнетоелектриків сім'ї  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ , який дозволив би одержати для цих кристалів оптимальні набори параметрів теорії, що давали б належний рівень узгодження теоретичних та експериментальних результатів для спонтанної поляризації, теплоємності, ентропії переходу, температур Кюрі та Кюрі–Вейса і статичних діелектричних проникностей загалом.

Висвітлення цих аспектів наблизить нас до відповіді на запитання: наскільки добре протонна модель без урахування інших фізичних ефектів, таких, як флуктуації, стрикція та ін. (яким низка авторів [11,13] відводить важливу роль при обговоренні невдалих результатів своїх розрахунків), здатна кількісно описати експериментальні результати. Тому цим аспектам буде приділена основна увага в нашій статті.

## II. НАБЛИЖЕННЯ ЧОТИРИЧАСТИНКОВОГО КЛАСТЕРА

Розгляньмо систему протонів сегнетоелектриків типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ , які рухаються на  $\text{O}-\text{H} \dots \text{O}$ -зв'язках, що з'єднують  $\text{PO}_4$ -тетраедри. Примітивну комірку ґратки Браве в цих кристалах складають два сусідні тетраедри  $\text{PO}_4$  з чотирма водневими зв'язками, які належать до одного з них (тетраедра типу “А”). Водневі зв'язки, які підходять до другого (тетраедра типу “В”), належать чотирьом найближчим структурним елементам, що його оточують. Структура сегнетоелектричного кристала типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  схематично зображена на рис. 1.

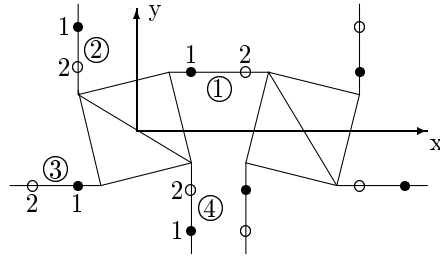
Ефективний гамільтоніан протонної системи сегнетоелектричних кристалів сім'ї  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ , що враховує короткосяжні й далекосяжні взаємодії, а також ефекти тунелювання протонів на водневих зв'язках, має такий вигляд [7,9,10]:

$$\hat{H} = -2\Omega \sum_{\mathbf{n},f} \hat{S}_f^x(\mathbf{n}) - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} \sum_{f_1, f_2} J_{f_1 f_2}(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2) \hat{S}_{f_1}^z(\mathbf{n}_1) \hat{S}_{f_2}^z(\mathbf{n}_2)$$

$$\begin{aligned}
 & + \sum_{\substack{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2 \\ \mathbf{n}_3, \mathbf{n}_4}} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{f_1, f_2} V_{f_1 f_2} \hat{S}_{f_1}^z(\mathbf{n}_1) \hat{S}_{f_2}^z(\mathbf{n}_2) \right. \\
 & + \Phi \hat{S}_1^z(\mathbf{n}_1) \hat{S}_2^z(\mathbf{n}_2) \hat{S}_3^z(\mathbf{n}_3) \hat{S}_4^z(\mathbf{n}_4) \left. \right\} \\
 & \times \{ \delta_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} \delta_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_3} \delta_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_4} + \delta_{\mathbf{n}_1 + \mathbf{r}_2, \mathbf{n}_2} \delta_{\mathbf{n}_1 + \mathbf{r}_3, \mathbf{n}_3} \delta_{\mathbf{n}_1 + \mathbf{r}_4, \mathbf{n}_4} \}.
 \end{aligned} \quad (2.1)$$

Тут перший доданок описує тунелювання протонів на О-Н...О-зв'язках ( $2\Omega$  — частота тунелювання); другий — далекосяжну взаємодію протонів,

яка включає ефективну їх взаємодію через коливання ґратки [9,29]; третій — короткосяжні конфігураційні кореляції протонів поблизу тетраедрів: типу "А" — перший добуток символів Кронекера і типу "В" — другий добуток символів Кронекера.  $\hat{S}_{f_i}^\alpha(\mathbf{n}_i)$  —  $\alpha$ -компонента ( $\alpha = x, z$ ) оператора псевдоспіну  $\hat{S}_{f_i}(\mathbf{n}_i)$  ( $f_i = 1, 2, 3, 4$ ), який описує стан протона на  $f_i$ -му водневому зв'язку в  $\mathbf{n}_i$ -ій примітивній комірниці: власні значення оператора  $\hat{S}_{f_i}^z(\mathbf{n}_i) = \pm \frac{1}{2}$  відповідають двом можливим рівноважним положенням протона на зв'язку;  $\mathbf{r}_{f_i}$  — радіус-вектор відносного положення водневого зв'язку в примітивній комірниці.



①, ②, ③, ④ — номери водневих зв'язків; 1, 2 — можливі положення протонів на зв'язках. Зображена одна з можливих сегнетоелектричних протонних конфігурацій.

Рис. 1. Примітивна комірка кристала типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ .

Сильні короткосяжні кореляції в кристалах типу KDP разом зі специфікою кристалічної структури роблять природним використання кластерного підходу до дослідження протонної моделі, який суттєво ліпший за наближення молекулярного поля. Тому нашою метою є розрахувати термодинамічні та ста-

тичні діелектричні властивості протонної системи в наближенні чотиричастинкового кластера для короткосяжних взаємодій, узявши до уваги далекосяжні взаємодії в наближенні молекулярного поля. Вільна енергія протонної системи має тоді такий вигляд [9,10,30]:

$$\begin{aligned}
 F = & -\beta^{-1} \sum_{\mathbf{n}} \left\{ \ln \text{Sp}[e^{-\beta \hat{H}_4^A(\mathbf{n})}] + \ln \text{Sp}[e^{-\beta \hat{H}_4^B(\mathbf{n})}] - \sum_f \ln \text{Sp}[e^{-\beta \hat{H}_1^f(\mathbf{n})}] \right\} \\
 & + \frac{1}{8} \sum_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2} \sum_{f_1, f_2} J_{f_1 f_2}(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2) \langle 2\hat{S}_{f_1}^z(\mathbf{n}_1) \rangle \langle 2\hat{S}_{f_2}^z(\mathbf{n}_2) \rangle,
 \end{aligned} \quad (2.2)$$

де  $\beta = (k_B T)^{-1}$ ,  $k_B$  — постійна Больцмана,  $T$  — абсолютна температура, а чотиричастинкові  $\hat{H}_4^A(\mathbf{n})$ ,  $\hat{H}_4^B(\mathbf{n})$  й одночастинковий  $\hat{H}_1^f(\mathbf{n})$  гамільтоніани протонів подано виразами:

$$\hat{H}_4^A(\mathbf{n}) = \left( -2\Omega + \frac{\eta}{2} \right) \sum_{f=1}^4 \hat{S}_f^x(\mathbf{n}) + \frac{1}{2} \sum_{f_1, f_2=1}^4 V_{f_1 f_2} \hat{S}_{f_1}^z(\mathbf{n}) \hat{S}_{f_2}^z(\mathbf{n}) + \Phi \prod_{f=1}^4 \hat{S}_f^z(\mathbf{n}) + \sum_{f=1}^4 [\Delta_f(\mathbf{n}) - \gamma_f(\mathbf{n})] \hat{S}_f^z(\mathbf{n}), \quad (2.3)$$

$$\hat{H}_4^B(\mathbf{n}) = \left( -2\Omega + \frac{\eta}{2} \right) \sum_{f=1}^4 \hat{S}_f^x(\mathbf{n} + \mathbf{r}_f) + \frac{1}{2} \sum_{f_1, f_2=1}^4 V_{f_1 f_2} \hat{S}_{f_1}^z(\mathbf{n} + \mathbf{r}_{f_1}) \hat{S}_{f_2}^z(\mathbf{n} + \mathbf{r}_{f_2})$$

$$+ \Phi \prod_{f=1}^4 \hat{S}_f^z(\mathbf{n} + \mathbf{r}_f) + \sum_{f=1}^4 [\Delta_f(\mathbf{n} + \mathbf{r}_f) - \gamma_f(\mathbf{n} + \mathbf{r}_f)] \hat{S}_f^z(\mathbf{n} + \mathbf{r}_f),$$

$$\hat{H}_1^f(\mathbf{n}) = (-2\Omega + \eta) \hat{S}_f^x(\mathbf{n}) + [2\Delta_f(\mathbf{n}) - \gamma_f(\mathbf{n})] \hat{S}_f^z(\mathbf{n}), \quad f = \overline{1, 4}.$$

Тут  $\eta$  — параметр впливу протонної кореляції на тунелювання;  $\Delta_f(\mathbf{n})$  — параметр узгодження короткосяжних сил, який визначає вплив протонів сусідніх комірок на  $f$ -ий протон  $\mathbf{n}$ -ої комірки;  $\gamma_f(\mathbf{n})$  — ефективне поле, створене далекосяжною взаємодією

$$\gamma_{f_1}(\mathbf{n}_1) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}_2, f_2} J_{f_1 f_2}(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2) \langle 2\hat{S}_{f_2}^z(\mathbf{n}_2) \rangle.$$

Крім того, енергії кореляцій протонів зв'язані з енергіями  $\varepsilon, w, w_1$  розширеної моделі Слетера-Такагі [1,2,7,9,10] так:

$$V = V_{12} = V_{23} = V_{34} = V_{41} = -\frac{1}{2}w_1,$$

$$U = V_{13} = V_{24} = -\varepsilon + \frac{1}{2}w_1,$$

$$\Phi = 4\varepsilon - 8w + 2w_1,$$

які за відсутності тунелювання є енергіями чотиричастинкового кластера:

$$\varepsilon = \varepsilon_a - \varepsilon_s, \quad w = \varepsilon_1 - \varepsilon_s, \quad w_1 = \varepsilon_0 - \varepsilon_s,$$

де  $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_a, \varepsilon_s$  — енергії конфігурацій протонів біля тетраедра  $\text{PO}_4$ . Кластерні параметри  $\eta$  і  $\Delta_f(\mathbf{n})$  визначаються з умови мінімуму вільної енергії [9]

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial \Delta_f(\mathbf{n})} = 0. \quad (2.4)$$

Використовуючи цю умову, з вільної енергії (2.2), урахувавши (2.3), отримуємо такі рівняння [9–11]:

$$\begin{aligned} & \text{Sp}[\hat{\rho}_4^A(\mathbf{n})\hat{S}_f^\alpha(\mathbf{n})] + \text{Sp}[\hat{\rho}_4^B(\mathbf{n})\hat{S}_f^\alpha(\mathbf{n})] \\ & = 2\text{Sp}[\hat{\rho}_1^f(\mathbf{n})\hat{S}_f^\alpha(\mathbf{n})], \quad \alpha = x, z, \end{aligned} \quad (2.5)$$

де

$$\hat{\rho}_4^A(\mathbf{n}) = \frac{\exp(-\beta\hat{H}_4^A(\mathbf{n}))}{Z_4^A(\mathbf{n})}, \quad \hat{\rho}_4^B(\mathbf{n}) = \frac{\exp(-\beta\hat{H}_4^B(\mathbf{n}))}{Z_4^B(\mathbf{n})},$$

$$\hat{\rho}_1^f(\mathbf{n}) = \frac{\exp(-\beta\hat{H}_1^f(\mathbf{n}))}{Z_1^f(\mathbf{n})}, \quad Z_4^A(\mathbf{n}) = \text{Sp} e^{-\beta\hat{H}_4^A(\mathbf{n})},$$

$$Z_4^B(\mathbf{n}) = \text{Sp} e^{-\beta\hat{H}_4^B(\mathbf{n})}, \quad Z_1^f(\mathbf{n}) = \text{Sp} e^{-\beta\hat{H}_1^f(\mathbf{n})}.$$

Ці рівняння є рівняннями самоузгодження: середнє значення псевдоспіну  $\langle \hat{S}_f^\alpha(\mathbf{n}) \rangle$  ( $\alpha = x, z$ ) не залежить від того, за якою матрицею густини (чотири- чи одно-

частинковою) його знайдено. Їх можна використовувати замість умови (2.4) для визначення кластерних параметрів  $\eta$  і  $\Delta_f(\mathbf{n})$ .

Ми розглядаємо просторово-однорідні сегнетоелектричні кристали типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ , тому, згідно зі симетричними міркуваннями, існують співвідношення:

$$\langle \hat{S}_1^x(\mathbf{n}) \rangle = \langle \hat{S}_2^x(\mathbf{n}) \rangle = \langle \hat{S}_3^x(\mathbf{n}) \rangle = \langle \hat{S}_4^x(\mathbf{n}) \rangle = \frac{1}{2}X,$$

$$\langle \hat{S}_1^z(\mathbf{n}) \rangle = \langle \hat{S}_2^z(\mathbf{n}) \rangle = \langle \hat{S}_3^z(\mathbf{n}) \rangle = \langle \hat{S}_4^z(\mathbf{n}) \rangle = \frac{1}{2}P,$$

$$\Delta_1(\mathbf{n}) = \Delta_2(\mathbf{n}) = \Delta_3(\mathbf{n}) = \Delta_4(\mathbf{n}) = \Delta, \quad (2.6)$$

$$\gamma_1(\mathbf{n}) = \gamma_2(\mathbf{n}) = \gamma_3(\mathbf{n}) = \gamma_4(\mathbf{n}) = \frac{1}{2}\nu_z P,$$

де

$$\nu_z = J_{11}(0) + 2J_{12}(0) + J_{13}(0),$$

$$J_{ff_1}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{n}-\mathbf{n}_1} J_{ff_1}(\mathbf{n}, \mathbf{n}_1) e^{-\mathbf{k}(\mathbf{n}-\mathbf{n}_1)},$$

які надалі будемо брати до уваги.

Щоб обчислити вільну енергію (2.2), необхідно знайти власні значення гамільтоніанів (2.3). Власні значення одночастинкового гамільтоніана  $\hat{H}_1^f(\mathbf{n})$  відшукуємо шляхом перетворення повороту для псевдоспінних операторів, щоб позбутися в ньому членів, лінійних за  $\hat{S}_f^x(\mathbf{n})$ . У результаті такого перетворення легко отримуємо одночастинкову статистичну суму:

$$Z_1 = 2\text{ch}(\beta\sqrt{K}), \quad K = \left( C + \frac{1}{4}\nu_z P \right)^2 + (2\Gamma + \Omega)^2. \quad (2.7)$$

Тут узято до уваги (2.6) і вжито позначення:

$$\Gamma = -\Omega + \frac{\eta}{4}, \quad C = \Delta - \frac{1}{2}\nu_z P.$$

Складнішою задачею є знаходження власних значень чотиричастинкових гамільтоніанів. Для її розв'язання зробимо унітарне перетворення цих гамільтоніанів, використовуючи те, що група їхньої симетрії в парафазі ( $T > T_c$ ) ізоморфна точковій групі  $D_{4h}$ , а в сегнетофазі ( $T < T_c$ ) — її підгрупі  $D_4$ . Вибравши початковий базис у вигляді добутків одночастинкових хвильових функцій, після відповідних перетворень і віднімання постійної величини, яка не впливає на результати подальших розрахунків, одержуємо однакові в матричному зображенні чотиричастинкові гамільтоніани (2.3) у квазідіагональному вигляді:

$$H_4 = B_1 \oplus B_2 \oplus B_2 \oplus B_3 \oplus B_4, \quad (2.8)$$

$$B_1 = \begin{pmatrix} -2C & 0 & 0 & 2\Gamma & 0 & 0 \\ 0 & 2C & 0 & 0 & 2\Gamma & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon & 2\Gamma & 2\Gamma & 0 \\ 2\Gamma & 0 & 2\Gamma & w - C & 0 & \sqrt{2}\Gamma \\ 0 & 2\Gamma & 2\Gamma & 0 & w + C & \sqrt{2}\Gamma \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}\Gamma & \sqrt{2}\Gamma & w_1 \end{pmatrix},$$

$$B_2 = \begin{pmatrix} \varepsilon & \sqrt{2}\Gamma & \sqrt{2}\Gamma \\ \sqrt{2}\Gamma & w - C & 0 \\ \sqrt{2}\Gamma & 0 & w + C \end{pmatrix},$$

$$B_4 = \begin{pmatrix} w - C & 0 & \sqrt{2}\Gamma \\ 0 & w + C & \sqrt{2}\Gamma \\ \sqrt{2}\Gamma & \sqrt{2}\Gamma & w_1 \end{pmatrix},$$

$$B_3 = \varepsilon, \quad \text{в сегнетоелектричній фазі та}$$

$$H_4^p = B_1^p \oplus B_2^p \oplus B_2^p \oplus B_3^p \oplus B_4^p \oplus B_4^p \oplus B_5^p \oplus B_6^p \oplus B_4^p, \quad (2.9)$$

$$B_1^p = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 2\Gamma & 0 \\ 0 & \varepsilon & 2\sqrt{2}\Gamma & 0 \\ 2\Gamma & 2\sqrt{2}\Gamma & w & 2\Gamma \\ 0 & 0 & 2\Gamma & w_1 \end{pmatrix}, \quad B_2^p = \begin{pmatrix} 0 & 2\Gamma \\ 2\Gamma & w \end{pmatrix},$$

$$B_3^p = \begin{pmatrix} \varepsilon & 2\Gamma \\ 2\Gamma & w \end{pmatrix}, \quad B_4^p = w, \quad B_5^p = \varepsilon, \quad B_6^p = \begin{pmatrix} w_1 & 2\Gamma \\ 2\Gamma & w \end{pmatrix},$$

у параелектричній фазі ( $P = C = 0$ ). Матриці (2.8) збігаються з відповідними матрицями, наведеними в працях [11,31], та еквівалентні до матриць роботи [9] (збігаються з ними при унітарному перетворенні). Розв'язуючи задачу на власні значення матриць  $H_4$  і  $H_4^p$ , одержуємо такі результати:

$$E_i, \quad i = \overline{1,6} - \text{корені рівняння}$$

$$E^6 + E^5 k_5 + E^4 k_4 + E^3 k_3 + E^2 k_2 + E k_1 + k_0 = 0;$$

$$E_i = E_{i+3}, \quad i = \overline{7,9} - \text{корені рівняння} \quad (2.10)$$

$$E^3 + E^2 l_2 + E l_1 + l_0 = 0;$$

$$E_{13} = \varepsilon; \quad E_i, \quad i = 14, 15, 16 - \text{корені рівняння}$$

$$E^3 + E^2 m_2 + E m_1 + m_0 = 0$$

у сегнетоелектричній фазі та

$$E_{pi}, \quad i = \overline{1,4} - \text{корені рівняння}$$

$$E^4 + E^3(-\varepsilon - w - w_1) + E^2(\varepsilon w + \varepsilon w_1 + w w_1 - 16\Gamma^2) + E((8\varepsilon + 12w_1)\Gamma^2 - \varepsilon w w_1) - 4\varepsilon w_1 \Gamma^2 = 0;$$

$$E_{p5,6} = \frac{1}{2}(w \pm \sqrt{w^2 + 16\Gamma^2}), \quad E_{p7,8} = \frac{1}{2}(w + \varepsilon \pm \sqrt{(w - \varepsilon)^2 + 16\Gamma^2}), \quad (2.11)$$

$$E_{p10,11} = \frac{1}{2}(w + \varepsilon \pm \sqrt{(w - \varepsilon)^2 + 16\Gamma^2}), \quad E_{p9} = E_{p12} = E_{p16} = w, \quad E_{p13} = \varepsilon,$$

$$E_{p14,15} = \frac{1}{2}(w + w_1 \pm \sqrt{(w - w_1)^2 + 16\Gamma^2})$$

в параелектричній фазі.

Тут використано позначення:

$$k_0 = -4C^2 \varepsilon w_1 w^2 + 4C^4 w_1 \varepsilon + 16\Gamma^4 w_1 \varepsilon + 16\Gamma^2 C^2 (w \varepsilon + 2w w_1 - \varepsilon w_1),$$

$$k_1 = 4C^2 (w^2 (w_1 + \varepsilon) + 2w_1 w \varepsilon) - 16\Gamma^2 C^2 (3w + w_1) - 4C^4 (\varepsilon + w_1) - 16\Gamma^4 (3w_1 + 2\varepsilon) + 8\Gamma^2 w_1 w \varepsilon,$$

$$\begin{aligned}
 k_2 &= w^2 w_1 \varepsilon - C^2 (8w(w_1 + \varepsilon) + 5w_1 \varepsilon + 4w^2) + 32\Gamma^2 C^2 + 4C^4 - 4\Gamma^2 (2w_1 \varepsilon + 3w\varepsilon + 4w_1 w) + 64\Gamma^4, \\
 k_3 &= -w^2 (w_1 + \varepsilon) - 2w_1 w \varepsilon + C^2 (8w + 5w_1 + 5\varepsilon) + 4\Gamma^2 (3\varepsilon + 4w_1 + 5w), \\
 k_4 &= 2w(w_1 + \varepsilon) + w^2 + w_1 \varepsilon - 5C^2 - 20\Gamma^2, \\
 k_5 &= -2w - w_1 - \varepsilon, \\
 l_0 &= -w^2 \varepsilon + C^2 \varepsilon + 4\Gamma^2 w, \quad l_1 = w^2 + 2w\varepsilon - C^2 - 4\Gamma^2, \\
 l_2 &= -2w - \varepsilon, \quad m_0 = -w^2 w_1 + C^2 w_1 + 4\Gamma^2 w, \\
 m_1 &= w^2 + 2w w_1 - C^2 - 4\Gamma^2, \quad m_2 = -w_1 - 2w.
 \end{aligned}$$

Отже, в цьому розділі представлено вільну енергію протонної системи сегнетоелектричних кристалів типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  в першому порядку кластерного розвинування за короткосяжними і наближенні молекулярного поля за далекосяжними взаємодіями. Показано, що в цьому наближенні задача її розрахунку полягає в знаходженні власних значень квазідіагональних матриць (2.8) і (2.9) або в розв'язку алгебраїчних рівнянь (2.10) і (2.11).

### III. ПОЛЯРИЗАЦІЯ ТА ТЕРМОДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Відомо, що поляризація сегнетоелектриків типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  зв'язана з середніми значеннями псевдоспінів таким співвідношенням [34]:

$$P = \sum_{f=1}^4 \frac{\mu_z}{v} \langle \hat{S}_f^z(\mathbf{n}) \rangle = 2 \frac{\mu_z}{v} P, \quad (3.1)$$

де  $v$  — об'єм примітивної комірки,  $\mu_z$  — ефективний дипольний момент примітивної комірки вздовж сегнетоелектричної осі  $z$  в розрахунку на водневий зв'язок.

Далі коротко зупинимось на результатах, отриманих для термодинамічних характеристик. Вільна енергія (2.2) в розрахунку на примітивну комірку після врахування результатів (2.7) і (2.10) така:

$$\begin{aligned}
 f &= -2\beta^{-1} (\ln Z_4 - 2 \ln Z_1) + \frac{1}{2} \nu_z P^2, \\
 Z_4 &= \sum_{i=1}^{16} \exp(-\beta E_i). \quad (3.2)
 \end{aligned}$$

Ентропія протонної системи тут має вигляд:

$$S = -\frac{1}{T} f + \frac{1}{2T} \nu_z P^2 + \frac{2}{T} \frac{1}{Z_4}$$

$$\times \sum_{i=1}^{16} \exp(-\beta E_i) E_i + \frac{4}{T} \sqrt{K} \text{th}(\beta \sqrt{K}), \quad (3.3)$$

що узгоджується з результатом праці [13]. Виразу для теплоємності не наводимо через його громіздкість. Її розрахунок доцільніше проводити числовим диференціюванням ентропії (3.3) за температурою.

Для розрахунків фізичних характеристик цих кристалів нам потрібно знайти невідомі поля  $C$  і  $\Gamma$  та параметр протонного впорядкування  $P$ . З умови мінімуму (2.4) вільної енергії (3.2) отримуємо для їх визначення систему двох трансцендентних рівнянь для невідомих  $P$  і  $X$  [32]

$$\begin{cases} P = \frac{1}{2Z_4} \sum_{i=1}^{16} \exp(-\beta E_i) E_i \\ X = \frac{1}{4Z_4} \sum_{i=1}^{16} \exp(-\beta E_i) E_i \Gamma \end{cases} \quad (3.4)$$

з такими позначеннями:

$$\begin{aligned}
 E_{iC} &= -\frac{E_i^4 k_{4C} + E_i^3 k_{3C} + E_i^2 k_{2C} + E_i k_{1C} + k_{0C}}{6E_i^5 + 5E_i^4 k_5 + 4E_i^3 k_4 + 3E_i^2 k_3 + 2E_i k_2 + k_1}, \\
 k_{0C} &= -8Cw^2 w_1 \varepsilon + 16C^3 w_1 \varepsilon + 32\Gamma^2 C (w\varepsilon + 2w_1 w - \varepsilon w_1), \\
 k_{1C} &= 8C (w^2 (w_1 + \varepsilon) + 2w_1 w \varepsilon) \\
 &\quad - 32\Gamma^2 C (3w + w_1) - 16C^3 (w_1 + \varepsilon), \\
 k_{2C} &= -2C (8w (w_1 + \varepsilon) + 5w_1 \varepsilon + 4w^2) + 64\Gamma^2 C + 16C^3, \\
 k_{3C} &= 2C (8w + 5w_1 + 5\varepsilon), \quad k_{4C} = -10C, \quad i = \overline{1, 6}; \\
 E_{iC} &= \frac{2C (E_i - \varepsilon)}{3E_i^2 + 2E_i l_2 + l_1}, \quad i = \overline{7, 12}; \quad E_{13C} = 0; \\
 E_{iC} &= \frac{2C (E_i - w_1)}{3E_i^2 + 2E_i m_2 + m_1}, \quad i = 14, 15, 16; \\
 E_{i\Gamma} &= -\frac{E_i^4 k_{4\Gamma} + E_i^3 k_{3\Gamma} + E_i^2 k_{2\Gamma} + E_i k_{1\Gamma} + k_{0\Gamma}}{6E_i^5 + 5E_i^4 k_5 + 4E_i^3 k_4 + 3E_i^2 k_3 + 2E_i k_2 + k_1},
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 k_{0\Gamma} &= -64\Gamma^3 w_1 \varepsilon + 32\Gamma C^2 (w \varepsilon + 2w_1 w - \varepsilon w_1), \\
 k_{1\Gamma} &= -32\Gamma C^2 (3w + w_1) - 64\Gamma^3 (3w_1 + 2\varepsilon) + 16\Gamma w_1 w \varepsilon, \\
 k_{2\Gamma} &= -8\Gamma (2w_1 \varepsilon + 3w \varepsilon + 4w_1 w) + 64\Gamma C^2 + 256\Gamma^3, \\
 k_{3\Gamma} &= 8\Gamma (3\varepsilon + 4w_1 + 5w), \\
 k_{4\Gamma} &= -40\Gamma, \quad i = \overline{1, 6}; \\
 E_{i\Gamma} &= \frac{8\Gamma (E_i - w)}{3E_i^2 + 2E_i l_2 + l_1}, \quad i = \overline{7, 12}; \quad E_{13\Gamma} = 0; \\
 E_{i\Gamma} &= \frac{8\Gamma (E_i - w)}{3E_i^2 + 2E_i m_2 + m_1}, \quad i = 14, 15, 16.
 \end{aligned}$$

А невідомі тут поля  $C$  і  $\Gamma$  мають такий вигляд:

$$\begin{aligned}
 C &= \frac{P}{2\beta Q} \ln \frac{1-Q}{1+Q} - \frac{1}{4} \nu_z P, \\
 \Gamma &= \frac{X}{4\beta Q} \ln \frac{1-Q}{1+Q} - \frac{\Omega}{2}, \\
 Q &= \sqrt{P^2 + X^2}.
 \end{aligned} \tag{3.5}$$

Умова неперервності вільної енергії при фазовому переході першого роду та система рівнянь (3.4) дають систему рівнянь для визначення температури Кюрі  $T_c$ :

$$\begin{cases} f(X, P, T_c) = f(X, 0, T_c) \\ P = \frac{1}{2Z_4} \sum_{i=1}^{16} \exp(-\beta E_i) E_{iC} \\ X = \frac{1}{4Z_4} \sum_{i=1}^{16} \exp(-\beta E_i) E_{i\Gamma}. \end{cases} \tag{3.6}$$

У цьому розділі наведено вирази для вільної енергії та ентропії сегнетоелектриків типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  й отримано системи рівнянь для визначення кластерних параметрів, параметра протонного впорядкування та температури фазового переходу. Слід відзначити, що переходом до нових невідомих ми спростили, на відміну від авторів праць [9,11,13], задачу розв'язання цих систем.

#### IV. ТЕНЗОР СТАТИЧНОЇ ДІЕЛЕКТРИЧНОЇ ПРОНИКНОСТІ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ ТИПУ $\text{KN}_2\text{PO}_4$

Тепер перейдімо до розгляду статичних діелектричних властивостей сегнетоелектриків типу KDP. Для цього прикладімо до кристала типу KDP слабе макроскопічне постійне електричне поле  $\mathbf{E} = (E_x, E_y, E_z)$ . Гамільтоніан протонної системи кристала в цьому випадку має вигляд:

$$\hat{H}_{\mathbf{E}} = \hat{H} + \hat{V}_{\mathbf{E}}.$$

Тут  $\hat{H}$  дається виразом (2.1), а  $\hat{V}_{\mathbf{E}}$  описує взаємодію протонів з електричним полем:

$$\hat{V}_{\mathbf{E}} = - \sum_{\mathbf{n}, f} (\boldsymbol{\mu}_f \mathbf{E}) \hat{S}_f^z(\mathbf{n}),$$

де  $\boldsymbol{\mu}_f = (\mu_f^x, \mu_f^y, \mu_f^z)$  — ефективний дипольний момент примітивної комірки, для компонент якого існують співвідношення:

$$\begin{aligned}
 -\mu_1^x &= \mu_3^x = \mu_x, \quad \mu_2^x = \mu_4^x = 0; \\
 -\mu_4^y &= \mu_2^y = \mu_y, \quad \mu_1^y = \mu_3^y = 0; \\
 \mu_1^z &= \mu_2^z = \mu_3^z = \mu_4^z = \mu_z.
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

Ці співвідношення відображають характер упорядкування протонів на водневих зв'язках при дії електричного поля [15–18].

Чотиричастинковий та одночастинковий кластерні гамільтоніани за наявності поля  $\mathbf{E}$  мають такий вигляд:

$$\hat{H}_{4\mathbf{E}} = \hat{H}_4 + \sum_{f=1}^4 \eta_f \hat{S}_f^x + \sum_{f=1}^4 C_f \hat{S}_f^z, \tag{4.2}$$

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_{1\mathbf{E}}^f &= 2(2\Gamma + \Omega + \eta_f) \hat{S}_f^x \\
 &+ 2 \left( C + \frac{1}{4} \nu_z P + C_f + \frac{1}{4} \sum_{f_1=1}^4 J_{ff_1}(0) P_{f_1} + \frac{1}{2} (\boldsymbol{\mu}_f \mathbf{E}) \right) \hat{S}_f^z,
 \end{aligned}$$

причому

$$C_f = \Delta_f - \frac{1}{2} \sum_{f_1=1}^4 J_{ff_1}(0) P_{f_1} - (\boldsymbol{\mu}_f \mathbf{E}).$$

Тут  $\hat{H}_4 = \hat{H}_4^A = \hat{H}_4^B$  вже відомий нам гамільтоніан (2.3), а  $\eta_f$  і  $\Delta_f$  — внески в кластерні поля, залежні від зовнішнього електричного поля, так що

$$\eta_f = \Delta_f = 0 \quad \text{при} \quad \mathbf{E} = 0.$$

Тут ми також використали, врахувавши (2.6), таке зображення середніх значень псевдоспінів:

$$\langle 2\hat{S}_f^z(\mathbf{n}) \rangle = P + P_f, \quad \langle 2\hat{S}_f^x(\mathbf{n}) \rangle = X + X_f, \tag{4.3}$$

$$P_f|_{\mathbf{E}=0} = 0, \quad X_f|_{\mathbf{E}=0} = 0, \quad f = \overline{1, 4}.$$

Відомо [15–18], що поляризація кристала типу KDP при наявності поля зв'язана з середніми значеннями псевдоспінів так:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_x &= \frac{\mu_x}{2v} \langle 2\hat{S}_3^z - 2\hat{S}_1^z \rangle, \\ \mathcal{P}_y &= \frac{\mu_y}{2v} \langle 2\hat{S}_2^z - 2\hat{S}_4^z \rangle, \\ \mathcal{P}_z &= \frac{\mu_z}{2v} \left\langle \sum_{f=1}^4 2\hat{S}_f^z \right\rangle. \end{aligned}$$

Звідси, урахувавши (4.3), одержуємо:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_x &= \frac{\mu_x}{2v} (P_3 - P_1), \\ \mathcal{P}_y &= \frac{\mu_y}{2v} (P_2 - P_4), \\ \mathcal{P}_z &= \frac{\mu_z}{2v} \left( 4P + \sum_{f=1}^4 P_f \right). \end{aligned} \quad (4.4)$$

Для знаходження компонент тензора статичної діелектричної сприйнятливості

$$\chi_{\alpha\beta} = \left. \frac{d\mathcal{P}_\alpha}{dE_\beta} \right|_{\mathbf{E}=0}, \quad \alpha, \beta = x, y, z$$

нам потрібно знайти похідні  $P_{f\alpha} \equiv \left. \frac{dP_f}{dE_\alpha} \right|_{\mathbf{E}=0}$ . З умови самоузгодження (2.5) одержуємо систему рівнянь для знаходження невідомих параметрів  $P_f$ ,  $X_f$ ,  $C_f$ ,  $\eta_f$  і розв'язуємо її щодо  $P_f$  і  $X_f$  (див. [32]). Диференціюємо рівняння отриманої системи за полем  $E_\alpha$  ( $\alpha = x, y, z$ ) і робимо граничний перехід:  $\mathbf{E} \rightarrow 0$ . У результаті одержуємо для визначення похідних  $P_{f\alpha}$  лінійну систему рівнянь

$$\begin{cases} P_{f\alpha} = \sum_{f_1=1}^4 R_{ff_1} C_{f_1\alpha} + \sum_{f_1=1}^4 M_{ff_1} \eta_{f_1\alpha} \\ X_{f\alpha} = \sum_{f_1=1}^4 M_{ff_1} C_{f_1\alpha} + \sum_{f_1=1}^4 N_{ff_1} \eta_{f_1\alpha}, \end{cases}$$

причому

$$C_{f\alpha} = A_1 P_{f\alpha} + A_{12} X_{f\alpha} - \frac{1}{4} \sum_{f_1=1}^4 J_{ff_1}(0) P_{f_1\alpha} - \frac{1}{2} \mu_f^\alpha,$$

$$\eta_{f\alpha} = A_{12} P_{f\alpha} + A_2 X_{f\alpha}.$$

Тут також запроваджено позначення:

$$\begin{aligned} X_{f\alpha} &= \left. \frac{dX_f}{dE_\alpha} \right|_{\mathbf{E}=0}, \\ C_{f\alpha} &= \left. \frac{dC_f}{dE_\alpha} \right|_{\mathbf{E}=0}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \eta_{f\alpha} &= \left. \frac{d\eta_f}{dE_\alpha} \right|_{\mathbf{E}=0}, \\ R_{ff_1} &= - \left. \frac{2}{\beta Z_4} \frac{\partial^2 Z_{4\mathbf{E}}}{\partial C_f \partial C_{f_1}} \right|_{\substack{C_f=0 \\ C_{f_1}=0}} + \frac{1}{2} \beta P^2, \\ M_{ff_1} &= - \left. \frac{2}{\beta Z_4} \frac{\partial^2 Z_{4\mathbf{E}}}{\partial C_f \partial \eta_{f_1}} \right|_{\substack{C_f=0 \\ \eta_{f_1}=0}} + \frac{1}{2} \beta P X, \end{aligned} \quad (4.5)$$

$$N_{ff_1} = - \left. \frac{2}{\beta Z_4} \frac{\partial^2 Z_{4\mathbf{E}}}{\partial \eta_f \partial \eta_{f_1}} \right|_{\substack{\eta_f=0 \\ \eta_{f_1}=0}} + \frac{1}{2} \beta X^2,$$

$$A_1 = \frac{X^2}{2\beta Q^3} \ln \frac{1-Q}{1+Q} - \frac{P^2}{\beta Q^2(1-Q^2)},$$

$$A_2 = \frac{P^2}{2\beta Q^3} \ln \frac{1-Q}{1+Q} - \frac{X^2}{\beta Q^2(1-Q^2)},$$

$$A_{12} = - \frac{P X}{2\beta Q^3} \ln \frac{1-Q}{1+Q} - \frac{P X}{\beta Q^2(1-Q^2)},$$

у яких  $Z_{4\mathbf{E}} = \sum_{i=1}^{16} e^{-\beta E_{i\mathbf{E}}}$  — чотиричастинкова статистична сума ( $E_{i\mathbf{E}}$  — власні значення гамільтоніяна  $\hat{H}_{4\mathbf{E}}$ ). Розв'язавши цю лінійну систему, одержуємо компоненти тензора статичної діелектричної сприйнятливості сегнетоелектриків типу KDP:

$$\begin{aligned} \chi_{\alpha\beta} &= \frac{(\mu_\alpha)^2 (1 + \delta_{\alpha z})}{2v} \\ &\times \frac{\delta_{\alpha\beta}}{\frac{-(1-M_\alpha A_{12})^2 + N_\alpha A_2 + R_\alpha N_\alpha A_{12}^2}{R_\alpha(1-N_\alpha A_2) + M_\alpha^2 A_2} + A_1 - \frac{1}{4} \nu_\alpha}, \end{aligned} \quad (4.6)$$

$\alpha, \beta = x, y, z$ ,  $\delta_{\alpha\beta}$  — символи Кронекера,

де вжито такі позначення:

$$\nu_x = \nu_y = J_{11}(0) - J_{13}(0), \quad \nu_z = J_{11}(0) + 2J_{12}(0) + J_{13}(0),$$

$$R_x = R_y = R_{11} - R_{13}, \quad R_z = R_{11} + 2R_{12} + R_{13},$$

$$M_x = M_y = M_{11} - M_{13}, \quad M_z = M_{11} + 2M_{12} + M_{13}, \quad (4.7)$$

$$N_x = N_y = N_{11} - N_{13}, \quad N_z = N_{11} + 2N_{12} + N_{13}.$$

Розрахунок величин (4.7), які входять у (4.6), проводимо із застосуванням теорії збурень для знаходження власних значень гамільтоніяна  $\hat{H}_{4\mathbf{E}}$ . Знайдені таким чином власні значення гамільтоніяна  $\hat{H}_{4\mathbf{E}}$  з точністю до другого порядку по полях  $\eta_f$  і  $C_f$  включно дають можливість розрахувати величини (4.7). Справді, нехай маємо

$$E_{i\mathbf{E}} = E_i + E_i^{(1)} + E_i^{(2)}, \quad i = \overline{1, 16}.$$



Тоді на основі (4.5) одержуємо:

$$\begin{aligned} R_{ff_1} &= -\frac{2}{Z_4} \sum_{i=1}^{16} e^{-\beta E_i} \left( \beta \frac{\partial E_i^{(1)}}{\partial C_f} \frac{\partial E_i^{(1)}}{\partial C_{f_1}} - \frac{\partial^2 E_i^{(2)}}{\partial C_f \partial C_{f_1}} \right) + \frac{1}{2} \beta P^2, \\ M_{ff_1} &= -\frac{2}{Z_4} \sum_{i=1}^{16} e^{-\beta E_i} \left( \beta \frac{\partial E_i^{(1)}}{\partial C_f} \frac{\partial E_i^{(1)}}{\partial \eta_{f_1}} - \frac{\partial^2 E_i^{(2)}}{\partial C_f \partial \eta_{f_1}} \right) + \frac{1}{2} \beta P X, \\ N_{ff_1} &= -\frac{2}{Z_4} \sum_{i=1}^{16} e^{-\beta E_i} \left( \beta \frac{\partial E_i^{(1)}}{\partial \eta_f} \frac{\partial E_i^{(1)}}{\partial \eta_{f_1}} - \frac{\partial^2 E_i^{(2)}}{\partial \eta_f \partial \eta_{f_1}} \right) + \frac{1}{2} \beta X^2. \end{aligned}$$

Оскільки результати таких розрахунків в аналітичному вигляді надзвичайно громіздкі, ми їх не наводимо. Значно компактнішим є результат для коефіцієнтів (4.7) у параелектричній ділянці ( $T > T_c$ :  $P = 0$ ,  $C = 0$ ,  $M_\alpha = 0$ ,  $A_{12} = 0$ ). Для тензора сприйнятливості в цій температурній ділянці маємо такий результат:

$$\bar{\chi}_{\alpha\beta} = \frac{(\mu_\alpha)^2 (1 + \delta_{\alpha z})}{2\nu} \left( -\frac{1}{\bar{R}_\alpha} + \bar{A}_1 - \frac{1}{4} \nu_\alpha \right)^{-1} \delta_{\alpha\beta}, \quad (4.8)$$

де

$$\begin{aligned} \bar{R}_x = \bar{R}_y &= \frac{1}{Z_{4p}} \left[ \sum_{j=1}^4 e^{-\beta E_{pj}} \sum_{i=7}^8 \frac{(\sqrt{2}u_{2j}u_{7i} + u_{3j}u_{8i})^2}{E_{pj} - E_{pi}} + \sum_{j=5}^6 e^{-\beta E_{pj}} \frac{u_{6j}^2}{E_{pj} - E_{p9}} + \sum_{j=7}^8 e^{-\beta E_{pj}} \left( \frac{u_{8j}^2}{E_{pj} - E_{p9}} \right. \right. \\ &+ \left. \frac{2u_{7j}^2}{E_{pj} - E_{p13}} + \sum_{i=1}^4 \frac{(\sqrt{2}u_{2i}u_{7j} + u_{3i}u_{8j})^2}{E_{pj} - E_{pi}} \right) + e^{-\beta E_{p13}} \sum_{i=7}^8 \frac{2u_{7i}^2}{E_{p13} - E_{pi}} \\ &+ \left. e^{-\beta E_{p9}} \left( \sum_{i=5}^6 \frac{u_{6i}^2}{E_{p9} - E_{pi}} + \sum_{i=14}^{15} \frac{u_{15i}^2}{E_{p9} - E_{pi}} \right) + \sum_{j=14}^{15} e^{-\beta E_{pj}} \frac{u_{15j}^2}{E_{pj} - E_{p9}} + e^{-\beta E_{p16}} \sum_{i=7}^8 \frac{u_{8i}^2}{E_{p9} - E_{pi}} \right], \\ \bar{R}_z &= \frac{1}{Z_{4p}} \left[ \sum_{j=1}^4 e^{-\beta E_{pj}} \sum_{i=5}^6 \frac{(2u_{1j}u_{5i} + u_{3j}u_{6i})^2}{E_{pj} - E_{pi}} + \sum_{j=5}^6 e^{-\beta E_{pj}} \sum_{i=1}^4 \frac{(2u_{1i}u_{5j} + u_{3i}u_{6j})^2}{E_{pj} - E_{pi}} \right. \\ &+ \left. \sum_{j=7}^8 e^{-\beta E_{pj}} \frac{2u_{8j}^2}{E_{pj} - E_{p9}} + e^{-\beta E_{p9}} \sum_{i=7}^8 \frac{2u_{8i}^2}{E_{p9} - E_{pi}} + \sum_{j=14}^{15} e^{-\beta E_{pj}} \frac{u_{15j}^2}{E_{pj} - E_{p9}} + e^{-\beta E_{p16}} \sum_{i=14}^{15} \frac{u_{15i}^2}{E_{p9} - E_{pi}} \right], \\ \bar{A}_1 = A_1|_{P=0} &= \frac{1}{2\beta X} \ln \frac{1-X}{1+X}, \quad Z_{4p} = \sum_{i=1}^{16} e^{-\beta E_{pi}}. \end{aligned}$$

Тут  $u_{ij}$  — власні вектори матриці (2.9):

$$u_{1i} = \frac{2\Gamma(E_{pi} - \varepsilon)(E_{pi} - w_1)}{\Phi(E_{pi})}, \quad u_{2i} = \frac{2\sqrt{2}\Gamma E_{pi}(E_{pi} - w_1)}{\Phi(E_{pi})}, \quad u_{3i} = \frac{E_{pi}(E_{pi} - \varepsilon)(E_{pi} - w_1)}{\Phi(E_{pi})}, \quad u_{4i} = \frac{2\Gamma E_{pi}(E_{pi} - \varepsilon)}{\Phi(E_{pi})},$$

$$\Phi(E_{pi}) = (4\Gamma^2(E_{pi} - \varepsilon)^2(E_{pi} - w_1)^2 + E_{pi}^2(8\Gamma^2(E_{pi} - w_1)^2 + (E_{pi} - \varepsilon)^2(E_{pi} - w_1)^2 + 4\Gamma^2(E_{pi} - \varepsilon)^2))^{1/2}, \quad i = \overline{1, 4};$$

$$u_{5i} = \frac{2\Gamma}{(4\Gamma^2 + E_{pi}^2)^{1/2}}, \quad u_{6i} = \frac{E_{pi}}{(4\Gamma^2 + E_{pi}^2)^{1/2}}, \quad i = 5, 6;$$

$$u_{7i} = \frac{2\Gamma}{(4\Gamma^2 + (E_{pi} - \varepsilon)^2)^{1/2}}, \quad u_{8i} = \frac{E_{pi} - \varepsilon}{(4\Gamma^2 + (E_{pi} - \varepsilon)^2)^{1/2}}, \quad i = 7, 8;$$

$$u_{14i} = \frac{2\Gamma}{(4\Gamma^2 + (E_{pi} - w_1)^2)^{1/2}}, \quad u_{15i} = \frac{E_{pi} - w_1}{(4\Gamma^2 + (E_{pi} - w_1)^2)^{1/2}}, \quad i = 14, 15.$$

Тепер легко отримати вираз для компонент тензора статичної діелектричної проникності

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \varepsilon_{\alpha}(\infty, T)\delta_{\alpha\beta} + 4\pi\chi_{\alpha\beta}, \quad \alpha, \beta = x, y, z. \quad (4.9)$$

Тут  $\varepsilon_{\alpha}(\infty, T)$  — високочастотний внесок.

На основі поздовжньої компоненти сприйнятливості (4.8) одержуємо рівняння для температури Кюрі-Вейса  $T_0$

$$\frac{1}{-\bar{A}_1 + \frac{1}{4}\nu_z} + \bar{R}_z = 0. \quad (4.10)$$

Розклавши  $(4\pi\bar{\chi}_{zz})^{-1}$  в ряд поблизу  $T_0$  і обмежившись лінійним членом розкладу, отримуємо константу Кюрі-Вейса  $C_{cw}$  в параелектричній фазі:

$$C_{cw} = 4\pi \frac{(\mu_z)^2}{v} \times \frac{1}{(\bar{A}_1 - \frac{1}{4}\nu_z)^2 \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{-\bar{A}_1 + \frac{1}{4}\nu_z} + \bar{R}_z \right)} \Big|_{T=T_0}. \quad (4.11)$$

Одержані таким чином рівняння для  $T_0$  і вираз для  $C_{cw}$  не узгоджуються з відповідними результатами праці [13], де автори їх отримали, розкладаючи вільну енергію за параметром протонного впорядкування  $P$ . Щоб в'яснити причину згаданого неузгодження, ми також зробили відповідні розрахунки і одержали такі рівняння для  $T_0$  та результат для константи Кюрі-Вейса  $C_{cw}^{(f)}$ :

$$D(T_0) = 0, \quad C_{cw}^{(f)} = \frac{N(T_0)}{D'(T_0)},$$

де

$$D(T) = \frac{1}{\frac{\beta(2\Gamma+\Omega)}{\text{th}[\beta(2\Gamma+\Omega)]} + \beta\frac{\nu_z}{4}} - \frac{1}{2}T^2 \frac{1}{Z_{4p}} \frac{\partial^2 Z_4}{\partial C^2} \Big|_{C=0},$$

$$N(T) = \frac{\beta}{\left( \frac{\beta(2\Gamma+\Omega)}{\text{th}[\beta(2\Gamma+\Omega)]} + \beta\frac{\nu_z}{4} \right)^2}.$$

Легко побачити, що ці результати узгоджуються відповідно з (4.10) і (4.11), які ми одержали безпосередньо з поздовжньої діелектричної сприйнятливості  $\bar{\chi}_{zz}$ . Водночас у праці [13] наведені відповідно інші вирази для  $D(T)$  і  $N(T)$ :

$$\bar{D}(T) = \frac{1}{\text{ch}(\beta\mu) + \beta\gamma} - \frac{1}{2}T^2 \frac{1}{Z_0} \frac{\partial^2 Z}{\partial a^2} \Big|_{a=0},$$

$$\bar{N}(T) = \frac{\beta}{\text{ch}(\beta\mu) + \beta\gamma}.$$

Тут є таке зіставлення позначень праці [13] з нашими:

$$\mu = 2\Gamma + \Omega, \quad a = -C, \quad \gamma = \frac{\nu_z}{4}, \quad Z_0 = Z_{4p}, \quad Z = Z_4.$$

Отже, як бачимо, відмінність суттєва, бо не завжди можна записати  $\frac{\beta\mu}{\text{th}(\beta\mu)} \approx \text{ch}(\beta\mu)$ , а лише тоді, коли  $\beta\mu \rightarrow 0$ , тому в границі  $\Omega \rightarrow 0$  рівняння для  $T_0$  узгоджуються між собою. Для константи Кюрі-Вейса, крім того, є ще й неузгодження через різницю у виразах для  $N(T)$ , тому тут немає узгодження відповідних результатів навіть при  $\Omega = 0$ .

А тепер коротко зупинимось на результатах для компонент тензора статичної діелектричної сприйнятливості для протонної моделі без тунелювання ( $\Omega = 0$ ), яка адекватна кристалам типу  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  і на сьогодні добре вивчена. Для цього зробимо в (4.6) граничний перехід  $\Omega \rightarrow 0$  ( $\eta = 0$ ,  $\Gamma = 0$ ,  $X = 0$ ), здійснивши його попередньо й в інших, пов'язаних з (4.6) величинах. У результаті отримуємо тензор статичної діелектричної сприйнятливості для кристалів типу  $\text{KD}_2\text{PO}_4$

$$\chi_{\alpha\beta}^D = \frac{(\mu_{\alpha})^2(1 + \delta_{\alpha z})}{2v} \frac{2\beta\mathcal{F}_{\alpha}\delta_{\alpha\beta}}{\mathcal{D} - \left[ \frac{1}{1-P^2} + \beta\frac{\nu_{\alpha}^D}{4} \right] 2\mathcal{F}_{\alpha}}, \quad (4.12)$$

де

$$\mathcal{F}_x = \mathcal{F}_y = e^{-\beta\varepsilon} + e^{-\beta w} \text{ch}\beta C,$$

$$\mathcal{F}_z = e^{-\beta w} \text{ch}\beta C + \text{ch}2\beta C - P^2\mathcal{D},$$

$$\mathcal{D} = 4e^{-\beta w} \text{ch}\beta C + 2e^{-\beta\varepsilon} + e^{-\beta w_1} + \text{ch}2\beta C.$$

Поздовжня сприйнятливість  $\chi_{zz}^D$  узгоджується з результатами робіт [18,20], а поперечні компоненти  $\chi_{xx}^D$ ,  $\chi_{yy}^D$  у свою чергу узгоджуються з результатами праці [21]. Крім того, поперечні компоненти узгоджуються при  $T > T_c$  і не узгоджуються при  $T < T_c$  з результатами праці [33], тому що тут при їх отриманні не було враховано міжкластерних кореляцій. Знехтувавши  $\nu_x$  і  $\nu_y$  з (4.12), одержимо результати праць [16–18] для поперечної сприйнятливості.

Отже, в наближенні чотиричастинкового кластера ми отримали нові аналітичні результати для ком-

понт тензора статичної діелектричної сприйнятливості протонної моделі сегнетоелектричних кристалів типу KDP з урахуванням тунелювання. У класичній границі (тунелювання дорівнює нулеві) вони дають результати для компонент тензора статичної діелектричної сприйнятливості дейтерованих кристалів типу  $KD_2PO_4$ , які узгоджуються з відповідними результатами інших праць. Природно, що отримані з поздовжньої діелектричної проникності результати для температури й константи Кюри-Вейса не узгоджуються з відповідними результатами, наведеними в роботі [13], які, на нашу думку, є помилковими.

## V. ЧИСЛОВИЙ АНАЛІЗ І ПОРІВНЯННЯ З ЕКСПЕРИМЕНТОМ. ОБГОВОРЕННЯ ОТРИМАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

У цьому розділі ми коротко зупинимось на числовому аналізі наведених у попередніх розділах теоретичних результатів для термодинамічних та статичних діелектричних характеристик сегнетоелектрич-

них кристалів типу KDP. Нашим завданням є ґрунтовне дослідження залежності цих фізичних характеристик від параметрів теорії для визначення їхніх оптимальних значень, які дозволили б досягти доброго кількісного узгодження теорії з експериментом. Крім того, ми плануємо вяснити межу можливості протонної моделі в рамках використаних наближень щодо адекватного опису фазового переходу та спостережуваних експериментально фізичних характеристик цих кристалів.

Це ми зробимо на прикладі кристала  $KH_2PO_4$ . Температурну зміну об'єму його примітивної комірки будемо апроксимувати так:

$$v(T) = v\theta(T_c - T) + \bar{v}\theta(T - T_c),$$

де  $\theta(T)$  — тета-функція, а  $v$  і  $\bar{v}$  — об'єми, взяті при температурах нижче і вище від  $T_c$  відповідно, подано в табл. 1. Така апроксимація залежності  $v(T)$  досить добра у зв'язку зі слабкою температурною залежністю постійних ґратки [35].

$T_c$ , К	122.88 [36], 122.7 [37], 122.25 [38], 123 [39]
$T_c - T_0$ , К	0.05 [40,37], 0.06 [41,42], 0.07 [43], 0.026 [44]
$\mathcal{P}_c$ , $10^{-2}$ Кл/м <sup>2</sup>	1.5 [41], 1.87 [45], 1.8 [42]
$\mathcal{P}_s$ , $10^{-2}$ Кл/м <sup>2</sup>	5.0 [38], 5.1 [46]
$S_c$ , Дж/(моль·К)	2.908 [36], 3.324 [47], 3.507 [48], 3.241 [37]
$\Delta S_c$ , Дж/(моль·К)	0.3789 [47], 0.3897 [49]
$C_{cw}$ , К	2700 [50], 2856 [14], 2925 [38], 3000 [39], 3200 [37]
$v$ , $10^{-30}$ м <sup>3</sup>	189.635 ( $T = 116$ К) [51]
$\bar{v}$ , $10^{-30}$ м <sup>3</sup>	191.127 ( $T = 127$ К) [35]

Таблиця 1. Експериментальні дані для кристала  $KH_2PO_4$ .

У наведених у попередніх розділах виразах для термодинамічних та діелектричних характеристик сегнетоелектриків типу KDP входять п'ять незалежних параметрів теорії  $\Omega$ ,  $\varepsilon$ ,  $w$ ,  $w_1$ , та  $\nu_z$ . Проте оскільки енергія  $w_1$ , яка відповідає найменш імовірним протонним конфігураціям — чотири протони біля тетраедра і жодного протона біля тетраедра, дуже велика, то її часто покладають рівною  $w_1 \rightarrow \infty$  (див. [20–22]). Ми приймемо надалі  $w_1 = 4w - 2\varepsilon$  (див. [9,11,13]), бо більші за це значення  $w_1$  вже дуже мало впливають на зміну фізичних характеристик. Така фіксація енергії  $w_1$  дає  $\Phi = 0$ , що наближено відповідає двочастинковому характерові короткосяжних кореляцій [9], представлених у гамільтоніані (2.1) та в попередньому теоретичному викладі в загаль-

нішій формі. Таким чином, ми маємо чотири незалежні параметри теорії:  $\Omega$ ,  $\varepsilon$ ,  $w$ , та  $\nu_z$ . Для кожного взятого набору значень цих модельних параметрів чисельно розв'язували сукупність рівнянь (3.4), (2.10), (3.6), (4.10) з метою розрахунку  $T_c$ ,  $T_0$ , температурної залежності параметра протонного впорядкування  $P(T)$  та величин його насичення  $P_s = P(T_s)$  і стрибка  $P_c = P(T_c)$  в точці фазового переходу. Отримані результати порівнювали з експериментальними даними для кристала  $KH_2PO_4$  з табл. 1, а саме: з  $T_c$ ,  $T_c - T_0$ , з відношенням стрибка поляризації  $\mathcal{P}_c$  до поляризації насичення  $\mathcal{P}_s$  ( $\mathcal{P}_c/\mathcal{P}_s = P_c/P_s$ ) і з температурною залежністю  $\mathcal{P}(T)$  (див. рис. 2). При цьому поблизу  $T_c$  приймали до уваги експериментальні дані для поляризації, одержані електрокалоричним мето-

дом [41,45,52], а далі від  $T_c$  — дані з петель гістерезису [19,38]. Проведений аналіз показав, що в результаті можна отримати цілу низку наборів параметрів  $\Omega$ ,  $\varepsilon$ ,  $w$  та  $\nu_z$ , які забезпечують однаковою

мірою добре кількісне узгодження цих теоретичних результатів з відповідними експериментальними даними (див. табл. 2, 1 і рис. 2).

№ п/п	$w$ , К	$\varepsilon$ , К	$\Omega$ , К	$\nu_z$ , К	$T_c$ , К	$T_c - T_0$ , К	$P_c/P_s$
1	500	53	112	112	122.716	0.042	0.359
<b>2</b>	<b>600</b>	<b>55</b>	<b>138</b>	<b>109.22</b>	<b>122.751</b>	<b>0.042</b>	<b>0.360</b>
3	700	55.93	161	109.1	122.766	0.042	0.360
4 [13]	<u>550</u>	<u>61</u>	<u>74</u>	<u>68</u>	122.178	<u>0.012</u> ; 0.021	0.37
5 [13]	<u>570</u>	<u>64</u>	<u>81</u>	<u>64</u>	123.414	<u>0</u>	0
6 [18]	<u>750</u>	<u>50</u>	<u>250</u>	<u>202.4</u>	121.966	<u>0.05</u> ; 0.063	0.039
7 [18]	<u>952</u>	<u>52</u>	<u>300</u>	<u>213.6</u>	122.053	<u>0.06</u> ; 0.074	0.357
8 [14]	<u>558</u>	<u>62</u>	<u>97</u>	<u>74.4</u>	122.617	0	0

Таблиця 2. Набори модельних параметрів з розрахованими фізичними характеристиками. Параметри під номерами 4–8 разом з фізичними характеристиками — усі вони підкреслені — взято з робіт; не підкреслені результати, що відповідають цим наборам, розраховували ми.

Як показали дослідження, для остаточного вибору з отриманого ряду наборів параметрів теорії оптимального набору, який адекватний кристалові  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ , необхідно ще порівняти протонну теплоємність  $\Delta C(T)$ , розраховану числовим диференціюванням ентропії (3.3) за температурою, з відповідними експериментальними даними [36,37,48]. Оскільки при виділенні з експериментальних даних для теплоємності  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  вкладу протонної підсистеми в теплоємність спостерігаємо певну похибку, то слід звер-

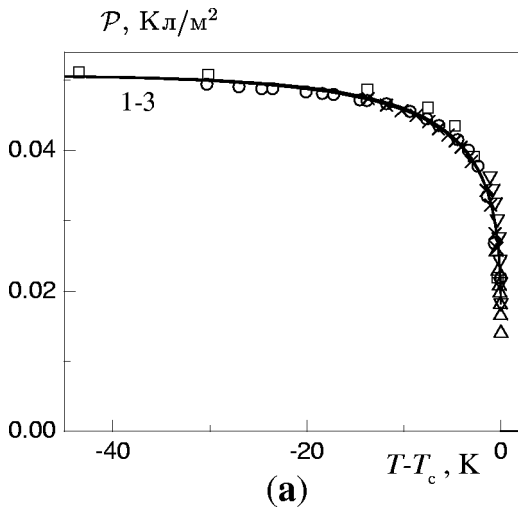
нути увагу й на ентропію переходу  $S_c = S(T_c + 0) - S(0)$  та величину стрибка ентропії  $\Delta S_c = S(T_c + 0) - S(T_c - 0)$  в точці фазового переходу. Тому для отриманих наборів параметрів теорії проводили також розрахунки згаданих вище характеристик (див. табл. 2) та їх порівняння з відповідними експериментальними даними (див. табл. 1). Такий підхід в кінцевому підсумку дозволяє отримати оптимальні значення параметрів теорії для кристала  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ .

№ п/п	$S_c$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_c$ , Дж/(моль·К)	$\mathcal{P}_c \cdot 10^2$ , Кл/м <sup>2</sup>	$\mathcal{P}_s \cdot 10^2$ , Кл/м <sup>2</sup>	$\mu_z \cdot 10^{30}$ , Кл·м	$\bar{\mu}_z \cdot 10^{30}$ , Кл·м
1	4.305	0.5152	1.820	5.069	4.968	6.018
<b>2</b>	<b>3.798</b>	<b>0.4786</b>	<b>1.824</b>	<b>5.069</b>	<b>5.017</b>	<b>5.856</b>
3	3.476	0.4521	1.824	5.069	5.062	5.736
4	4.053	0.5268	1.876	5.069	4.853	5.770
5	3.975	0	0	5.069	4.860	5.715
6	2.265	0.2385	1.718	5.069	6.112	5.396
7	1.565	0.1944	1.810	5.069	6.622	5.040
8	4.025	0	0	4.902	4.734	—

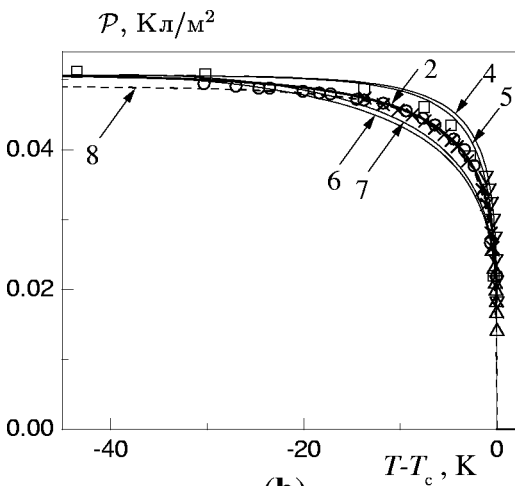
Таблиця 2. Продовження.

У табл. 2 наведено три набори параметрів з відібраних на першому етапі запропонованого підходу вибору оптимальних параметрів теорії. Видно, що ці набори однаково забезпечують добре узгодження теорії з експериментом для температурного ходу спонтанної поляризації (рис. 2), даючи відхилення 1–2% від даних праць [19,38,41] та 5% від даних праць [45,52] і добре збігаються з експериментальними даними для величин  $T_c$ ,  $T_c - T_0$ ,  $\mathcal{P}_c$ ,  $\mathcal{P}_s$  (див. табл. 1, 2). З рис. 3 видно, що теплоємність протонної системи для цих наборів різна. Аналіз показав, що адекватним набором параметрів для кристала  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  є набір 2, який забезпечує найліпше узгодження теорії з експериментом для протонної теплоємності (відхилення не перевищує 10%) і дає близькі до експериментальних теоретичні значення  $S_c$  та  $\Delta S_c$  (див. табл. 1, 2). Хоч набір параметрів 3 дає ближчі до експерименту значення цих величин, однак він значно погіршує кількісний збіг теорії з експериментом для теплоємності.

Варто також зауважити, що теоретичне значення  $T_c$  можна вибрати як завгодно близьким до експериментального. Оскільки експериментальні дані для  $T_c$  різних робіт відрізняються між собою, тому ми вибрали його близьким до 123 К. Що стосується значення величини  $T_c - T_0$ , то для наших оптимальних параметрів воно приблизно в 4 рази більше за отримане в роботі [13]. Крім того, значення  $T_c - T_0$ , одержане з використанням рівняння (4.10) для  $T_0$  на основі параметрів роботи [13] (набір 4 в табл. 2) у 2 рази більше за отримане значення  $T_c - T_0$  у цій же праці. Це підтверджує наше зауваження, що наведене в роботі [13] рівняння для  $T_0$  містить неточності. Якщо порівнювати наш теоретичний результат  $T_c - T_0 = 0.042$  К з експериментальними даними, то він найближчий до результатів 0.05 К [37,40] і 0.026 К [44]. Відзначимо, що більшого за це значення  $T_c - T_0$  домогтись неможливо без погіршення узгодження з експериментом для  $\mathcal{P}(T)$ . Якщо врахувати, що й експериментальні дані для  $T_c - T_0$  не дуже добре узгоджуються між собою (див. табл. 1), то узгодження теорії з експериментом у цьому випадку можна вважати добрим. Однак не виключено, що врахування в моделі інших факторів, згаданих у праці [13], його поліпшить. Таким чином, проблему вибору значень параметрів теорії  $\Omega$ ,  $\varepsilon$ ,  $w$ ,  $\nu_z$  для  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  слід уважати роз'язаною.



(a)



(b)

Рис. 2. Температурна залежність спонтанної поляризації кристала  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ . Лінії — теоретичні результати для наборів параметрів 1–3 (а), і 2, 4–8 (б), наведених у табл. 2. Точки — експериментальні дані:  $\times$  — [19],  $o$  — [38],  $\Delta$  — [41],  $\nabla$  — [45],  $\square$  — [52].

№ п/п	$\nu_x$ , К	$\mu_x \cdot 10^{30}$ , Кл · м	$\varepsilon_x(\infty)$	$\bar{\varepsilon}_x(\infty)$
1	40	12.697	13	27.8
	-40	14.134	13	26
2	40	<b>13.078</b>	<b>12.6</b>	<b>26.6</b>
	-40	<b>14.581</b>	<b>12.3</b>	<b>24.5</b>
3	40	13.343	12.2	25.6
	-40	14.867	11.6	23.3
6	0	15.475	2.5	20.2
7	0	16.320	0	17.6

Таблиця 2. Продовження.

Про ефективність підходу до вибору параметрів теорії для  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ , який ми запропонували, свідчать результати, наведені в табл. 1, 2 та на рис. 2, 4. Тут для порівняння подано відповідні фізичні характеристики з отриманим набором 2 і наборами параметрів праць [13,14,18]. Видно, що наш набір 2 дає найліпше узгодження теорії з експериментом для великої кількості фізичних характеристик. Крім того, з рис. 5 видно, що й згідно з критерієм вибору параметрів теорії, прийнятим у роботі [13], наш набір ліпший за набори 4 і 5 цієї праці, бо він дає ліпше узгодження результату теоретичного розрахунку з експериментальною оцінкою величини  $\sqrt{\Delta S(\tau)}/S_c$  в найбільш суттєвій температурній ділянці:  $\tau \leq 0.005$ .

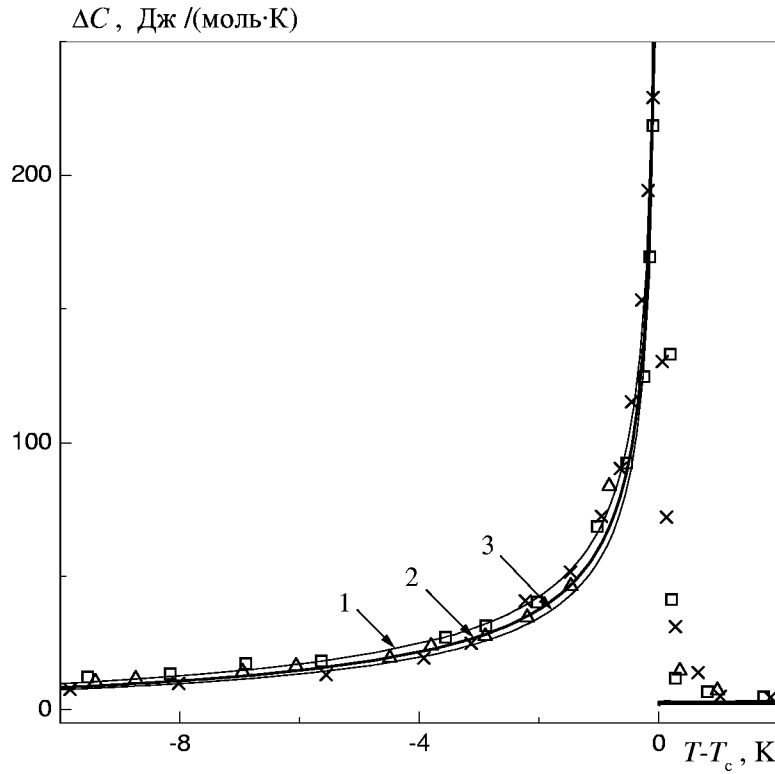


Рис. 3. Температурна залежність теплоємності протонної системи кристала  $\text{KН}_2\text{PO}_4$ . Лінії — теоретичні результати для наборів параметрів 1–3, наведених у табл. 2. Точки — експериментальні дані:  $\square$  — [36],  $\triangle$  — [37],  $\times$  — [48].

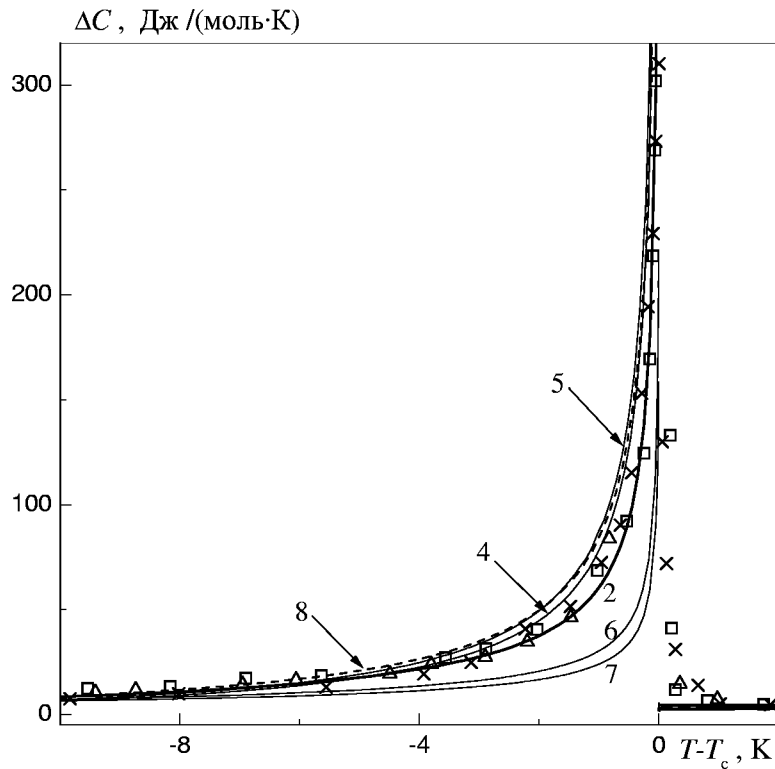


Рис. 4. Температурна залежність теплоємності протонної системи кристала  $\text{KН}_2\text{PO}_4$ . Лінії — теоретичні результати для наборів параметрів 2, 4–8, наведених у табл. 2. Точки — експериментальні дані:  $\square$  — [36],  $\triangle$  — [37],  $\times$  — [48].

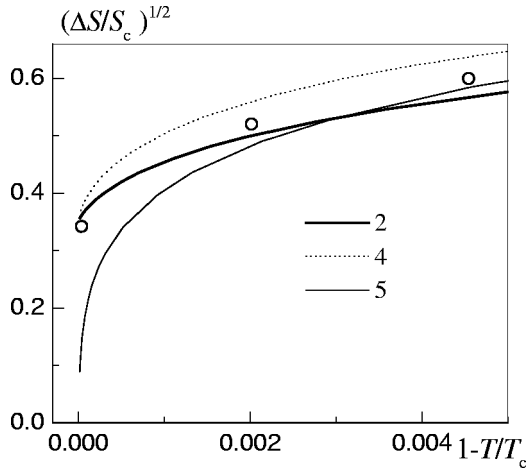


Рис. 5. Температурна залежність величини  $(\Delta S/S_c)^{1/2}$ , де  $\Delta S = S(T) - S(T_c + 0)$ , а  $S_c = S(T_c + 0)$ . Лінії — теоретичні результати для наборів параметрів 2, 4, 5, наведених у табл. 2. Кružечки — дані праці [13].

Тепер перейдімо до обговорення отриманих результатів для компонент тензора статичної діелектричної проникності  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ , розрахованих на основі (4.9), (4.6), (4.8). При цьому температурну залежність височастотного внеску  $\varepsilon_\alpha(\infty, T)$  ми апроксимували так:

$$\varepsilon_\alpha(\infty, T) = \varepsilon_\alpha(\infty)\theta(T_c - T) + \bar{\varepsilon}_\alpha(\infty)\theta(T - T_c).$$

Значення  $\varepsilon_\alpha(\infty)$  і  $\bar{\varepsilon}_\alpha(\infty)$  вибирали з умови найліпшого узгодження теорії з експериментом. Спочатку зупинімось на результатах розрахунку оберненої поздовжньої діелектричної проникності  $\varepsilon_z^{-1}(0, T)$  для кристала  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  і порівнянні отриманих результатів з відповідними експериментальними даними. Відзначимо, що експериментальні дані для  $\varepsilon_z(0, T)$  відомих нам праць [37, 38, 50, 53–55] у температурній ділянці  $0 \text{ K} \leq T - T_c \leq 50 \text{ K}$  добре стикаються між собою. Для температур  $T - T_c > 50 \text{ K}$  ми маємо лише дані двох робіт — [50] та [53], які при температурах  $80 \text{ K} \leq T - T_c \leq 150 \text{ K}$  помітно відрізняються між собою. Значення ефективного дипольного моменту в параелектричній фазі  $\bar{\mu}_z$  розраховували на основі формули (4.11) (значення похідної в (4.11) наближено розраховували через приріст відповідної функції в температурному інтервалі  $0 \text{ K} \leq T - T_c \leq 10 \text{ K}$ ), у якій для константи Кюри–Вейса було використано її експериментальне значення, рівне  $2925 \text{ K}$  (див. табл. 1). Отримане таким чином значення ефективного дипольного моменту в параелектричній фазі відрізняється від відповідного значення  $\mu_z$  у сегнетоелектричній фазі, причому з ростом тунелювання ця різниця зменшується (див. табл. 2). Як видно з рис. 6, набори параметрів 1–3 однаково добре узгоджують теорію з експериментом для  $\varepsilon_z^{-1}(0, T)$  в парафазі при  $T - T_c \leq 50 \text{ K}$  (точність складає 1–2%). Результати розрахунку  $\varepsilon_z^{-1}(0, T)$  при  $T - T_c > 50 \text{ K}$  помітно залежать від значення величини  $\bar{\varepsilon}_z(\infty)$ . При цьому з

ростом  $\bar{\varepsilon}_z(\infty)$  поведінка  $\varepsilon_z^{-1}(0, T)$  стає нелінійнішою. Виявилось, що для  $\bar{\varepsilon}_z(\infty) = 3$  результати розрахунку узгоджуються з даними праці [50], а для  $\bar{\varepsilon}_z(\infty) = 9$  — з даними роботи [53]. Слід зауважити, що лише значення  $\bar{\varepsilon}_z(\infty) = 9$  добре узгоджується з експериментальною оцінкою праці [56] —  $\bar{\varepsilon}_z(\infty) = 6\text{--}8$  і з результатами розрахунку відповідного височастотного внеску роботи [20]. Тому природно виникає сумнів у надійності даних праці [50] при  $T - T_c > 50 \text{ K}$ . Таким чином, у параелектричній фазі добре узгоджуються результати теоретичного розрахунку  $\varepsilon_z^{-1}(0, T)$  з експериментальними даними, за винятком даних праці [50] при  $T - T_c > 50 \text{ K}$ . Ми також проводили розрахунки  $\varepsilon_z^{-1}(0, T)$  на основі наборів параметрів 4–7. Якщо в цьому випадку взяти  $6 \leq \bar{\varepsilon}_z(\infty) \leq 9$ , то узгодження результатів розрахунку  $\varepsilon_z^{-1}(0, T)$  з експериментом погіршується порівняно з наборами параметрів 1–3. Відомі нам експериментальні дані для  $\varepsilon_z(0, T)$  при температурах нижче від  $T_c$  мають аномальну поведінку, зумовлену скоріше за все доменними ефектами. Оскільки запропонована теорія не враховує доменних ефектів, тому не доцільно використовувати її для опису цих експериментальних результатів. У зв'язку з цим для низькотемпературної фази ( $T - T_c < 0$ ) ми подали на рис. 6 лише теоретичні результати для наборів параметрів 1–3 з  $\varepsilon_z(\infty) = 6, 7$  [57].

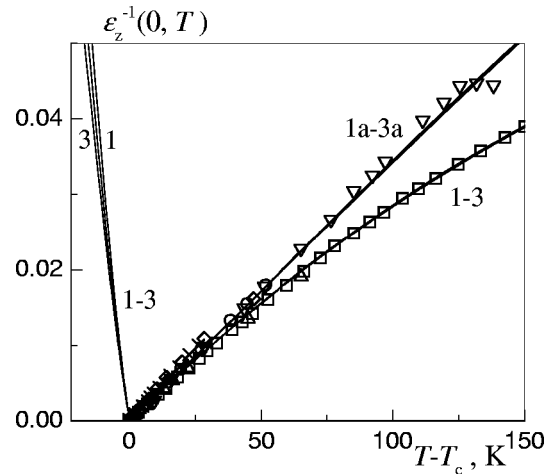


Рис. 6. Температурна залежність оберненої статичної поздовжньої діелектричної проникності  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ . Лінії — теоретичні результати для наборів параметрів 1–3 (див. табл. 2). У наборах 1–3 взято  $\varepsilon_z(\infty) = 6, 7$ ,  $\bar{\varepsilon}_z(\infty) = 9$ , а в наборах 1a–3a —  $\bar{\varepsilon}_z(\infty) = 3$ . Точки — експериментальні дані:  $\triangle$  — [37],  $\circ$  — [38],  $\nabla$  — [50],  $\square$  — [53],  $\times$  — [54],  $\diamond$  — [55].

На рис. 7 наведено теоретичні та експериментальні результати для поперечної діелектричної проникності  $\varepsilon_x(0, T)$ . Відомі нам експериментальні результати дещо відрізняються між собою, тому ми зосередили свою увагу на даних праць [16, 19, 53], бо вище від  $T_c$  дані роботи [58] значно відрізняються від інших. З рис. 7 видно, що набори вибраних параметрів 1–3 забезпечують добрий теоретичний опис експери-

ментальної залежності  $\varepsilon_x(0, T)$  з точністю 2%, за винятком її куполоподібної поведінки поблизу  $T_c$ , де відхилення теорії від експерименту складає 8%. Слід зауважити, що тут є ще один вільний параметр теорії  $\nu_x$ , вплив якого на температурний хід  $\varepsilon_x(0, T)$  найвідчутливіший в околі  $T_c$  (див. рис. 7). Цей факт може служити критерієм для вибору значення  $\nu_x$  при наявності дуже точних експериментальних даних для  $\varepsilon_x(0, T)$  в околі  $T_c$ , особливо для значень  $\varepsilon_x(0, T_c + 0)$  та  $\varepsilon_x(0, T_c - 0)$ . Зауважимо також, що збільшення  $\nu_x$  знижує відповідне значення  $\mu_x$  (див. табл. 2).

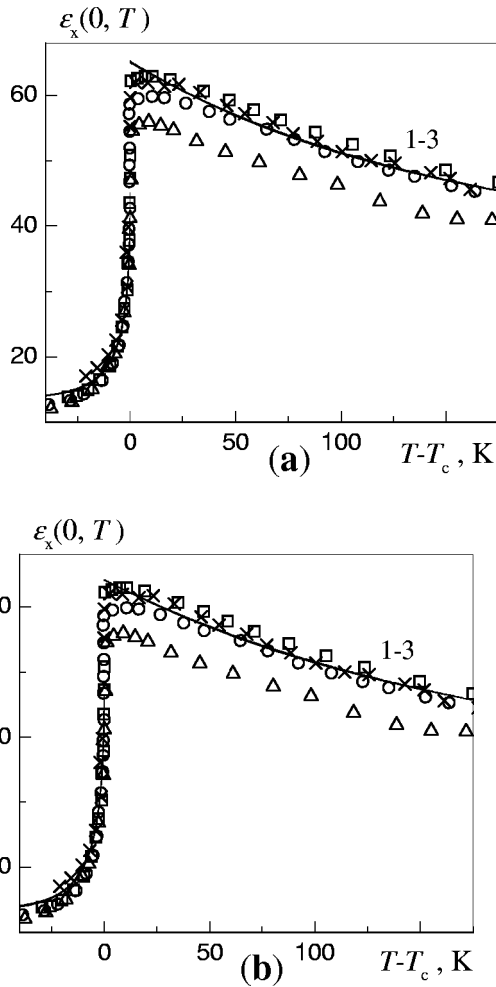


Рис. 7. Температурна залежність статичної поперечної діелектричної проникності  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ . Лінії — теоретичні результати для наборів параметрів 1–3 з  $\nu_x = 40$  К (а) і  $\nu_x = -40$  К (б) та відповідними  $\mu_x$ ,  $\varepsilon_x(\infty)$  і  $\bar{\varepsilon}_x(\infty)$ , наведеними в табл. 2. Точки — експериментальні дані: о — [16], × — [19], □ — [53], Δ — [58].

Наявні експериментальні дані не дають нам змоги впевнено віддати перевагу одному з двох узятих значень  $\nu_x$ . Цьому не сприяють також не виявлені на цей момент причини існування куполоподібної поведінки експериментальних даних біля  $T_c$ , яку наша теорія не передбачає. На рис. 8 разом з даними праці

[16] подано результати розрахунку  $\varepsilon_x(0, T)$  для набору параметрів 2 і наборів 6, 7 роботи [18] зі значеннями  $\mu_x$ ,  $\varepsilon_x(\infty)$  і  $\bar{\varepsilon}_x(\infty)$ , які ми підібрали. Видно, що найліпше узгодження теорії з експериментом для набору параметрів 2. Набори параметрів 6 і 7, які були вибрані в роботі [18] виключно для теоретичного опису експерименту праці [16], теж непогано з ним узгоджуються. Водночас, як ми показали вище, ці набори параметрів незадовільно описують інші фізичні характеристики  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ . Таким чином, з наведених вище результатів дослідження діелектричних властивостей  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  можна зробити висновок про недоцільність використання статичної діелектричної проникності як критерію при визначенні параметрів  $\Omega$ ,  $\varepsilon$ ,  $w$ ,  $\nu_z$ .

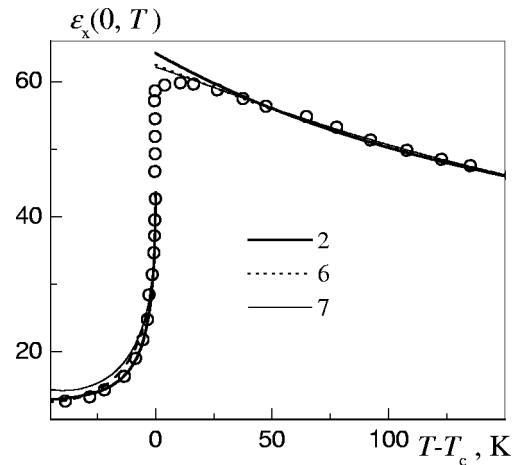


Рис. 8. Температурна залежність статичної поперечної діелектричної проникності кристала  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ . Лінії — теоретичні результати для набору 2 з  $\nu_x = 40$  К,  $\mu_x = 13.078 \cdot 10^{-30}$  Кл·м,  $\varepsilon_x(\infty) = 11.6$ ,  $\bar{\varepsilon}_x(\infty) = 26.6$  та наборів параметрів 6, 7 (див. табл. 2). Кружечки — експериментальні результати роботи [16].

Як було відзначено в працях [9,11], кластерне наближення для протонної моделі, яка враховує тунелювання протонів, приводить до нефізичної поведінки поляризації та теплоємності при низьких температурах. Вона зумовлена заміною ефективних кластерних полів класичними в гамільтоніані, що містить некомутуючі оператори [9,11,59,60]. Це накладає обмеження на сферу застосування отриманих теоретичних результатів. З цього приводу слід зауважити, що в праці [32] для наборів параметрів 1–3 проілюстровано нефізичну поведінку температурних залежностей  $\mathcal{P}(T)$ ,  $\Delta C(T)$ ,  $\varepsilon_z(0, T)$  і  $\varepsilon_x(0, T)$ . Установлено, що нефізичність цих характеристик починає проявлятися при температурі, нижчій за  $T_c$  більш ніж на 40 К. З ростом же тунелювання ділянка нефізичної поведінки розширюється в бік вищих температур, що аналогічно до випадку кластерної моделі де Жена [60].



## VI. ЗАВЕРШАЛЬНІ ЗАУВАЖЕННЯ

У цій праці в наближенні чотиричастинкового кластера за короткосяжними та молекулярного поля за далекосяжними взаємодіями розраховані термодинамічні та статичні діелектричні характеристики протонної моделі сегнетоелектриків сім'ї  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  з урахуванням тунелювання. Отримано нові теоретичні результати для компонент тензора статичної діелектричної сприйнятливості, константи й температури Кюрі-Вейса. Показано, що наведені в роботі [13] рівняння для температури й константи Кюрі-Вейса є помилковими.

Запропоновано підхід для числового пошуку оптимальних значень параметрів теорії при описі термодинамічних та статичних діелектричних властивостей кристалів типу KDP. У межах цього підходу знайдено набір параметрів, адекватний кристалові  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ , який дає коректний опис фазового переходу й добре кількісне узгодження результатів теоретичних розрахунків з експериментальними даними для спонтанної поляризації, теплоємності та поперечної й продільної компонент тензора статичної діелектричної проникності. Отримано також добре уз-

годження теорії з експериментом для значення величини  $T_c - T_0$ . Показано, що вибір адекватних кристалів типу KDP значень модельних параметрів —  $\Omega$ ,  $\varepsilon$ ,  $w$ ,  $\nu_z$  необхідно робити на основі експериментальних даних, бажано якомога точніших, для температур Кюрі та Кюрі-Вейса і температурних залежностей для спонтанної поляризації та теплоємності.

Підводячи підсумки, слід зауважити, що на основі підходу, який ми запропонували, для визначення параметрів теорії в наступних роботах буде досліджено інші кристали типу KDP:  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KN}_2\text{AsO}_4$ ,  $\text{RbH}_2\text{AsO}_4$ . А отримані теоретичні результати для кристала  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  є ще одним доказом справедливості протонної моделі для кристалів сім'ї KDP. Тому основним завданням наших наступних робіт буде дослідження в межах модифікованої моделі протонного впорядкування з тунелюванням п'єзоелектричних та пружних властивостей сегнетоелектриків типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ , а також впливу зовнішнього електричного поля на фізичні характеристики цих кристалів, як це було проведено в працях [61,62] для дейтерованих сегнетоелектриків типу DKDP.

Автори вдячні О. Р. Баранові за допомогу при проведенні числових розрахунків та за обговорення отриманих результатів.

- 
- [1] J. C. Slater, *J. Chem. Phys.* **9**, 16 (1941).  
 [2] Y. Takagi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **3**, 273 (1948).  
 [3] H. E. Senko, *Phys. Rev. B* **121**, 1599 (1961).  
 [4] H. B. Sielsbee, E. A. Uehling, V. H. Schmidt, *Phys. Rev.* **133**, A165 (1964).  
 [5] R. Blinc, *J. Phys. Chem. Solids* **13**, 204 (1960).  
 [6] P. G. De Gennes, *Solid State Commun.* **1**, 132 (1963).  
 [7] M. Tokunaga, T. Matsubara, *Prog. Theor. Phys.* **35**, 581 (1966).  
 [8] K. K. Kobayashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **24**, 497 (1968).  
 [9] R. Blinc, S. Svetina, *Phys. Rev.* **147**, 423 (1966).  
 [10] Р. Р. Левицкий, Н. А. Кориневский, И. В. Стасюк, *Укр. физ. журн.* **19**, 1289 (1974).  
 [11] В. Г. Вакс, В. И. Зиненко, *Журн. эксп. теор. физ.* **64**, 650 (1973).  
 [12] C. W. Fairall, W. Reese, *Phys. Rev. B*, **11**, 2066 (1975).  
 [13] V. G. Vaks, N. E. Zein, B. A. Strukov, *Phys. Status Solidi A* **30**, 801 (1975).  
 [14] M. Chabin, F. Gilletta, *Ferroelectrics* **15**, 149 (1977).  
 [15] S. Havlin, E. Litov, E. A. Uehling, *Phys. Rev. B* **9**, 1024 (1974).  
 [16] S. Havlin, E. Litov, H. Sompolsky, *Phys. Lett.* **51A**, 33 (1975).  
 [17] S. Havlin, E. Litov, H. Sompolsky, *Phys. Rev. B* **13**, 4999 (1976).  
 [18] S. Havlin, *Ferroelectrics* **71**, 183 (1987).  
 [19] F. Gilletta, M. Chabin, *Phys. Status Solidi B* **100**, K77 (1980).  
 [20] Р. Р. Левицкий, И. Р. Зачек, Е. В. Миц, препринт ИТФ-87-114Р, Киев, 1987.  
 [21] Р. Р. Левицкий, И. Р. Зачек, Е. В. Миц, препринт ИТФ-87-115Р, Киев, 1987.  
 [22] И. Р. Зачек, Е. В. Миц, Р. Р. Левицкий, препринт ИТФ-89-7Р, Киев, 1989.  
 [23] M. Tokunaga, I. Tatsuzaki, *Phase Transitions* **4**, 97 (1984).  
 [24] Y. Tominaga, *Ferroelectrics*, **52**, 91 (1983).  
 [25] M. Tokunaga, T. Matsubara, *Ferroelectrics* **72**, 175 (1987).  
 [26] M. Tokunaga, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **80**, 156 (1984).  
 [27] И. В. Стасюк, Я. Л. Иванкив, препринт ИТФ-87-57Р, Киев, 1987.  
 [28] R. Blinc, *Z. Naturforschung*, **41a**, 249 (1986).  
 [29] I. V. Stasyuk, R. R. Levitsky, *Phys. Status Solidi* **39**, K35 (1970).  
 [30] Р. Р. Левицкий, С. І. Сороков, А. П. Моїна, препринт ІСМР-97-24U, Львів, 1997.  
 [31] Н. А. Кориневский, препринт ИТФ-80-71Р, Киев, 1980.  
 [32] Р. Р. Левицкий, Б. М. Лісний, препринт ІСМР-01-09U, Львів, 2001.  
 [33] R. R. Levitsky, N. A. Korinevsky, I. V. Stasyuk, *Phys. Status Solidi* **88**, 51 (1978).  
 [34] Н. А. Кориневский, Р. Р. Левицкий, *Теор. мат. физ.* **42**, 416 (1980).  
 [35] R. J. Nelmes, G. M. Meyer, J. E. Tibballs, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15**, 59 (1982).  
 [36] B. A. Strukov, M. Amin, V. A. Kopchik, *Phys. Status Solidi* **27**, 741 (1968).  
 [37] Б. А. Струков, А. Баддур, В. А. Кошчик, И. А. Величко, *Физ. тверд. тела* **14**, 1034 (1972).  
 [38] G. A. Samara, *Ferroelectrics* **5**, 25 (1973).  
 [39] В. В. Мериакри, Ю. М. Поплавко, Е. Ф. Ушаткин, *Журн. тех. физ.* **44**, 1111 (1974).

- [40] I. Nazario, J. A. Gonzalo, *Solid State Commun.* **7**, 1305 (1969).
- [41] Б. А. Струков, М. А. Коржуев, А. Баддур, В. А. Копчик, *Физ. тверд. тела* **13**, 1872 (1971).
- [42] Е. В. Сидненко, В. В. Гладкий, *Кристаллография* **18**, 138 (1973).
- [43] H. Sugie, K. Okada, K. Kanno, *J. Phys. Soc. Jpn.* **33**, 1727 (1971).
- [44] J. W. Eberhard, P. M. Horn, *Solid State Commun.* **16**, 1343 (1975).
- [45] J. W. Venero, W. Reese, *Phys. Rev. B* **3**, 3032 (1971).
- [46] J. Azoulay, Y. Grinberg, I. Pelah, E. Wiener, *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 843 (1968).
- [47] W. Reese, *Phys. Rev.* **181**, 905 (1969).
- [48] W. Reese, L. F. May, *Phys. Rev.* **162**, 510 (1967).
- [49] С. Р. Гарбер, Л. А. Смоленко, *Журн. эксп. теор. физ.* **64**, 181 (1973).
- [50] А. С. Василевская, А. С. Сонин, *Физ. тверд. тела* **13**, 1550 (1971).
- [51] Г. А. Смоленский и др., *Физика сегнетоэлектрических явлений* (Наука, Ленинград, 1985).
- [52] G. G. Wiseman, *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-16**, 588 (1969).
- [53] K. Deguchi, E. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **49**, 1887 (1980).
- [54] R. J. Mayer, J. L. Bjorkstam, *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 619 (1962).
- [55] Л. П. Переверзева, Ю. М. Поплавко, В. М. Петров, Е. В. Макаревская, И. С. Рез, *Кристаллография* **18**, 645 (1973).
- [56] K. Kuramoto, H. Motedi, E. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **53**, 4413 (1984).
- [57] H. Motedi, K. Kuramoto, E. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 1131 (1983).
- [58] Е. Н. Волкова, диссерт. канд. физ.-мат. наук, Москва, (1991).
- [59] Р. Р. Левицкий, С. І. Сороков, О. Р. Баран, І. М. Пиндзин, *Журн. фіз. досл.* **2**, 391 (1998).
- [60] N. A. Korynevskii, *Condens. Matter Phys. (Lviv)* **3**, 737 (2000).
- [61] I. V. Stasyuk, R. R. Levitskii, I. R. Zachek, A. P. Moina, *Phys. Rev. B*, **62**, 6198 (2000).
- [62] I. V. Stasyuk, R. R. Levitskii, A. P. Moina, B. M. Lisnii, *Ferroelectrics*, **254**, 213 (2001).

**THERMODYNAMICS AND DIELECTRIC PROPERTIES OF HYDROGEN BONDED FERROELECTRICS OF  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  TYPE IN THE CLUSTER APPROXIMATION**

R. R. Levitskii, B. M. Lisnii

*Institute for Condensed Matter Physics of the Ukrainian Nat. Acad. Sci.  
1 Svientsitskii Str., Lviv, UA-79011, Ukraine*

We study thermodynamic and dielectric properties of the  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  type ferroelectrics within the framework of the proton ordering model with taking into account the tunneling effects. In the four-particle cluster approximation for short-range interaction and mean field approximation for long-range interaction we calculate thermodynamic characteristics and the components of the static dielectric susceptibility tensor, obtain and study the system of equations for the proton ordering parameter, equation for the Curie temperature, as well as Curie-Weiss temperature and constant.

We propose an efficient approach to the determination of the optimal values of the model parameters that permit to describe experimental data for thermodynamic and dielectric characteristics of the KDP type crystals properly. Within the frame of the approach we obtain excellent agreement between the theory and experiment for the  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .