ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 6, № 1 (2002) с. 91–108

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 6, No. 1 (2002) p. 91–108

ТЕРМОДИНАМІКА ТА ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СЕҐНЕТОЕЛЕКТРИКІВ З ВОДНЕВИМИ ЗВ'ЯЗКАМИ ТИПУ KH_2PO_4 В КЛАСТЕРНОМУ НАБЛИЖЕННІ

Р. Р. Левицький, Б. М. Лісний
Інститут фізики конденсованих систем НАН України
вул. Свєнціцького, 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 сеґнетоелектриків з водневими зв'язками типу KH_2PO_4. У наближенні чотиричастинкового кластера за короткосяжними й молекулярного поля за далекосяжними взаємодіями розраховано термодинамічні характеристики та компоненти тензора статичної діелектричної сприйнятливости, 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 KH_2PO_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 сеґнетоактивности кристал KH_2PO_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 сеґнетоелектриків є тісний взаємозв'язок між теорією та експериментом, який зумовив значний проґрес у побудові теоретичних моделей та в розумінні їхніх властивостей на мікроскопічному рівні.

Побудові статистичної теорії сеґнетоелектриків 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 потенціялах 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 гамільтоніян на основі достатньо загальних положень, а Кобаяші [8] запропонував адекватну модель для опису динамічних властивостей сеґнетоелектриків типу KDP. У праці [9] Блінц і Светіна, взявши до уваги протонне тунелювання і частково протон–ґраткову взаємодію, використали для розрахунку вільної енерґії 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 KH_2PO_4. Пізніше в статті [10] було сформульовано умови реалізації можливих типів упорядкування протонів на зв'язках у сеґнетоактивних кристалах сім'ї KDP і встановлено вирішальну роль далекосяжної взаємодії в реалізації стану антиполяризації в антисеґнетоелектриках типу $ND_4D_2PO_4$.

Вакс і Зіненко в праці [11] розв'язували задачу розрахунку вільної енерґії, яку отримали в кластерному наближенні Блінц і Светіна, обмежившись першим порядком розкладу власних значень гамільтоніяна чотиричастинкового кластера за малим параметром. У статті [12], на підставі результатів роботи [11], зроблено оцінку параметрів теорії для всіх сеґнетоелектриків 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 числове дослідження залежности термодинамічних характеристик сеґнетоелектриків 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 кориґування параметрів роботи [13] для поліпшення узгодження результатів теоретичних розрахунків з еспериментальними 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 проникности [15], а кластерне наближення для класичного варіянта 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 KH_2PO_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 варіянта протонної моделі, який відповідає дейтерованим кристалам.

Отже, загальновизнаною є думка, що фазовий перехід у кристалах типу KDP тісно пов'язаний з упорядкуванням протонів на водневих зв'язках, ефективний потенціял яких є двомінімумним. До середини 80-их років протонна модель вважалася беззаперечною основою для опису фазового переходу в сеґнетоелектриках сім'ї KH_2PO_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 Токунаґа [26] запропонував нову модель фазових переходів у кристалах типу KDP, згідно з якою перехід у сеґнетоелектричну фазу є переходом типу лад–безлад для диполів H_2PO_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 H_2PO_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 проникности 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 сеґнетоелектриків сім'ї KH_2PO_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, теплоємности, 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

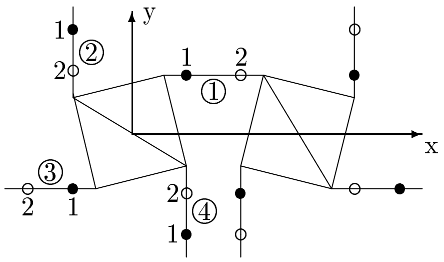
Розгляньмо систему протонів сеґнетоелектриків типу KH_2PO_4, які рухаються на O–H...O-зв'язках, що з'єднують PO_4-тетраедри. Примітивну комірку ґратки Браве в цих кристалах складають два сусідні тетраедри PO_4 з чотирма водневими зв'язками, які належать до одного з них (тетраедра типу "A"). Водневі зв'язки, які підходять до другого (тетраедра типу "B"), належать чотирьом найближчим структурним елементам, що його оточують. Структура сеґнетоелектричного кристала типу KH_2PO_4 схематично зображена на рис. 1.

Ефективний гамільтоніян протонної системи сеґнетоелектричних кристалів сім'ї KH_2PO_4, що враховує короткосяжні й далекосяжні взаємодії, а також ефекти тунелювання протонів на водневих зв'язках, має такий вигляд [7,9,10]:

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

$$
+\sum_{\substack{\mathbf{n}_1,\mathbf{n}_2\\ \mathbf{n}_3,\mathbf{n}_4}}\Big\{\frac{1}{2}\sum_{f_1,f_2}V_{f_1f_2}\hat{S}^z_{f_1}(\mathbf{n}_1)\hat{S}^z_{f_2}(\mathbf{n}_2)
+\Phi\hat{S}^z_1(\mathbf{n}_1)\hat{S}^z_2(\mathbf{n}_2)\hat{S}^z_3(\mathbf{n}_3)\hat{S}^z_4(\mathbf{n}_4)\Big\} \quad (2.1)
$$
$$
\times\{\delta_{\mathbf{n}_1,\mathbf{n}_2}\delta_{\mathbf{n}_1,\mathbf{n}_3}\delta_{\mathbf{n}_1,\mathbf{n}_4}+\delta_{\mathbf{n}_1+\mathbf{r}_2,\mathbf{n}_2}\delta_{\mathbf{n}_1+\mathbf{r}_3,\mathbf{n}_3}\delta_{\mathbf{n}_1+\mathbf{r}_4,\mathbf{n}_4}\}.
$$

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



①, ②, ③, ④ – номери водневих зв'язків; 1, 2 – можливі положення протонів на зв'язках. Зображена одна з можливих сеґнетоелектричних протонних конфіґурацій.

Рис. 1. Примітивна комірка кристала типу KH_2PO_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 статичні діелектричні властивості протонної системи в наближенні чотиричастинкового кластера для короткосяжних взаємодій, узявши до уваги далекосяжні взаємодії в наближенні молекулярного поля. Вільна енерґія протонної системи має тоді такий вигляд [9,10,30]:

$$
F=-\beta^{-1}\sum_{\mathbf{n}}\Big\{\ln\mathrm{Sp}[e^{-\beta\hat{H}^A_4(\mathbf{n})}]+\ln\mathrm{Sp}[e^{-\beta\hat{H}^B_4(\mathbf{n})}]-\sum_f\ln\mathrm{Sp}[e^{-\beta\hat{H}^f_1(\mathbf{n})}]\Big\}
+\frac{1}{8}\sum_{\mathbf{n}_1,\mathbf{n}_2}\sum_{f_1,f_2}J_{f_1f_2}(\mathbf{n}_1,\mathbf{n}_2)\langle 2\hat{S}^z_{f_1}(\mathbf{n}_1)\rangle\langle 2\hat{S}^z_{f_2}(\mathbf{n}_2)\rangle, \quad (2.2)
$$

де $\beta=(k_BT)^{-1}$, k_B — постійна Больцмана, T — абсолютна температура, а чотиричастинкові $\hat{H}^A_4(\mathbf{n})$, $\hat{H}^B_4(\mathbf{n})$ й одночастинковий $\hat{H}^f_1(\mathbf{n})$ гамільтоніяни протонів подано виразами:

$$
\hat{H}^A_4(\mathbf{n})=\Big(-2\Omega+\frac{\eta}{2}\Big)\sum_{f=1}^4\hat{S}^x_f(\mathbf{n})+\frac{1}{2}\sum_{f_1,f_2=1}^4V_{f_1f_2}\hat{S}^z_{f_1}(\mathbf{n})\hat{S}^z_{f_2}(\mathbf{n})+\Phi\prod_{f=1}^4\hat{S}^z_f(\mathbf{n})+\sum_{f=1}^4[\Delta_f(\mathbf{n})-\gamma_f(\mathbf{n})]\hat{S}^z_f(\mathbf{n}), \quad (2.3)
$$

$$
\hat{H}^B_4(\mathbf{n})=\Big(-2\Omega+\frac{\eta}{2}\Big)\sum_{f=1}^4\hat{S}^x_f(\mathbf{n}+\mathbf{r}_f)+\frac{1}{2}\sum_{f_1,f_2=1}^4V_{f_1f_2}\hat{S}^z_{f_1}(\mathbf{n}+\mathbf{r}_{f_1})\hat{S}^z_{f_2}(\mathbf{n}+\mathbf{r}_{f_2})
+\Phi\prod_{f=1}^4\hat{S}^z_f(\mathbf{n}+\mathbf{r}_f)+\sum_{f=1}^4[\Delta_f(\mathbf{n}+\mathbf{r}_f)-\gamma_f(\mathbf{n}+\mathbf{r}_f)]\hat{S}^z_f(\mathbf{n}+\mathbf{r}_f),
$$

$$
\hat{H}^f_1(\mathbf{n})=(-2\Omega+\eta)\hat{S}^x_f(\mathbf{n})+[2\Delta_f(\mathbf{n})-\gamma_f(\mathbf{n})]\hat{S}^z_f(\mathbf{n}),\quad f=\overline{1,4}.
$$

Тут η — 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

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

Крім того, енерґії кореляцій протонів зв'язані з енерґіями ε, w, w_1 розширеної моделі Слетера–Такаґі [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 відсутности тунелювання є енерґіями чотиричастинкового кластера:

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

де $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_a, \varepsilon_s$ — енерґії конфіґурацій протонів біля тетраедра PO_4. Кластерні параметри η і $\Delta_f(\mathbf{n})$ визначаються з умови мінімуму вільної енерґії [9]

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

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

$$\begin{aligned} &\mathrm{Sp}\,[\hat{\rho}^A_4(\mathbf{n})\hat{S}^\alpha_f(\mathbf{n})] + \mathrm{Sp}\,[\hat{\rho}^B_4(\mathbf{n})\hat{S}^\alpha_f(\mathbf{n})] \\ &= 2\mathrm{Sp}\,[\hat{\rho}^f_1(\mathbf{n})\hat{S}^\alpha_f(\mathbf{n})],\ \alpha = x, z, \end{aligned} \tag{2.5}$$

де

$$\hat{\rho}^A_4(\mathbf{n}) = \frac{\exp(-\beta\hat{H}^A_4(\mathbf{n}))}{Z^A_4(\mathbf{n})}, \quad \hat{\rho}^B_4(\mathbf{n}) = \frac{\exp(-\beta\hat{H}^B_4(\mathbf{n}))}{Z^B_4(\mathbf{n})},$$

$$\hat{\rho}^f_1(\mathbf{n}) = \frac{\exp(-\beta\hat{H}^f_1(\mathbf{n}))}{Z^f_1(\mathbf{n})}, \quad Z^A_4(\mathbf{n}) = \mathrm{Sp}\, e^{-\beta\hat{H}^A_4(\mathbf{n})},$$

$$Z^B_4(\mathbf{n}) = \mathrm{Sp}\, e^{-\beta\hat{H}^B_4(\mathbf{n})}, \quad Z^f_1(\mathbf{n}) = \mathrm{Sp}\, e^{-\beta\hat{H}^f_1(\mathbf{n})}.$$

Ці рівняння є рівняннями самоузгодження: середнє значення псевдоспіну $\langle\hat{S}^\alpha_f(\mathbf{n})\rangle$ $(\alpha = x, z)$ не залежить від того, за якою матрицею густини (чотири- чи одночастинковою) його знайдено. Їх можна використовувати замість умови (2.4) для визначення кластерних параметрів η і $\Delta_f(\mathbf{n})$.

Ми розглядаємо просторово-однорідні сеґнетоелектричні кристали типу KH_2PO_4, тому, згідно зі симетрійними міркуваннями, існують співвідношення:

$$\begin{aligned} &\langle\hat{S}^x_1(\mathbf{n})\rangle = \langle\hat{S}^x_2(\mathbf{n})\rangle = \langle\hat{S}^x_3(\mathbf{n})\rangle = \langle\hat{S}^x_4(\mathbf{n})\rangle = \frac{1}{2}X, \\ &\langle\hat{S}^z_1(\mathbf{n})\rangle = \langle\hat{S}^z_2(\mathbf{n})\rangle = \langle\hat{S}^z_3(\mathbf{n})\rangle = \langle\hat{S}^z_4(\mathbf{n})\rangle = \frac{1}{2}P, \\ &\Delta_1(\mathbf{n}) = \Delta_2(\mathbf{n}) = \Delta_3(\mathbf{n}) = \Delta_4(\mathbf{n}) = \Delta, \\ &\gamma_1(\mathbf{n}) = \gamma_2(\mathbf{n}) = \gamma_3(\mathbf{n}) = \gamma_4(\mathbf{n}) = \frac{1}{2}\nu_z P, \end{aligned} \tag{2.6}$$

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 енерґію (2.2), необхідно знайти власні значення гамільтоніянів (2.3). Власні значення одночастинкового гамільтоніяна $\hat{H}^f_1(\mathbf{n})$ відшукуємо шляхом перетворення повороту для псевдоспінових операторів, щоб позбутися в ньому членів, лінійних за $\hat{S}^x_f(\mathbf{n})$. У результаті такого перетворення легко отримуємо одночастинкову статистичну суму:

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

Тут узято до уваги (2.6) і вжито позначення:

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

Складнішою задачею є знаходження власних значень чотиричастинкових гамільтоніянів. Для її розв'язання зробімо унітарне перетворення цих гамільтоніянів, використовуючи те, що група їхньої симетрії в парафазі ($T > T_c$) ізоморфна точковій групі D_{4h}, а в сеґнетофазі ($T < T_c$) — 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 гамільтоніяни (2.3) у квазідіягональному вигляді:

$$H_4 = B_1 \oplus B_2 \oplus B_2 \oplus B_3 \oplus B_4, \tag{2.8}$$

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

$$B_3 = \varepsilon,$$

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

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

в сеґнетоелектричній фазі та

$$H_4^p = B_1^p \oplus B_2^p \oplus B_3^p \oplus B_4^p \oplus B_3^p \oplus B_4^p \oplus B_5^p \oplus B_6^p \oplus B_4^p, \tag{2.9}$$

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

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

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:

$$\begin{aligned} &E_i, \quad i = \overline{1,6} - \text{корені рівняння} \\ &E^6 + E^5 k_5 + E^4 k_4 + E^3 k_3 + E^2 k_2 + E k_1 + k_0 = 0; \\ &E_i = E_{i+3}, \quad i = \overline{7,9} - \text{корені рівняння} \\ &E^3 + E^2 l_2 + E l_1 + l_0 = 0; \\ &E_{13} = \varepsilon; \quad E_i,\ i = 14, 15, 16 - \text{корені рівняння} \\ &E^3 + E^2 m_2 + E m_1 + m_0 = 0 \end{aligned} \tag{2.10}$$

у сеґнетоелектричній фазі та

$$\begin{aligned} &E_{pi}, \quad i = \overline{1,4} - \text{корені рівняння} \\ &E^4 + E^3(-\varepsilon - w - w_1) + E^2(\varepsilon w + \varepsilon w_1 + w w_1 - 16\Gamma^2) + E((8\varepsilon + 12 w_1)\Gamma^2 - \varepsilon w w_1) - 4\varepsilon w_1 \Gamma^2 = 0; \\ &E_{p5,6} = \frac{1}{2}(w \pm \sqrt{w^2 + 16\Gamma^2}), \quad E_{p7,8} = \frac{1}{2}(w + \varepsilon \pm \sqrt{(w-\varepsilon)^2 + 16\Gamma^2}), \\ &E_{p10,11} = \frac{1}{2}(w + \varepsilon \pm \sqrt{(w-\varepsilon)^2 + 16\Gamma^2}), \quad E_{p9} = E_{p12} = E_{p16} = w, \qquad E_{p13} = \varepsilon, \\ &E_{p14,15} = \frac{1}{2}(w + w_1 \pm \sqrt{(w-w_1)^2 + 16\Gamma^2}) \end{aligned} \tag{2.11}$$

в параелектричній фазі.
Тут використано позначення:

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

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

$$k_2{=}w^2w_1\varepsilon - C^2(8w(w_1+\varepsilon)+5w_1\varepsilon+4w^2)+32\Gamma^2C^2+4C^4-4\Gamma^2(2w_1\varepsilon+3w\varepsilon+4w_1w)+64\Gamma^4,$$

$$k_3{=}-w^2(w_1+\varepsilon)-2w_1w\varepsilon+C^2(8w+5w_1+5\varepsilon)+4\Gamma^2(3\varepsilon+4w_1+5w),$$

$$k_4{=}2w(w_1+\varepsilon)+w^2+w_1\varepsilon-5C^2-20\Gamma^2,$$

$$k_5{=}-2w-w_1-\varepsilon,$$

$$l_0{=}-w^2\varepsilon+C^2\varepsilon+4\Gamma^2w,\quad l_1{=}w^2+2w\varepsilon-C^2-4\Gamma^2,$$

$$l_2{=}-2w-\varepsilon,\quad m_0{=}-w^2w_1+C^2w_1+4\Gamma^2w,$$

$$m_1{=}w^2+2ww_1-C^2-4\Gamma^2,\quad m_2{=}-w_1-2w.$$

Отже, в цьому розділі представлено вільну енерґію протонної системи сеґнетоелектричних кристалів типу KH_2PO_4 в першому порядку кластерного розвинення за короткосяжними і наближенні молекулярного поля за далекосяжними взаємодіями. Показано, що в цьому наближенні задача її розрахунку полягає в знаходженні власних значень квазідіягональних матриць (2.8) і (2.9) або в розв'язку алґебраїчних рівнянь (2.10) і (2.11).

III. ПОЛЯРИЗАЦІЯ ТА ТЕРМОДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Відомо, що поляризація сеґнетоелектриків типу KH_2PO_4 зв'язана з середніми значеннями псевдоспінів таким співвідношенням [34]:

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

де v — об'єм примітивної комірки, μ_z — ефективний дипольний момент примітивної комірки вздовж сеґнетоелектричної осі z в розрахунку на водневий зв'язок.

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

$$f=-2\beta^{-1}(\ln Z_4-2\ln Z_1)+\frac{1}{2}\nu_zP^2,$$

$$Z_4=\sum_{i=1}^{16}\exp(-\beta E_i). \tag{3.2}$$

Ентропія протонної системи тут має вигляд:

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

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

що узгоджується з результатом праці [13]. Виразу для теплоємности 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 Γ та параметр протонного впорядкування P. З умови мінімуму (2.4) вільної енерґії (3.2) отримуємо для їх визначення систему двох трансцедентних рівнянь для невідомих P і X [32]

$$\begin{cases} P=\frac{1}{2Z_4}\sum\limits_{i=1}^{16}\exp(-\beta E_i)E_{iC} \\ X=\frac{1}{4Z_4}\sum\limits_{i=1}^{16}\exp(-\beta E_i)E_{i\Gamma} \end{cases} \tag{3.4}$$

з такими позначеннями:

$$E_{iC}=-\frac{E_i^4k_{4C}+E_i^3k_{3C}+E_i^2k_{2C}+E_ik_{1C}+k_{0C}}{6E_i^5+5E_i^4k_5+4E_i^3k_4+3E_i^2k_3+2E_ik_2+k_1},$$

$$k_{0C}=-8Cw^2w_1\varepsilon+16C^3w_1\varepsilon+32\Gamma^2C(w\varepsilon+2w_1w-\varepsilon w_1),$$

$$k_{1C}=8C(w^2(w_1{+}\varepsilon){+}2w_1w\varepsilon)$$

$$-32\Gamma^2C(3w{+}w_1){-}16C^3(w_1{+}\varepsilon),$$

$$k_{2C}=-2C(8w(w_1+\varepsilon)+5w_1\varepsilon+4w^2)+64\Gamma^2C+16C^3,$$

$$k_{3C}=2C(8w+5w_1+5\varepsilon),\qquad k_{4C}=-10C,\qquad i=\overline{1,6}\ ;$$

$$E_{iC}=\frac{2C(E_i-\varepsilon)}{3E_i^2+2E_il_2+l_1},\qquad i=\overline{7,12};\qquad E_{13C}=0;$$

$$E_{iC}=\frac{2C(E_i-w_1)}{3E_i^2+2E_im_2+m_1},\qquad i=14,15,16;$$

$$E_{i\Gamma}=-\frac{E_i^4k_{4\Gamma}+E_i^3k_{3\Gamma}+E_i^2k_{2\Gamma}+E_ik_{1\Gamma}+k_{0\Gamma}}{6E_i^5+5E_i^4k_5+4E_i^3k_4+3E_i^2k_3+2E_ik_2+k_1},$$

$$k_{0\Gamma} = -64\Gamma^3 w_1\varepsilon + 32\Gamma C^2(w\varepsilon + 2w_1 w - \varepsilon w_1),$$

$$k_{1\Gamma} = -32\Gamma C^2(3w + w_1) - 64\Gamma^3(3w_1 + 2\varepsilon) + 16\Gamma w_1 w\varepsilon,$$

$$k_{2\Gamma} = -8\Gamma(2w_1\varepsilon + 3w\varepsilon + 4w_1 w) + 64\Gamma C^2 + 256\Gamma^3,$$

$$k_{3\Gamma} = 8\Gamma(3\varepsilon + 4w_1 + 5w),$$

$$k_{4\Gamma} = -40\Gamma, \qquad i = \overline{1,6}\ ;$$

$$E_{i\Gamma} = \frac{8\Gamma(E_i - w)}{3E_i^2 + 2E_i l_2 + l_1}, \qquad i = \overline{7,12}; \qquad E_{13\Gamma} = 0;$$

$$E_{i\Gamma} = \frac{8\Gamma(E_i - w)}{3E_i^2 + 2E_i m_2 + m_1}, \qquad i = 14, 15, 16.$$

А невідомі тут поля C і Γ 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 неперервности вільної енерґії при фазовому переході першого роду та система рівнянь (3.4) дають систему рівнянь для визначення температури Кюрі T_c:

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

У цьому розділі наведено вирази для вільної енерґії та ентропії сеґнетоелектриків типу KH_2PO_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 ПРОНИКНОСТИ СЕҐНЕТОЕЛЕКТРИКІВ ТИПУ KH_2PO_4

Тепер перейдімо до розгляду статичних діелектричних властивостей сеґнетоелектриків типу KDP. Для цього прикладімо до кристала типу KDP слабке макроскопічне постійне електричне поле $\mathbf{E} = (E_x, E_y, E_z)$. Гамільтоніян 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 гамільтоніяни за наявности поля $\mathbf{E}$ мають такий вигляд:

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

$$\hat{H}_{1\mathbf{E}}^f = 2(2\Gamma+\Omega+\eta_f)\hat{S}_f^x$$

$$+2\left(C+\frac{1}{4}\nu_z P+C_f+\frac{1}{4}\sum_{f_1=1}^{4}J_{ff_1}(0)P_{f_1}+\frac{1}{2}(\boldsymbol{\mu}_f\mathbf{E})\right)\hat{S}_f^z,$$

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 гамільтоніян (2.3), а η_f і Δ_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:

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

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

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

$$\mathcal{P}_x = \frac{\mu_x}{2v}\langle 2\hat{S}_3^z - 2\hat{S}_1^z\rangle,$$

$$\mathcal{P}_y = \frac{\mu_y}{2v}\langle 2\hat{S}_2^z - 2\hat{S}_4^z\rangle,$$

$$\mathcal{P}_z = \frac{\mu_z}{2v}\langle \sum_{f=1}^{4} 2\hat{S}_f^z\rangle.$$

Звідси, урахувавши (4.3), одержуємо:

$$\mathcal{P}_x = \frac{\mu_x}{2v}(P_3 - P_1),$$

$$\mathcal{P}_y = \frac{\mu_y}{2v}(P_2 - P_4),$$

$$\mathcal{P}_z = \frac{\mu_z}{2v}\left(4P + \sum_{f=1}^{4} P_f\right). \tag{4.4}$$

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, η_f і розв'язуємо її щодо P_f і X_f (див. [32]). Диференціюємо рівняння отриманої системи за полем E_α ($\alpha = x,y,z$) і робимо граничний перехід: $\mathbf{E} \to 0$. У результаті одержуємо для визначення похідних $P_{f\alpha}$ лінійну систему рівнянь

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

причому

$$C_{f\alpha} = A_1P_{f\alpha} + A_{12}X_{f\alpha} - \frac{1}{4}\sum_{f_1=1}^{4} J_{ff_1}(0)P_{f_1\alpha} - \frac{1}{2}\mu_f^\alpha,$$

$$\eta_{f\alpha} = A_{12}P_{f\alpha} + A_2X_{f\alpha}.$$

Тут також запроваджено позначення:

$$X_{f\alpha} = \left.\frac{dX_f}{dE_\alpha}\right|_{\mathbf{E}=0},$$

$$C_{f\alpha} = \left.\frac{dC_f}{dE_\alpha}\right|_{\mathbf{E}=0},$$

$$\eta_{f\alpha} = \left.\frac{d\eta_f}{dE_\alpha}\right|_{\mathbf{E}=0},$$

$$R_{ff_1} = -\frac{2}{\beta Z_4}\left.\frac{\partial^2 Z_{4\mathbf{E}}}{\partial C_f\partial C_{f_1}}\right|_{\substack{C_f=0\\ C_{f_1}=0}} + \frac{1}{2}\beta P^2,$$

$$M_{ff_1} = -\frac{2}{\beta Z_4}\left.\frac{\partial^2 Z_{4\mathbf{E}}}{\partial C_f\partial \eta_{f_1}}\right|_{\substack{C_f=0\\ \eta_{f_1}=0}} + \frac{1}{2}\beta PX, \tag{4.5}$$

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

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

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

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

у яких $Z_{4\mathbf{E}} = \sum\limits_{i=1}^{16} e^{-\beta E_{i\mathbf{E}}}$ — 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 сеґнетоелектриків типу KDP:

$$\chi_{\alpha\beta} = \frac{(\mu_\alpha)^2(1+\delta_{\alpha z})}{2v}$$

$$\times\frac{\delta_{\alpha\beta}}{\frac{-(1-M_\alpha A_{12})^2+N_\alpha A_2+R_\alpha N_\alpha A_{12}^2}{R_\alpha(1-N_\alpha A_2)+M_\alpha^2A_2} + A_1 - \frac{1}{4}\nu_\alpha}, \tag{4.6}$$

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

де вжито такі позначення:

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

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

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

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

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 η_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:

$$R_{ff_1} = -\frac{2}{Z_4}\sum_{i=1}^{16} e^{-\beta E_i}\left(\beta\frac{\partial E_i^{(1)}}{\partial C_f}\frac{\partial E_i^{(1)}}{\partial C_{f_1}} - \frac{\partial^2 E_i^{(2)}}{\partial C_f \partial C_{f_1}}\right) + \frac{1}{2}\beta P^2,$$

$$M_{ff_1} = -\frac{2}{Z_4}\sum_{i=1}^{16} e^{-\beta E_i}\left(\beta\frac{\partial E_i^{(1)}}{\partial C_f}\frac{\partial E_i^{(1)}}{\partial \eta_{f_1}} - \frac{\partial^2 E_i^{(2)}}{\partial C_f \partial \eta_{f_1}}\right) + \frac{1}{2}\beta PX,$$

$$N_{ff_1} = -\frac{2}{Z_4}\sum_{i=1}^{16} e^{-\beta E_i}\left(\beta\frac{\partial E_i^{(1)}}{\partial \eta_f}\frac{\partial E_i^{(1)}}{\partial \eta_{f_1}} - \frac{\partial^2 E_i^{(2)}}{\partial \eta_f \partial \eta_{f_1}}\right) + \frac{1}{2}\beta X^2.$$

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 сприйнятливости в цій температурній ділянці маємо такий результат:

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

де

$$\bar{R}_x = \bar{R}_y = \frac{1}{Z_{4p}}\left[\sum_{j=1}^{4} e^{-\beta E_{pj}}\sum_{i=7}^{8}\frac{(\sqrt{2}u_{2j}u_{7i} + u_{3j}u_{8i})^2}{E_{pj}-E_{pi}} + \sum_{j=5}^{6} e^{-\beta E_{pj}}\frac{u_{6j}^2}{E_{pj}-E_{p9}} + \sum_{j=7}^{8} e^{-\beta E_{pj}}\left(\frac{u_{8j}^2}{E_{pj}-E_{p9}}\right.\right.$$

$$\left. + \frac{2u_{7j}^2}{E_{pj}-E_{p13}} + \sum_{i=1}^{4}\frac{(\sqrt{2}u_{2i}u_{7j} + u_{3i}u_{8j})^2}{E_{pj}-E_{pi}}\right) + e^{-\beta E_{p13}}\sum_{i=7}^{8}\frac{2u_{7i}^2}{E_{p13}-E_{pi}}$$

$$\left. + e^{-\beta E_{p9}}\left(\sum_{i=5}^{6}\frac{u_{6i}^2}{E_{p9}-E_{pi}} + \sum_{i=14}^{15}\frac{u_{15i}^2}{E_{p9}-E_{pi}}\right) + \sum_{j=14}^{15} e^{-\beta E_{pj}}\frac{u_{15j}^2}{E_{pj}-E_{p9}} + e^{-\beta E_{p16}}\sum_{i=7}^{8}\frac{u_{8i}^2}{E_{p9}-E_{pi}}\right],$$

$$\bar{R}_z = \frac{1}{Z_{4p}}\left[\sum_{j=1}^{4} e^{-\beta E_{pj}}\sum_{i=5}^{6}\frac{(2u_{1j}u_{5i} + u_{3j}u_{6i})^2}{E_{pj}-E_{pi}} + \sum_{j=5}^{6} e^{-\beta E_{pj}}\sum_{i=1}^{4}\frac{(2u_{1i}u_{5j} + u_{3i}u_{6j})^2}{E_{pj}-E_{pi}}\right.$$

$$\left. + \sum_{j=7}^{8} e^{-\beta E_{pj}}\frac{2u_{8j}^2}{E_{pj}-E_{p9}} + e^{-\beta E_{p9}}\sum_{i=7}^{8}\frac{2u_{8i}^2}{E_{p9}-E_{pi}} + \sum_{j=14}^{15} e^{-\beta E_{pj}}\frac{u_{15j}^2}{E_{pj}-E_{p9}} + e^{-\beta E_{p16}}\sum_{i=14}^{15}\frac{u_{15i}^2}{E_{p9}-E_{pi}},\right.$$

$$\bar{A}_1 = A_1|_{P=0} = \frac{1}{2\beta X}\ln\frac{1-X}{1+X},\ Z_{4p} = \sum_{i=1}^{16} e^{-\beta E_{pi}}.$$

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

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

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

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

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

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

Тепер легко отримати вираз для компонент тензора статичної діелектричної проникності

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

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

На основі поздовжньої компоненти сприйнятливости (4.8) одержуємо рівняння для температури Кюрі–Вейса T_0

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

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:

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

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 енерґію за параметром протонного впорядкування P. Щоб вияснити 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

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

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

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

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

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

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 $\frac{\beta\mu}{\mathrm{th}(\beta\mu)}\approx\mathrm{ch}(\beta\mu)$, а лише тоді, коли $\beta\mu\to 0$, тому в границі $\Omega\to 0$ 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 зупинімось на результатах для компонент тензора статичної діелектричної сприйнятливости для протонної моделі без тунелювання ($\Omega=0$), яка адекватна кристалам типу KD_2PO_4 і на сьогодні добре вивчена. Для цього зробимо в (4.6) граничний перехід $\Omega\to 0$ ($\eta=0$, $\Gamma=0$, $X=0$), здійснивши його попередньо й в інших, пов'язаних з (4.6) величинах. У результаті отримуємо тензор статичної діелектричної сприйнятливости для кристалів типу KD_2PO_4

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

де

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

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

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

Поздовжня сприйнятливість χ_{zz}^D узгоджується з результатами робіт [18,20], а поперечні компоненти χ_{xx}^D, χ_{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 ν_x і ν_y з (4.12), одержимо результати праць [16–18] для поперечної сприйнятливости.

Отже, в наближенні чотиричастинкового кластера ми отримали нові аналітичні результати для компонент тензора статичної діелектричної сприйнятливости протонної моделі сеґнетоелектричних кристалів типу KDP з урахуванням тунелювання. У класичній границі (тунелювання дорівнює нулеві) вони дають результати для компонент тензора статичної діелектричної сприйнятливости дейтерованих кристалів типу KD_2PO_4, які узгоджуються з відповідними результатами інших праць. Природно, що отримані з поздовжньої діелектричної проникности результати для температури й константи Кюрі–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 сеґнетоелектричних кристалів типу KDP. Нашим завданням є ґрунтовне дослідження залежности 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 вияснити межу можливости 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 залежности $v(T)$ 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^2	1.5 [41], 1.87 [45], 1.8 [42]
$\mathcal{P}_s$, 10^{-2} Кл/м^2	5.0 [38], 5.1 [46]
S_c, Дж/(моль·К)	2.908 [36], 3.324 [47], 3.507 [48], 3.241 [37]
ΔS_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^3	189.635 ($T = 116$ К) [51]
$\bar{v}$, 10^{-30} м^3	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 сеґнетоелектриків типу KDP входять п'ять незалежних параметрів теорії Ω, ε, w, w_1, та ν_z. Проте оскільки енерґія w_1, яка відповідає найменш імовірним протонним конфіґураціям — чотири протони біля тетраедра і жодного протона біля тетраедра, дуже велика, то її часто покладають рівною $w_1 \to \infty$ (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 енерґії w_1 дає $\Phi = 0$, що наближено відповідає двочастинковому характерові короткосяжних кореляцій [9], представлених у гамільтоніяні (2.1) та в попередньому теоретичному викладі в загальнішій формі. Таким чином, ми маємо чотири незалежні параметри теорії: Ω, ε, w, та ν_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 залежности 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 методом [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 Ω, ε, w та ν_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	ε, К	Ω, К	ν_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
2	**600**	**55**	**138**	**109.22**	**122.751**	**0.042**	**0.360**
3	700	55.93	161	109.1	122.766	0.042	0.360
4 [13]	550	61	74	68	122.178	0.012; 0.021	0.37
5 [13]	570	64	81	64	123.414	0	0
6 [18]	750	50	250	202.4	121.966	0.05; 0.063	0.039
7 [18]	952	52	300	213.6	122.053	0.06; 0.074	0.357
8 [14]	558	62	97	74.4	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; непідкреслені результати, що відповідають цим наборам, розрахували ми.

Як показали дослідження, для остаточного вибору з отриманого ряду наборів параметрів теорії оптимального набору, який адекватний кристалові KH_2PO_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 теплоємности KH_2PO_4 вкладу протонної підсистеми в теплоємність спостерігаємо певну похибку, то слід звернути 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 KH_2PO_4.

№ п/п	S_c, Дж/(моль·К)	ΔS_c, Дж/(моль·К)	$\mathcal{P}_c{\cdot}10^2$, Кл/м^2	$\mathcal{P}_s{\cdot}10^2$, Кл/м^2	$\mu_z{\cdot}10^{30}$, Кл · м	$\bar{\mu}_z{\cdot}10^{30}$, Кл · м
1	4.305	0.5152	1.820	5.069	4.968	6.018
2	**3.798**	**0.4786**	**1.824**	**5.069**	**5.017**	**5.856**
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 KH_2PO_4 є набір 2, який забезпечує найліпше узгодження теорії з експериментом для протонної теплоємности (відхилення не перевищує 10 %) і дає близькі до експериментальних теоретичні значення S_c та ΔS_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 теплоємности.

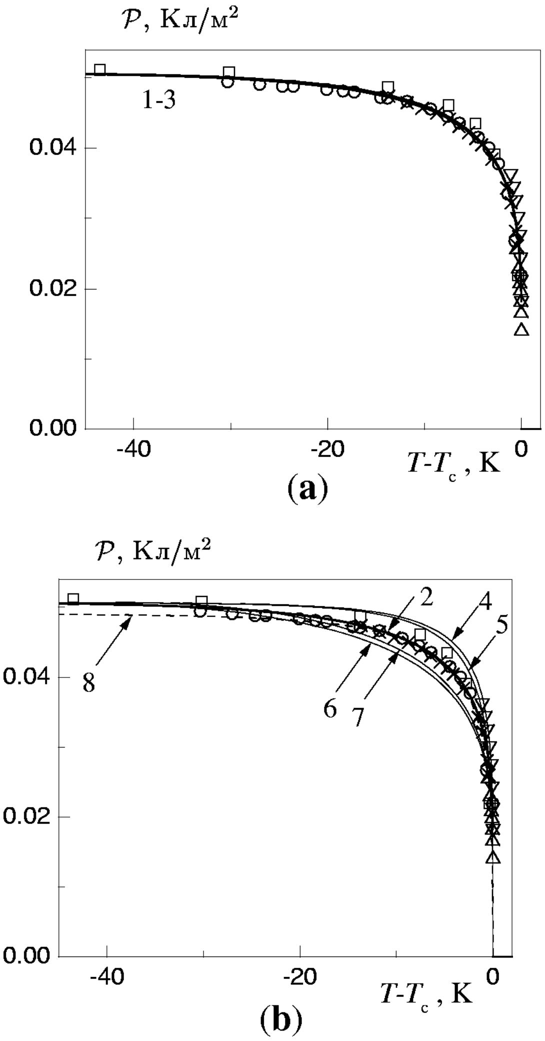


Рис. 2. Температурна залежність спонтанної поляризації кристала KH_2PO_4. Лінії — теоретичні результати для наборів параметрів 1–3 (**a**), і 2, 4–8 (**b**), наведених у табл. 2. Точки — експериментальні дані: $\times$ — [19], $\circ$ — [38], $\triangle$ — [41], $\triangledown$ — [45], $\square$ — [52].

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 Ω, ε, w, ν_z для KH_2PO_4 слід уважати розʼязаною.

№ п/п	ν_x, К	$\mu_x \cdot 10^{30}$, Кл · м	$\varepsilon_x(\infty)$	$\bar{\varepsilon}_x(\infty)$
1	40 −40	12.697 14.134	13 13	27.8 26
2	**40** **−40**	**13.078** **14.581**	**12.6** **12.3**	**26.6** **24.5**
3	40 −40	13.343 14.867	12.2 11.6	25.6 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 KH_2PO_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 кількости 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: $\tau \leq 0.005$.

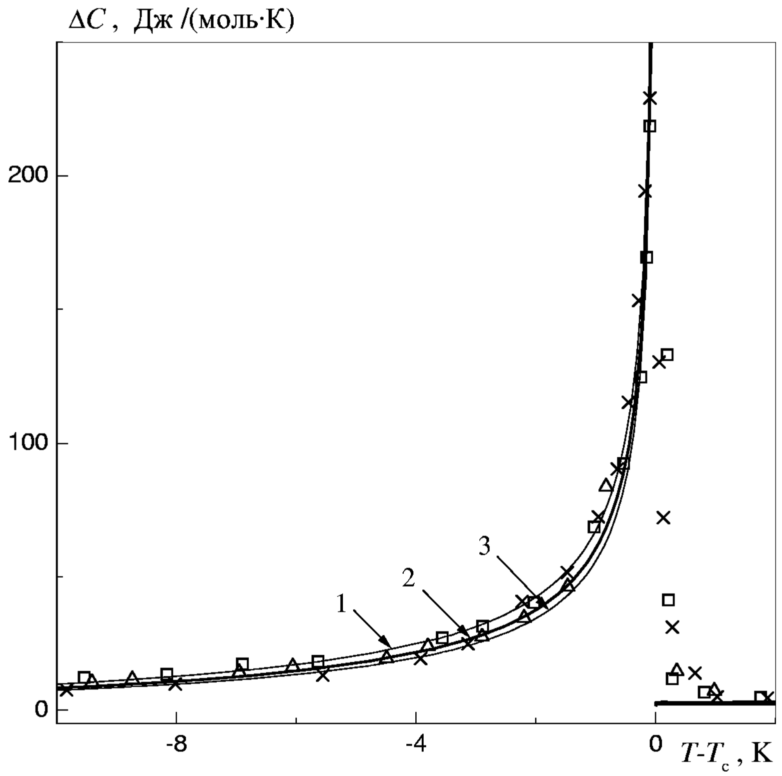


Рис. 3. Температурна залежність теплоємности протонної системи кристала KH_2PO_4. Лінії — теоретичні результати для наборів параметрів 1–3, наведених у табл. 2. Точки — експериментальні дані: □ — [36], △ — [37], × — [48].

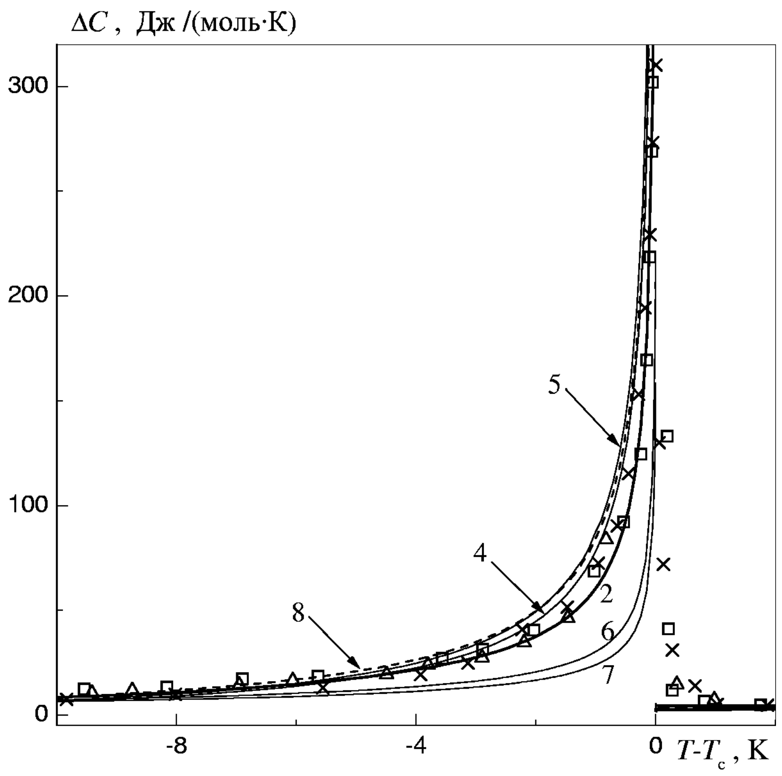


Рис. 4. Температурна залежність теплоємности протонної системи кристала KH_2PO_4. Лінії — теоретичні результати для наборів параметрів 2, 4–8, наведених у табл. 2. Точки — експериментальні дані: □ — [36], △ — [37], × — [48].

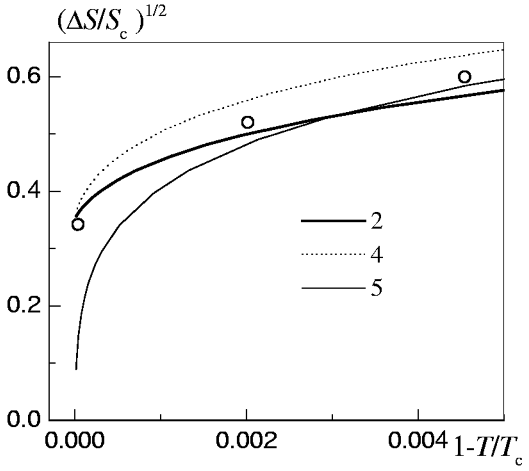


Рис. 5. Температурна залежність величини $(\Delta S/S_c)^{1/2}$, де $\Delta S = S(T) - S(T_c+0)$, а $S_c = S(T_c+0)$. Лінії — теоретичні результати для наборів параметрів 2, 4, 5, наведених у табл. 2. Кружечки — дані праці [13].

Тепер перейдімо до обговорення отриманих результатів для компонент тензора статичної діелектричної проникності KH_2PO_4, розрахованих на основі (4.9), (4.6), (4.8). При цьому температурну залежність високочастотного 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 KH_2PO_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 К $\leq T - T_c \leq$ 50 К добре стикуються між собою. Для температур $T - T_c > 50$ К ми маємо лише дані двох робіт — [50] та [53], які при температурах 80 К$\leq T - T_c \leq$ 150 К 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 К $\leq T - T_c \leq$ 10 К), у якій для константи Кюрі–Вейса було використано її експериментальне значення, рівне 2925 К (див. табл. 1). Отримане таким чином значення ефективного дипольного моменту в параелектричній фазі відрізняється від відповідного значення μ_z у сеґнетоелектричній фазі, причому з ростом тунелювання ця різниця зменшується (див. табл. 2). Як видно з рис. 6, набори параметрів 1–3 однако добре узгоджують теорію з експериментом для $\varepsilon_z^{-1}(0,T)$ в парафазі при $T - T_c \leq 50$ К (точність складає 1–2%). Результати розрахунку $\varepsilon_z^{-1}(0,T)$ при $T - T_c > 50$ К 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] — $\bar{\varepsilon}_z(\infty) = 6$–8 і з результатами розрахунку відповідного високочастотного внеску роботи [20]. Тому природно виникає сумнів у надійності даних праці [50] при $T - T_c > 50$ К. Таким чином, у параелектричній фазі добре узгоджуються результати теоретичного розрахунку $\varepsilon_z^{-1}(0,T)$ з експериментальними даними, за винятком даних праці [50] при $T - T_c > 50$ К. 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].

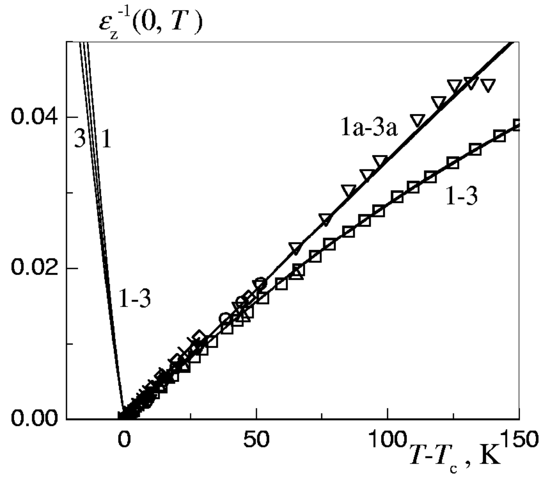


Рис. 6. Температурна залежність оберненої статичної поздовжньої діелектричної проникності KH_2PO_4. Лінії — теоретичні результати для наборів параметрів 1–3 (див. табл. 2). У наборах 1–3 взято $\varepsilon_z(\infty) = 6.7$, $\bar{\varepsilon}_z(\infty) = 9$, а в наборах 1а–3а — $\bar{\varepsilon}_z(\infty) = 3$. Точки — експериментальні дані: △ — [37], ○ — [38], ▽ — [50], □ — [53], × — [54], ◇ — [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 експериментальної залежности $\varepsilon_x(0,T)$ 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 ν_x, вплив якого на температурний хід $\varepsilon_x(0,T)$ найвідчутніший в околі T_c (див. рис. 7). Цей факт може служити критерієм для вибору значення ν_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 ν_x знижує відповідне значення μ_x (див. табл. 2).

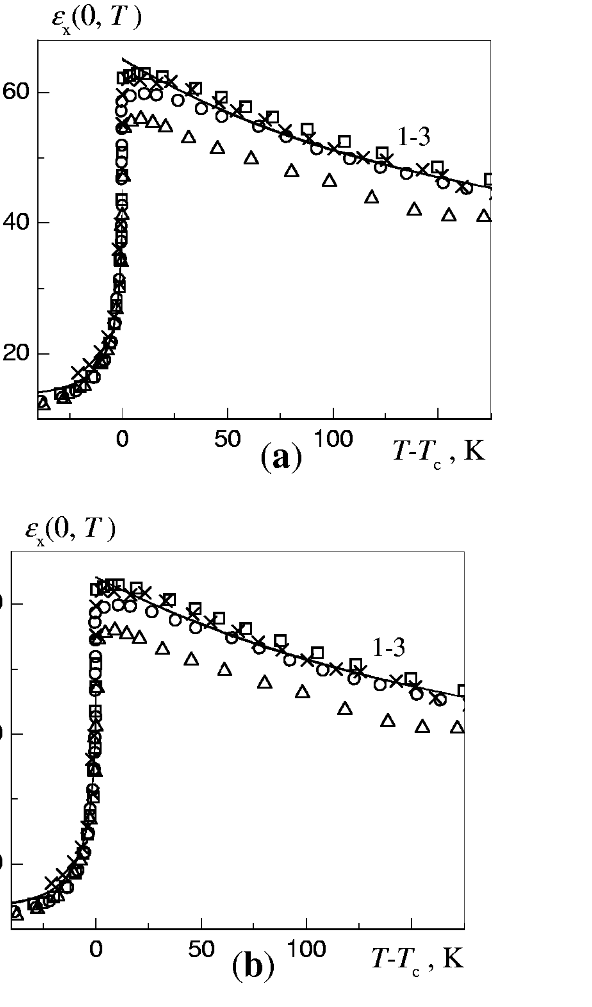


Рис. 7. Температурна залежність статичної поперечної діелектричної проникности KH_2PO_4. Лінії — теоретичні результати для наборів параметрів 1–3 з $\nu_x = 40$ K (a) і $\nu_x = -40$ K (b) та відповідними μ_x, $\varepsilon_x(\infty)$ і $\bar{\varepsilon}_x(\infty)$, наведеними в табл. 2. Точки — експериментальні дані: ○ — [16], × — [19], □ — [53], △ — [58].

Наявні експериментальні дані не дають нам змоги впевнено віддати перевагу одному з двох узятих значень ν_x. Цьому не сприяють також не вияснені 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 μ_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 KH_2PO_4. Таким чином, з наведених вище результатів дослідження діелектричних властивостей KH_2PO_4 можна зробити висновок про недоцільність використання статичної діелектричної проникности як критерію при визначенні параметрів Ω, ε, w, ν_z.

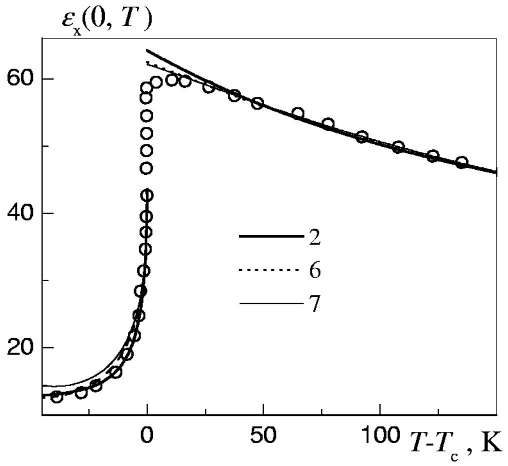


Рис. 8. Температурна залежність статичної поперечної діелектричної проникности кристала KH_2PO_4. Лінії — теоретичні результати для набору 2 з $\nu_x = 40$ K, $\mu_x = 13.078 \cdot 10^{-30}$ Кл·м, $\varepsilon_x(\infty) = 11.6$, $\bar{\varepsilon}_x(\infty) = 26.6$ та наборів параметрів 6, 7 (див. табл. 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 теплоємности при низьких температурах. Вона зумовлена заміною ефективних кластерних полів класичними в гамільтоніяні, 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 проявлятись при температурі, нижчій за T_c більш ніж на 40 K. 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 сеґнетоелектриків сім'ї KH_2PO_4 з урахуванням тунелювання. Отримано нові теоретичні результати для компонент тензора статичної діелектричної сприйнятливости, 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 KH_2PO_4, який дає коректний опис фазового переходу й добре кількісне узгодження результатів теоретичних розрахунків з експериментальними даними для спонтанної поляризації, теплоємности та поздовжньої й поперечної компонент тензора статичної діелектричної проникности. Отримано також добре узгодження теорії з експериментом для значення величини $T_c - T_0$. Показано, що вибір адекватних кристалам типу KDP значень модельних параметрів — Ω, ε, w, ν_z необхідно робити на основі експериментальних даних, бажано якомога точніших, для температур Кюрі та Кюрі–Вейса і температурних залежностей для спонтанної поляризації та теплоємности.

Підводячи підсумки, слід зауважити, що на основі підходу, який ми запропонували, для визначення параметрів теорії в наступних роботах буде досліджено інші кристали типу KDP: RbH_2PO_4, KH_2AsO_4, RbH_2AsO_4. А отримані теоретичні результати для кристала KH_2PO_4 є ще одним доказом справедливости 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 сеґнетоелектриків типу KH_2PO_4, а також впливу зовнішнього електричного поля на фізичні характеристики цих кристалів, як це було проведено в працях [61,62] для дейтерованих сеґнетоелектриків 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. Sompolinsky, Phys. Lett. **51A**, 33 (1975).
[17] S. Havlin, E. Litov, H. Sompolinsky, 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. Левицький, С. І. Сороков, А. П. Моїна, препринт ICMP–97–24U, Львів, 1997.
[31] Н. А. Кориневский, препринт ИТФ–80–71Р, Киев, 1980.
[32] Р. Р. Левицький, Б. М. Лісний, препринт ICMP–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. Копцик, 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. Копцик, 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. Benepe, 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. Смоленський 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. Левицький, 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 KH_2PO_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 KH_2PO_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 excelent agreement between the theory and experiment for the KH_2PO_4.