

ІНСТИТУТ  
ФІЗИКИ  
КОНДЕНСОВАНИХ  
СИСТЕМ

ICMP-01-09U

Р.Р.Левицький, Б.М.Лісний

ТЕРМОДИНАМІКА І ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ  
СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ З ВОДНЕВИМИ ЗВ'ЯЗКАМИ ТИПУ  
 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . НАБЛИЖЕННЯ ЧОТИРИЧАСТИНКОВОГО  
КЛАСТЕРА

УДК: 533, 536

PACS: 77.22.Ch, 77.80.Bh, 77.84.Fa

**Термодинаміка і діелектричні властивості сегнетоелектриків з водневими зв'язками типу  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Наближення чотиричастинкового кластера**

Р.Р.Левицький, Б.М.Лісний

**Анотація.** Досліджуються термодинамічні та діелектричні властивості сегнетоелектриків типу  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  на основі моделі протонного впорядкування з врахуванням тунелювання протонів на зв'язках. В кластерному наближенні для вільної енергії розраховано компоненти тензора статичної діелектричної сприйнятливості, отримано та проаналізовано систему рівнянь для параметра протонного впорядкування, рівняння для температури Кюрі, температури та константи Кюрі-Вейса. Запропоновано послідовний підхід для визначення оптимальних значень параметрів моделі, які дозволяють належним чином описати сукупність експериментальних даних для термодинамічних та діелектричних характеристик кристалів типу  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Знайдено їх значення для кристала  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  і отримано дуже добре узгодження теорії з експериментом. Досліджено нефізичну поведінку результатів кластерного наближення.

**Thermodynamics and dielectric properties of hydrogen bonded ferroelectrics of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  type. The four-particle cluster approximation**

R.R.Levitskii, B.M.Lisnii

**Abstract.** We study thermodynamic and dielectric properties of ferroelectric  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  type ferroelectrics within the framework of the proton ordering model with taking into account the tunneling effects. Within the cluster approximation for the free energy we calculate 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 approach for determination of the optimal values of the model parameters that permit to properly describe experimental data for thermodynamic and dielectric characteristics of the  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  type crystals. We find such values of the  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  crystal and obtain a very good agreement between the theory and experiment. A character of unphysical behavior of the cluster approximation results is studied.

Подається в Journal of Physical Studies

Submitted to Journal of Physical Studies

## Вступ

З часу відкриття явища сегнетоактивності кристал  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  (часто кажуть KDP) та ізоморфні йому сполуки привертають увагу багатьох теоретиків та експериментаторів в основному за рахунок своєї відносно простої структури та специфічних властивостей, пов'язаних з системою водневих зв'язків. Помітною особливістю у розвитку фізики цих кристалів є тісний взаємозв'язок між теорією та експериментом, який зумовив значний прогрес у побудові теоретичних моделей та в розумінні їх властивостей на мікроскопічному рівні.

Побудові статистичної теорії сегнетоелектриків типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  присвячено велику кількість робіт. Перша мікроскопічна модель фазового переходу в цих кристалах була запропонована Слетером [1] ще в 1941 році. Ця модель базується на таких припущеннях: лише один протон припадає на водневий зв'язок; кожна група  $\text{PO}_4$  має біля себе тільки два протони (так зване правило льоду); енергія груп  $\text{H}_2\text{PO}_4$  з протонами на верхніх двох чи нижніх двох зв'язках є менша від енергії інших конфігурацій протонів на величину  $\epsilon$ . Модель Слетера передбачає існування фазового переходу, дає близьке до експериментального значення ентропії переходу, однак не відтворює істинної температурної зміни спонтанної поляризації і є лише статичною, тобто не містить в собі механізму протонної динаміки. Пізніше дану модель неодноразово покращували: послаблювали обмеження правила льоду — дозволяли існування груп  $\text{HPO}_4$  і  $\text{H}_3\text{PO}_4$  з енергією вищою за енергію основного стану на величину  $w$  [2] (модель Слетера–Такагі); феноменологічним шляхом вводили в модель далекосяжну диполь–дипольну взаємодію [3]. Включаючи всі вище згадані доповнення в загальній формі моделі Слетера, Сілсбі з співавторами [4] виконали чисельні розрахунки різних фізичних величин, порівняли їх з експериментальними значеннями і показали, що ця модель може описати ряд експериментальних результатів.

Наспунний крок вперед 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. Виходячи з 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 в цілому ряді робіт: Токунага і Матсубара [7] одержали базовий гамільтоніан на основі достатньо загальних положень, а Кобаяші [8] запропонував адекватну модель для опису динамічних властивостей сегнетоелектриків типу KDP. В роботі [9]

Блінц і Светіна, взявши до уваги протонне тунелювання і, частково, протон–граткову взаємодію, використали для розрахунку вільної енергії кластерне наближення по короткосяжних взаємодіях, врахувавши далекосяжну взаємодію в наближенні молекулярного поля. Звівши задачу обчислення вільної енергії до розв'язання системи трансцендентних рівнянь, вони на основі числових розрахунків вивчили вплив тунелювання та інших параметрів моделі на поляризацію, теплоємність, ентропію, на рід та температуру фазового переходу і показали, що врахування тунелювання покращує узгодження теорії з експериментом для кристала  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ . Пізніше в роботі [13] було сформульовано умови реалізації можливих типів впорядкування протонів на зв'язках в сегнетоактивних кристалах сім'ї KDP і встановлено вирішальну роль далекосяжної взаємодії у реалізації стану антиполяризації в антисегнетоелектриках типу  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ .

Вакс і Зіненко в роботі [10] розв'язали задачу розрахунку вільної енергії, отриманої в кластерному наближенні Блінцем і Светіною, обмежившись першим порядком розкладу власних значень гамільтоніана чотиричастинкового кластера по малому параметру і зробивши певні необгрунтовані наближення при розв'язанні трансцендентних рівнянь. Однак цей спосіб дає низьку точність розрахунків, яка навіть поблизу температури фазового переходу складає більше 10 % [11]. Важливим моментом цієї роботи є обговорення нефізичної поведінки результатів кластерного наближення для протонної моделі при низьких температурах, виявленої в роботі [9]. Автори роботи [12] на основі результатів роботи [10] зробили оцінку параметрів теорії для всіх кристалів типу KDP.

Особливо слід відзначити роботу [11], в якій було здійснено числове дослідження залежності термодинамічних характеристик сегнетоелектриків типу KDP, отриманих у кластерному наближенні, в залежності від параметрів теорії. Хоч ця робота стала певним підсумком активного дослідження протонної моделі, започаткованого Блінцем і Светіною, все 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 роботи [14], де зроблено певні корегування параметрів роботи [11] для покращення узгодження результатів теоретичних розрахунків з експериментальною спонтанною поляризацією.

Розширення псевдоспінової моделі для опису поперечних діелектричних властивостей кристалів типу KDP було запропоновано Хавліним з співавторами в роботах [15–18]. В результаті було показано,

що наближення молекулярного поля не забезпечує доброго узгодження теорії з експериментом для поперечної проникності [15], а кластерне наближення для класичного варіанту протонної моделі (без тунелювання) дає добре кількісне співпадіння з експериментальними даними для діелектричних характеристик дейтерованих кристалів типу DKDP [17]. В той же час, немає доброї згоди результатів теоретичного розрахунку з експериментом для недейтерованих кристалів типу KDP [16], у яких потрібно враховувати тунелювання. В роботі [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 роботи [19–22], в яких було показано, що можна задовільно кількісно описати термодинамічні та динамічні властивості кристалів типу KDP в межах класичного варіанту протонної моделі, який відповідає дейтерованим кристалом.

Отож, загально визнаною є думка, що фазовий перехід в кристалах сім'ї KDP тісно пов'язаний з впорядкуванням протонів на водневих зв'язках, ефективний потенціал яких є двомінімумним, і ще 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 протонної моделі викликали результати експериментів по раманівському розсіянню світла в кристалах типу KDP, оскільки не було виявлено м'якої моди, пов'язаної з протонним рухом (див. роботи [23–25]). В 1984 році Токунага [26] запропонував нову модель фазових переходів в кристалах типу KDP, згідно з якою перехід в 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 рамках 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 роботи [28], які свідчать на користь впорядкування протонів. Тому іншої моделі такого рівня розробки як протонна, яка забезпечує опис експериментальних даних при дослідженні розсіяння світла, впливу тиску і ряду інших фактів, на даний час не існує.

Характерною рисою сегнетоелектричних фазових переходів в

кристалах типу KDP є малість температурної області біля точки Кюрі, де фізичні характеристики зазнають суттєвих змін і мають особливості. Це свідчить про суттєві короткосяжні кореляції в цих сполуках. Цей факт, разом з специфікою кристалічної структури, робить природним застосування кластерного підходу до дослідження протонної моделі, який є суттєво кращим за наближення молекулярного поля. Оскільки гамільтоніан протонної моделі з врахуванням тунелювання містить некомутуючі оператори, то заміна ефективних кластерних полів класичними, приводить при низьких температурах до нефізичної поведінки її термодинамічних характеристик [9,10,29]. Тому це наближення коректне лише у високотемпературній фазі та в певній області температур нижче точки Кюрі. Для сполук типу DKDP кластерне наближення добре працює в усьому температурному діапазоні.

Підводячи підсумок, слід наголосити на деяких аспектах дослідження моделі протонного впорядкування з тунелюванням в рамках 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 в 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 і давав би належний рівень узгодження теоретичних та експериментальних результатів для їх фізичних характеристик.

3. Не дано відповіді на питання: як добре сама модель, без врахування таких фізичних ефектів, як кореляції, стрикція, та ін. (яким ряд авторів [10,11] відводить важливу роль при обговоренні результатів своїх розрахунків) здатна кількісно описати експериментальні результати.

Цим питанням буде приділено основну увагу в даній роботі.

## 1. Гамільтоніан. Наближення чотиричастинкового кластера

Розглянемо систему протонів сегнетоелектриків типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ , які рухаються на O–H...O-зв'язках, що з'єднують  $\text{PO}_4$ -тетраедри. Примітивну комірку ґратки Браве в цих кристалах складають два су-

сідні тетраедри  $\text{PO}_4$  з чотирма водневими зв'язками, які належать одному з них — тетраедру типу "А". Водневі зв'язки, які підходять до другого тетраедра — тетраедра типу "В", належать чотирьом найближчим структурним елементам, що його оточують. Структура сегнетоелектричного кристала типу KDP схематично зображена на рис. 1. Ефективний гамільтоніан протонної системи сегнетоелек-

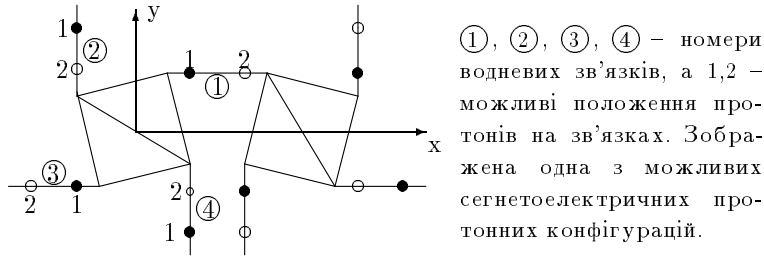


Рис. 1. Примітивна комірка кристала типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ .

тричних кристалів сім'ї  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ , що враховує короткосяжні та далекосяжні взаємодії, а також тунелювання протонів на водневих зв'язках, має вигляд [7,9,13]:

$$\hat{H} = -2\Omega \sum_{n,f} \hat{S}_f^x(n) - \frac{1}{2} \sum_{n_1, n_2} \sum_{f_1, f_2} J_{f_1 f_2}(n_1, n_2) \hat{S}_{f_1}^z(n_1) \hat{S}_{f_2}^z(n_2) + (1.1)$$

$$+ \sum_{\substack{n_1, n_2 \\ n_3, n_4}} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{f_1, f_2} V_{f_1 f_2} \hat{S}_{f_1}^z(n_1) \hat{S}_{f_2}^z(n_2) + \Phi \hat{S}_1^z(n_1) \hat{S}_2^z(n_2) \hat{S}_3^z(n_3) \hat{S}_4^z(n_4) \right\} \times$$

$$\times \{ \delta_{n_1, n_2} \delta_{n_1, n_3} \delta_{n_1, n_4} + \delta_{n_1+r_2, n_2} \delta_{n_1+r_3, n_3} \delta_{n_1+r_4, n_4} \}.$$

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 [9,30]; третій — короткосяжні конфігураційні кореляції протонів поблизу тетраедрів типу "А" (перший добуток символів Кронекера) і тетраедрів типу "В" (другий добуток символів Кронекера).  $\hat{S}_{f_i}^\alpha(n_i)$  —  $\alpha$ -компонента ( $\alpha = x, z$ ) оператора псевдоспіна  $\hat{S}_{f_i}(n_i)$  ( $f_i = 1, 2, 3, 4$ ), який описує стан протона на  $f_i$ -му воднево-му зв'язку в  $n_i$ -ій примітивній комірці: власні значення оператора  $\hat{S}_{f_i}^z(n_i) = \pm \frac{1}{2}$  відповідають двом можливим рівноважним положенням протона на зв'язку;  $r_{f_i}$  — радіус-вектор відносного положення

водневого зв'язку в примітивній комірці.

Нашою метою є розрахунок термодинамічних та статичних діелектричних характеристик протонної системи в кластерному наближенні. В наближенні чотиричастинкового кластера для короткосяжних і молекулярного поля для далекосяжних взаємодій вільна енергія протонної системи має наступний вигляд [9,13,31]:

$$F = \frac{-1}{\beta} \sum_n \left\{ \ln \text{Sp}[e^{-\beta \hat{H}_4^A(n)}] + \ln \text{Sp}[e^{-\beta \hat{H}_4^B(n)}] - \sum_f \ln \text{Sp}[e^{-\beta \hat{H}_1^f(n)}] \right\} +$$

$$+ \frac{1}{8} \sum_{n_1, n_2} \sum_{f_1, f_2} J_{f_1 f_2}(n_1, n_2) \langle 2\hat{S}_{f_1}^z(n_1) \rangle \langle 2\hat{S}_{f_2}^z(n_2) \rangle, \quad (1.2)$$

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

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

$$+ \Phi \prod_{f=1}^4 \hat{S}_f^z(n) + \sum_{f=1}^4 [\Delta_f(n) - \gamma_f(n)] \hat{S}_f^z(n), \quad (1.3)$$

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

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

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

Тут  $\eta$  — параметер впливу протонної кореляції на тунелювання (має зміст середнього "поперечного" поля, що діє на виділений протон з боку найближчих сусідів);  $\Delta_f(n)$  — параметер узгодження короткосяжних сил, який визначає вплив протонів сусідніх комірок на  $f$ -ий протон  $n$ -ої комірки (має зміст середнього "поздовжнього" поля, яке діє на протон з боку найближчих сусідів);  $\gamma_f(n)$  — ефективне поле, створене далекосяжною взаємодією

$$\gamma_f(n_1) = \frac{1}{2} \sum_{n_2, f_2} J_{f_1 f_2}(n_1, n_2) \langle 2\hat{S}_{f_2}^z(n_2) \rangle.$$

Крім того, енергії кореляцій протонів зв'язані наступним чином з енергіями  $\varepsilon$ ,  $w$ ,  $w_1$  розширеної моделі Слетера–Такагі [1,2,7,9,13]:

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

$$U = V_{13} = V_{24} = -\varepsilon + \frac{1}{2}w_1, \quad \Phi = 4\varepsilon - 8w + 2w_1,$$

які при відсутності тунелювання  $\varepsilon$ , по суті, енергіями чотиричастинкового кластера:

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

де  $\varepsilon_s, \varepsilon_a, \varepsilon_1, \varepsilon_0$  — енергії конфігурацій протонів біля тетраедра  $\text{PO}_4$ . Кластерні параметри  $\eta$  і  $\Delta_f(\mathbf{n})$  визначаються з умови мінімуму вільної енергії [9,10,13]:

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial \Delta_f(\mathbf{n})} = 0. \quad (1.4)$$

Використовуючи цю умову з вільної енергії (1.2), врахувавши (1.3), отримуємо наступні рівняння [9,10,13]:

$$\text{Sp} [\hat{\rho}_4^A(\mathbf{n}) \hat{S}_f^\alpha(\mathbf{n})] + \text{Sp} [\hat{\rho}_4^B(\mathbf{n}) \hat{S}_f^\alpha(\mathbf{n})] = 2 \text{Sp} [\hat{\rho}_1^f(\mathbf{n}) \hat{S}_f^\alpha(\mathbf{n})], \quad \alpha = x, z, \quad (1.5)$$

де

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

$$\hat{\rho}_1^f(\mathbf{n}) = \frac{\exp(-\beta \hat{H}_1^f(\mathbf{n}))}{Z_1^f(\mathbf{n})},$$

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

Рівняння (1.5) є рівняннями самоузгодження: середнє значення псевдоспіна  $\langle \hat{S}_f^\alpha(\mathbf{n}) \rangle$  ( $\alpha = x, z$ ) не залежить від того, за якою матрицею густини (чотири- чи одночастинковою) воно знайдено. Отже, для визначення кластерних параметрів  $\eta$  і  $\Delta_f(\mathbf{n})$  можна використовувати безпосередньо рівняння (1.5).

## 2. Власні значення кластерних гамільтоніанів

Щоб обчислити вільну енергію (1.2), необхідно знайти власні значення гамільтоніанів (1.3). Власні значення одночастинкового гамільтоніана  $\hat{H}_1^f(\mathbf{n})$  знаходимо шляхом перетворення повороту для псевдоспінових операторів:

$$\hat{S}_f^x(\mathbf{n}) = \hat{\sigma}_f^x(\mathbf{n}) \cos \varphi + \hat{\sigma}_f^z(\mathbf{n}) \sin \varphi,$$

$$\hat{S}_f^z(\mathbf{n}) = -\hat{\sigma}_f^x(\mathbf{n}) \sin \varphi + \hat{\sigma}_f^z(\mathbf{n}) \cos \varphi,$$

де  $\hat{\sigma}_f^\alpha(\mathbf{n})$  —  $\alpha$ -компонента псевдоспінового оператора в новій системі координат;  $\varphi$  — параметер повороту, який визначається з умови зникнення в  $\hat{H}_1^f(\mathbf{n})$  членів, лінійних по  $\hat{\sigma}_f^x(\mathbf{n})$ . В результаті такого перетворення  $\hat{H}_1^f(\mathbf{n})$  набуває вигляду:

$$\hat{H}_1^f(\mathbf{n}) = \sqrt{(2\Delta_f(\mathbf{n}) - \gamma_f(\mathbf{n}))^2 + (2\Omega - \eta)^2} \hat{\sigma}_f^z(\mathbf{n}). \quad (2.1)$$

Це дає можливість легко одержати його власні значення.

Знаходження власних значень чотиричастинкових гамільтоніанів (1.3) є складнішою задачею. Оскільки ми розглядаємо просторово-однорідні сегнетоелектричні кристали типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ , то для них, згідно симетрійних міркувань, мають місце співвідношення:

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

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

$$\Delta_1(\mathbf{n}) = \Delta_2(\mathbf{n}) = \Delta_3(\mathbf{n}) = \Delta_4(\mathbf{n}) = \Delta, \quad (2.2)$$

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

а

$$\nu_z = J_{11}(0) + 2J_{12}(0) + J_{13}(0), \quad J_{ff_1}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{n}-\mathbf{n}_1} J_{ff_1}(\mathbf{n}, \mathbf{n}_1) e^{-\mathbf{k}(\mathbf{n}-\mathbf{n}_1)}.$$

Враховуючи це, отримуємо гамільтоніани  $\hat{H}_4^A(\mathbf{n})$  і  $\hat{H}_4^B(\mathbf{n})$  однаковими і незалежними від положення  $\mathbf{n}$  примітивної комірки:

$$\hat{H}_4 \equiv \hat{H}_4^A(\mathbf{n}) = \hat{H}_4^B(\mathbf{n}) = 2\Gamma \sum_{f=1}^4 \hat{S}_1^x + V(\hat{S}_1^z \hat{S}_2^z + \hat{S}_2^z \hat{S}_3^z + \hat{S}_3^z \hat{S}_4^z + \hat{S}_4^z \hat{S}_1^z) +$$

$$+ U(\hat{S}_1^z \hat{S}_3^z + \hat{S}_2^z \hat{S}_4^z) + \Phi \hat{S}_1^z \hat{S}_2^z \hat{S}_3^z \hat{S}_4^z + C \sum_{f=1}^4 \hat{S}_1^z. \quad (2.3)$$

Тут вжито позначення:

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

Тепер перейдемо до знаходження власних значень гамільтоніана  $\hat{H}_4$ . Спершу знайдемо їх для випадку високотемпературної фази (немає спонтанної поляризації), а тоді для випадку низькотемпературної фази (є спонтанна поляризація). Цю задачу будемо розв'язувати у такій послідовності: спочатку, використовуючи симетрію гамільтоніана, зробимо перетворення, яке приводить його матрицю до квазідіагонального вигляду, а вже остаточної діагоналізації отриманої квазідіагональної матриці проведемо, розв'язуючи конкретні задачі на власні значення і власні функції її блоків. Початковий базис матричного представлення чотиричастинкового гамільтоніана вибираємо з наступних міркувань. Оскільки кожен з чотирьох протонів на водневих зв'язках біля тетраедра  $\text{PO}_4$  може перебувати у двох різних станах, то для чотирьох протонів біля тетраедра існує, очевидно, шістнадцять можливих конфігурацій. Отже, стани чотиричастинкового кластера можна описати повною системою з шістнадцяти хвильових функцій. Кожен стан кластера відповідає певному розміщенню протонів на зв'язках, тобто конфігурації псевдоспінів, тому базисні функції вибираємо у вигляді добутку одночастинкових псевдоспінових хвильових функцій (спінорів) і зображаємо їх наступним чином [7,32]:

| f           | 1 | 2 | 3 | 4 | f              | 1 | 2 | 3 | 4 |
|-------------|---|---|---|---|----------------|---|---|---|---|
| $\varphi_1$ | + | + | + | + | $\varphi_9$    | + | + | + | - |
| $\varphi_2$ | - | + | + | + | $\varphi_{10}$ | - | + | + | - |
| $\varphi_3$ | + | - | + | + | $\varphi_{11}$ | + | - | + | - |
| $\varphi_4$ | - | - | + | + | $\varphi_{12}$ | - | - | + | - |
| $\varphi_5$ | + | + | - | + | $\varphi_{13}$ | + | + | - | - |
| $\varphi_6$ | - | + | - | + | $\varphi_{14}$ | - | + | - | - |
| $\varphi_7$ | + | - | - | + | $\varphi_{15}$ | + | - | - | - |
| $\varphi_8$ | - | - | - | + | $\varphi_{16}$ | - | - | - | - |

(2.4)

Тут знак "+" відповідає спінору  $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$  і присутності протона на  $f$ -му зв'язку в положенні "1", а знак "-" відповідає спінору  $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$  і відсутності протона в положенні "1" — він знаходиться, очевидно, в положенні "2" (див. рис. 1). Легко побачити, що цей базис є ортонормованим.

Гамільтоніан  $\hat{H}_4$  в парелектричній фазі ( $\Delta = P = C = 0$ ) має

вигляд:

$$\hat{H}_{p4} = 2\Gamma \sum_{f=1}^4 \hat{S}_f^x + V(\hat{S}_1^z \hat{S}_2^z + \hat{S}_2^z \hat{S}_3^z + \hat{S}_3^z \hat{S}_4^z + \hat{S}_4^z \hat{S}_1^z) + \quad (2.5)$$

$$+ U(\hat{S}_1^z \hat{S}_3^z + \hat{S}_2^z \hat{S}_4^z) + \Phi \hat{S}_1^z \hat{S}_2^z \hat{S}_3^z \hat{S}_4^z,$$

а його матриця  $H_{p4}$  в базисі (2.4) після віднімання постійної величини  $(-\frac{1}{2}w - \frac{1}{4}\varepsilon + \frac{1}{8}w_1)\delta_{ij}$  ( $\delta_{ij}$  — символи Кронекера), яку надалі будемо опускати, наступна:

|          |          |          |               |          |          |               |          |          |               |          |          |               |          |          |
|----------|----------|----------|---------------|----------|----------|---------------|----------|----------|---------------|----------|----------|---------------|----------|----------|
| 0        | $\Gamma$ | $\Gamma$ | 0             | $\Gamma$ | 0        | 0             | 0        | $\Gamma$ | 0             | 0        | 0        | 0             | 0        | 0        |
| $\Gamma$ | $w$      | 0        | $\Gamma$      | 0        | $\Gamma$ | 0             | 0        | 0        | $\Gamma$      | 0        | 0        | 0             | 0        | 0        |
| $\Gamma$ | 0        | $w$      | $\Gamma$      | 0        | 0        | $\Gamma$      | 0        | 0        | 0             | $\Gamma$ | 0        | 0             | 0        | 0        |
| 0        | $\Gamma$ | $\Gamma$ | $\varepsilon$ | 0        | 0        | 0             | $\Gamma$ | 0        | 0             | 0        | $\Gamma$ | 0             | 0        | 0        |
| $\Gamma$ | 0        | 0        | 0             | $w$      | $\Gamma$ | $\Gamma$      | 0        | 0        | 0             | 0        | 0        | $\Gamma$      | 0        | 0        |
| 0        | $\Gamma$ | 0        | 0             | $\Gamma$ | $w_1$    | 0             | $\Gamma$ | 0        | 0             | 0        | 0        | 0             | $\Gamma$ | 0        |
| 0        | 0        | $\Gamma$ | 0             | $\Gamma$ | 0        | $\varepsilon$ | $\Gamma$ | 0        | 0             | 0        | 0        | 0             | 0        | $\Gamma$ |
| 0        | 0        | 0        | $\Gamma$      | 0        | $\Gamma$ | $\Gamma$      | $w$      | 0        | 0             | 0        | 0        | 0             | 0        | $\Gamma$ |
| $\Gamma$ | 0        | 0        | 0             | 0        | 0        | 0             | 0        | $w$      | $\Gamma$      | $\Gamma$ | 0        | $\Gamma$      | 0        | 0        |
| 0        | $\Gamma$ | 0        | 0             | 0        | 0        | 0             | 0        | $\Gamma$ | $\varepsilon$ | 0        | $\Gamma$ | 0             | $\Gamma$ | 0        |
| 0        | 0        | $\Gamma$ | 0             | 0        | 0        | 0             | 0        | $\Gamma$ | 0             | $w_1$    | $\Gamma$ | 0             | 0        | $\Gamma$ |
| 0        | 0        | 0        | $\Gamma$      | 0        | 0        | 0             | 0        | 0        | $\Gamma$      | $\Gamma$ | $w$      | 0             | 0        | $\Gamma$ |
| 0        | 0        | 0        | 0             | $\Gamma$ | 0        | 0             | 0        | $\Gamma$ | 0             | 0        | 0        | $\varepsilon$ | $\Gamma$ | $\Gamma$ |
| 0        | 0        | 0        | 0             | 0        | $\Gamma$ | 0             | 0        | 0        | $\Gamma$      | 0        | 0        | $\Gamma$      | $w$      | 0        |
| 0        | 0        | 0        | 0             | 0        | 0        | $\Gamma$      | 0        | 0        | 0             | $\Gamma$ | 0        | $\Gamma$      | 0        | $w$      |
| 0        | 0        | 0        | 0             | 0        | 0        | 0             | $\Gamma$ | 0        | 0             | 0        | $\Gamma$ | 0             | $\Gamma$ | 0        |

Легко побачити, що гамільтоніан (2.5) інваріантний відносно таких перетворень:

$$\hat{S}_1^\alpha \leftrightarrow \hat{S}_3^\alpha; \quad \hat{S}_2^\alpha \leftrightarrow \hat{S}_4^\alpha; \quad \hat{S}_1^\alpha \leftrightarrow \hat{S}_2^\alpha, \quad \hat{S}_3^\alpha \leftrightarrow \hat{S}_4^\alpha;$$

$$\hat{S}_1^\alpha \leftrightarrow \hat{S}_4^\alpha, \quad \hat{S}_2^\alpha \leftrightarrow \hat{S}_3^\alpha; \quad \hat{S}_f^z \leftrightarrow -\hat{S}_f^z, \quad \alpha = x, z, \quad f = \overline{1, 4}.$$

Аналіз цих перетворень показує, що група симетрії гамільтоніана (2.5) ізоморфна точковій групі  $D_{4h}$ . Взявши це до уваги, вибираємо новий ортонормований базис  $\{\psi_i\}$ ,  $i = \overline{1, 6}$ :

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_{16}), \quad \psi_2 = \frac{1}{2}(\varphi_4 + \varphi_7 + \varphi_{10} + \varphi_{13}),$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2\sqrt{2}}(\varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_5 + \varphi_8 + \varphi_9 + \varphi_{12} + \varphi_{14} + \varphi_{15}),$$

$$\begin{aligned}
\psi_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_6 + \varphi_{11}), & \psi_5 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{16} - \varphi_1), \\
\psi_6 &= \frac{1}{2\sqrt{2}}(-\varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_5 + \varphi_8 - \varphi_9 + \varphi_{12} + \varphi_{14} + \varphi_{15}), \\
\psi_7 &= \frac{1}{2}(\varphi_4 - \varphi_7 + \varphi_{10} - \varphi_{13}), & \psi_8 &= \frac{1}{2}(\varphi_2 - \varphi_5 + \varphi_{12} - \varphi_{15}), \\
\psi_9 &= \frac{1}{2}(-\varphi_2 + \varphi_5 + \varphi_{12} - \varphi_{15}), & \psi_{10} &= \frac{1}{2}(\varphi_4 + \varphi_7 - \varphi_{10} - \varphi_{13}), \\
\psi_{11} &= \frac{1}{2}(\varphi_3 + \varphi_8 - \varphi_9 - \varphi_{14}), & \psi_{12} &= \frac{1}{2}(-\varphi_3 + \varphi_8 + \varphi_9 - \varphi_{14}), \\
\psi_{13} &= \frac{1}{2}(\varphi_4 - \varphi_7 - \varphi_{10} + \varphi_{13}), & \psi_{14} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_6 - \varphi_{11}), \\
\psi_{15} &= \frac{1}{2\sqrt{2}}(\varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_5 + \varphi_8 - \varphi_9 - \varphi_{12} + \varphi_{14} - \varphi_{15}), \\
\psi_{16} &= \frac{1}{2\sqrt{2}}(-\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 + \varphi_8 + \varphi_9 - \varphi_{12} + \varphi_{14} - \varphi_{15}).
\end{aligned}$$

Матриця  $\bar{U}_p^+$ , яка описує перехід до базису  $\{\psi_i\}$  ( $\psi = \bar{U}_p^+ \varphi$ , де  $\psi$  і  $\varphi$  — вектори-стовпці:  $\psi = (\psi_1, \dots, \psi_{16})^T$ ,  $\varphi = (\varphi_1, \dots, \varphi_{16})^T$ ), — унітарна і має наступний вигляд

|             |             |             |       |             |       |             |       |             |             |             |             |             |             |             |       |
|-------------|-------------|-------------|-------|-------------|-------|-------------|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------|
| $u_1$       | 0           | 0           | 0     | 0           | 0     | 0           | 0     | 0           | 0           | 0           | 0           | 0           | 0           | 0           | $u_1$ |
| 0           | 0           | 0           | $u_2$ | 0           | 0     | $u_2$       | 0     | 0           | $u_2$       | 0           | 0           | $u_2$       | 0           | 0           | 0     |
| 0           | $u_3$       | $u_3$       | 0     | $u_3$       | 0     | 0           | $u_3$ | $u_3$       | 0           | 0           | $u_3$       | 0           | $u_3$       | $u_3$       | 0     |
| 0           | 0           | 0           | 0     | 0           | $u_1$ | 0           | 0     | 0           | 0           | $u_1$       | 0           | 0           | 0           | 0           | 0     |
| $\bar{u}_1$ | 0           | 0           | 0     | 0           | 0     | 0           | 0     | 0           | 0           | 0           | 0           | 0           | 0           | 0           | $u_1$ |
| 0           | $\bar{u}_3$ | $\bar{u}_3$ | 0     | $\bar{u}_3$ | 0     | 0           | $u_3$ | $\bar{u}_3$ | 0           | 0           | $u_3$       | 0           | $u_3$       | $u_3$       | 0     |
| 0           | 0           | 0           | $u_2$ | 0           | 0     | $\bar{u}_2$ | 0     | 0           | $u_2$       | 0           | 0           | $\bar{u}_2$ | 0           | 0           | 0     |
| 0           | $u_2$       | 0           | 0     | $\bar{u}_2$ | 0     | 0           | 0     | 0           | 0           | $u_2$       | 0           | 0           | $\bar{u}_2$ | 0           | 0     |
| 0           | $\bar{u}_2$ | 0           | 0     | $u_2$       | 0     | 0           | 0     | 0           | 0           | $u_2$       | 0           | 0           | $\bar{u}_2$ | 0           | 0     |
| 0           | 0           | 0           | $u_2$ | 0           | 0     | $u_2$       | 0     | 0           | $\bar{u}_2$ | 0           | 0           | $\bar{u}_2$ | 0           | 0           | 0     |
| 0           | 0           | $\bar{u}_2$ | 0     | 0           | 0     | 0           | $u_2$ | $u_2$       | 0           | 0           | 0           | 0           | $\bar{u}_2$ | 0           | 0     |
| 0           | 0           | 0           | $u_2$ | 0           | 0     | $\bar{u}_2$ | 0     | 0           | $\bar{u}_2$ | 0           | 0           | $u_2$       | 0           | 0           | 0     |
| 0           | 0           | 0           | 0     | 0           | $u_1$ | 0           | 0     | 0           | 0           | $\bar{u}_1$ | 0           | 0           | 0           | 0           | 0     |
| 0           | $u_3$       | $\bar{u}_3$ | 0     | $u_3$       | 0     | 0           | $u_3$ | $\bar{u}_3$ | 0           | 0           | $\bar{u}_3$ | 0           | $u_3$       | $\bar{u}_3$ | 0     |
| 0           | $\bar{u}_3$ | $u_3$       | 0     | $\bar{u}_3$ | 0     | 0           | $u_3$ | $u_3$       | 0           | 0           | $\bar{u}_3$ | 0           | $u_3$       | $\bar{u}_3$ | 0     |

Тут вжито позначення:

$$u_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad u_2 = \frac{1}{2}, \quad u_3 = \frac{1}{2\sqrt{2}}, \quad \bar{u}_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}, \quad \bar{u}_2 = -\frac{1}{2}, \quad \bar{u}_3 = -\frac{1}{2\sqrt{2}}.$$

Ця матриця при певній перестановці рядків місцями співпадає з матрицею даною в роботі [34], яку отримано виходячи з симетрії гамільтоніана в сегнетоелектричній фазі та зробивши додаткові перетворення рядків і стовпців. Перетворена матриця гамільтоніана  $\bar{H}_{p4} = \bar{U}_p^+ H_{p4} \bar{U}_p$  має квазидіагональний вигляд:

$$\begin{aligned}
\bar{H}_{p4} &= B_{p1} \oplus B_{p2} \oplus B_{p3} \oplus B_{p4} \oplus B_{p3} \oplus B_{p4} \oplus B_{p5} \oplus B_{p6} \oplus B_{p4}, \\
B_{p1} &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 2\Gamma & 0 \\ 0 & \varepsilon & 2\sqrt{2}\Gamma & 0 \\ 2\Gamma & 2\sqrt{2}\Gamma & w & 2\Gamma \\ 0 & 0 & 2\Gamma & w_1 \end{pmatrix}, \quad B_{p2} = \begin{pmatrix} 0 & 2\Gamma \\ 2\Gamma & w \end{pmatrix}, \quad (2.7) \\
B_{p3} &= \begin{pmatrix} \varepsilon & 2\Gamma \\ 2\Gamma & w \end{pmatrix}, \quad B_{p4} = w, \quad B_{p5} = \varepsilon, \\
B_{p6} &= \begin{pmatrix} w_1 & 2\Gamma \\ 2\Gamma & w \end{pmatrix}.
\end{aligned}$$

Розв'язуючи задачі на власні значення матриці  $\bar{H}_{p4}$  приходимо до рівнянь:

$$\begin{aligned}
E^4 + E^3(-w - w_1 - \varepsilon) + E^2(ww_1 + w\varepsilon + w_1\varepsilon - 16\Gamma^2) + \\
+E(\Gamma^2(12w_1 + 8\varepsilon) - ww_1\varepsilon) - 4\varepsilon w_1\Gamma^2 = 0, \quad (2.8) \\
E^2 - wE - 4\Gamma^2 = 0, \quad E^2 - (\varepsilon + w)E - 4\Gamma^2 + \varepsilon w = 0, \\
E^2 - (w + w_1)E - 4\Gamma^2 + ww_1 = 0,
\end{aligned}$$

з яких для власних значень гамільтоніана  $\hat{H}_{p4}$  отримуємо такий результат ( $E_{p1}, E_{p2}, E_{p3}, E_{p4}$  — корені першого рівняння (2.8)):

$$\begin{aligned}
E_{p5} &= \frac{1}{2} \left( w + \sqrt{w^2 + 16\Gamma^2} \right), \quad E_{p6} = \frac{1}{2} \left( w - \sqrt{w^2 + 16\Gamma^2} \right), \\
E_{p7} &= E_{p10} = \frac{1}{2} \left( w + \varepsilon + \sqrt{(w - \varepsilon)^2 + 16\Gamma^2} \right), \\
E_{p8} &= E_{p11} = \frac{1}{2} \left( w + \varepsilon - \sqrt{(w - \varepsilon)^2 + 16\Gamma^2} \right), \quad (2.9) \\
E_{p9} &= E_{p12} = E_{p16} = w, \quad E_{p13} = \varepsilon, \\
E_{p14} &= \frac{1}{2} \left( w + w_1 + \sqrt{(w - w_1)^2 + 16\Gamma^2} \right), \\
E_{p15} &= \frac{1}{2} \left( w + w_1 - \sqrt{(w - w_1)^2 + 16\Gamma^2} \right).
\end{aligned}$$

Знайшовши власні вектори матриць  $B_{pi}$  ( $i = \overline{1,6}$ ) і використавши (2.6) отримуємо матрицю унітарного перетворення  $U_p$ , яке діагона-

лізує вихідну матрицю  $H_{p4}$ :

$$H_{pd} = U_p^+ H_{p4} U_p, \quad (2.10)$$

де

$$H_{pd} = E_{pi} \delta_{ij}, \quad U_p = \bar{U}_p U, \quad U_p^+ = U^+ \bar{U}_p^+.$$

В свою чергу:

$$U = U_1 \oplus U_2 \oplus U_3 \oplus 1 \oplus U_3 \oplus 1 \oplus 1 \oplus U_4 \oplus 1, \\ U_1 = \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} & U_{14} \\ U_{21} & U_{22} & U_{23} & U_{24} \\ U_{31} & U_{32} & U_{33} & U_{34} \\ U_{41} & U_{42} & U_{43} & U_{44} \end{pmatrix}, \quad U_2 = \begin{pmatrix} U_{55} & U_{56} \\ U_{65} & U_{66} \end{pmatrix}, \quad (2.11) \\ U_3 = \begin{pmatrix} U_{77} & U_{78} \\ U_{87} & U_{88} \end{pmatrix}, \quad U_4 = \begin{pmatrix} U_{1414} & U_{1415} \\ U_{1514} & U_{1515} \end{pmatrix}.$$

Тут використано такі позначення:

$$U_{1i} = \frac{2\Gamma(E_{pi} - \varepsilon)(E_{pi} - w_1)}{\Phi(E_{pi})}, \quad U_{2i} = \frac{2\sqrt{2}\Gamma E_{pi}(E_{pi} - w_1)}{\Phi(E_{pi})}, \\ U_{3i} = \frac{E_{pi}(E_{pi} - \varepsilon)(E_{pi} - w_1)}{\Phi(E_{pi})}, \quad U_{4i} = \frac{2\Gamma E_{pi}(E_{pi} - \varepsilon)}{\Phi(E_{pi})}, \\ \Phi(E_{pi}) = (4\Gamma^2(E_{pi} - \varepsilon)^2(E_{pi} - w_1)^2 + E_{pi}^2(8\Gamma^2(E_{pi} - w_1)^2 + \\ + (E_{pi} - \varepsilon)^2(E_{pi} - w_1)^2 + 4\Gamma^2(E_{pi} - \varepsilon)^2))^{1/2}, \quad i = \overline{1, 4}; \\ U_{5i} = \frac{2\Gamma}{(4\Gamma^2 + E_{pi}^2)^{1/2}}, \quad U_{6i} = \frac{E_{pi}}{(4\Gamma^2 + E_{pi}^2)^{1/2}}, \quad i = 5, 6; \\ U_{7i} = \frac{2\Gamma}{(4\Gamma^2 + (E_{pi} - \varepsilon)^2)^{1/2}}, \quad U_{8i} = \frac{E_{pi} - \varepsilon}{(4\Gamma^2 + (E_{pi} - \varepsilon)^2)^{1/2}}, \quad i = 7, 8; \\ U_{14i} = \frac{2\Gamma}{(4\Gamma^2 + (E_{pi} - w_1)^2)^{1/2}}, \quad U_{15i} = \frac{E_{pi} - w_1}{(4\Gamma^2 + (E_{pi} - w_1)^2)^{1/2}}, \\ i = 14, 15.$$

Гамільтоніан  $\hat{H}_4$  в сегнетоелектричній фазі має вигляд, заданий виразом (2.3). Його матриця  $H_4$  в базисі (2.4) наступна:

$$H_4 = H_{p4} + h_i \delta_{ij},$$

де

$$h_1 = 2C, \quad h_2 = h_3 = h_5 = h_9 = C, \\ h_4 = h_6 = h_7 = h_{10} = h_{11} = h_{13} = 0, \\ h_8 = h_{12} = h_{14} = h_{15} = -C, \quad h_{16} = -2C.$$

Група симетрії гамільтоніана  $\hat{H}_4$  ізоморфна точковій групі  $D_4$ . Перехід від початкового базису (2.4) до нового базису, вибраного з міркувань симетрії, зводить матрицю  $H_4$  до квазидіагонального вигляду  $\bar{H}_4$

$$\bar{H}_4 = B_1 \oplus B_2 \oplus B_2 \oplus B_3 \oplus B_4, \\ B_1 = \begin{pmatrix} -2C & 0 & 0 & 2\Gamma & 0 & 0 \\ 0 & 2C & 0 & 0 & 2\Gamma & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon & 2\Gamma & 2\Gamma & 0 \\ 2\Gamma & 0 & 2\Gamma & w - C & 0 & \sqrt{2}\Gamma \\ 0 & 2\Gamma & 2\Gamma & 0 & w + C & \sqrt{2}\Gamma \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}\Gamma & \sqrt{2}\Gamma & w_1 \end{pmatrix}, \quad B_3 = \varepsilon, \quad (2.12) \\ B_2 = \begin{pmatrix} \varepsilon & \sqrt{2}\Gamma & \sqrt{2}\Gamma \\ \sqrt{2}\Gamma & w - C & 0 \\ \sqrt{2}\Gamma & 0 & w + C \end{pmatrix}, \quad B_4 = \begin{pmatrix} w - C & 0 & \sqrt{2}\Gamma \\ 0 & w + C & \sqrt{2}\Gamma \\ \sqrt{2}\Gamma & \sqrt{2}\Gamma & w_1 \end{pmatrix}.$$

Матриці (2.12) співпадають з відповідними матрицями, отриманими в роботах [10,32], і еквівалентні до матриць роботи [9] (збігаються з ними при унітарному перетворенні). Розв'язуючи задачі на власні значення матриць  $B_i$  ( $i = \overline{1, 4}$ ), отримуємо сукупність рівнянь:

$$E^6 + E^5 k_5 + E^4 k_4 + E^3 k_3 + E^2 k_2 + E k_1 + k_0 = 0, \\ E^3 + E^2 l_2 + E l_1 + l_0 = 0, \\ E^3 + E^2 m_2 + E m_1 + m_0 = 0. \quad (2.13)$$

Тут використано позначення:

$$k_0 = -4C^2 \varepsilon w_1 w^2 + 4C^4 w_1 \varepsilon + 16\Gamma^4 w_1 \varepsilon + 16\Gamma^2 C^2 (w \varepsilon + 2w w_1 - \varepsilon w_1), \\ k_1 = 4C^2 (w^2 (w_1 + \varepsilon) + 2w_1 w \varepsilon) - 16\Gamma^2 C^2 (3w + w_1) - 4C^4 (\varepsilon + w_1) - \\ - 16\Gamma^4 (3w_1 + 2\varepsilon) + 8\Gamma^2 w_1 w \varepsilon, \\ k_2 = w^2 w_1 \varepsilon - C^2 (8w (w_1 + \varepsilon) + 5w_1 \varepsilon + 4w^2) + 32\Gamma^2 C^2 + 4C^4 - \\ - 4\Gamma^2 (2w_1 \varepsilon + 3w \varepsilon + 4w_1 w) + 64\Gamma^4, \\ k_3 = -w^2 (w_1 + \varepsilon) - 2w_1 w \varepsilon + C^2 (8w + 5w_1 + 5\varepsilon) + \\ + 4\Gamma^2 (3\varepsilon + 4w_1 + 5w), \\ k_4 = 2w (w_1 + \varepsilon) + w^2 + w_1 \varepsilon - 5C^2 - 20\Gamma^2, \quad k_5 = -2w - w_1 - \varepsilon, \\ l_0 = -w^2 \varepsilon + C^2 \varepsilon + 4\Gamma^2 w, \quad l_1 = w^2 + 2w \varepsilon - C^2 - 4\Gamma^2, \\ l_2 = -2w - \varepsilon, \quad m_0 = -w^2 w_1 + C^2 w_1 + 4\Gamma^2 w, \\ m_1 = w^2 + 2w w_1 - C^2 - 4\Gamma^2, \quad m_2 = -w_1 - 2w.$$



Таким чином, розв'язавши ці рівняння, можна отримати власні значення кластерного гамільтоніана  $\hat{H}_4$ :

$$\begin{aligned} \{E_i\}, i = \overline{1,6} & - \text{корені першого рівняння (2.13),} \\ \{E_i\} = \{E_{i+3}\}, i = 7, 8, 9 & - \text{корені другого рівняння (2.13),} \\ E_{13} = \varepsilon, & \\ \{E_i\}, i = 14, 15, 16 & - \text{корені третього рівняння (2.13).} \end{aligned}$$

Аналогічно, як для параелектричного випадку, можна знайти матрицю перетворення, що приводить гамільтоніан  $\hat{H}_4$  до діагонального вигляду.

Таким чином, задача розрахунку вільної енергії в кластерному наближенні зводиться до діагоналізації матриць (2.12) та (2.7), або до розв'язання відповідних алгебраїчних рівнянь шостою і третього порядків у низькотемпературній та четвертого у високотемпературній фазах.

### 3. Термодинамічні характеристики

Розглянемо результати, отримані для термодинамічних характеристик сегнетоелектричних кристалів типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ . Спочатку зупинимось на випадку параелектричної фази.

Вільна енергія протонної системи в парафазі, що припадає на примітивну комірку, отримана з (1.2) враховуючи (2.1) і (2.9), має вигляд:

$$f_p = -\frac{2}{\beta} (\ln Z_{4p} - 2 \ln [2 \operatorname{ch}(\beta(2\Gamma + \Omega))]), \quad (3.1)$$

де

$$\begin{aligned} Z_{4p} = & \sum_{i=1}^4 \exp(-\beta E_{pi}) + 2 \exp\left(-\frac{1}{2}\beta w\right) \operatorname{ch}\left(\frac{1}{2}\beta \sqrt{w^2 + 16\Gamma^2}\right) + \\ & + 4 \exp\left(-\frac{1}{2}\beta(w + \varepsilon)\right) \operatorname{ch}\left(\frac{1}{2}\beta \sqrt{(w - \varepsilon)^2 + 16\Gamma^2}\right) + \\ & + 2 \exp\left(-\frac{1}{2}\beta(w + w_1)\right) \operatorname{ch}\left(\frac{1}{2}\beta \sqrt{(w - w_1)^2 + 16\Gamma^2}\right) + \\ & + 3 \exp(-\beta w) + \exp(-\beta \varepsilon). \end{aligned}$$

Звідси, взявши похідну по температурі, отримуємо відповідну ентропію протонної системи  $S_p$ :

$$S_p = \frac{1}{T} \left\{ -f_p + (8\Gamma + 4\Omega) \operatorname{th}(\beta(2\Gamma + \Omega)) + \frac{2}{Z_{4p}} \left( \sum_{i=1}^4 \exp(-\beta E_{pi}) E_{pi} + \right. \right.$$

$$\begin{aligned} & + \exp\left(-\frac{1}{2}\beta w\right) \left( w \operatorname{ch}\left(\frac{\beta}{2} \sqrt{w^2 + 16\Gamma^2}\right) - \sqrt{w^2 + 16\Gamma^2} \times \right. \\ & \times \operatorname{sh}\left(\frac{\beta}{2} \sqrt{w^2 + 16\Gamma^2}\right) \left. \right) + 2 \exp\left(-\frac{1}{2}\beta(w + \varepsilon)\right) \left( (w + \varepsilon) \times \right. \\ & \times \operatorname{ch}\left(\frac{\beta}{2} \sqrt{(w - \varepsilon)^2 + 16\Gamma^2}\right) - \sqrt{(w - \varepsilon)^2 + 16\Gamma^2} \times \\ & \times \operatorname{sh}\left(\frac{1}{2}\beta \sqrt{(w - \varepsilon)^2 + 16\Gamma^2}\right) \left. \right) + \exp\left(-\frac{1}{2}\beta(w + w_1)\right) \left( (w + w_1) \times \right. \\ & \times \operatorname{ch}\left(\frac{1}{2}\beta \sqrt{(w - w_1)^2 + 16\Gamma^2}\right) - \sqrt{(w - w_1)^2 + 16\Gamma^2} \times \\ & \left. \times \operatorname{sh}\left(\frac{1}{2}\beta \sqrt{(w - w_1)^2 + 16\Gamma^2}\right) \right) + 3w \exp(-\beta w) + \varepsilon \exp(-\beta \varepsilon) \left. \right\}. \end{aligned}$$

В ці вирази входить кластерний параметер  $\eta$ . Він визначається з умови мінімуму вільної енергії, яка дає рівняння:

$$\frac{1}{Z_{4p}} Z_{4p\Gamma} = \operatorname{th}(\beta(2\Gamma + \Omega)).$$

Тут

$$\begin{aligned} Z_{4p\Gamma} = & \sum_{i=1}^4 \exp(-\beta E_{pi}) (-8\Gamma E_{pi}^2 + 2\Gamma(3w_1 + 2\varepsilon)E_{pi} - 2\Gamma w_1 \varepsilon) \times \\ & \times (4E_{pi}^3 - 3(w_1 + w + \varepsilon)E_{pi}^2 + 2(w_1 w + w_1 \varepsilon + w \varepsilon - 16\Gamma^2)E_{pi} + \\ & + 4\Gamma^2(3w_1 + 2\varepsilon) - w_1 w \varepsilon)^{-1} + \frac{4\Gamma}{\sqrt{w^2 + 16\Gamma^2}} \exp\left(-\frac{1}{2}\beta w\right) \times \\ & \times \operatorname{sh}\left(\frac{1}{2}\beta \sqrt{w^2 + 16\Gamma^2}\right) + \frac{8\Gamma}{\sqrt{(w - \varepsilon)^2 + 16\Gamma^2}} \exp\left(-\frac{1}{2}\beta(w + \varepsilon)\right) \times \\ & \times \operatorname{sh}\left(\frac{1}{2}\beta \sqrt{(w - \varepsilon)^2 + 16\Gamma^2}\right) + \frac{4\Gamma}{\sqrt{(w - w_1)^2 + 16\Gamma^2}} \times \\ & \times \exp\left(-\frac{1}{2}\beta(w + w_1)\right) \operatorname{sh}\left(\frac{1}{2}\beta \sqrt{(w - w_1)^2 + 16\Gamma^2}\right). \end{aligned}$$

Виразу для теплоємності не наводимо через громіздкість. При її розрахунку доцільніше використовувати числове диференціювання ентропії по температурі.

У низькотемпературній фазі вільна енергія (1.2) в розрахунку на примітивну комірку при врахуванні результатів (2.1) і (2.13) є такою:

$$f = -\frac{2}{\beta} (\ln Z_4 - 2 \ln Z_1) + \frac{1}{2} \nu_z P^2, \quad (3.2)$$

де

$$Z_4 = \sum_{i=1}^{16} \exp(-\beta E_i), \quad Z_1 = 2 \operatorname{ch}(\beta\sqrt{K}), \quad (3.3)$$

$$K = (C + \frac{1}{4}\nu_z P)^2 + (2\Gamma + \Omega)^2.$$

Ентропія протонної системи в цьому випадку має наступний вигляд:

$$S = -\frac{1}{T}f + \frac{1}{2T}\nu_z P^2 + \frac{2}{T} \frac{1}{Z_4} \sum_{i=1}^{16} \exp(-\beta E_i) E_i + \frac{4}{T} \sqrt{K} \operatorname{th}(\beta\sqrt{K}). \quad (3.4)$$

Відзначимо, що цей результат узгоджується з результатом роботи [11].

Відомо [33], що сегнетоелектрична поляризація кристала типу KDP пов'язана з середніми значеннями псевдоспінів таким співвідношенням:

$$P = \sum_{f=1}^4 \frac{\mu_z}{v} \langle \hat{S}_f^z(\mathbf{n}) \rangle = 2 \frac{\mu_z}{v} P, \quad (3.5)$$

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

В сегнетофазі потрібно знаходити два кластерні параметри  $\Delta$  і  $\eta$ , та параметер протонного впорядкування  $P$ . З умови мінімуму вільної енергії отримуємо для цього систему трьох трансцендентних рівнянь:

$$\begin{cases} \frac{1}{Z_4} \sum_{i=1}^{16} \exp(-\beta E_i) E_{iC} = 2P, \\ \frac{1}{Z_4} \sum_{i=1}^{16} \exp(-\beta E_i) E_{i\Gamma} = \frac{-8\Gamma - 4\Omega}{\sqrt{K}} \operatorname{th}(\beta\sqrt{K}), \\ P = -\frac{C + \frac{1}{4}\nu_z P}{\sqrt{K}} \operatorname{th}(\beta\sqrt{K}). \end{cases} \quad (3.6)$$

Тут використано позначення:

$$E_{iC} = -\frac{E_i^4 k_{4C} + E_i^3 k_{3C} + E_i^2 k_{2C} + E_i k_{1C} + k_{0C}}{6E_i^5 + 5E_i^4 k_5 + 4E_i^3 k_4 + 3E_i^2 k_3 + 2E_i k_2 + k_1},$$

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

$$k_{1C} = 8C(w^2(w_1 + \varepsilon) + 2w_1 w \varepsilon) - 32\Gamma^2 C(3w + w_1) - 16C^3(w_1 + \varepsilon),$$

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

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

$$E_{iC} = \frac{2C(E_i - \varepsilon)}{3E_i^2 + 2E_i l_2 + l_1}, \quad i = \overline{7, 12}; \quad E_{13C} = 0;$$

$$E_{iC} = \frac{2C(E_i - w_1)}{3E_i^2 + 2E_i m_2 + m_1}, \quad i = 14, 15, 16;$$

$$E_{i\Gamma} = -\frac{E_i^4 k_{4\Gamma} + E_i^3 k_{3\Gamma} + E_i^2 k_{2\Gamma} + E_i k_{1\Gamma} + k_{0\Gamma}}{6E_i^5 + 5E_i^4 k_5 + 4E_i^3 k_4 + 3E_i^2 k_3 + 2E_i k_2 + k_1},$$

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

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

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

$$k_{3\Gamma} = 8\Gamma(3\varepsilon + 4w_1 + 5w), \quad k_{4\Gamma} = -40\Gamma, \quad i = \overline{1, 6};$$

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

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

З наведених вище результатів можемо записати систему рівнянь для визначення температури  $T_c$  фазового переходу I-го роду:

$$\begin{cases} f(C, P, \Gamma, T_c) = f_p(\Gamma, T_c), \\ \frac{1}{Z_4} \sum_{i=1}^{16} \exp(-\beta E_i) E_{iC} = 2P, \\ \frac{1}{Z_4} \sum_{i=1}^{16} \exp(-\beta E_i) E_{i\Gamma} = \frac{-8\Gamma - 4\Omega}{\sqrt{K}} \operatorname{th}(\beta\sqrt{K}), \\ P = -\frac{C + \frac{1}{4}\nu_z P}{\sqrt{K}} \operatorname{th}(\beta\sqrt{K}), \end{cases}$$

де всі залежні від температури функції беруться при  $T = T_c$ .

Отже, для опису термодинаміки протонної системи кристалів типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  потрібно розв'язувати систему трьох трансцендентних рівнянь, щоб знайти параметри  $C, \Gamma, P$ . До цього приходили і в роботах [9–11]. Проте виявляється, що систему рівнянь (3.6) можна спростити переходом до нових невідомих  $P$  і  $X$ :

$$P = -\frac{C + \frac{1}{4}\nu_z P}{\sqrt{K}} \operatorname{th}(\beta_c \sqrt{K}),$$

$$X = -\frac{2\Gamma + \Omega}{\sqrt{K}} \operatorname{th}(\beta_c \sqrt{K}). \quad (3.7)$$

Знайшовши звідси параметри  $C$  і  $\Gamma$ :

$$\begin{aligned} C &= \frac{P}{2\beta\sqrt{P^2 + X^2}} \ln \frac{1 - \sqrt{P^2 + X^2}}{1 + \sqrt{P^2 + X^2}} - \frac{1}{4}\nu_z P, \\ \Gamma &= \frac{X}{4\beta\sqrt{P^2 + X^2}} \ln \frac{1 - \sqrt{P^2 + X^2}}{1 + \sqrt{P^2 + X^2}} - \frac{\Omega}{2}, \end{aligned} \quad (3.8)$$

в результаті отримуємо систему двох трансцендентних рівнянь для невідомих  $P$  і  $X$ :

$$\begin{cases} P = \frac{1}{2Z_4} \sum_{i=1}^{16} \exp(-\beta E_i) E_{iC}, \\ X = \frac{1}{4Z_4} \sum_{i=1}^{16} \exp(-\beta E_i) E_{i\Gamma}. \end{cases} \quad (3.9)$$

Параметри  $C$  і  $\Gamma$ , які тут входять, явно виражені через  $P$  і  $X$ , тому цією системою зручніше користуватись при розрахунках, ніж системою (3.6). В високотемпературній фазі маємо тепер таке рівняння:

$$X = -\frac{1}{Z_{4p}} Z_{4p} \Gamma. \quad (3.10)$$

Тут

$$\Gamma = \frac{1}{4\beta} \ln \frac{1 - X}{1 + X} - \frac{\Omega}{2}.$$

А система рівнянь для визначення температури Кюрі  $T_c$  запишеться наступним чином:

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

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

#### 4. Тензор статичної діелектричної проникності

Тепер перейдемо до розгляду статичних діелектричних властивостей сегнетоелектриків типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ . Прикладемо 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 (1.1), 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 мають місце співвідношення:

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

Ці співвідношення є наслідком симетрії системи водневих зв'язків і характеру впорядкування протонів на них при дії електричного поля [15–18].

Для чотиричастинкового та одночастинкового гамільтоніанів кластерного наближення при наявності поля  $\mathbf{E}$  маємо такі результати:

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

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

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  $\hat{H}_4$  вже відомий нам гамільтоніан (2.3), а  $\eta_f$  і  $\Delta_f$  — внески в кластерні поля, зумовлені зовнішнім електричним полем, так що

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

Ми також використали тут, врахувавши (2.2), таке представлення середніх значень псевдоспінів:

$$\begin{aligned} \langle 2\hat{S}_f^z(\mathbf{n}) \rangle &= P + P_f, & \langle 2\hat{S}_f^x(\mathbf{n}) \rangle &= X + X_f, & (4.3) \\ P_f|_{\mathbf{E}=0} &= 0, & X_f|_{\mathbf{E}=0} &= 0, & f = \overline{1,4}. \end{aligned}$$

Взявши до уваги (2.1), легко отримуємо одночастинкову статистичну суму:

$$Z_{1\mathbf{E}}^f = 2 \operatorname{ch} \beta \sqrt{K_f},$$

$$K_f = (2\Gamma + \Omega + \eta_f)^2 + (C + C_f + \frac{1}{4}\nu_z P + \frac{1}{4} \sum_{f_1=1}^4 J_{ff_1}(0) P_{f_1} + \frac{1}{2} \boldsymbol{\mu}_f \mathbf{E})^2.$$

Чотиричастинкову статистичну суму формально запишемо в такому вигляді:

$$Z_{4\mathbf{E}} = \sum_{i=1}^{16} e^{-\beta E_{i\mathbf{E}}},$$

де  $E_{i\mathbf{E}}$  — власні значення гамільтоніана  $\hat{H}_{4\mathbf{E}}$ .

Відомо, що при наявності поля  $\mathbf{E}$  поляризація сегнетоелектриків типу KDP зв'язана з середніми значеннями псевдоспінів наступним чином [15–18]:

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

Звідси, врахувавши вигляд середніх значень (4.3), маємо:

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

Отже, для розрахунку компонент тензора статичної діелектричної сприйнятливості

$$\chi_{\alpha\beta} = \left. \frac{dP_\alpha}{dE_\beta} \right|_{\mathbf{E}=0} \quad (\alpha, \beta = x, y, z),$$

нам потрібно знайти похідні  $P_{f\alpha} \equiv \left. \frac{dP_f}{dE_\alpha} \right|_{\mathbf{E}=0}$ . З умови самоузгодження (1.5) отримуємо систему рівнянь для невідомих параметрів  $P_f$ ,

$X_f, C_f$  і  $\eta_f$ :

$$\begin{cases} P_f = \frac{2}{-\beta Z_{4\mathbf{E}}} \frac{\partial Z_{4\mathbf{E}}}{\partial C_f} - P, \\ X_f = \frac{2}{-\beta Z_{4\mathbf{E}}} \frac{\partial Z_{4\mathbf{E}}}{\partial \eta_f} - X, \\ P_f = -(C + C_f + \frac{1}{4}\nu_z P + \frac{1}{4} \sum_{f_1=1}^4 J_{ff_1}(0) P_{f_1} + \frac{1}{2} \boldsymbol{\mu}_f \mathbf{E}) \frac{\operatorname{th} \beta \sqrt{K_f}}{\sqrt{K_f}} - P, \\ X_f = -(2\Gamma + \Omega + \eta_f) \frac{\operatorname{th} \beta \sqrt{K_f}}{\sqrt{K_f}} - X. \end{cases}$$

Розв'язавши цю систему перетворенням типу (3.7) відносно полів  $C_f$  і  $\eta_f$ , отримуємо спрощену систему з невідомими  $P_f$  і  $X_f$ :

$$\begin{cases} P_f = \frac{2}{-\beta Z_{4\mathbf{E}}} \frac{\partial Z_{4\mathbf{E}}}{\partial C_f} - P, \\ X_f = \frac{2}{-\beta Z_{4\mathbf{E}}} \frac{\partial Z_{4\mathbf{E}}}{\partial \eta_f} - X. \end{cases}$$

Тут

$$C_f = (P + P_f) L_f - C - \frac{1}{4} \nu_z P - \frac{1}{4} \sum_{f_1=1}^4 J_{ff_1}(0) P_{f_1} - \frac{1}{2} \boldsymbol{\mu}_f \mathbf{E},$$

$$\eta_f = (X + X_f) L_f - 2\Gamma - \Omega,$$

$$L_f = \frac{1}{2\beta \sqrt{(P + P_f)^2 + (X + X_f)^2}} \ln \frac{1 - \sqrt{(P + P_f)^2 + (X + X_f)^2}}{1 + \sqrt{(P + P_f)^2 + (X + X_f)^2}}.$$

Продиференціюємо рівняння системи (4.5) по компонентах поля  $E_\alpha$  ( $\alpha = x, y, z$ ) і зробимо граничний перехід:  $\mathbf{E} \rightarrow 0$ . В 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 запроваджено позначення:

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

а коефіцієнти в рівняннях мають такий вигляд:

$$\begin{aligned}
R_{ff_1} &= -\frac{2}{\beta Z_4} \frac{\partial^2 Z_{4\mathbf{E}}}{\partial C_f \partial C_{f_1}} \Big|_{\substack{C_f=0 \\ C_{f_1}=0}} + \frac{1}{2} \beta P^2, \\
M_{ff_1} &= -\frac{2}{\beta Z_4} \frac{\partial^2 Z_{4\mathbf{E}}}{\partial C_f \partial \eta_{f_1}} \Big|_{\substack{C_f=0 \\ \eta_{f_1}=0}} + \frac{1}{2} \beta P X, \\
N_{ff_1} &= -\frac{2}{\beta Z_4} \frac{\partial^2 Z_{4\mathbf{E}}}{\partial \eta_f \partial \eta_{f_1}} \Big|_{\substack{\eta_f=0 \\ \eta_{f_1}=0}} + \frac{1}{2} \beta X^2, \\
A_1 &= \frac{X^2}{2\beta Q^3} \ln \frac{1-Q}{1+Q} - \frac{P^2}{\beta Q^2(1-Q^2)}, \\
A_2 &= \frac{P^2}{2\beta Q^3} \ln \frac{1-Q}{1+Q} - \frac{X^2}{\beta Q^2(1-Q^2)}, \\
A_{12} &= -\frac{P X}{2\beta Q^3} \ln \frac{1-Q}{1+Q} - \frac{P X}{\beta Q^2(1-Q^2)}, \\
Q &= \sqrt{P^2 + X^2}.
\end{aligned} \tag{4.5}$$

Розв'язавши цю лінійну систему рівнянь знаходимо компоненти тензора статичної діелектричної сприйнятливості протонної моделі сегнетоелектриків типу KDP з тунелюванням

$$\chi_{\alpha\beta} = \frac{\mu_\alpha^2(1 + \delta_{\alpha z})}{2\nu} \frac{\delta_{\alpha\beta}}{\frac{-(1-M_\alpha A_{12})^2 + N_\alpha A_2 + R_\alpha N_\alpha A_{12}^2}{R_\alpha(1-N_\alpha A_2) + M_\alpha^2 A_2} + A_1 - \frac{1}{4}\nu_\alpha} \tag{4.6}$$

де мають місце такі позначення:

$$\begin{aligned}
\nu_x &= \nu_y = J_{11}(0) - J_{13}(0), \quad \nu_z = J_{11}(0) + 2J_{12}(0) + J_{13}(0), \\
R_x &= R_y = R_{11} - R_{13}, \quad R_z = R_{11} + 2R_{12} + R_{13}, \\
M_x &= M_y = M_{11} - M_{13}, \quad M_z = M_{11} + 2M_{12} + M_{13}, \\
N_x &= N_y = N_{11} - N_{13}, \quad N_z = N_{11} + 2N_{12} + N_{13}.
\end{aligned} \tag{4.7}$$

Розрахунок величин (4.7), що входять в (4.6), проводиться за допомогою теорії збурень, яку застосовуємо при знаходженні власних значень гамільтоніана  $\hat{H}_{4\mathbf{E}}$  з точністю до другого порядку по полях  $\eta_f$  і  $C_f$  включно. Така точність результатів для власних значень  $\hat{H}_{4\mathbf{E}}$  є достатня для точного розрахунку на їх основі величин (4.7). Нехай маємо

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

тоді з (4.5) одержимо:

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

Оскільки результати таких розрахунків у аналітичному вигляді надзвичайно громіздкі, ми їх не наводимо. Значно компактнішим є результат для величин (4.7) у парафазі ( $T \geq T_c$ :  $P = 0$ ,  $C = 0$ ,  $M_\alpha = 0$  і  $A_{12} = 0$ ). Для тензора статичної діелектричної сприйнятливості (4.6) у відповідній температурній області маємо наступний результат:

$$\bar{\chi}_{\alpha\beta} = \frac{\mu_\alpha^2(1 + \delta_{\alpha z})}{2\nu} \left( \frac{-1}{R_{p\alpha}} + A_{p1} - \frac{1}{4}\nu_\alpha \right)^{-1} \delta_{\alpha\beta}, \tag{4.8}$$

де

$$\begin{aligned}
A_{p1} &= A_1|_{P=0} = \frac{1}{2\beta X} \ln \frac{1-X}{1+X}, \\
R_{px} &= R_{py} = \frac{1}{Z_{4p}} \left[ \sum_{j=1}^4 e^{-\beta E_{pj}} \sum_{i=7}^8 \frac{(\sqrt{2}U_{2j}U_{7i} + U_{3j}U_{8i})^2}{E_{pj} - E_{pi}} + \right. \\
&+ \sum_{j=5}^6 e^{-\beta E_{pj}} \frac{U_{6j}^2}{E_{pj} - E_{p9}} + \sum_{j=7}^8 e^{-\beta E_{pj}} \left( \frac{U_{8j}^2}{E_{pj} - E_{p9}} + \frac{2U_{7j}^2}{E_{pj} - E_{p13}} + \right. \\
&+ \sum_{i=1}^4 \frac{(\sqrt{2}U_{2i}U_{7j} + U_{3i}U_{8j})^2}{E_{pj} - E_{pi}} \left. \right) + e^{-\beta E_{p13}} \sum_{i=7}^8 \frac{2U_{7i}^2}{E_{p13} - E_{pi}} + \\
&+ e^{-\beta E_{p9}} \left( \sum_{i=5}^6 \frac{U_{6i}^2}{E_{p9} - E_{pi}} + \sum_{i=14}^{15} \frac{U_{15i}^2}{E_{p9} - E_{pi}} \right) + \\
&+ \left. \sum_{j=14}^{15} e^{-\beta E_{pj}} \frac{U_{15j}^2}{E_{pj} - E_{p9}} + e^{-\beta E_{p16}} \sum_{i=7}^8 \frac{U_{8i}^2}{E_{p9} - E_{pi}} \right], \\
R_{pz} &= \frac{1}{Z_{4p}} \left[ \sum_{j=1}^4 e^{-\beta E_{pj}} \sum_{i=5}^6 \frac{(2U_{1j}U_{5i} + U_{3j}U_{6i})^2}{E_{pj} - E_{pi}} + \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{j=5}^6 e^{-\beta E_{pj}} \sum_{i=1}^4 \frac{(2U_{1j}U_{5i} + U_{3i}U_{6j})^2}{E_{pj} - E_{pi}} + \\
& + \sum_{j=7}^8 e^{-\beta E_{pj}} \frac{2U_{8j}^2}{E_{pj} - E_{p9}} + e^{-\beta E_{p9}} \sum_{i=7}^8 \frac{2U_{8i}^2}{E_{p9} - E_{pi}} + \\
& + \sum_{j=14}^{15} e^{-\beta E_{pj}} \frac{U_{15j}^2}{E_{pj} - E_{p9}} + e^{-\beta E_{p16}} \sum_{i=14}^{15} \frac{U_{15i}^2}{E_{p9} - E_{pi}}.
\end{aligned}$$

Тепер легко отримуємо компоненти тензора статичної діелектричної проникності:

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

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

З поздовжньої компоненти сприйнятливості (4.8) маємо рівняння для температури Кюрі–Вейса  $T_0$

$$\frac{1}{-A_{p1} + \frac{1}{4}\nu_z} + R_{pz} = 0. \quad (4.9)$$

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:

$$C_{cw} = 4\pi \frac{\mu_z^2}{v} \frac{1}{(A_{p1} - \frac{1}{4}\nu_z)^2 \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{-A_{p1} + \frac{1}{4}\nu_z} + R_{pz} \right)} \Big|_{T=T_0}. \quad (4.10)$$

Отримані таким чином рівняння для  $T_0$  і вираз для  $C_{cw}$  не узгоджуються з відповідними результатами роботи [11], де їх отримали, розкладаючи вільну енергію по параметру протонного впорядкування  $P$ . Щоб вияснити причину неузгодження, ми також зробили відповідні розрахунки і одержали наступне рівняння для  $T_0$  та такий результат для константи Кюрі–Вейса  $C_{cw}^{(f)}$ :

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

де

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

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

Простими перетвореннями, прийнявши до уваги (3.7), (3.8), (4.5), (4.7) легко побачити, що ці результати узгоджуються відповідно з (4.9) і (4.10), які отримано нами безпосередньо з поздовжньої діелектричної сприйнятливості  $\bar{\chi}_{zz}$ . А в роботі [11] вирази для  $D(T)$  і  $N(T)$  мають інший вигляд:

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

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

Тут має місце така відповідність позначень роботи [11] 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 є суттєва, бо не завжди можна записати  $\frac{\beta\mu}{ih(\beta\mu)} \approx ch(\beta\mu)$ , а лише тоді, коли  $\beta\mu \rightarrow 0$ , тому в класичній границі ( $\Omega = 0$ ) наше рівняння для  $T_0$  і відповідне рівняння роботи [11] дадуть однакові результати. Для константи Кюрі–Вейса, крім цього, є ще й неузгодження через різницю в виразах для  $N(T)$ , тому тут не буде узгодження відповідних результатів навіть у класичній границі.

Тепер коротко зупинимось на результатах для компонент тензора діелектричної сприйнятливості у випадку протонної моделі без тунелювання ( $\Omega = 0$ ), яка адекватна кристалам типу  $KD_2PO_4$ , і є на даний час добре вивчена. Для цього зробимо в (4.6) граничний перехід  $\Omega \rightarrow 0$  ( $\eta = 0$ ,  $\Gamma = 0$ ,  $X = 0$ ), зробивши його попередньо у величинах, які туди входять. Чотиричастинкова статистична сума  $Z_{4E}$  в цьому випадку набуває вигляду:

$$\begin{aligned}
Z_{4E}^D &= 4e^{-\beta w} \left( ch\left(\beta C + \beta \frac{C_1 + C_2}{2}\right) ch\left(\beta \frac{C_3 - C_4}{2}\right) + \right. \\
&+ ch\left(\beta C + \beta \frac{C_3 + C_4}{2}\right) ch\left(\beta \frac{C_1 - C_2}{2}\right) \Big) + \\
&+ 4e^{-\beta \varepsilon} ch\left(\beta \frac{C_2 - C_4}{2}\right) ch\left(\beta \frac{C_1 - C_3}{2}\right) + \\
&+ 2e^{-\beta w_1} ch\left(\beta \frac{C_1 - C_2 + C_3 - C_4}{2}\right) +
\end{aligned}$$

$$+2ch \left( 2\beta C + \beta \frac{C_1 + C_2 + C_3 + C_4}{2} \right),$$

і при відсутності електричного поля вона рівна

$$Z_4^D = 2\mathcal{D}, \quad \mathcal{D} = 4e^{-\beta w} ch\beta C + 2e^{-\beta \varepsilon} + e^{-\beta w_1} + ch2\beta C.$$

Враховуючи це, отримуємо компоненти тензора статичної діелектричної сприйнятливості для сегнетоелектриків типу  $\text{KD}_2\text{PO}_4$

$$\chi_{\alpha\beta}^D = \frac{(\mu_{\alpha}^D)^2 (1 + \delta_{\alpha z})}{2v_D} \frac{2\beta \mathcal{F}_{\alpha} \delta_{\alpha\beta}}{\mathcal{D} - \left[ \frac{1}{1-P^2} + \beta \frac{\nu_{\alpha}^D}{4} \right] 2\mathcal{F}_{\alpha}}, \quad (4.11)$$

де  $\mu_{\alpha}^D$  — компоненти ефективного дипольного моменту примітивної комірки а  $v_D$  — її об'єм в кристалах типу  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ ,

$$\mathcal{F}_x = \mathcal{F}_y = e^{-\beta \varepsilon} + e^{-\beta w} ch\beta C, \quad \mathcal{F}_z = e^{-\beta w} ch\beta C + ch2\beta C - P^2 \mathcal{D}.$$

Поздовжня діелектрична 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 роботи [21]. Крім того, поперечні компоненти узгоджуються при  $T > T_c$  і не узгоджуються при  $T < T_c$  з результатами роботи [35], тому що тут при їх отриманні не було враховано міжкластерних кореляцій. Знехтувавши  $\nu_x$  і  $\nu_y$  з (4.11) одержимо результати робіт [16–19] для поперечної компоненти сприйнятливості.

Отже, в наближенні чотиричастинкового кластера нами отримано нові аналітичні результати для компонент тензора статичної діелектричної сприйнятливості протонної моделі сегнетоелектричних кристалів типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  з врахуванням тунелювання. В класичній границі (тунелювання дорівнює нулю) вони дають результати для компонент тензора статичної діелектричної сприйнятливості дейтерованих кристалів типу  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ , які узгоджуються з відповідними результатами інших робіт. Природньо, що отримані нами на основі поздовжньої діелектричної сприйнятливості (4.8) результати для температури і константи Кюри–Вейса не узгоджуються з відповідними результатами, даними в роботі [11], які є помилковими.

## 5. Числовий аналіз і порівняння з експериментом. Обговорення отриманих результатів

У даному розділі ми зупинимось на числовому аналізі представлених у попередніх розділах теоретичних результатів для термоди-

намічних та статичних діелектричних характеристик сегнетоелектричних кристалів типу  $\text{KDP}$ . Нашим завданням є систематичне дослідження залежності цих фізичних характеристик від параметрів теорії для визначення оптимальних значень параметрів, які дозволили б досягти доброї кількісної згоди теорії з експериментом. Крім того, ми плануємо в'яснити 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  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ . Температурну зміну об'єму його примітивної комірки будемо апроксимувати наступним чином:

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

де  $\theta(T)$  — тета-функція, а  $v$  і  $\bar{v}$ , об'єми примітивної комірки в сегнетоелектричній та параелектричній фазах відповідно, дано в табл. 1. Така апроксимація залежності  $v(T)$  є досить добра в зв'язку з малою температурною зміною постійних ґратки [36].

Спочатку зупинимось на найважливіших здобутках інших авторів в цій області. Як було відзначено вище, фазовий перехід,

Табл. 1. Експериментальні дані для кристала  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ .

|   |  |
|---|--|
| $T_c$ , К                                     | 122.88 [37], 122.7 [38], 122.25 [39], 123 [40].        |
| $T_c - T_0$ , К                               | 0.05 [41,38], 0.06 [42,43], 0.07 [44], 0.026 [45].     |
| $\mathcal{P}_c$ , $10^{-2}$ Кл/м <sup>2</sup> | 1.5 [42], 1.87 [46], 1.8 [43].                         |
| $\mathcal{P}_s$ , $10^{-2}$ Кл/м <sup>2</sup> | 5.0 [39], 5.1 [47].                                    |
| $S_c$ , молек. <sup>-1</sup>                  | 0.35 [37], 0.40 [48], 0.422 [49], 0.39 [38].           |
| $\Delta S_c$ , молек. <sup>-1</sup>           | 0.0456 [48], 0.0469 [50].                              |
| $C_{cw}$ , К                                  | 2700 [51], 2856 [14], 2925 [39], 3000 [40], 3200 [38]. |
| $v$ , $10^{-30}$ м <sup>3</sup>               | 189.635 ( $T = 116$ К) [52].                           |
| $\bar{v}$ , $10^{-30}$ м <sup>3</sup>         | 191.127 ( $T = 127$ К) [36].                           |

термодинамічні та діелектричні властивості сегнетоелектриків типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  неодноразово обговорювалися в цілому ряді робіт (див.,

наприклад, [9–11, 14, 16, 18–21]). Однак не завжди це питання розглядалося послідовно. В більшості випадків значення параметрів теорії вибирались, використовуючи неповний набір наявних експериментальних даних. Розрахунок всієї можливої сукупності фізичних характеристик на основі отриманих параметрів практично не проводився. Тут слід виділити дві роботи [9, 11]. У першій з них на основі запропонованої теорії термодинамічних властивостей сегнетоелектриків типу KDP вперше проведено дослідження залежності термодинамічних характеристик від модельних параметрів  $\Omega, \varepsilon, w, \nu_z$  для кристала  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ . Вивчено вплив тунелювання на фазовий перехід і отримано якісне узгодження з експериментом результатів теоретичного розрахунку температурної залежності спонтанної поляризації та ентропії переходу для  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  і  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ . Безумовно, ця робота, в якій вперше належним чином було враховано короткосяжні та далекосяжні взаємодії і тунелювання, проілюструвавши спроможність пояснити спостережувані термодинамічні характеристики кристалів  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  і  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ , зіграла важливу роль в організації їх досліджень. Це створило передумови для реалізації авторами роботи [11] значно ширшої програми теоретичних досліджень у цій області. Важливу роль тут зіграло значне накопичення експериментальних даних практично для всіх сегнетоелектричних кристалів сім'ї KDP та необхідність їх систематизації і теоретичного пояснення. Автори роботи [11] в значній мірі вивчили і систематизували наявні експериментальні дані для кристалів типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ , провели дослідження впливу зміни параметрів на температурний хід параметра протонного впорядкування  $P(T)$ , на теплоємність  $\Delta C(T_c + 0)$  та ентропію  $S(T_c + 0)$ , а також на рід фазового переходу. Отримані теоретичні результати порівнювались з відповідними експериментальними даними для кристалів типу KDP. Однак значення параметрів теорії авторами роботи [11] вибирались з умови узгодження результатів теоретичного розрахунку величин  $\sqrt{\Delta S(\tau)/S_c}$  ( $S_c = S(T_c + 0)$ ,  $\Delta S(\tau) = S_c - S(\tau)$ ,  $\tau = 1 - T/T_c$ ) з відповідними результатами, обчисленими на основі експериментальних даних для теплоємностей кристалів. Відзначимо, що такі обчислення крім похибки вимірювань теплоємностей містять ще й помилку, яка виникає при виділенні вкладу протонної системи в теплоємність кристала та при числовому інтегруванні виділеного вкладу. Враховуючи цей факт, автори роботи [11] намагалися досягнути найкращого узгодження результатів теоретичного розрахунку з результатами оцінки величини  $\sqrt{\Delta S(\tau)/S_c}$  саме поблизу температури фазового переходу ( $\tau \leq 0.005$ ), де похибка оцінки є найменшою. Зокрема, для кристала

$\text{KN}_2\text{PO}_4$  було отримано два набори модельних параметрів (набори 7 і 8 в табл. 2): для першого з них (набір 7) реалізується фазовий перехід першого роду, але теоретична крива для  $\sqrt{\Delta S(\tau)/S_c}$  лежить дещо нижче від експериментальної; для другого (набір 8) реалізується фазовий перехід другого роду, що в принципі суперечить експерименту, але у випадку  $\tau \geq 0.002$  теоретична крива для  $\sqrt{\Delta S(\tau)/S_c}$  близька до експериментальної. Автори роботи [11] стверджують, що результати розрахунку фізичних характеристик на основі знайдених ними параметрів близькі до експериментальних, а відмінність між ними не перевищує 10–20 % за винятком значення величини  $T_c - T_0$ , яке в кілька разів відрізняється від експериментального результату. Але в цілому обидва набори параметрів, як показує аналіз, не забезпечують належного теоретичного опису експериментальних результатів для кристала  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ . Розуміючи це, автори висловлюють надію, що врахування стрикції, ангармонізмів ґратки та флуктуаційних ефектів покращить ситуацію. Пізніше, в роботі [14] було зроблено уточнення параметрів роботи [11] для сегнетоелектриків типу KDP при теоретичному описі експериментальних даних для спонтанної поляризації. Аргументованішу оцінку результатам робіт [11, 14] ми дамо нижче, при обговоренні результатів розрахунку фізичних характеристик кристала  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ .

У роботах [10, 12] при проведенні числових розрахунків фізичних характеристик сегнетоелектриків сім'ї  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  використовувались певні наближення при розрахунку власних значень гамільтоніана чотиричастинкового кластера і розв'язанні рівнянь самоузгодження. Ці наближення навіть в області фазового переходу дають помилку біля 10 %. Тому параметри теорії, отримані в роботах [10, 12], взагалі не можуть претендувати на адекватний опис фізичних характеристик кристалів типу KDP.

Тепер перейдемо до обговорення отриманих нами результатів. В наведених у попередніх розділах виразах для термодинамічних та діелектричних характеристик сегнетоелектриків типу KDP входять чотири незалежні параметри теорії  $\Omega, \varepsilon, w, \nu_z$  та параметр  $w_1$ , який виражається через них  $w_1 = 4w - 2\varepsilon$ . При виборі їх оптимальних значень, адекватних кристалу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ , було використано наступний підхід. Для взятого набору значень цих параметрів чисельно розв'язувалась сукупність рівнянь (3.9), (3.11), (4.9), (2.13) 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 порівнювались з експериментальними даними для кристала



$\text{KN}_2\text{PO}_4$  (табл. 1), а саме з  $T_c$ ,  $T_c - T_0$ , відношенням стрибка поляризації  $\mathcal{P}_c$  до поляризації насичення  $\mathcal{P}_s$  ( $\mathcal{P}_c/\mathcal{P}_s = P_c/P_s$ ), та з температурною залежністю спонтанної поляризації  $\mathcal{P}(T)$  (рис. 2). При цьому, поблизу  $T_c$  брались до уваги експериментальні дані для поляризації, отримані електрокалоричним методом [42,46,53], а далі від  $T_c$  — дані з петель гістерезису [19,39]. Проведений аналіз показав, що в результаті можна отримати ряд наборів параметрів  $\Omega$ ,  $\varepsilon$ ,  $\omega$  та  $\nu_z$ , які в однаковій мірі забезпечують добру кількісну згоду теоретичних результатів для цих характеристик з відповідними експериментальними даними (див. табл. 2, 1 і рис. 2). Як пока-

Табл. 2. Набори параметрів  $\Omega$ ,  $\varepsilon$ ,  $w$ ,  $\nu_z$ ,  $\nu_x$  для кристала  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  з розрахованими на їх основі фізичними характеристиками. Набори 7–11 разом з фізичними характеристиками (усі вони підкреслені) взято з робіт, вказаних біля їх номерів; не підкреслені результати, що відповідають цим наборам, розраховано нами.

| N<br>п/п               | $w$ ,<br>К | $\varepsilon$ ,<br>К | $\Omega$ ,<br>К | $\nu_z$ ,<br>К | $T_c$ ,<br>К   | $T_c - T_0$ ,<br>К    | $P_c/P_s$    |
|------------------------|------------|----------------------|-----------------|----------------|----------------|-----------------------|--------------|
| 1                      | 400        | 49.05                | 78              | 119            | 122.774        | 0.045                 | 0.359        |
| 2                      | 500        | 53                   | 112             | 112            | 122.716        | 0.042                 | 0.359        |
| <b>3<sub>KDP</sub></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> |
| 4                      | 650        | 55.55                | 150             | 109.2          | 122.814        | 0.042                 | 0.360        |
| 5                      | 700        | 55.93                | 161             | 109.1          | 122.766        | 0.042                 | 0.360        |
| 6                      | 750        | 56.3                 | 171             | 108.89         | 122.843        | 0.042                 | 0.360        |
| 7 [11]                 | <u>550</u> | <u>61</u>            | <u>74</u>       | <u>68</u>      | 122.178        | <u>0.012</u><br>0.021 | 0.37         |
| 8 [11]                 | <u>570</u> | <u>64</u>            | <u>81</u>       | <u>64</u>      | 123.414        | <u>0</u>              | 0            |
| 9 [18]                 | <u>750</u> | <u>50</u>            | <u>250</u>      | <u>202.4</u>   | 121.966        | 0.063                 | 0.339        |
| 10 [18]                | <u>952</u> | <u>52</u>            | <u>300</u>      | <u>213.6</u>   | 122.053        | 0.074                 | 0.357        |
| 11 [14]                | <u>558</u> | <u>62</u>            | <u>97</u>       | <u>74.4</u>    | 122.617        | 0                     | 0            |

зали дослідження, для остаточного вибору з отриманого на цьому етапі відбору ряду наборів параметрів теорії оптимального набору, який адекватний кристалу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ , необхідно ще порівняти протонну теплоємність  $\Delta C(T)$ , розраховану числовим диференціюванням

Табл. 2. Продовження.

| N<br>п/п | $S_c$ ,<br>молек. <sup>-1</sup> | $\Delta S_c$ ,<br>молек. <sup>-1</sup> | $\mathcal{P}_c \cdot 10^2$ ,<br>Кл/м <sup>2</sup> | $\mathcal{P}_s \cdot 10^2$ ,<br>Кл/м <sup>2</sup> | $\mu_z \cdot 10^{30}$ ,<br>Кл · м | $\bar{\mu}_z \cdot 10^{30}$ ,<br>Кл · м |
|----------|---------------------------------|--|---|---|-----------------------------------|---|
| 1        | 0.6223                          | 0.0697                                 | 1.820   | 5.069   | 4.902                             | 6.284                                   |
| 2        | 0.5181                          | 0.0620                                 | 1.820   | 5.069   | 4.968                             | 6.018                                   |
| <b>3</b> | <b>0.4571</b>                   | <b>0.0576</b>                          | <b>1.824</b>                                      | <b>5.069</b>                                      | <b>5.017</b>                      | <b>5.856</b>                            |
| 4        | 0.4357                          | 0.0559                                 | 1.824   | 5.069   | 5.040                             | 5.784                                   |
| 5        | 0.4183                          | 0.0544                                 | 1.824   | 5.069   | 5.062                             | 5.736                                   |
| 6        | 0.4043                          | 0.0532                                 | 1.824   | 5.069   | 5.079                             | 5.691                                   |
| 7        | 0.4877                          | 0.0634                                 | 1.876   | 5.069   | 4.853                             | 5.770                                   |
| 8        | 0.4784                          | 0                                      | 0   | 5.069   | 4.860                             | 5.715                                   |
| 9        | 0.2726                          | 0.0287                                 | 1.718   | 5.069   | 6.112                             | 5.396                                   |
| 10       | 0.1883                          | 0.0234                                 | 1.810   | 5.069   | 6.622                             | 5.040                                   |
| 11       | 0.4844                          | 0                                      | 0   | 4.902   | 4.734                             | -                                       |

ентропії (3.4) по температурі, з відповідними експериментальними даними [37,38,49]. Оскільки при виділенні з експериментальних даних для теплоємності  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  вкладу протонної підсистеми в теплоємність має місце певна похибка, то слід звернути увагу і 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 нами наборів параметрів теорії проводились також розрахунки  $S_c$  і  $\Delta S_c$  (див. табл. 2) та їх порівняння з відповідними експериментальними даними (див. табл. 1). Такий підхід, в кінцевому результаті, дозволяє отримати оптимальні значення параметрів  $\Omega$ ,  $\varepsilon$ ,  $w$ ,  $\nu_z$  для кристала  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ .

В табл. 2 наведено шість наборів параметрів з відібраних на першому етапі запропонованого підходу вибору оптимальних параметрів теорії. Вони пронумеровані в порядку зростання тунелювання. Ці набори в однаковій мірі забезпечують добру згоду теорії з експериментом для температурного ходу спонтанної поляризації (рис. 2),

даючи відхилення 1–2 % від даних робіт [19,39,42] та 5 % від даних робіт [46,53] і дають добре співпадіння з експериментальними даними для величин  $T_c$ ,  $T_c - T_0$ ,  $\mathcal{P}_c$ ,  $\mathcal{P}_s$  (див. табл. 1, 2). Але теплоємність протонної системи для цих наборів є різною (див. рис. 3). Аналіз показав, що адекватним набором параметрів для кристала  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  є набір 3, який забезпечує найкращу згоду теорії з експериментом для протонної теплоємності кристала (відхилення не перевищує 10 %) і дає близькі до експериментальних теоретичні значення  $S_c$  та  $\Delta S_c$  (див. табл. 1, 2). Хоча набори 4–6 дають ближчі до експерименту теоретичні значення величин  $S_c$  та  $\Delta S_c$ , однак вони значно погіршують кількісне співпадіння 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, то 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 [11]. Крім того, значення  $T_c - T_0$ , отримане нами на основі параметрів 7 роботи [11] з використанням рівняння (4.9) для  $T_0$ , в 2 рази більше за відповідне значення  $T_c - T_0$ , отримане в самій роботі [11] (див. табл. 2). Це підтверджує зроблене нами зауваження про неточність рівняння для  $T_0$ , даного в роботі [11]. Якщо порівнювати отриманий нами теоретичний результат  $T_c - T_0 = 0.042$  К з експериментальними даними, то він найближчий до результатів 0.05 К робіт [38,41] і 0.026 К роботи [45]. Відзначимо, що більшого за це значення  $T_c - T_0$  добитись неможливо без погіршення узгодження теорії з експериментом для  $\mathcal{P}(T)$ . Якщо врахувати, що й між експериментальними даними для  $T_c - T_0$  різних робіт є помітна розбіжність (див. табл. 1), то узгодження теорії з експериментом в цьому випадку можна вважати добрим. Однак не виключено, що врахування в моделі інших факторів, згаданих в роботі [11], його покращить. Таким чином, проблему вибору значень параметрів теорії  $\Omega$ ,  $\varepsilon$ ,  $\omega$ ,  $\nu_z$  для  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  слід вважати вирішеною.

Про ефективність запропонованого нами підходу до вибору параметрів теорії для  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  свідчать результати, наведені в табл. 1, 2 та на рис. 2, 4. Тут для порівняння представлено відповідні фізичні характеристики з отриманим набором 3 і наборами параметрів робіт [11,14,18]. Видно, що наш набір 3 дає найкраще узгодження теорії з експериментом для взятої сукупності фізичних характеристик. Крім того, з рис. 5 видно, що й згідно з критерієм вибору параметрів теорії, прийнятого в роботі [11], наш набір є кращий за набори 7 і 8 даної роботи, бо він дає краще за них узгодження результату теоретично-

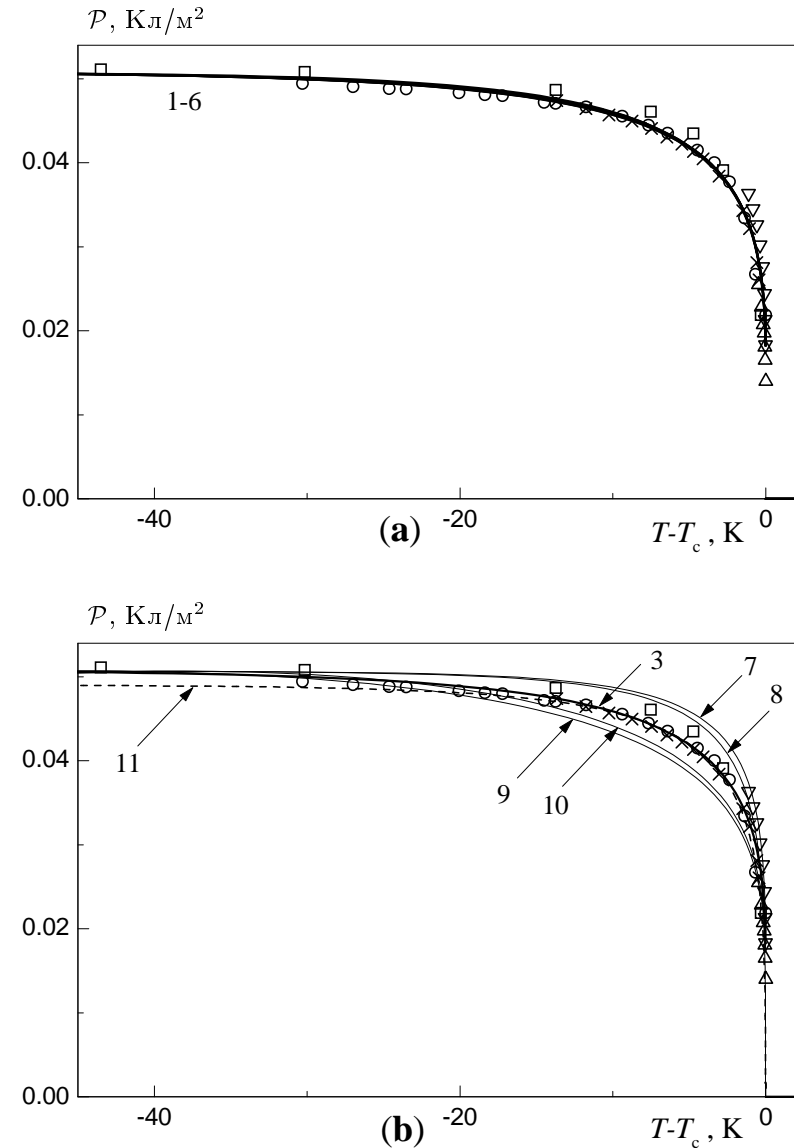


Рис. 2. Температурна залежність спонтанної поляризації кристала  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ . Лінії — теоретичні результати для наборів параметрів 1–6 (а), і 3, 7–11 (б), поданих в табл. 2. Точки — експериментальні дані:  $\times$  — [19],  $o$  — [39],  $\triangle$  — [42],  $\nabla$  — [46],  $\square$  — [53].

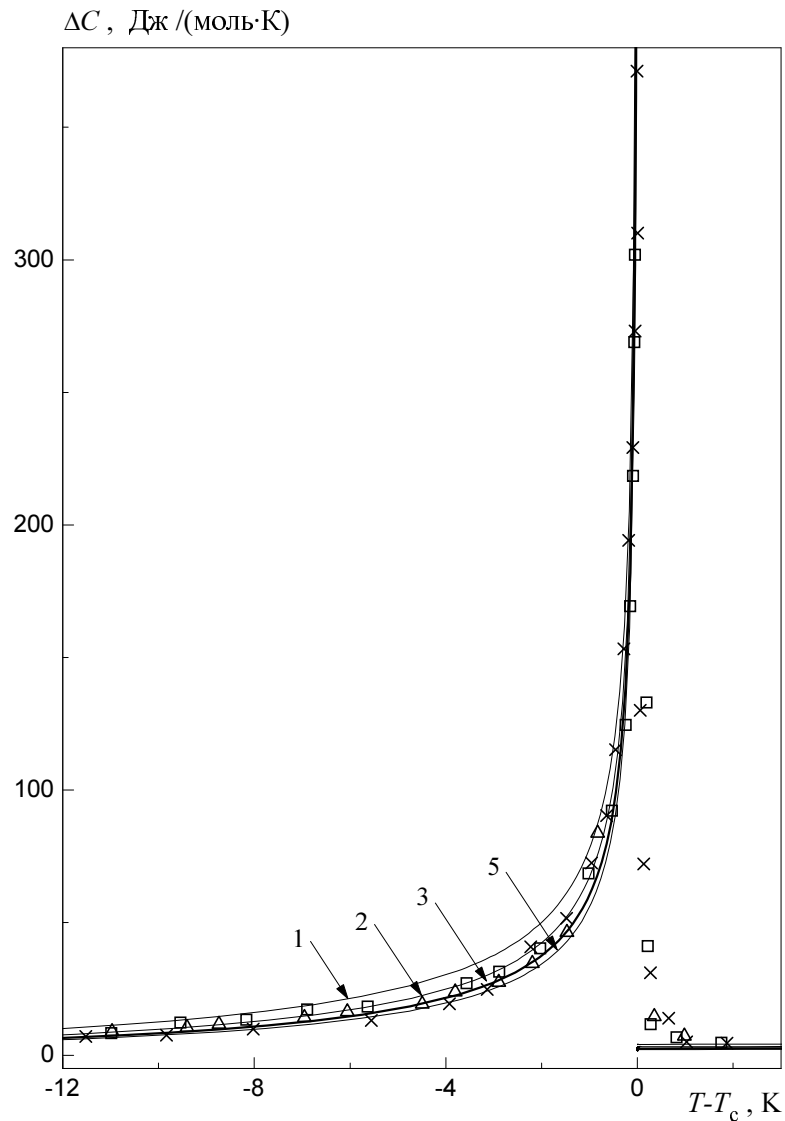


Рис. 3. Температурна залежність теплоємності протонної системи кристала  $\text{KН}_2\text{PO}_4$ . Лінії — теоретичні результати для наборів параметрів 1–3, 5, наведених в табл. 2. Точки — експериментальні дані:  $\square$  — [37],  $\triangle$  — [38],  $\times$  — [49].

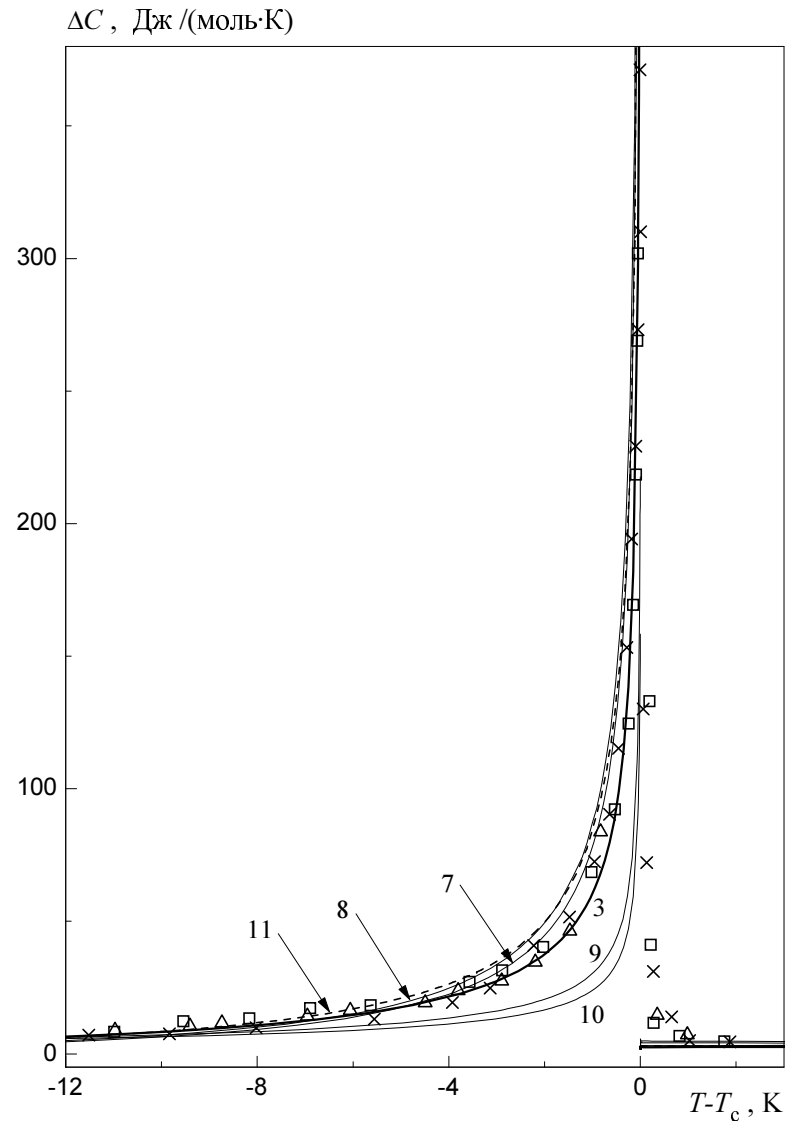


Рис. 4. Температурна залежність теплоємності протонної системи кристала  $\text{KН}_2\text{PO}_4$ . Лінії — теоретичні результати для наборів параметрів 3, 7–11, наведених в табл. 2. Точки — експериментальні дані:  $\square$  — [37],  $\triangle$  — [38],  $\times$  — [49].

го розрахунку з експериментальною оцінкою величини  $\sqrt{\Delta S(\tau)/S_c}$  в найбільш суттєвій температурній області ( $\tau \leq 0.005$ ).

Тепер перейдемо до обговорення отриманих нами результатів для компонент тензора статичної діелектричної проникності сегнетоелектрика  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ , розрахованих на основі (4.9), (4.6), (4.8). При цьому, температурна залежність високочастотного внеску  $\varepsilon_\alpha(\infty, T)$  апроксимувалась нами таким чином:

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

Значення  $\varepsilon_\alpha(\infty)$  і  $\bar{\varepsilon}_\alpha(\infty)$  вибирались з умови найкращого узгодження теорії з експериментом. Спочатку зупинимось на результатах розрахунку оберненої поздовжньої статичної 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 робіт [38,39,51,54–56] у температурній області  $0 \text{ K} \leq T - T_c \leq 50 \text{ K}$  добре стикуються між собою. Для температур  $T - T_c > 50 \text{ K}$  ми маємо лише дані двох робіт: [51] та [54], які при температурах  $80 \text{ K} \leq T - T_c \leq 150 \text{ K}$  помітно відрізняються між собою. Значення ефективного дипольного момента в параелектричній фазі  $\bar{\mu}_z$  розраховувалось на основі формули (4.10) (значення похідної в (4.10) наближено розраховувалось через приріст функції, який відповідає температурному інтервалу  $0 \text{ K} \leq T - T_c \leq 10 \text{ K}$ ), в якій для константи Кюри–Вейса було використано її експериментальне значення, рівне  $2925 \text{ K}$  (див. табл. 1). Отримане таким чином значення ефективного дипольного момента 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 1–6 в однаковій мірі дають добру згоду теорії з експериментом для  $\varepsilon_z^{-1}(0, T)$  при  $0 \text{ K} \leq T - T_c \leq 50 \text{ K}$  (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 нелінійною. Виявилось, що в випадку  $\bar{\varepsilon}_z(\infty) = 3$  результати розрахунку узгоджуються з даними роботи [51], а в випадку  $\bar{\varepsilon}_z(\infty) = 9$  — з даними роботи [54]. Слід зауважити, що лише значення  $\bar{\varepsilon}_z(\infty) = 9$  добре узгоджується з експериментальною оцінкою роботи [57] —  $\bar{\varepsilon}_z(\infty) = 6$ –8 і з результатами розрахунку відповідного високочастотного внеску роботи [20]. Тому природньо виникає сумнів в надійності даних роботи [51] при  $T - T_c > 50 \text{ K}$ . Таким чином, в параелектричній фазі має місце добре узгодження результатів теоретичного розрахунку  $\varepsilon_z^{-1}(0, T)$  з експериментальними даними за

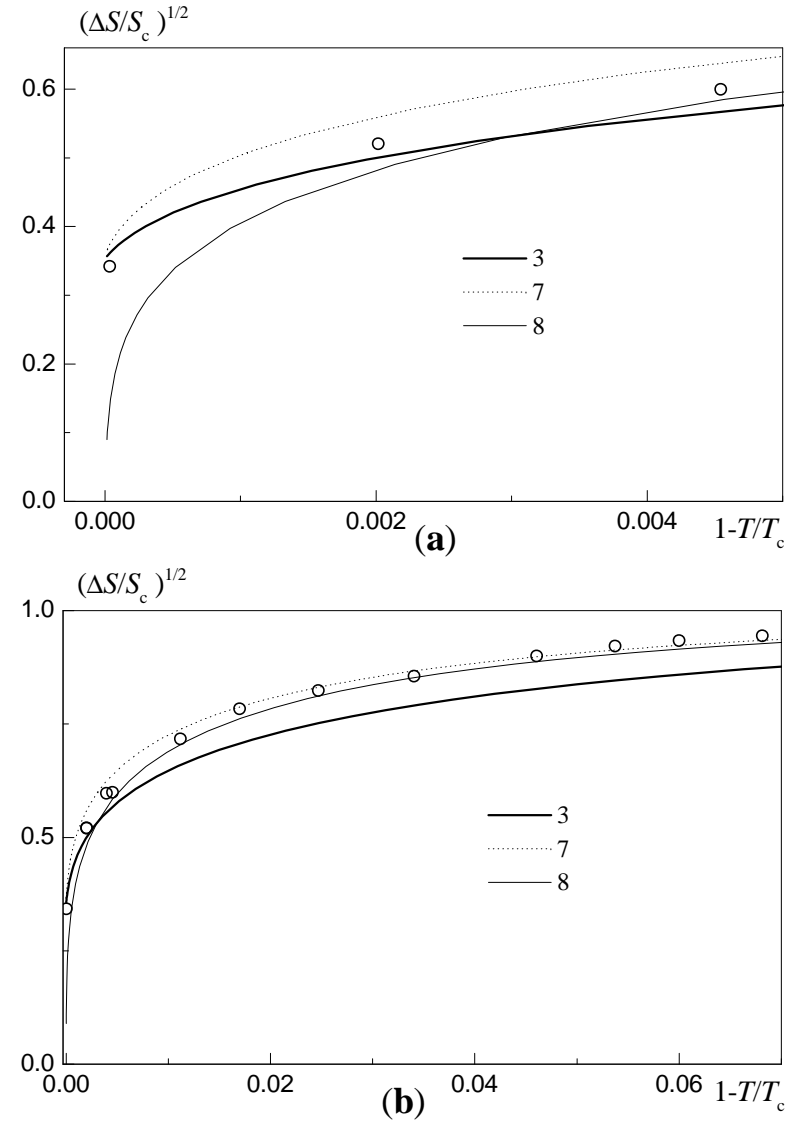


Рис. 5. Температурна залежність величини  $(\Delta S/S_c)^{1/2}$ , де  $\Delta S = S(T) - S(T_c + 0)$  і  $S_c = S(T_c + 0)$ . Лінії — теоретичні результати для наборів параметрів 3, 7, 8, наведених в табл. 2. Кружечки — дані роботи [11].

Табл. 2. Продовження.

| N<br>п/п | $\nu_x$ ,<br>К | $\mu_x \cdot 10^{30}$ ,<br>Кл · м | $\varepsilon_x(\infty)$ | $\bar{\varepsilon}_x(\infty)$ |
|----------|----------------|-----------------------------------|-------------------------|-------------------------------|
| 1        | 40             | 12.055                            | 13.6                    | 29.9                          |
|          | -40            | 13.491                            | 13.6                    | 28                            |
| <b>3</b> | <b>40</b>      | <b>13.078</b>                     | <b>12.6</b>             | <b>26.6</b>                   |
|          | <b>-40</b>     | <b>14.581</b>                     | <b>12.5</b>             | <b>24.5</b>                   |
| 4        | 40             | 13.238                            | 12.4                    | 25.8                          |
|          | -40            | 14.717                            | 12                      | 23.9                          |
| 5        | 40             | 13.343                            | 12.2                    | 25.6                          |
|          | -40            | 14.867                            | 11.8                    | 23.5                          |
| 7        | 0              | 13.672                            | 13                      | 25                            |
| 9        | 0              | 15.475                            | 2.5                     | 20.2                          |
| 10       | 0              | 16.320                            | 0                       | 17.6                          |

винятком даних роботи [51] при  $T - T_c > 50$  К. Нами також проводились розрахунки  $\varepsilon_z^{-1}(0, T)$  на основі наборів параметрів 7, 9, 10. З рис. 6 видно, що якщо в цьому випадку взяти  $6 \leq \bar{\varepsilon}_z(\infty) \leq 9$ , то згода результатів розрахунку  $\varepsilon_z^{-1}(0, T)$  з експериментом погіршується в порівнянні з наборами параметрів 1–6. Відомі нам експериментальні дані для  $\varepsilon_z(0, T)$  при температурах  $T \leq T_c$  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. В зв'язку з цим для низькотемпературної фази ( $T \leq T_c$ ) ми представили на рис. 6 лише теоретичні результати для наборів параметрів 1–6 з  $\varepsilon_z(\infty) = 6, 7$  [58].

На рис. 7 представлено 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 робіт [16, 19, 54], бо вище  $T_c$  дані роботи [59], значно відрізняються від інших. З рис. 7 видно, що вибрані нами набори параметрів 1, 3–5 забезпечують добрий теоретичний опис експериментальної залежності  $\varepsilon_x(0, T)$  з точністю 2 % за

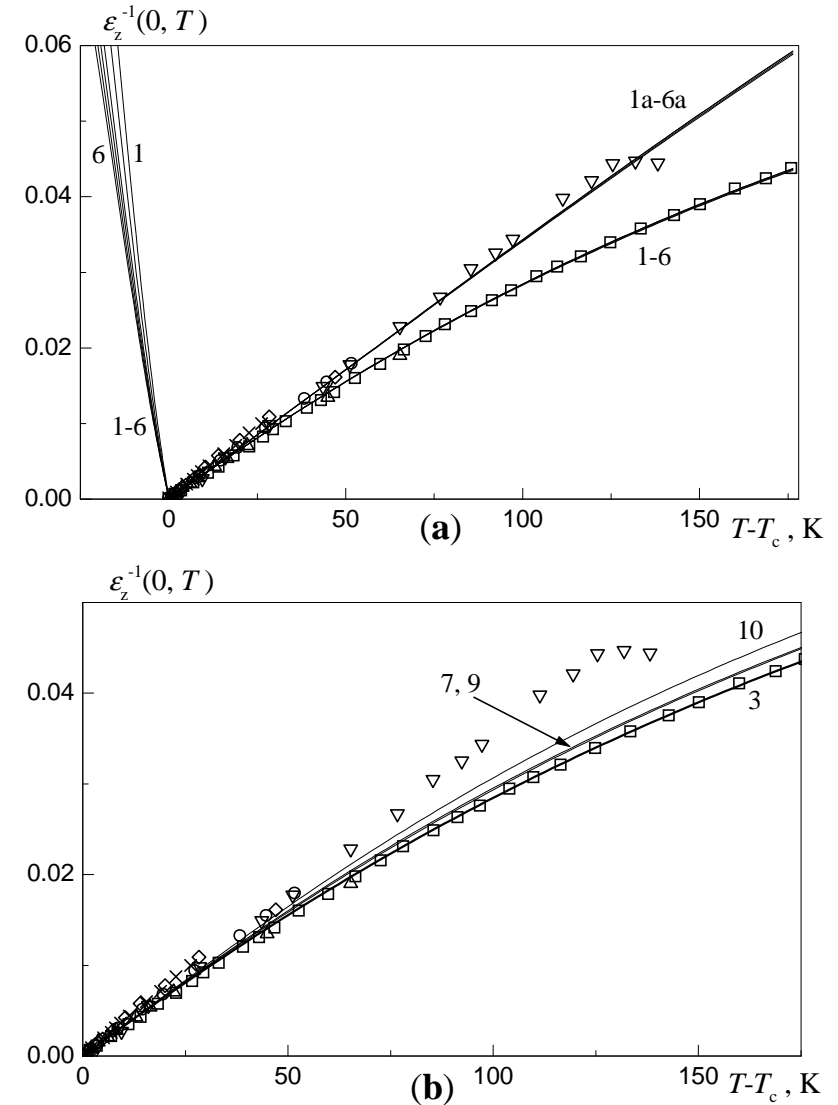


Рис. 6. Температурна залежність оберненої статичної поздовжньої діелектричної проникності  $\text{KН}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Лінії — теоретичні результати для наборів параметрів 1–6 (а), і 3, 7, 9, 10 (б), поданих в табл. 2. В наборах 1–6 взято  $\varepsilon_z(\infty) = 6, 7$ ,  $\bar{\varepsilon}_z(\infty) = 9$ , а в наборах 1а–6а —  $\bar{\varepsilon}_z(\infty) = 3$  (а); для наборів 7, 9, 10 теж взято  $\bar{\varepsilon}_z(\infty) = 9$  (б). Точки — експериментальні дані:  $\Delta$  — [38],  $\circ$  — [39],  $\nabla$  — [51],  $\square$  — [54],  $\times$  — [55],  $\diamond$  — [56].

виключенням її куполоподібної поведінки поблизу  $T_c$ , де відхилення теорії від експерименту складає 8 %. Слід зауважити, що тут є ще один вільний параметер теорії  $\nu_x$ , вплив якого на температурний хід  $\varepsilon_x(0, T)$  найбільше відчутний в околі  $T_c$  (див. рис. 7). Цей факт може служити критерієм для вибору значення  $\nu_x$  при наявності надійних 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  $\nu_x$  понижує відповідне значення  $\mu_x$  (див. табл. 2). Наявні експериментальні дані не дають нам можливості впевнено віддати перевагу одному з двох взятих значень  $\nu_x$ . Цьому не сприяють також не в'ячені на даний момент причини існування куполоподібної поведінки експериментальних даних біля  $T_c$ , яку запропонована нами теорія не передбачає. На рис. 8 разом з даними роботи [16] представлено результати розрахунку  $\varepsilon_x(0, T)$  для набору параметрів 3 і наборів 7, 9, 10 робіт [11,18] з підібраними нами значеннями  $\mu_x$ ,  $\varepsilon_x(\infty)$  і  $\bar{\varepsilon}_x(\infty)$ . Видно, що найкраща згода теорії з експериментом має місце для набору параметрів 3. Набір параметрів 7 роботи [11] та набори 9 і 10, що були вибрані в роботі [18] виключно для теоретичного опису експерименту роботи [16], дають теж непогане узгодження з експериментом. В той же час, як було показано нами вище, ці набори параметрів незадовільно описують інші фізичні характеристики  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ . Таким чином, з приведених вище результатів дослідження діелектричних властивостей кристала  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  можна поставити під сумнів придатність використання статичної діелектричної проникності в якості критерію при визначенні параметрів  $\Omega$ ,  $\varepsilon$ ,  $\omega$ ,  $\nu_z$ .

Як було відзначено в роботах [9,10], кластерне наближення для протонної моделі приводить до нефізичної поведінки поляризації та теплоємності при низьких температурах. Це накладає обмеження на область застосування отриманих нами теоретичних результатів. В зв'язку з цим ми провели дослідження характеру низькотемпературної поведінки залежностей  $\mathcal{P}(T)$ ,  $\Delta C(T)$ ,  $\varepsilon_z(0, T)$  і  $\varepsilon_x(0, T)$  для наборів параметрів 1, 3, 5. Результати дослідження представлено на рисунках 9 і 10, з яких видно, що нефізичний характер температурних залежностей цих характеристик для взятих наборів параметрів починає появлятися при температурі, нижчій за  $T_c$  більш ніж на 40 К. Також має місце така закономірність: з ростом тунелювання нефізична поведінка температурних залежностей фізичних характеристик зміщується в сторону вищих температур. Варто зауважити, що при відсутності умови самоузгодження для кластерної поправки до тунелювання нефізична поведінка характеристик зникає, але в цьому випадку набагато погіршується термодинамічний опис в око-

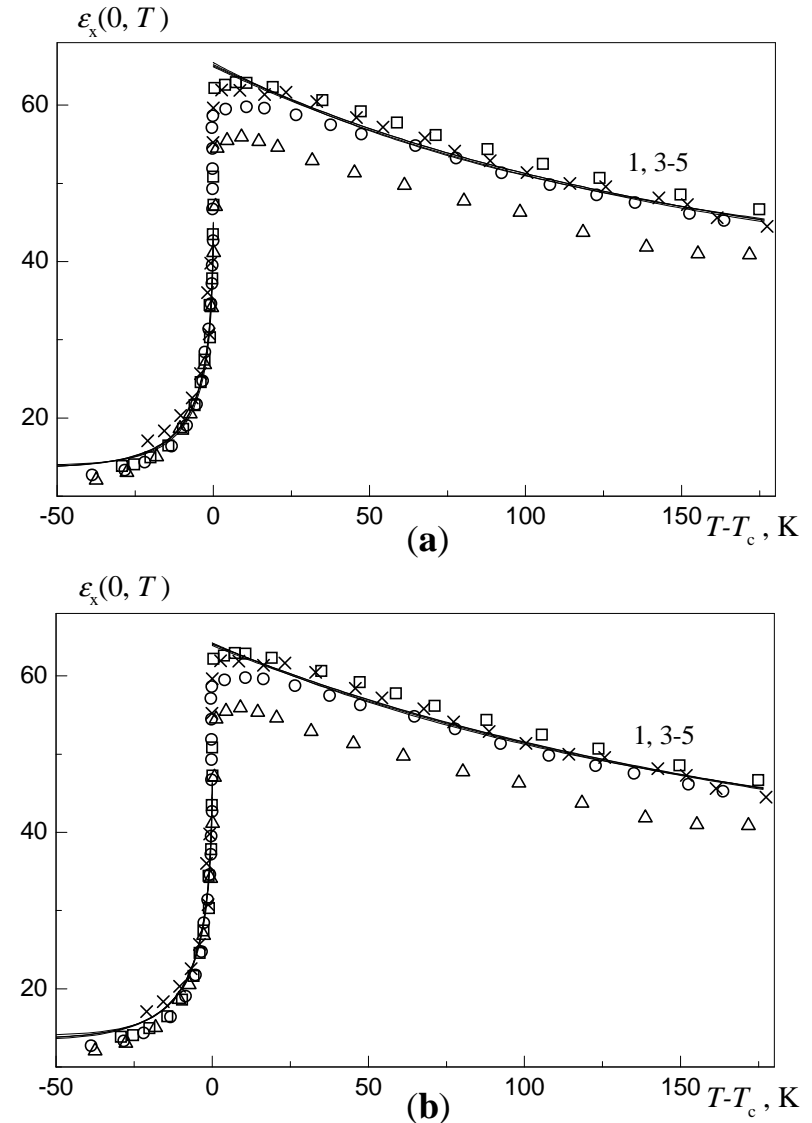


Рис. 7. Температурна залежність статичної поперечної діелектричної проникності  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ . Лінії — теоретичні результати для наборів параметрів 1, 3-5 з  $\nu_x = 40$  К (а) і  $\nu_x = -40$  К (б) та різними  $\mu_x$ ,  $\varepsilon_x(\infty)$  і  $\bar{\varepsilon}_x(\infty)$ , поданих в табл. 2. Точки — експериментальні дані:  $\circ$  — [16],  $\times$  — [19],  $\square$  — [54].

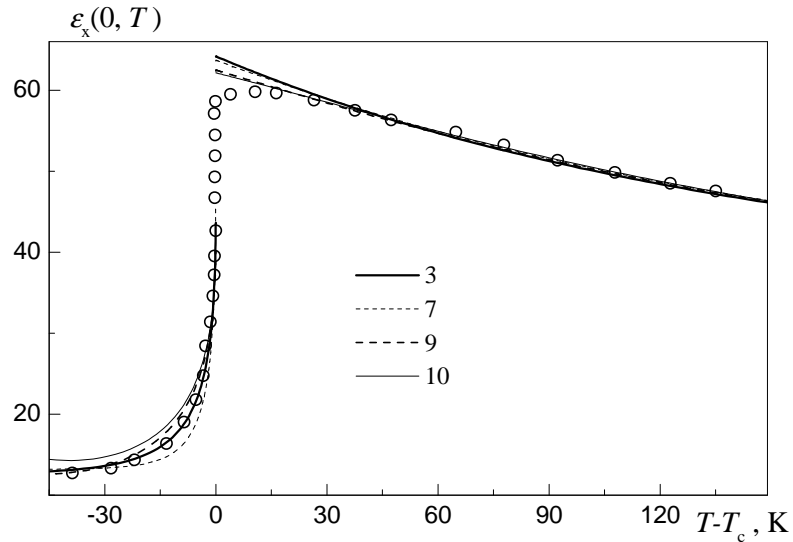


Рис. 8. Температурна залежність статичної поперечної діелектричної проникності  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ . Лінії — теоретичні результати для набору параметрів 3 з  $\nu_x = 40$  К,  $\mu_x = 13.078 \cdot 10^{-30}$  Кл·м,  $\varepsilon_x(\infty) = 11.6$ , і наборів 7, 9, 10, представлених в табл. 2;  $\circ$  — експериментальні дані роботи [16].

лі температури фазового переходу. Це говорить про важливішу роль в цій області термодинамічних флуктуацій порівняно з квантовими (див. також роботу [10]).

## 6. Висновки

В даній роботі в наближенні чотиричастинкового кластера по короткосяжних та молекулярного поля по далекосяжних взаємодіях проведено розрахунок термодинамічних та статичних діелектричних характеристик протонної моделі сегнетоелектриків сім'ї  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ , з врахуванням тунелювання. Отримано нові теоретичні результати для компонент тензора статичної діелектричної сприйнятливості, константи і температури Кюри–Вейса. Показано, що наведені в роботі [11] рівняння для температури і константи Кюри–Вейса є помилковими.

Запропоновано підхід для числового пошуку оптимальних зна-

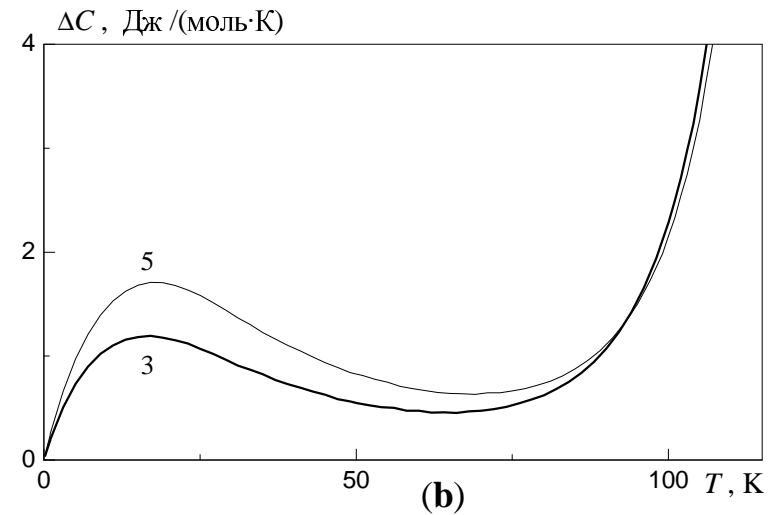
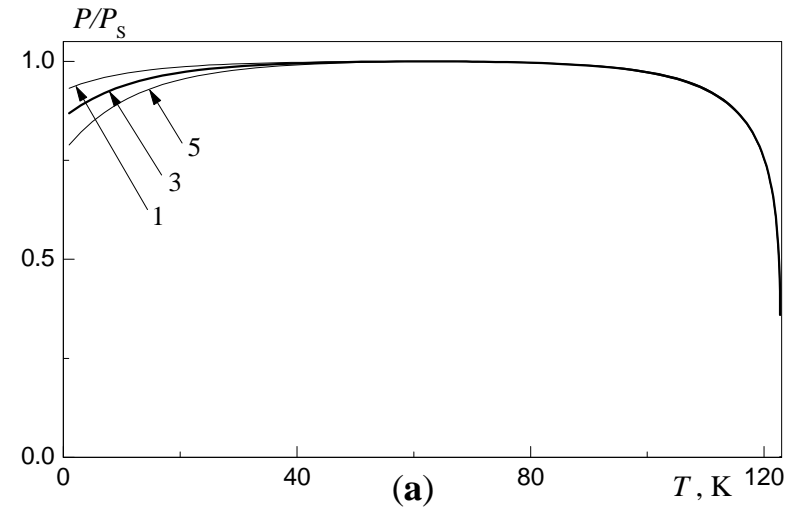


Рис. 9. Нефізична поведінка температурної залежності нормованого параметра впорядкування  $P/P_s$  (а) та теплоємності  $\Delta C$  (б) протонної моделі для наборів параметрів 1, 3, 5 з табл. 2.

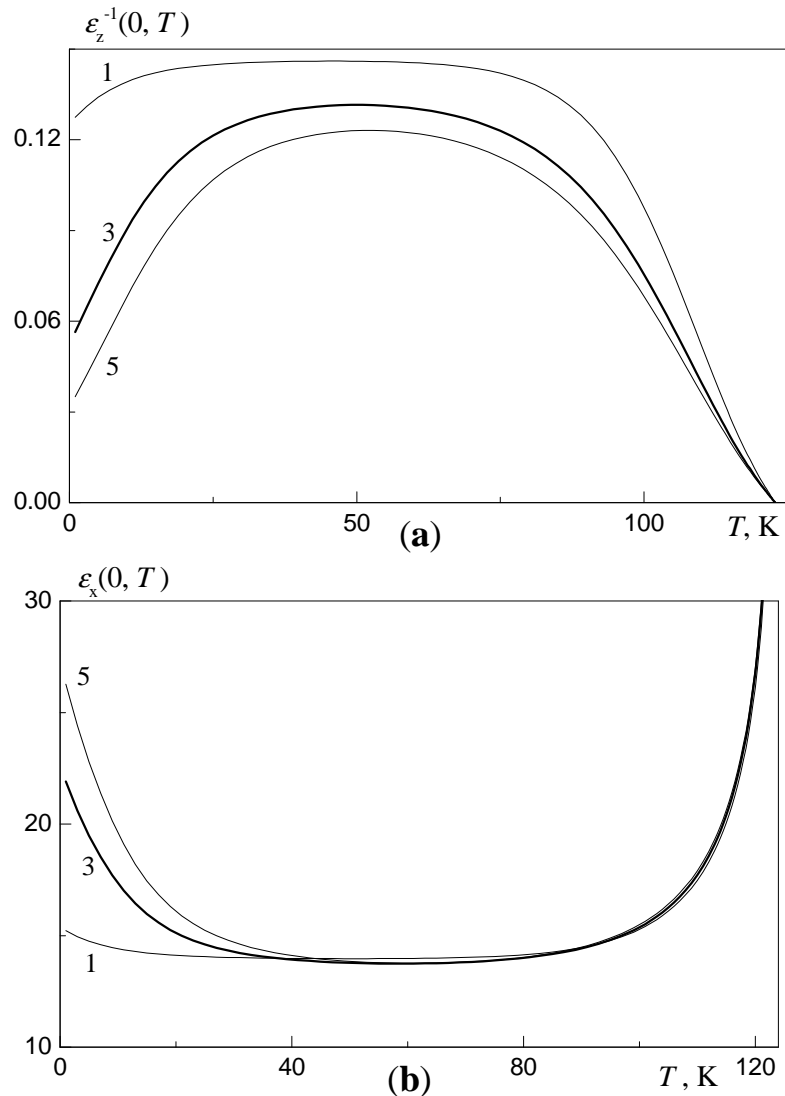


Рис. 10. Нефізична поведінка температурних залежностей оберненої статичної поздовжньої діелектричної проникності (а) та статичної поперечної діелектричної проникності (б) протонної моделі для наборів параметрів 1, 3, 5 з  $\nu_x = 40$  К, даних в табл. 2.

чень параметрів теорії при описі термодинамічних та статичних діелектричних властивостей кристалів типу KDP. В межах цього підходу знайдено набір параметрів адекватний кристалу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ , який дає коректний опис фазового переходу і добре кількісне узгодження результатів теоретичних розрахунків з експериментальними даними для спонтанної поляризації, теплоємності та поздовжньої і поперечної компонент тензора статичної діелектричної проникності. Отримано також добре узгодження теорії з експериментом для значення величини  $T_c - T_0$ . Показано, що для вибору адекватних кристалом типу KDP значень модельних параметрів  $\Omega$ ,  $\varepsilon$ ,  $w$ ,  $\nu_z$ , необхідно мати надійні експериментальні дані для температур Кюрі та Кюрі-Вейса, і температурних залежностей для спонтанної поляризації та теплоємності.

Досліджено низькотемпературну нефізичну поведінку характеристик  $P(T)$ ,  $\Delta C(T)$ ,  $\varepsilon_z(0, T)$  і  $\varepsilon_x(0, T)$  протонної моделі, зумовлену кластерним наближенням. Встановлено, що нефізичність температурозалежних характеристик протонної моделі з тунелюванням в наближенні чотиричастинкового кластера починає проявлятися при температурі, нижчій за  $T_c$  більш ніж на 40 К. З ростом же тунелювання область нефізичної поведінки розширюється в сторону вищих температур.

Підводячи підсумки, слід зауважити, що на основі запропонованого нами підходу для визначення параметрів теорії в наступних роботах будуть досліджені інші кристали типу KDP, тобто  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KN}_2\text{AsO}_4$ ,  $\text{RbH}_2\text{AsO}_4$ . А головним 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 дослідження впливу гідростатичного тиску та зовнішнього електричного поля на фізичні характеристики цих кристалів, як це було проведено в роботах [60–62] у випадку дейтерованих сегнетоелектриків типу DKDP.

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

## Література

1. Slater J.C. Theory of the transition in  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ . // J. Chem. Phys., 1941, vol. 9, No. 1, p. 16–33.
2. Takagi Y. Theory of the transition in  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  (II). // J. Phys. Soc. Japan, 1948, vol. 3, p. 273–274.



3. Senko H.E. Order-disorder model theory for the ferroelectrics effect in the dihydrogen phosphates. // *Phys. Rev. B*, 1961, vol. 121, No. 6, p. 1599–1604.
4. Sielsbee H.B., Uehling E.A., Schmidt V.H. Deuteron intrabond motion and ferroelectricity in  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ . // *Phys. Rev.*, 1964, vol. 133, No. 1A, p. A165–A170.
5. Blinc R. On the isotopic effects in the ferroelectric behaviour of crystals with short hydrogen bonds. // *J. Phys. Chem. Solids*, 1960, vol. 13, No. 3, p. 204–211.
6. De Gennes P.G. Collective motions of hydrogen bonds. // *Solid State Commun.*, 1963, vol. 1, No. 6, p. 132–137.
7. Tokunaga M., Matsubara T. Theory of ferroelectric phase transition in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  type crystals. // *Prog. Theor. Phys.*, 1966, vol. 35, No. 4, p. 581–599.
8. Kobayashi K.K. Dynamical theory of the phase transitions in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -type ferroelectric crystals. // *J. Phys. Soc. Japan*, 1968, vol. 24, No. 3, p. 497–508.
9. Blinc R., Svetina S. Cluster approximations for order-disorder-type hydrogen-bonded ferroelectrics. I. Small clusters. II. Application to  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . // *Phys. Rev.*, 1966, vol. 147, p. 423–438.
10. Вакс В.Г., Зиненко В.И. К теории сегнетоэлектриков типа  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . // *ЖЭТФ*, 1973, т. 64, в. 2, с. 650–664.
11. Vaks V.G., Zein N.E., Strukov B.A. On the theory of ferroelectrics of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  — KDP type. // *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1975, vol. 30, p. 801–819.
12. Fairall C.W., Reese W. Hydrogen-bond configuration parameters for ferroelectrics isomorphic to  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . // *Phys. Rev. B*, 1975, vol. 11, No. 5, p. 2066–2068.
13. Левицкий Р.Р., Кориневский Н.А., Стасюк И.В. Теория протонного упорядочения в сегнето- и антисегнетоэлектриках типа ортофосфатов. // *Укр. физ. журн.*, 1974, т. 19, в. 8, с. 1289–1297.
14. Chabin M., Gilletta F. Polarization and dielectric constant of KDP-type crystals. // *Ferroelectrics*, 1977, vol. 15, p. 149–154.
15. Havlin S., Litov E., Uehling E.A. Transverse susceptibility in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -type crystals. // *Phys. Rev. B*, 1974, vol. 9, No. 3, p. 1024–1028.
16. Havlin S., Litov E., Sompolinsky H. The transverse dielectric properties of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . // *Phys. Lett.*, 1975, vol. 51A, p. 33–35.
17. Havlin S., Litov E., Sompolinsky H. Theoretical and experimental studies of the transverse dielectric properties of  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ . // *Phys. Rev. B*, 1976, vol. 13, No. 11, p. 4999–5006.

18. Havlin S. Longitudinal and transverse dielectric constants of KDP-type ferro- and antiferroelectrics. // *Ferroelectrics*, 1987, vol. 71, p. 183–223.
19. Gilletta F., Chabin M. Longitudinal and transverse dielectric properties of KDP type crystals. // *Phys. stat. sol. (b)*, 1980, vol. 100, p. k77–k82.
20. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Миц Е.В. Термодинамика и продольная релаксация сегнетоэлектриков  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ . / Препринт ИТФ-87-114Р, Киев, 1987, 48 с.
21. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Миц Е.В. Поперечная релаксация в сегнетоэлектриках типа  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ . / Препринт ИТФ-87-115Р, Киев, 1987, 48 с.
22. Зачек И.Р., Миц Е.В., Левицкий Р.Р. Релаксационная динамика и термодинамические свойства сегнетоэлектриков с водородными связями типа КДР-ДКДР. / Препринт ИТФ-89-7Р, Киев, 1989, 45 с.
23. Tokunaga M., Tatsuzaki I. Light scattering spectra of polarization fluctuations and models of the phase transition in KDP type ferroelectrics. // *Phase Trans.*, 1984, vol. 4, p. 97–156.
24. Tominaga Y. Study on ferroelectric phase transition of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  by Raman scattering — objection to the proton tunneling model. // *Ferroelectrics*, 1983, vol. 52, p. 91–100.
25. Tokunaga M., Matsubara T. Review on tunneling model for KDP. // *Ferroelectrics*, 1987, vol. 72, p. 175–191.
26. Tokunaga M. Order-disorder model of  $\text{PO}_4$  dipoles for  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  type ferroelectric phase transition. // *Prog. Theor. Phys. Suppl.*, 1984, vol. 80, p. 156–162.
27. Стасюк И.В., Иванкив Я.Л. Комбинационное рассеяние света в кристаллах с упорядочивающимися элементами структуры. / Препринт ИТФ-87-57Р, Киев, 1987, 25 с.
28. Blinc R.  $^{17}\text{O}$  NQR and the mechanism of the phase transition in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  type H-bonded system. // *Z. Naturforsch.*, 1986, vol. 41a, p. 249–259.
29. Левицкий Р.Р., Сороков С.І., Баран О.Р., Пиндзин І.М. Динаміка ХХЗ-моделі в наближенні двочастинкового кластера. // *Журн. Фіз. Досл.*, 1998, т. 2, н. 3, с. 391–400.
30. Stasyuk I.V., Levitsky R.R. The role of proton-phonon interaction in the phase transition of ferroelectrics with hydrogen bonds. // *Phys. Stat. Sol.*, 1970, vol. 39, p. K35–K38.
31. Левицкий Р.Р., Сороков С.І., Моїна А.П. Рівняння Орнштейна-Церніке для парних  $(\mathbf{q}, \omega)$ -залежних кореляційних функцій

- протонів в кристалах KDP і ADP. / Препринт ICMP-97-24U, Львів, 1997, 18 с.
32. Кориневский Н.А. О спектре кластерного гамильтониана модели  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . / Препринт ИТФ-80-71Р, Киев, 1980, 22 с.
  33. Кориневский Н.А., Левицкий Р.Р. Динамическая теория ортофосфатов в кластерном приближении. // Теор. Матем. Физ., 1980, т. 42, в. 3, с. 416-429.
  34. Стасюк И.В., Левицкий Р.Р., Кориневский Н.А. Динамика протонов в соединениях типа KDP в кластерном приближении. / Препринт ИТФ-75-121Р, Киев, 1975, 25 с.
  35. Levitsky R.R., Korinevsky N.A., Stasyuk I.V. Distribution function and thermodynamical properties of  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  and  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$  type crystals. // Phys. Stat. Sol., 1978, vol. 88, No. 1, p. 51-63.
  36. Nelmes R.J., Meyer G.M., Tibballs J.E. The crystal structure of tetragonal  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  and  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  as a function of temperature. // J. Phys. C: Solid St. Phys., 1982, vol. 15, No. 1, p. 59-75.
  37. Strukov B.A., Amin M., Korchik V.A. Comparative investigation of the specific heat of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP) and  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  (DKDP) single crystals. // Phys. Stat. Sol., 1968, vol. 27, p. 741-749.
  38. Струков Б.А., Баддур А., Копчик В.А., Величко И.А. Электрические и тепловые свойства смешанных сегнетоэлектрических кристаллов  $\text{KH}_{2(1-x)}\text{D}_{2x}\text{PO}_4$ . // ФТТ, 1972, т. 14, в. 4, с. 1034-1039.
  39. Samara G.A. The effects of deuteration on the static ferroelectric properties of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP). // Ferroelectrics, 1973, vol. 5, p. 25-37.
  40. Мериакри В.В., Поплавко Ю.М., Ушаткин Е.Ф. Дисперсия диэлектрической проницаемости в кристаллах  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  на частотах, близких к частоте "мягкой" моды. // Журн. техн. физ., 1974, т. 44, в. 5, с. 1111-1113.
  41. Nazario I., Gonzalo J.A. Ferroelectric behavior of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  in the critical region. // Solid State Commun., 1969, vol. 7, No. 18, p. 1305-1308.
  42. Струков Б.А., Коржуев М.А., Баддур А., Копчик В.А. Спонтанная поляризация кристалла  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  вблизи точки Кюри. // ФТТ, 1971, т. 13, в. 7, с. 1872-1877.
  43. Сидненко Е.В., Гладкий В.В. Некоторые особенности поляризации  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  в области фазового перехода. // Кристаллография, 1973, т. 18, в. 1, с. 138-142.
  44. Sugie H., Okada K., Kanno K. Thermal hysteresis of the ferroelectric transition in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . // J. Phys. Soc. Japan, 1971, vol. 33, No. 4,

- р. 1727-1731.
45. Eberhard J.W., Horn P.M. Dielectric study of the ferroelectric phase transition of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . // Solid State Commun., 1975, vol. 16, No. 12, p. 1343-1345.
  46. Benepe J.W., Reese W. Electrocaloric studies of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . // Phys. Rev. B, 1971, vol. 3, No. 9, p. 3032-3039.
  47. Azoulay J., Grinberg Y., Pelah I., Wiener E. Effect of deuteration on the spontaneous polarization of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  crystals. // J. Phys. Chem. Solids, 1968, vol. 29, No. 5, p. 843-849.
  48. Reese W. Studies of phase transitions in order-disorder ferroelectrics. III. The phase transition in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  and a comparison with  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ . // Phys. Rev., 1969, vol. 181, No. 2, p. 905-919.
  49. Reese W., May L.F. Critical phenomena in order-disorder ferroelectrics. I. Calorimetric studies of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . // Phys. Rev., 1967, vol. 162, No. 2, p. 510-518.
  50. Гарбер С.Р., Смоленко Л.А. Поведение теплоемкости сегнетоэлектрической фазы  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  вблизи температуры перехода. // ЖЭТФ, 1973, т. 64, в. 1, с. 181-194.
  51. Василевская А.С., Сонин А.С. Связь диэлектрических и электрооптических свойств сегнетоэлектрических кристаллов группы KDP в параэлектрической фазе. // ФТТ, 1971, т. 13, в. 6, с. 1550-1556.
  52. Смоленский Г.А. и др. Физика сегнетоэлектрических явлений. — Л.: Наука, 1985. — 396 с.
  53. Wiseman G.G. Electrocaloric effect on potassium dihydrogen phosphate. // JEE Transactions on Electron Devices, 1969, vol. ED-16, No. 6, p. 588-593.
  54. Deguchi K., Nakamura E. Deviation from the Curie-Weiss law in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . // J. Phys. Soc. Japan, 1980, vol. 49, No. 5, p. 1887-1891.
  55. Mayer R.J., Bjorkstam J.L. Dielectric properties of  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ . // J. Phys. Chem. Solids, 1962, vol. 23, p. 619-620.
  56. Переверзева Л.П., Поплавко Ю.М., Петров В.М., Макаревская Е.В., Рез И.С. Дисперсия диэлектрической проницаемости в кристаллах  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . // Кристаллография, 1973, т. 18, в. 3, с. 645-646.
  57. Kuramoto K., Motedi H., Nakamura E. Dielectric dispersion in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  single crystal at low temperatures. // J. Phys. Soc. Japan, 1984, vol. 53, No. 12, p. 4413-4419.
  58. Motedi H., Kuramoto K., Nakamura E. Dielectric dispersion in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  below 10 K. // J. Phys. Soc. Japan, 1983, vol. 52, No. 4, p. 1131-1133.

59. Волкова Е.Н. Физические свойства сегнетоэлектрических твердых растворов  $K(D_xH_{1-x})_2PO_4$ . / Диссертация на соискание ученой степени к. ф.-м. н., Москва, 1991.
60. Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Moina A.P. External pressure influence on ferroelectrics and antiferroelectrics of the  $KH_2PO_4$  family: A unified model. // Phys. Rev. B, 1999, vol. 59, No. 13, p. 8530-8540.
61. Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Zachek I.R., Moina A.P. The  $KD_2PO_4$  ferroelectrics in external fields conjugate to the order parameter: Shear stress  $\sigma_6$ . // Phys. Rev. B, 2000, vol. 62, No. 10, p. 6198-6207.
62. Левицький Р.Р., Моїна А.П., Лісний Б.М. Вплив поздовжнього електричного поля на фазовий перехід і фізичні властивості сегнетоелектриків сім'ї  $KH_2PO_4$ . / Препринт ІФКС-00-12U, Львів, 2000, 36 с.

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Роман Романович Левицький  
Богдан Михайлович Лісний

ТЕРМОДИНАМІКА І ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ  
СЕГНЕТООЛЕКТРИКІВ З ВОДНЕВИМИ ЗВ'ЯЗКАМИ ТИПУ  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ .  
НАБЛИЖЕННЯ ЧОТИРИЧАСТИНКОВОГО КЛАСТЕРА

Роботу отримано 12 липня 2001 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу теорії модельних  
спінових систем

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені