

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-01-38U

Р.Р.Левицький, Б.М.Лісний, О.Р.Баран

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

УДК: 533, 536

PACS: 77.80.Bh, 77.84.Fa

Термодинаміка і діелектричні властивості антисегнетоелектриків з водневими зв'язками типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Наближення чотиричастинкового кластера

Р.Р.Левицький, Б.М.Лісний, О.Р.Баран

Анотація. В рамках протонної моделі досліджуються термодинамічні та статичні діелектричні властивості антисегнетоелектричних кристалів типу ADP з врахуванням ефектів тунелювання протонів на водневих зв'язках. В наближенні чотиричастинкового кластера по короткосяжних і молекулярного поля по далекосяжних взаємодіях розраховано вільну енергію, ентропію, компоненти тензора статичної діелектричної сприйнятливості, отримано систему рівнянь для параметра протонного впорядкування підґратки та рівняння для температури фазового переходу. Знайдено значення параметрів теорії для кристалів $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ та $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ і отримано добре узгодження результатів теоретичного розрахунку з відповідними експериментальними даними для температурних залежностей спонтанної поляризації підґратки, теплоємності, поздовжньої і поперечної статичних діелектричних проникностей цих кристалів.

Thermodynamics and dielectric properties of hydrogen bonded antiferroelectrics of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ type. The four-particle cluster approximation.

R.R.Levitskii, B.M.Lisnii, O.R.Baran

Abstract. Within the framework of the proton model we study thermodynamic and static dielectric properties of the ADP type antiferroelectrics taking into account tunneling effects of protons on hydrogen bonds. In the four-particle cluster approximation for short-range interaction and in the mean field approximation for long-range interaction we calculate the free energy, entropy and components of static dielectric susceptibility, we also obtain the system of equations for the sublattice proton order parameter and an equation for the phase transition temperature. We find the values of the theory parameters for the $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ crystals and obtain a good agreement between the theoretical results and the corresponding experimental data for the temperature dependences of the spontaneous sublattice polarization, specific heat, longitudinal and transverse static dielectric permittivities of the crystals.

Подається в Condensed Matter Physics

Submitted to Condensed Matter Physics

© Інститут фізики конденсованих систем 2001
Institute for Condensed Matter Physics 2001

Вступ

Фазовий перехід в дигідрофосфаті амонію — $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (часто називають ADP) відомий більше 60-ти років. Спочатку його розглядали як перехід, пов'язаний з обертанням амонію і вважали принципово відмінним від сегнетоелектричних переходів в кристалах типу KN_2PO_4 (KDP). Нагамія [1] першим встановив, що цей перехід є антисегнетоелектричним, і показав, що багато з його характеристик можна пояснити на основі моделі Слетера для сегнетоелектриків типу KDP, приписавши слетерівській енергії ϵ для ADP від'ємне значення. Він запропонував також картину впорядкування протонів нижче температури фазового переходу (T_N), яка приводить до антисегнетоелектричного розміщення електричних диполів вздовж осі x (або y). Пізніше було експериментально підтверджено, що впорядкована структура ADP має саме такий характер [2]. Однак тільки на основі зробленого Нагамією припущення не можна передбачити перехід такого типу як в ADP, оскільки при від'ємній слетерівській енергії ϵ у площині (xy) можливе в однаковій мірі як антисегнетоелектричне так і сегнетоелектричне дипольне впорядкування [3,4]. Ісібасі з співавторами [3,4] показав, що для стабілізації відповідного кристалом типу ADP дипольного впорядкування [1,2] достатньо в модифікованій Нагамією слетерівській моделі врахувати далекосяжну взаємодію у наближенні ефективного поля. Слід відзначити також, що опис діелектричних і пружних властивостей кристалів типу ADP в рамках термодинамічної теорії було здійснено Мезоном у роботах [5,6].

Кристали типу ADP вище температури антисегнетоелектричного фазового переходу ізоморфні кристалом типу KDP, які є вище температури сегнетоелектричного фазового переходу (просторова група $I42d$ з чотирма молекулами в елементарній комірниці [7]). В них тетраедри PO_4 з'єднанні між собою та з амонійними групами NH_4 тривимірною сіткою водневих зв'язків. При цьому зв'язки $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ коротші, ніж $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$, стійкіші та слабше змінюються зі зміною температури. Перехід в антисегнетоелектричну фазу супроводжується орторомбічною зміною тетрагональної симетрії (просторова група $P2_12_12_1$). При цьому не змінюються напрями кристалографічних осей і число молекул в елементарній комірниці. Групи тетрадрів NH_4-PO_4 поляризуються перпендикулярно до z -осі таким чином, що має місце певне чергування напрямків дипольних моментів сусідніх вздовж z -осі таких груп [1,2]. В кристалах типу ADP має місце чітко виражений фазовий перехід першого роду, який супроводжу-

ється стрибкоподібними змінами обидвох діелектричних сприйнятливостей та теплоємності. Оптичні вимірювання показали [8], що нижче температури фазового переходу в ADP має місце надструктура. Вона полягає в тому, що центр об'ємноцентрованої тетрагональної елементарної комірниці, еквівалентний при $T \geq T_N$ її вершинам, нижче T_N стає їм вже нееквівалентним.

Статистична теорія фазового переходу в кристалах типу ADP, яка базується на засадах протонної моделі, запропонованої в роботах [9-11] для сегнетоелектриків типу KN_2PO_4 , була розвинена в роботах [4,12]. У роботі [4] в наближенні чотиричастинкового кластера по короткосяжних конфігураційних взаємодіях протонів, які рухаються на водневих зв'язках $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ поблизу тетрадрів PO_4 , з врахуванням далекосяжної їх взаємодії в наближенні молекулярного поля, отримано вільну енергію протонної системи сегнетоактивних кристалів сім'ї KDP та встановлено можливі типи впорядкування протонів. Показано, що крім вже відомого варіанту сегнетоелектричного впорядкування протонів на водневих зв'язках, що зв'язують тетраедри PO_4 , при певних умовах реалізується антисегнетоелектричне впорядкування, яке відповідає антисегнетоелектричному впорядкуванню в $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ за Нагамією [1]. При цьому відзначено, що у встановленні такого антисегнетоелектричного впорядкування протонів вирішальну роль відіграє далекосяжна взаємодія. На основі запропонованої в роботах [4,12] протонної моделі для кристалів типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, без врахування тунелювання протонів, розраховано термодинамічні та діелектричні характеристики дейтерованих антисегнетоелектриків типу $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ [12]. В той же час, розгляд динамічних аспектів фазового переходу в кристалах типу ADP започатковано роботою [13], в якій було враховано протон-граткову взаємодію і вперше показано, що в спектрі збуджень $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ наявна м'яка вітка, енергія якої в точці фазового переходу прямує до нуля при $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}_z$ (\mathbf{k}_z — хвильовий вектор z -точки зони Бріллюена). Цей результат узгоджується з даними експериментального дослідження квазіпружного розсіяння нейтронів в $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ [14]. Пізніше в роботі [15] на основі аналогічної моделі з врахуванням реальної кристалічної структури методом Блоха були розраховані компоненти тензора динамічної діелектричної сприйнятливості кристалів сім'ї KDP.

В роботі [16] було здійснено розширення протонної моделі сегнетоелектриків типу KDP для антисегнетоелектриків типу ADP трохи в інший спосіб, ніж в роботах [4,12]. Відмінність полягає в тому, що автори роботи [16] базувались на чотирипідгратковій версії моделі

Слетера для ADP [3] і не взяли до уваги можливість протонів тунелювати на водневих зв'язках. В наближенні чотиричастинкового кластера по короткосяжних взаємодіях, враховуючи далекосяжні взаємодії в межах підграток і між різними підгратками в наближенні молекулярного поля, було розраховано позовжню та поперечну компоненти тензора статичної діелектричної сприйнятливості кристалів типу DADP і отримано добре узгодження теоретичних результатів з відповідними експериментальними даними для кристалів $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$.

В роботі [17] для вивчення статичної та динамічної поведінки антисегнетоелектричних кристалів типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ в межах чотиріпідграткової псевдоспінової моделі [16], врахувавши спін-фононну взаємодію і протонне тунелювання, застосовано техніку двочасових температурних функцій гріна. Використовуючи розщеплення Тяблікова (див. [13]) розраховано поперечну і позовжню діелектричні сприйнятливості, проведено порівняння отриманих результатів з відповідними експериментальними даними для кристалів $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ і $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$.

Окремо слід виділити роботи [18,19], в яких запропоновано динамічну модель сегнето- і антисегнетоелектриків сім'ї KD_2PO_4 . На її основі в роботах [20–23] розраховано і досліджено термодинамічні і динамічні характеристики дейтерованих антисегнетоелектриків типу $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$. В роботах [24–27] було запропоновано оригінальний підхід, на основі якого в роботі [28] в наближенні чотиричастинкового кластера вивчалась динаміка сегнетоелектриків типу KDP і антисегнетоелектриків типу ADP. Вперше було показано, що динамічні характеристики цих кристалів суттєво визначаються ефективним параметром тунелювання, перенормованим короткодією. Пізніше цей факт було відзначено авторами роботи [29].

Отже, протонна модель сегнетоелектриків типу KH_2PO_4 в припущенні енергетичної вигідності "бічних" протонних конфігурацій порівнянно з "верхніми" ("нижніми") відносно осі z конфігураціями і обов'язковою присутністю далекосяжних взаємодій здатна описати антисегнетоелектричний перехід в кристалах типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Без сумніву, такий характер протонної конфігурації в ADP в значній мірі зумовлений наявністю йонів NH_4 та можливістю утворення додаткових водневих зв'язків $\text{N}-\text{H} \dots \text{O}$. Якісно його можна пояснити таким чином [30]. Кожний атом кисню пов'язаний водневими зв'язками з іншим атомом кисню сусідньої амонійної групи NH_4 . У низькотемпературній фазі йон NH_4 зміщується від центрального положення так, що два водневі зв'язки, які пов'язують атом N цієї групи з киснями,

стають довшими, ніж два інші [7]. Якщо атом O зв'язаний з N довгим зв'язком, то протон на $\text{O}-\text{H} \dots \text{O}$ зв'язку є поблизу атома кисню, і навпаки, при короткому $\text{N}-\text{H} \dots \text{O}$ зв'язку протон на $\text{O}-\text{H} \dots \text{O}$ зв'язку більш віддалений. Отже, наявність додаткових водневих зв'язків приводить до зміни протонної конфігурації. Мікроскопічна теорія цих ефектів була запропонована в роботі [30], в якій показано, що їх можна звести до ефективної антисегнетоелектричної взаємодії між протонами, що перебувають на $\text{O}-\text{H} \dots \text{O}$ зв'язках — бічні конфігурації стають більш енергетично вигідними.

Таким чином із вищесказаного випливає, що найбільш послідовною моделлю антисегнетоелектриків типу ADP є протонна модель запропонована в роботі [4]. Однак на даний момент є ще актуальні проблеми теоретичного дослідження даних кристалів на основі протонної моделі, які у згаданих роботах не було вирішено. Деяким з них ми приділимо увагу у нашій роботі. Зокрема, метою нашої роботи є теоретичне дослідження термодинамічних та статичних діелектричних властивостей антисегнетоелектричних кристалів $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ та $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ в межах протонної моделі з врахуванням тунелювання протонів на водневих зв'язках і порівняння отриманих результатів з відповідними експериментальними даними. Це дозволить вивчити роль протонного тунелювання в даних кристалах. Поставлене завдання буде розв'язано з використанням кластерного наближення по короткосяжних і наближення молекулярного поля по далекосяжних взаємодіях. Числовий аналіз буде проведено на основі запропонованого в наших попередніх роботах [31,32] підходу для вибору параметрів теорії адекватних сегнетоелектричним кристалам типу KH_2PO_4 , модифікувавши його на випадок антисегнетоелектричних кристалів типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

1. Гамільтоніан. Кластерне наближення

Розглянемо систему протонів антисегнетоелектричного кристала типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, які рухаються на $\text{O}-\text{H} \dots \text{O}$ -зв'язках. Примітивну комірку двох еквівалентних підграток Браве, які поляризуються у протилежних напрямках, в цих кристалах складають два сусідні тетраедри PO_4 з чотирма водневими зв'язками, які належать одному з них. Водневі зв'язки, які підходять до другого тетраедра, належать чотирьом найближчим структурним елементам, які його оточують. Розміщення і нумерація потенціальних мінімумів на водневих зв'язках в примітивній комірниці схематично зображені на рис. 1.

Ефективний гамільтоніан протонної системи антисегнетоелект-

ричного кристала типу ADP, який враховує короткосяжні і далекосяжні протонні взаємодії, а також тунелювання протонів на водневих зв'язках має вигляд [4]:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -2\Omega \sum_{\mathbf{n},f} \hat{S}_f^x(\mathbf{n}) - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}_1,\mathbf{n}_2} \sum_{f_1,f_2} J_{f_1 f_2}(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2) \hat{S}_{f_1}^z(\mathbf{n}_1) \hat{S}_{f_2}^z(\mathbf{n}_2) + (1.1) \\ & + \sum_{\substack{\mathbf{n}_1,\mathbf{n}_2 \\ \mathbf{n}_3,\mathbf{n}_4}} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{f_1,f_2} V_{f_1 f_2} \hat{S}_{f_1}^z(\mathbf{n}_1) \hat{S}_{f_2}^z(\mathbf{n}_2) + \Phi \hat{S}_1^z(\mathbf{n}_1) \hat{S}_2^z(\mathbf{n}_2) \hat{S}_3^z(\mathbf{n}_3) \hat{S}_4^z(\mathbf{n}_4) \right\} \times \\ & \times \{ \delta_{\mathbf{n}_1,\mathbf{n}_2} \delta_{\mathbf{n}_1,\mathbf{n}_3} \delta_{\mathbf{n}_1,\mathbf{n}_4} + \delta_{\mathbf{n}_1+\mathbf{r},\mathbf{n}_2+\mathbf{r}} \delta_{\mathbf{n}_1+\mathbf{r},\mathbf{n}_3+\mathbf{r}} \delta_{\mathbf{n}_1+\mathbf{r},\mathbf{n}_4+\mathbf{r}} \}. \end{aligned}$$

Тут перший доданок описує тунелювання протонів на О–Н...О-зв'язках (2Ω — частота тунелювання); другий — далекосяжну взаємодію між протонами ($J_{f_1 f_2}(\mathbf{n}, \mathbf{n}) = 0$), яка ефективно включає їх взаємодію через коливання ґратки [13,33]; третій — короткосяжні конфігураційні кореляції протонів в межах примітивних комірок. $\hat{S}_f^\alpha(\mathbf{n})$ — α -компонента ($\alpha = x, z$) оператора псевдоспіна, який характеризує стан протона на f -му водневому зв'язку ($f = 1, 2, 3, 4$) в \mathbf{n} -ій комірці: власні значення оператора $\hat{S}_f^z(\mathbf{n})$ відповідають двом можливим рівноважним положенням протона на водневому зв'язку; \mathbf{r} — радіус-вектор відносного положення тетрадрів в примітивній комірці. Константи короткосяжних взаємодій мають таку симетрію:

$$V_{12} = V_{23} = V_{34} = V_{41} = V, \quad V_{13} = V_{24} = U, \quad V_{ff} = 0.$$

Ці константи зв'язані з конфігураційними енергіями $\tilde{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_s - \bar{\varepsilon}_a$, $\tilde{w} = \bar{\varepsilon}_1 - \bar{\varepsilon}_a$, $\tilde{w}_1 = \bar{\varepsilon}_0 - \bar{\varepsilon}_a$ чотиричастинкового кластера [4]:

$$V = \frac{1}{2}(\tilde{\varepsilon} - \tilde{w}_1), \quad U = \frac{1}{2}(\tilde{\varepsilon} + \tilde{w}_1), \quad \Phi = 2\tilde{\varepsilon} - 8\tilde{w} + 2\tilde{w}_1, \quad (1.2)$$

де $\bar{\varepsilon}_0, \bar{\varepsilon}_1, \bar{\varepsilon}_a, \bar{\varepsilon}_s$ — енергії можливих конфігурацій протонів біля тетраедра PO_4 .

Сильні короткосяжні кореляції в кристалах типу ADP разом з специфікою кристалічної структури, роблять природним використання для розрахунків наближення чотиричастинкового кластера по короткосяжних і молекулярного поля по далекосяжних взаємодіях. За цих наближень вільна енергія кристала типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ при врахуванні еквівалентності чотиричастинкових кластерних гамільтоніанів в межах примітивної комірки, вибраної в якості кластера, має вигляд [4]:

$$F = -\frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{n}} (2 \ln \text{Sp} [e^{-\beta \hat{H}_4(\mathbf{n})}] - \sum_{f=1}^4 \ln \text{Sp} [e^{-\beta \hat{H}_{1f}(\mathbf{n})}]) + \quad (1.3)$$

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

Тут $\beta = \frac{1}{k_B T}$, k_B — постійна Больцмана, T — абсолютна температура, а чотиричастинковий $\hat{H}_4(\mathbf{n})$ і одночастинковий $\hat{H}_{1f}(\mathbf{n})$ гамільтоніани кластера даються виразами:

$$\begin{aligned} \hat{H}_4(\mathbf{n}) = & \sum_{f=1}^4 (-2\Omega + \frac{1}{2} \eta_f(\mathbf{n})) \hat{S}_f^x(\mathbf{n}) + \frac{1}{2} \sum_{f_1, f_2=1}^4 V_{f_1 f_2} \hat{S}_{f_1}^z(\mathbf{n}) \hat{S}_{f_2}^z(\mathbf{n}) + \\ & + \Phi \prod_{f=1}^4 \hat{S}_f^z(\mathbf{n}) + \sum_{f=1}^4 (\Delta_f(\mathbf{n}) - \gamma_f(\mathbf{n})) \hat{S}_f^z(\mathbf{n}), \quad (1.4) \end{aligned}$$

$$\hat{H}_{1f}(\mathbf{n}) = (-2\Omega + \eta_f(\mathbf{n})) \hat{S}_f^x(\mathbf{n}) + (2\Delta_f(\mathbf{n}) - \gamma_f(\mathbf{n})) \hat{S}_f^z(\mathbf{n}).$$

В (1.4) параметром $\eta_f(\mathbf{n})$ враховується вплив протонної кореляції на тунелювання ($\eta_f(\mathbf{n})$ має зміст середнього "поперечного" поля, що діє на виділений протон з боку близьких сусідів); у свою чергу $\Delta_f(\mathbf{n})$ — це параметр узгодження короткодіючих сил, який визначає вплив протонів сусідніх комірок на f -ий протон \mathbf{n} -ої комірки ($\Delta_f(\mathbf{n})$ має зміст середнього "поздовжнього" поля, яке діє на протон з боку близьких сусідів); $\gamma_f(\mathbf{n})$ — ефективне поле, створене далекосяжною взаємодією:

$$\gamma_f(\mathbf{n}) = \sum_{\mathbf{n}_1, f_1} J_{f f_1}(\mathbf{n}, \mathbf{n}_1) \langle \hat{S}_{f_1}^z(\mathbf{n}_1) \rangle.$$

Параметри $\eta_f(\mathbf{n})$ і $\Delta_f(\mathbf{n})$ визначаються з умови мінімуму вільної енергії:

$$\frac{\partial F}{\partial \eta_f(\mathbf{n})} = \frac{\partial F}{\partial \Delta_f(\mathbf{n})} = 0. \quad (1.5)$$

Умову (1.5) взявши до уваги (1.3) і (1.4) можна записати наступним чином:

$$\text{Sp} [\hat{\rho}_4(\mathbf{n}) \hat{S}_f^\alpha(\mathbf{n})] = \text{Sp} [\hat{\rho}_{1f}(\mathbf{n}) \hat{S}_f^\alpha(\mathbf{n})], \quad \alpha = x, y, \quad (1.6)$$

де

$$\hat{\rho}_4(\mathbf{n}) = \frac{\exp[-\beta \hat{H}_4(\mathbf{n})]}{Z_4(\mathbf{n})}, \quad \hat{\rho}_{1f}(\mathbf{n}) = \frac{\exp[-\beta \hat{H}_{1f}(\mathbf{n})]}{Z_{1f}(\mathbf{n})},$$

$$Z_4(\mathbf{n}) = \text{Sp} e^{-\beta \hat{H}_4(\mathbf{n})}, \quad Z_{1f}(\mathbf{n}) = \text{Sp} e^{-\beta \hat{H}_{1f}(\mathbf{n})}.$$

Рівняння (1.6) називають рівняннями самоузгодження: середнє значення кожної з компонент псевдоспіна — $P_{nf} \equiv \langle \hat{S}_f^z(\mathbf{n}) \rangle$, $X_{nf} \equiv$

$\langle \hat{S}_f^x(\mathbf{n}) \rangle$ — не повинно залежати від того, з якою матрицею густини (чотири- чи одночастинковою) воно обчислено. Отже, для визначення кластерних параметрів можна використовувати або умову мінімуму вільної енергії, або рівняння (1.6).

Щоб обчислити вільну енергію (1.3), необхідно знайти власні значення чотири- і одночастинкових кластерних гамільтоніанів (1.4). Власні значення одночастинкових гамільтоніанів $\hat{H}_{1f}(\mathbf{n})$ легко знаходимо, здійснивши перетворення повороту для псевдоспінових операторів:

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

де $\hat{\sigma}_f^\alpha(\mathbf{n})$ — псевдоспіновий оператор в новій системі координат; φ — параметр повороту, який визначаємо з умови зникнення в $\hat{H}_{1f}(\mathbf{n})$ членів, лінійних по $\hat{\sigma}_f^x(\mathbf{n})$. В результаті такого перетворення $\hat{H}_{1f}(\mathbf{n})$ набуває вигляду:

$$\begin{aligned}\hat{H}_{1f}(\mathbf{n}) &= 2\sqrt{K_f(\mathbf{n})}\hat{\sigma}_f^z(\mathbf{n}), \\ K_f(\mathbf{n}) &= (A_f(\mathbf{n}) + \frac{1}{2}\gamma_f(\mathbf{n}))^2 + (2\Gamma_f(\mathbf{n}) + \Omega)^2.\end{aligned}$$

Тут для зручності запроваджено ще нові варіаційні поля

$$A_f(\mathbf{n}) = \Delta_f(\mathbf{n}) - \gamma_f(\mathbf{n}), \quad \Gamma_f(\mathbf{n}) = -\Omega + \frac{\eta_f(\mathbf{n})}{4}.$$

Тепер легко знайти відповідну одночастинкову статистичну суму

$$Z_{1f}(\mathbf{n}) = 2 \operatorname{ch} \left(\beta \sqrt{K_f(\mathbf{n})} \right). \quad (1.7)$$

Обчислюючи середні значення

$$P_{nf} = \frac{-1}{\beta Z_{1f}(\mathbf{n})} \frac{\partial Z_{1f}(\mathbf{n})}{\partial A_f(\mathbf{n})}, \quad X_{nf} = \frac{-1}{2\beta Z_{1f}(\mathbf{n})} \frac{\partial Z_{1f}(\mathbf{n})}{\partial \Gamma_f(\mathbf{n})},$$

отримуємо

$$\begin{aligned}P_{nf} &= -\frac{A_f(\mathbf{n}) + \frac{\gamma_f(\mathbf{n})}{2}}{\sqrt{K_f(\mathbf{n})}} \operatorname{th} \left(\beta \sqrt{K_f(\mathbf{n})} \right), \\ X_{nf} &= -\frac{2\Gamma_f(\mathbf{n}) - \Omega}{\sqrt{K_f(\mathbf{n})}} \operatorname{th} \left(\beta \sqrt{K_f(\mathbf{n})} \right).\end{aligned}$$

З цієї системи двох рівнянь простими перетвореннями отримуємо поля $A_f(\mathbf{n})$ і $\Gamma_f(\mathbf{n})$ в такому вигляді:

$$\begin{aligned}A_f(\mathbf{n}) &= \frac{P_{nf}}{2\beta \sqrt{P_{nf}^2 + X_{nf}^2}} \ln \frac{1 - \sqrt{P_{nf}^2 + X_{nf}^2}}{1 + \sqrt{P_{nf}^2 + X_{nf}^2}} - \frac{\gamma_f(\mathbf{n})}{2}, \quad (1.8) \\ \Gamma_f(\mathbf{n}) &= \frac{X_{nf}}{4\beta \sqrt{P_{nf}^2 + X_{nf}^2}} \ln \frac{1 - \sqrt{P_{nf}^2 + X_{nf}^2}}{1 + \sqrt{P_{nf}^2 + X_{nf}^2}} - \frac{\Omega}{2}.\end{aligned}$$

Запропоноване Нагамією [1] антисегнетоелектричне впорядкування протонів поблизу тетраедрів PO_4 в кристалах типу ADP, при якому антисегнетоелектрична спонтанна поляризація направлена вздовж осі x , реалізують наступні співвідношення між середніми значеннями псевдоспінів:

$$\begin{aligned}-P_{n1} &= P_{n2} = P_{n3} = -P_{n4}, \quad (1.9) \\ X_{n1} &= X_{n2} = X_{n3} = X_{n4} \equiv X.\end{aligned}$$

На основі встановленого в роботах [4,13] вигляду просторової залежності параметра протонного впорядкування

$$P_{nf} = P_f e^{i\mathbf{k}_z \cdot \mathbf{n}},$$

де $\mathbf{k}_z = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$, $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ — базисні вектори ґратки, оберненої до об'ємочентрованої тетрагональної ґратки, а експонента набуває лише двох значень: $e^{i\mathbf{k}_z \cdot \mathbf{n}} = \pm 1$, що відповідають двом підґраткам, і співвідношень (1.9), (1.8) отримуємо:

$$\begin{aligned}-P_1 &= P_2 = P_3 = -P_4 \equiv P; \\ \gamma_f(\mathbf{n}) &= \gamma_f e^{i\mathbf{k}_z \cdot \mathbf{n}}, \quad \gamma_f = \frac{1}{2}\nu_a P_f, \quad \nu_a = J_{11}(\mathbf{k}_z) - J_{13}(\mathbf{k}_z), \\ J_{f_1 f_2}(\mathbf{k}) &= \sum_{\mathbf{n}-\mathbf{n}_0} J_{f_1 f_2}(\mathbf{n}, \mathbf{n}_0) e^{-\mathbf{k} \cdot (\mathbf{n}-\mathbf{n}_0)}; \quad (1.10) \\ A_f(\mathbf{n}) &= A_f e^{i\mathbf{k}_z \cdot \mathbf{n}}, \quad -A_1 = A_2 = A_3 = -A_4 \equiv A; \\ \Gamma_1(\mathbf{n}) &= \Gamma_2(\mathbf{n}) = \Gamma_3(\mathbf{n}) = \Gamma_4(\mathbf{n}) \equiv \Gamma.\end{aligned}$$

Варіаційні поля A і Γ мають такий вигляд:

$$\begin{aligned}A &= \frac{P}{2\beta Q} \ln \frac{1-Q}{1+Q} - \frac{1}{4}\nu_a P, \\ \Gamma &= \frac{X}{4\beta Q} \ln \frac{1-Q}{1+Q} - \frac{\Omega}{2}, \quad (1.11) \\ Q &= \sqrt{P^2 + X^2}.\end{aligned}$$

З вигляду $P_{\mathbf{n}f}$ та (1.10) легко зрозуміти, що, взявши $\hat{S}_f^z(\mathbf{n}) = \hat{S}_f^z e^{i\mathbf{k}z\mathbf{n}}$, можна позбутись залежності від \mathbf{n} у кластерних гамільтонах:

$$\hat{H}_4 \equiv \hat{H}_4(\mathbf{n}) = 2\Gamma \sum_{f=1}^4 \hat{S}_f^x + V(\hat{S}_1^z \hat{S}_2^z + \hat{S}_2^z \hat{S}_3^z + \hat{S}_3^z \hat{S}_4^z + \hat{S}_4^z \hat{S}_1^z) + U(\hat{S}_1^z \hat{S}_3^z + \hat{S}_2^z \hat{S}_4^z) + \Phi \hat{S}_1^z \hat{S}_2^z \hat{S}_3^z \hat{S}_4^z + \sum_{f=1}^4 A_f \hat{S}_f^z, \quad (1.12)$$

$$\hat{H}_{1f} \equiv \hat{H}_{1f}(\mathbf{n}) = 2(2\Gamma + \Omega) \hat{S}_f^x + (A_f + \frac{1}{4} \nu_a P_f) \hat{S}_f^z.$$

Нам залишилось ще знайти власні значення чотиричастинкового гамільтона $\hat{H}_4(\mathbf{n})$. Для цього скористаємось його симетрійними властивостями. Як показав теоретико-груповий аналіз, група симетрії гамільтона $\hat{H}_4(\mathbf{n})$ в парафазі ($T > T_N : A = 0, P = 0$) ізоморфна точковій групі D_{4h} , а в антисегнетоелектричній фазі ($T < T_N : A \neq 0, P \neq 0$) її підгрупі D_2 . При переході до матричного представлення початковий повний ортонормований базис (неважко встановити, що його розмірність рівна 16) зручно вибрати з функцій, які є добутками одночастинкових псевдоспінових хвильових функцій (спінів) — власних функцій операторів \hat{S}_f^z , наступним чином:

f	1	2	3	4	f	1	2	3	4
φ_1	-	+	+	-	φ_9	-	+	+	+
φ_2	+	+	+	-	φ_{10}	+	+	+	+
φ_3	-	-	+	-	φ_{11}	-	-	+	+
φ_4	+	-	+	-	φ_{12}	+	-	+	+
φ_5	-	+	-	-	φ_{13}	-	+	-	+
φ_6	+	+	-	-	φ_{14}	+	+	-	+
φ_7	-	-	-	-	φ_{15}	-	-	-	+
φ_8	+	-	-	-	φ_{16}	+	-	-	+

(1.13)

Тут знак "+" відповідає спінору $\binom{1}{0}$ і присутності протона на f -му зв'язку в положенні "1", а знак "-" відповідає спінору $\binom{0}{1}$ і відсутності протона в положенні "1" (він знаходиться, очевидно, в положенні "2" — див. рис. 1). Ортогональність вибраного базису очевидна. В цьому базисі матриця чотиричастинкового гамільтона (H_4) після перенормування її на постійну величину $-\left(\frac{1}{8}\tilde{\varepsilon} + \frac{1}{2}\tilde{w} + \frac{1}{8}\tilde{w}_1\right)\delta_{ij}$ (δ_{ij} — символи Кронекера), що, очевидно, не вплине на подальші результати, має вигляд (Д.1). Використовуючи симетрію \hat{H}_4 пе-

реїдемо до нового базису: $\psi = \bar{U}^+(T)\varphi$, де ψ і φ вектори-стовпці $\psi = (\psi_1 \dots \psi_{16})^T$, $\varphi = (\varphi_1 \dots \varphi_{16})^T$. Унітарна матриця переходу має наступний вигляд: $\bar{U}^+(T) = \bar{U}_{af}^+ \theta(T_N - T) + \bar{U}_p^+ \theta(T - T_N)$. Тут $\theta(T)$ — тета-функція. Вигляд матриць \bar{U}_{af}^+ та \bar{U}_p^+ дано в додатку (див. (Д.2) і (Д.3) відповідно). Перехід до нового базису приводить матрицю гамільтона \hat{H}_4 до квазидіагонального вигляду — \bar{H}_4 :

$$\bar{H}_4 = \bar{H}_{4af} \theta(T_N - T) + \bar{H}_{4p} \theta(T - T_N). \quad (1.14)$$

Тут

$$\bar{H}_{4af} = \tilde{B}_1 \oplus \tilde{B}_2 \oplus \tilde{B}_3 \oplus \tilde{B}_4, \quad (1.15)$$

$$\tilde{B}_1 = \begin{pmatrix} -2A & 0 & 0 & 2\Gamma & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2A & 0 & 0 & 2\Gamma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{\varepsilon} & \sqrt{2}\Gamma & \sqrt{2}\Gamma & 0 & 0 \\ 2\Gamma & 0 & \sqrt{2}\Gamma & \tilde{w} - A & 0 & \sqrt{2}\Gamma & \sqrt{2}\Gamma \\ 0 & 2\Gamma & \sqrt{2}\Gamma & 0 & \tilde{w} + A & \sqrt{2}\Gamma & \sqrt{2}\Gamma \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}\Gamma & \sqrt{2}\Gamma & \tilde{w}_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}\Gamma & \sqrt{2}\Gamma & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\tilde{B}_2 = \begin{pmatrix} \tilde{\varepsilon} & \sqrt{2}\Gamma & \sqrt{2}\Gamma \\ \sqrt{2}\Gamma & \tilde{w} - A & 0 \\ \sqrt{2}\Gamma & 0 & \tilde{w} + A \end{pmatrix}, \quad \tilde{B}_3 = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2}\Gamma & \sqrt{2}\Gamma \\ \sqrt{2}\Gamma & \tilde{w} - A & 0 \\ \sqrt{2}\Gamma & 0 & \tilde{w} + A \end{pmatrix},$$

$$\tilde{B}_4 = \begin{pmatrix} \tilde{w} - A & 0 & \sqrt{2}\Gamma \\ 0 & \tilde{w} + A & \sqrt{2}\Gamma \\ \sqrt{2}\Gamma & \sqrt{2}\Gamma & \tilde{w}_1 \end{pmatrix},$$

та

$$\bar{H}_{4p} = \tilde{B}_{p1} \oplus \tilde{B}_{p2} \oplus \tilde{B}_{p3} \oplus \tilde{B}_{p4} \oplus \tilde{B}_{p3} \oplus \tilde{B}_{p4} \oplus \tilde{B}_{p5} \oplus \tilde{B}_{p6} \oplus \tilde{B}_{p4}, \quad (1.16)$$

$$\tilde{B}_{p1} = \begin{pmatrix} \tilde{\varepsilon} & 0 & 2\Gamma & 0 \\ 0 & 0 & 2\sqrt{2}\Gamma & 0 \\ 2\Gamma & 2\sqrt{2}\Gamma & \tilde{w} & 2\Gamma \\ 0 & 0 & 2\Gamma & \tilde{w}_1 \end{pmatrix}, \quad \tilde{B}_{p2} = \begin{pmatrix} \tilde{\varepsilon} & 2\Gamma \\ 2\Gamma & \tilde{w} \end{pmatrix},$$

$$\tilde{B}_{p3} = \begin{pmatrix} 0 & 2\Gamma \\ 2\Gamma & \tilde{w} \end{pmatrix}, \quad \tilde{B}_{p4} = \tilde{w}, \quad \tilde{B}_{p5} = 0, \quad \tilde{B}_{p6} = \begin{pmatrix} \tilde{w}_1 & 2\Gamma \\ 2\Gamma & \tilde{w} \end{pmatrix}.$$

Розв'язуючи задачу на власні значення матриць \bar{H}_{4af} і \bar{H}_{4p} отримуємо наступні рівняння:

$$E^7 + E^6 k_6 + E^5 k_5 + E^4 k_4 + E^3 k_3 + E^2 k_2 + E k_1 + k_0 = 0, \\ E^3 + E^2 l_2 + E l_1 + l_0 = 0, \quad (1.17)$$

$$\begin{aligned} E^3 - 2\tilde{w}E^2 + Ed_1 + 4\Gamma^2\tilde{w} &= 0, \\ E^3 + E^2m_2 + Em_1 + m_0 &= 0, \end{aligned}$$

в антисегнетоелектричній фазі та такі результати для власних значень у параелектричній фазі:

$$\begin{aligned} E_{p1}, E_{p2}, E_{p3}, E_{p4} &\text{ — корені рівняння:} \\ E^4 + E^3(-\tilde{w} - \bar{w}_1) + E^2(\tilde{w}_1\tilde{\varepsilon} + \tilde{w}\bar{w}_1 - 16\Gamma^2) + \\ &+ E(12\Gamma^2\bar{w}_1 - \tilde{w}_1\tilde{w}\tilde{\varepsilon}) - 8\Gamma^2\tilde{w}_1\tilde{\varepsilon} = 0, \\ E_{p5,6} &= \frac{1}{2}\left(\tilde{w} + \tilde{\varepsilon} \pm \sqrt{(\tilde{w} - \tilde{\varepsilon})^2 + 16\Gamma^2}\right), \\ E_{p7(10),8(11)} &= \frac{1}{2}\left(\tilde{w} \pm \sqrt{\tilde{w}^2 + 16\Gamma^2}\right), \\ E_{p9,12,16} &= \tilde{w}; \quad E_{p13} = 0, \\ E_{p14,15} &= \frac{1}{2}\left(\tilde{w}_1 + \tilde{w} \pm \sqrt{(\tilde{w}_1 - \tilde{w})^2 + 16\Gamma^2}\right). \end{aligned} \quad (1.18)$$

Тут використано позначення:

$$\begin{aligned} k_0 &= -16\Gamma^2A^2\tilde{w}_1\tilde{w}\tilde{\varepsilon}, \\ k_1 &= 4A^4\tilde{\varepsilon}\tilde{w}_1 + 32\Gamma^4\tilde{w}_1\tilde{\varepsilon} - 4A^2\tilde{w}^2\tilde{w}_1\tilde{\varepsilon} + 32A^2\Gamma^2\tilde{w}\bar{w}_1, \\ k_2 &= 4A^2(\tilde{w}^2\bar{w}_1 + 2\tilde{w}_1\tilde{w}\tilde{\varepsilon}) - 4A^4\bar{w}_1 - 48\Gamma^4(\tilde{\varepsilon} + \tilde{w}) + \\ &+ 12\Gamma^2\tilde{w}_1\tilde{w}\tilde{\varepsilon} - 16A^2\Gamma^2(3\tilde{w} + \bar{w}_1), \\ k_3 &= -A^2(4\tilde{w}^2 + 5\tilde{\varepsilon}\tilde{w}_1 + 8\tilde{w}\bar{w}_1) - 4\Gamma^2(4\tilde{w}\bar{w}_1 + 3\tilde{w}_1\tilde{\varepsilon}) + \\ &+ 4A^4 + 32\Gamma^2A^2 + 64\Gamma^4 + \tilde{w}^2\tilde{w}_1\tilde{\varepsilon}, \\ k_4 &= A^2(8\tilde{w} + 5\bar{w}_1) - \tilde{w}^2\bar{w}_1 - 2\tilde{w}_1\tilde{w}\tilde{\varepsilon} + 4\Gamma^2(5\tilde{w} + 4\bar{w}_1), \\ k_5 &= \tilde{w}^2 + 2\tilde{w}\bar{w}_1 + \tilde{\varepsilon}\tilde{w}_1 - 5A^2 - 20\Gamma^2, \quad k_6 = -2\tilde{w} - \bar{w}_1; \\ l_0 &= -\tilde{\varepsilon}\tilde{w}^2 + \tilde{\varepsilon}A^2 + 4\Gamma^2\tilde{w}, \quad l_1 = \tilde{w}^2 + 2\tilde{w}\tilde{\varepsilon} - A^2 - 4\Gamma^2, \\ l_2 &= -2\tilde{w} - \tilde{\varepsilon}; \quad m_0 = -\tilde{w}_1\tilde{w}^2 + \tilde{w}_1A^2 + 4\Gamma^2\tilde{w}, \\ m_1 &= \tilde{w}^2 + 2\tilde{w}\tilde{w}_1 - A^2 - 4\Gamma^2, \quad m_2 = -2\tilde{w} - \tilde{w}_1; \\ d_1 &= \tilde{w}^2 - A^2 - 4\Gamma^2; \quad \bar{w}_1 = \tilde{w}_1 + \tilde{\varepsilon}. \end{aligned}$$

Таким чином, задача розрахунку вільної енергії в кластерному наближенні зводиться до діагоналізації матриць (1.15) та (1.16), або до розв'язання відповідних алгебраїчних рівнянь сьомого і третього порядків (1.17) у низькотемпературній та четвертого (1.18) у високотемпературній фазах.

2. Спонтанна поляризація підґраток та деякі термодинамічні характеристики антисегнетоелектриків типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

Спонтанна поляризація примітивних комірок двох еквівалентних протилежно поляризованих вздовж осі x підґраток антисегнетоелектрика типу ADP пов'язана певним чином з впорядкуванням протонів на водневих зв'язках, що зв'язують тетраедри PO_4 [1,2,30]. В рамках протонної моделі, взявши до уваги ці особливості, маємо загальний зв'язок спонтанної поляризації примітивної комірки підґраток антисегнетоелектрика типу ADP $\mathcal{P}_x(\mathbf{n})$ з відповідними параметрами протонного впорядкування P_{nf} в такий спосіб:

$$\mathcal{P}_x(\mathbf{n}) = \frac{\mu_x}{v} \left(\frac{P_{n3}}{2} - \frac{P_{n1}}{2} \right) = \frac{\mu_x}{v} P e^{ik_x \mathbf{n}}. \quad (2.1)$$

Вираз (2.1) передбачає наступну поляризацію вздовж x -напрямку першої та другої підґраток відповідно:

$$\mathcal{P}_{xI} = \mathcal{P}, \quad \mathcal{P}_{xII} = -\mathcal{P}. \quad \mathcal{P} = \frac{\mu_x}{v} P$$

Тут μ_x — ефективний дипольний момент водневого зв'язка вздовж осі x , v — об'єм примітивної комірки.

Тепер зупинимось на результатах, отриманих для деяких термодинамічних характеристик. Вільну енергію протонної системи кристалів типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, що припадає на один моль речовини, отримуємо з (1.3) врахувавши (1.7), (1.9), (1.10), (1.17), (1.18):

$$f = RT \left(-\ln Z_4 + 2 \ln Z_1 + \frac{\beta}{4} \nu_a P^2 \right), \quad (2.2)$$

де R — універсальна газова постійна,

$$\begin{aligned} Z_4 &= \sum_{i=1}^{16} \exp(-\beta E_i), \quad E_i \text{ — корені рівнянь (1.17),} \\ Z_1 &= 2 \operatorname{ch}(\beta\sqrt{K}), \quad K = \left(A + \frac{\nu_a}{4} P \right)^2 + (2\Gamma + \Omega)^2. \end{aligned}$$

Ентропія протонної системи при цьому дається виразом:

$$S = -\frac{f}{T} + R\beta \left(\frac{1}{4} \nu_a P^2 + \frac{1}{Z_4} \sum_{i=1}^{16} \exp(-\beta E_i) E_i + 2\sqrt{K} \operatorname{th}(\beta\sqrt{K}) \right). \quad (2.3)$$

Виразу для теплоємності не наводимо, бо він дуже громіздкий. Крім цього, при числових розрахунках її можна обчислювати числовим диференціюванням ентропії по температурі.

Усі фізичні характеристики містять варіаційні параметри A і Γ . Для їх знаходження з умови мінімуму вільної енергії (2.2) отримуємо наступну систему рівнянь для невідомих P і X , через які вони виражаються співвідношеннями (1.11):

$$\begin{cases} P = \frac{1}{2Z_4} \sum_{i=1}^{16} \exp(-\beta E_i) E_{iA} \\ X = \frac{1}{4Z_4} \sum_{i=1}^{16} \exp(-\beta E_i) E_{i\Gamma}. \end{cases} \quad (2.4)$$

Тут запроваджено такі позначення:

$$\begin{aligned} E_{iA} &= -\frac{E_i^5 k_{5A} + E_i^4 k_{4A} + E_i^3 k_{3A} + E_i^2 k_{2A} + E_i k_{1A} + k_{0A}}{7E_i^6 + 6E_i^5 k_6 + 5E_i^4 k_5 + 4E_i^3 k_4 + 3E_i^2 k_3 + 2E_i k_2 + k_1}, \\ k_{0A} &= -32\Gamma^2 A \tilde{w}_1 \tilde{w} \tilde{\varepsilon}, \quad k_{1A} = 16A^3 \tilde{\varepsilon} \tilde{w}_1 - 8A \tilde{w}^2 \tilde{w}_1 \tilde{\varepsilon} + 64A\Gamma^2 \tilde{w} \tilde{w}_1, \\ k_{2A} &= 8A(\tilde{w}^2 \tilde{w}_1 + 2\tilde{w}_1 \tilde{w} \tilde{\varepsilon}) - 16A^3 \tilde{w}_1 - 32A\Gamma^2(3\tilde{w} + \tilde{w}_1), \\ k_{3A} &= -2A(4\tilde{w}^2 + 5\tilde{\varepsilon} \tilde{w}_1 + 8\tilde{w} \tilde{w}_1) + 16A^3 + 64\Gamma^2 A, \\ k_{4A} &= 2A(8\tilde{w} + 5\tilde{w}_1), \quad k_{5A} = -10A, \quad i = \overline{1, 7}; \\ E_{iA} &= \frac{2A(E_i - \tilde{\varepsilon})}{3E_i^2 + 2E_i l_2 + l_1}, \quad i = \overline{8, 10}; \\ E_{iA} &= \frac{2AE_i}{3E_i^2 - 4\tilde{w} E_i + d_1}, \quad i = \overline{11, 13}; \\ E_{iA} &= \frac{2A(E_i - \tilde{w}_1)}{3E_i^2 + 2E_i m_2 + m_1}, \quad i = \overline{14, 16}; \\ E_{i\Gamma} &= -\frac{E_i^5 k_{5\Gamma} + 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}}{7E_i^6 + 6E_i^5 k_6 + 5E_i^4 k_5 + 4E_i^3 k_4 + 3E_i^2 k_3 + 2E_i k_2 + k_1}, \\ k_{0\Gamma} &= -32A^2 \Gamma \tilde{w}_1 \tilde{w} \tilde{\varepsilon}, \quad k_{1\Gamma} = 128\Gamma^3 \tilde{w}_1 \tilde{\varepsilon} + 64A^2 \Gamma \tilde{w} \tilde{w}_1, \\ k_{2\Gamma} &= -192\Gamma^3 \tilde{w}_1 + 24\Gamma \tilde{w}_1 \tilde{w} \tilde{\varepsilon} - 32A^2 \Gamma(3\tilde{w} + \tilde{w}_1), \\ k_{3\Gamma} &= 8\Gamma(4\tilde{w} \tilde{w}_1 + 3\tilde{w}_1 \tilde{\varepsilon}) - 64\Gamma A^2 - 256\Gamma^3, \\ k_{4\Gamma} &= 8\Gamma(5\tilde{w} + 4\tilde{w}_1), \quad k_{5\Gamma} = -40\Gamma, \quad i = \overline{1, 7}; \\ E_{i\Gamma} &= \frac{8\Gamma(E_i - \tilde{w})}{3E_i^2 + 2E_i l_2 + l_1}, \quad i = \overline{8, 10}; \\ E_{i\Gamma} &= \frac{8\Gamma(E_i - \tilde{w})}{3E_i^2 - 4\tilde{w} E_i + d_1}, \quad i = \overline{11, 13}; \\ E_{i\Gamma} &= \frac{8\Gamma(E_i - \tilde{w})}{3E_i^2 + 2E_i m_2 + m_1}, \quad i = \overline{14, 16}. \end{aligned}$$

У високотемпературній фазі ($T > T_N$) отримані фізичні характеристики набувають дещо простішого вигляду. Так вільна енергія

(2.2) у цій температурній області після врахування (1.18) має вигляд:

$$f_p = RT \left(-\ln Z_{4p} + 2 \ln \operatorname{ch}(\beta(2\Gamma + \Omega)) + 2 \ln 2 \right),$$

де

$$\begin{aligned} Z_{4p} &= \sum_{i=1}^4 e^{-\beta E_{pi}} + \kappa(\tilde{\varepsilon}) + 2\kappa(0) + \kappa(\tilde{w}_1) + 3e^{-\beta \tilde{w}} + 1, \\ \kappa(\lambda) &= 2e^{-\frac{\beta}{2}(\tilde{w} + \lambda)} \operatorname{ch} \left(\frac{\beta}{2} \sqrt{(\tilde{w} - \lambda)^2 + 16\Gamma^2} \right). \end{aligned}$$

Ентропія протонної системи при цьому дається виразом:

$$\begin{aligned} S_p &= -\frac{f_p}{T} + \frac{R\beta}{Z_{4p}} \left(Z_{4p}(4\Gamma + 2\Omega) \operatorname{th}(\beta(2\Gamma + \Omega)) + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{i=1}^4 \exp(-\beta E_{pi}) E_{pi} + \zeta(\tilde{\varepsilon}) + 2\zeta(0) + \zeta(\tilde{w}_1) + 3\tilde{w} e^{-\beta \tilde{w}} \right). \end{aligned} \quad (2.5)$$

Тут для компактності запису введено функцію $\zeta(\lambda)$:

$$\begin{aligned} \zeta(\lambda) &= e^{-\frac{\beta}{2}(\tilde{w} + \lambda)} \left[(\tilde{w} + \lambda) \operatorname{ch} \left(\frac{\beta}{2} \sqrt{(\tilde{w} - \lambda)^2 + 16\Gamma^2} \right) - \right. \\ &\quad \left. - \sqrt{(\tilde{w} - \lambda)^2 + 16\Gamma^2} \operatorname{sh} \left(\frac{\beta}{2} \sqrt{(\tilde{w} - \lambda)^2 + 16\Gamma^2} \right) \right]. \end{aligned}$$

У параелектричній фазі залишається один варіаційний параметр Γ

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

який визначається на основі рівняння для невідомого X :

$$X = -\frac{Z_{4p}\Gamma}{4Z_{4p}}, \quad (2.6)$$

де

$$\begin{aligned} Z_{4p\Gamma} &= \sum_{i=1}^4 e^{-\beta E_{pi}} E_{pi\Gamma} + \xi(\tilde{\varepsilon}) + 2\xi(0) + \xi(\tilde{w}_1), \\ E_{pi\Gamma} &= \frac{(32E_{pi}^2 - 24\tilde{w}_1 E_{pi} + 16\tilde{w}_1 \tilde{\varepsilon})\Gamma}{4E_{pi}^3 - 3(\tilde{w}_1 + \tilde{w})E_{pi}^2 + 2(\tilde{w} \tilde{w}_1 + \tilde{w}_1 \tilde{\varepsilon} - 16\Gamma^2)E_{pi} + 12\Gamma^2 \tilde{w}_1 - \tilde{\varepsilon} \tilde{w} \tilde{w}_1}, \\ \xi(\lambda) &= -\frac{16\Gamma}{\sqrt{(\tilde{w} - \lambda)^2 + 16\Gamma^2}} e^{-\frac{\beta}{2}(\tilde{w} + \lambda)} \operatorname{sh} \left(\frac{\beta}{2} \sqrt{(\tilde{w} - \lambda)^2 + 16\Gamma^2} \right). \end{aligned}$$

Умова неперервності вільної енергії при фазовому переході першого роду та система рівнянь (2.4) дають систему рівнянь для визначення температури антисегнетоелектричного фазового переходу T_N :

$$\begin{cases} f(X, P, T_N) = f_p(X, T_N), \\ P = \frac{1}{2Z_4} \sum_{i=1}^{16} \exp(-\beta E_i) E_{iA}, \\ X = \frac{1}{4Z_4} \sum_{i=1}^{16} \exp(-\beta E_i) E_{i\Gamma}. \end{cases} \quad (2.7)$$

Тут всі залежні від температури величини беруться при $T = T_N$.

Отже, у цьому розділі ми отримали вирази для спонтанної поляризації, вільної енергії та ентропії антисегнетоелектриків типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ і системи рівнянь для визначення варіаційних параметрів та температури фазового переходу. Для розрахунку цих фізичних характеристик необхідно розв'язувати систему двох трансцендентних рівнянь з невідомими параметрами X і P та одночасним знаходженням власних значень чотиричастинкового кластерного гамільтоніана.

3. Тензор статичної діелектричної сприйнятливості антисегнетоелектриків типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

Перейдемо до розгляду статичних діелектричних властивостей протонної моделі антисегнетоелектриків типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. При прикладанні до кристалів ADP слабкого макроскопічного постійного електричного поля $\mathbf{E} = (E_x, E_y, E_z)$ модельний гамільтоніан протонної системи має вигляд:

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

Тут \hat{H} дається виразом (1.1), а \hat{V} описує взаємодію протонів з електричним полем \mathbf{E} :

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

де $\boldsymbol{\mu}_f = (\mu_f^x, \mu_f^y, \mu_f^z)$ — ефективний дипольний момент f -го водневого зв'язка. Для його компонент мають місце такі співвідношення:

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

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

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

$$\hat{H}_{4\mathbf{E}} = \hat{H}_4 + \sum_{f=1}^4 (\eta_{f\mathbf{E}} \hat{S}_f^x + A_{f\mathbf{E}} \hat{S}_f^z), \quad (3.1)$$

$$\hat{H}_{1f\mathbf{E}} = \hat{H}_{1f} + 2\eta_{f\mathbf{E}} \hat{S}_f^x + 2(A_{f\mathbf{E}} + \frac{1}{4} \sum_{f_1}^4 J_{ff_1}(0) P_{f_1\mathbf{E}} + \frac{1}{2} \boldsymbol{\mu}_f \mathbf{E}) \hat{S}_f^z.$$

Тут \hat{H}_4 і \hat{H}_{1f} відомі нам гамільтоніани (1.12), а $\eta_{f\mathbf{E}}$ і $A_{f\mathbf{E}}$ — внески в варіаційні поля, зумовлені зовнішнім електричним полем, так що

$$\eta_{f\mathbf{E}} = A_{f\mathbf{E}} = 0 \quad \text{при} \quad \mathbf{E} = 0.$$

Ми також використали, врахувавши (1.9) і (1.10), таке представлення середніх значень псевдоспінів за наявності поля \mathbf{E} :

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

Відмінна від нуля поляризація антисегнетоелектричного кристала виникає лише за наявності зовнішнього поля і пов'язана таким способом з середніми значеннями квазіспінів:

$$\mathcal{P}_x = \frac{\mu_x}{2v} (P_{3\mathbf{E}} - P_{1\mathbf{E}}), \quad \mathcal{P}_y = \frac{\mu_y}{2v} (P_{2\mathbf{E}} - P_{4\mathbf{E}}), \quad \mathcal{P}_z = \frac{\mu_z}{2v} \sum_{f=1}^4 P_{f\mathbf{E}}.$$

Тому щоб знайти тензор статичної діелектричної сприйнятливості кристалів типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$:

$$\chi_{\alpha\beta} = \frac{1}{\varepsilon_0} \left. \frac{dP_\alpha}{dE_\beta} \right|_{\mathbf{E}=0}, \quad \alpha, \beta = x, y, z,$$

ε_0 — електрична стала, потрібно знайти похідні $P_{f\alpha} = \left. \frac{dP_{f\mathbf{E}}}{dE_\alpha} \right|_{\mathbf{E}=0}$. Їх ми знаходимо на основі рівнянь самоузгодження, що визначають невідомі $X_{f\mathbf{E}}$ і $P_{f\mathbf{E}}$:

$$\begin{cases} X_{f\mathbf{E}} = \frac{-2}{\beta Z_{4\mathbf{E}}} \frac{\partial Z_{4\mathbf{E}}}{\partial \eta_{f\mathbf{E}}} - X, \\ P_{f\mathbf{E}} = \frac{-2}{\beta Z_{4\mathbf{E}}} \frac{\partial Z_{4\mathbf{E}}}{\partial A_{f\mathbf{E}}} - P_f, \end{cases} \quad (3.2)$$

де $Z_{4\mathbf{E}} = Sp e^{-\beta \hat{H}_{4\mathbf{E}}}$ — чотиричастинкова статистична сума при наявності поля, а варіаційні поля $\eta_{f\mathbf{E}}$ і $A_{f\mathbf{E}}$, отримані на основі одночастинкового кластерного гамільтоніана $\hat{H}_{1f\mathbf{E}}$, наступні:

$$\begin{aligned}\eta_{f\mathbf{E}} &= (X + X_{f\mathbf{E}})L_{f\mathbf{E}} - 2\Gamma - \Omega, \\ A_{f\mathbf{E}} &= (P_f + P_{f\mathbf{E}})L_{f\mathbf{E}} - \frac{1}{4} \sum_{f_1=1}^4 J_{ff_1}(0)P_{f_1\mathbf{E}} - \frac{1}{2}\mu_{f\mathbf{E}} - A_f - \frac{\nu_a}{4}P_f.\end{aligned}$$

Тут

$$L_{f\mathbf{E}} = \frac{1}{2\beta\sqrt{(P_f + P_{f\mathbf{E}})^2 + (X + X_{f\mathbf{E}})^2}} \ln \frac{1 - \sqrt{(P_f + P_{f\mathbf{E}})^2 + (X + X_{f\mathbf{E}})^2}}{1 + \sqrt{(P_f + P_{f\mathbf{E}})^2 + (X + X_{f\mathbf{E}})^2}}.$$

Продиференціюємо систему рівнянь (3.2) по компонентах E_α поля \mathbf{E} і покладемо поле рівним нулю ($\mathbf{E} = 0$). В результаті одержуємо для визначення похідних $P_{f\alpha}$ ($\alpha = x, y, z$) лінійні системи рівнянь:

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

причому

$$\begin{aligned}A_{f\alpha} &= A_{11}P_{f\alpha} + A_{12f}X_{f\alpha} - \frac{1}{4} \sum_{f_1=1}^4 J_{ff_1}(0)P_{f_1\alpha} - \frac{1}{2}\mu_{f\alpha}^\alpha, \\ \eta_{f\alpha} &= A_{12f}P_{f\alpha} + A_{22}X_{f\alpha}.\end{aligned}$$

Тут запроваджено позначення:

$$X_{f\alpha} = \left. \frac{dX_{f\mathbf{E}}}{dE_\alpha} \right|_{\mathbf{E}=0}, \quad A_{f\alpha} = \left. \frac{dA_{f\mathbf{E}}}{dE_\alpha} \right|_{\mathbf{E}=0}, \quad \eta_{f\alpha} = \left. \frac{d\eta_{f\mathbf{E}}}{dE_\alpha} \right|_{\mathbf{E}=0},$$

а коефіцієнти в рівняннях мають такий вигляд:

$$\begin{aligned}R_{ff_1} &= -\frac{2}{\beta Z_4} \frac{\partial^2 Z_{4\mathbf{E}}}{\partial A_{f\mathbf{E}} \partial A_{f_1\mathbf{E}}} \Bigg|_{\substack{A_{f\mathbf{E}}=0 \\ A_{f_1\mathbf{E}}=0}} + \frac{1}{2}\beta P_f P_{f_1}, \\ M_{ff_1} &= -\frac{2}{\beta Z_4} \frac{\partial^2 Z_{4\mathbf{E}}}{\partial A_{f\mathbf{E}} \partial \eta_{f_1\mathbf{E}}} \Bigg|_{\substack{A_{f\mathbf{E}}=0 \\ \eta_{f_1\mathbf{E}}=0}} + \frac{1}{2}\beta P_f X, \\ N_{ff_1} &= -\frac{2}{\beta Z_4} \frac{\partial^2 Z_{4\mathbf{E}}}{\partial \eta_{f\mathbf{E}} \partial \eta_{f_1\mathbf{E}}} \Bigg|_{\substack{\eta_{f\mathbf{E}}=0 \\ \eta_{f_1\mathbf{E}}=0}} + \frac{1}{2}\beta X^2, \quad (3.3)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}A_{11} &= \frac{X^2}{2\beta Q^3} \ln \frac{1-Q}{1+Q} - \frac{P^2}{\beta Q^2(1-Q^2)}, \\ A_{22} &= \frac{P^2}{2\beta Q^3} \ln \frac{1-Q}{1+Q} - \frac{X^2}{\beta Q^2(1-Q^2)}, \\ -A_{121} &= A_{122} = A_{123} = -A_{124} \equiv A_{12}, \\ A_{12} &= -\frac{PX}{2\beta Q^3} \ln \frac{1-Q}{1+Q} - \frac{PX}{\beta Q^2(1-Q^2)}.\end{aligned}$$

Розв'язавши ці лінійні системи рівнянь знаходимо компоненти тензора статичної діелектричної сприйнятливості протонної моделі антисегнетоелектриків типу ADP

$$\chi_{\alpha\beta} = \frac{\mu_\alpha^2(1 + \delta_{\alpha z})}{2v\varepsilon_0} \frac{D_{\alpha\alpha}}{D_\alpha} \delta_{\alpha\beta}, \quad \alpha, \beta = x, y, z. \quad (3.4)$$

Тут

$$D_\alpha = \begin{vmatrix} a_{1\alpha} - 1 & a_{2\alpha} & a_{3\alpha} & a_{4\alpha} \\ a_{2\alpha} & a_{1\alpha} - 1 & a_{4\alpha} & a_{3\alpha} \\ b_{1\alpha} & b_{2\alpha} & b_{3\alpha} - 1 & b_{4\alpha} \\ b_{2\alpha} & b_{1\alpha} & b_{4\alpha} & b_{3\alpha} - 1 \end{vmatrix},$$

$$D_{\alpha\alpha} = \begin{vmatrix} R_{1\alpha} & a_{2\alpha} & a_{3\alpha} & a_{4\alpha} \\ R_{2\alpha} & a_{1\alpha} - 1 & a_{4\alpha} & a_{3\alpha} \\ M_{1\alpha} & b_{2\alpha} & b_{3\alpha} - 1 & b_{4\alpha} \\ M_{2\alpha} & b_{1\alpha} & b_{4\alpha} & b_{3\alpha} - 1 \end{vmatrix}, \quad \alpha = x, y;$$

$$D_{zz} = 1, \quad D_z = \frac{-(1 - M_z A_{12})^2 + N_z A_{22} + R_z N_z A_{12}^2}{R_z(1 - N_z A_{22}) + M_z^2 A_{22}} + A_{11} - \frac{\nu_z}{4}.$$

Водночас

$$\begin{aligned}a_{1\alpha} &= R_{1\alpha}(A_{11} + \frac{1}{4}\nu_\alpha) + M_{1\alpha}A_{12}, & a_{3\alpha} &= R_{1\alpha}A_{12} + M_{1\alpha}A_{22}, \\ a_{2\alpha} &= R_{2\alpha}(A_{11} + \frac{1}{4}\nu_\alpha) + M_{2\alpha}A_{12}, & a_{4\alpha} &= R_{2\alpha}A_{12} + M_{2\alpha}A_{22}, \\ b_{1\alpha} &= M_{1\alpha}(A_{11} + \frac{1}{4}\nu_\alpha) + N_{1\alpha}A_{12}, & b_{3\alpha} &= M_{1\alpha}A_{12} + N_{1\alpha}A_{22}, \\ b_{2\alpha} &= M_{2\alpha}(A_{11} + \frac{1}{4}\nu_\alpha) + N_{2\alpha}A_{12}, & b_{4\alpha} &= M_{2\alpha}A_{12} + N_{2\alpha}A_{22}, \\ R_{1\alpha} &= R_{11} - R_{13}, & M_{1\alpha} &= -M_{11} - M_{13}, & N_{1\alpha} &= N_{11} + N_{13}, \\ R_{2\alpha} &= R_{14} - R_{12}, & M_{2\alpha} &= -M_{12} - M_{14}, & N_{2\alpha} &= N_{12} + N_{14}, \\ \nu_\alpha &= J_{11}(0) - J_{13}(0), & \alpha &= x, y;\end{aligned}$$

$$R_z = R_{11} + R_{12} + R_{13} + R_{14}, \quad N_z = N_{11} - N_{12} - N_{13} + N_{14},$$

$$M_z = -M_{11} + M_{12} + M_{13} - M_{14}, \quad \nu_z = J_{11}(0) + 2J_{12}(0) + J_{13}(0).$$

Щодо коефіцієнтів $R_{f_1 f_2}$, $M_{f_1 f_2}$, $N_{f_1 f_2}$, які означені виразами (3.3), то для їх обчислення достатньо знайти статистичну суму з точністю до другого порядку по малих полях $\eta_{f\mathbf{E}}$ і $A_{f\mathbf{E}}$, застосовуючи теорію збурень до гамільтоніана $\hat{H}_{4\mathbf{E}}$. Нехай маємо

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

тоді з (3.3) одержимо:

$$R_{f_1 f_2} = -\frac{2}{Z_4} \sum_{i=1}^{16} e^{-\beta E_i} \left(\beta \frac{\partial E_i^{(1)}}{\partial A_{f_1 \mathbf{E}}} \frac{\partial E_i^{(1)}}{\partial A_{f_2 \mathbf{E}}} - \frac{\partial^2 E_i^{(2)}}{\partial A_{f_1 \mathbf{E}} \partial A_{f_2 \mathbf{E}}} \right) + \frac{\beta}{2} P_{f_1} P_{f_2},$$

$$M_{f_1 f_2} = -\frac{2}{Z_4} \sum_{i=1}^{16} e^{-\beta E_i} \left(\beta \frac{\partial E_i^{(1)}}{\partial A_{f_1 \mathbf{E}}} \frac{\partial E_i^{(1)}}{\partial \eta_{f_2 \mathbf{E}}} - \frac{\partial^2 E_i^{(2)}}{\partial A_{f_1 \mathbf{E}} \partial \eta_{f_2 \mathbf{E}}} \right) + \frac{\beta}{2} P_{f_1} X,$$

$$N_{f_1 f_2} = -\frac{2}{Z_4} \sum_{i=1}^{16} e^{-\beta E_i} \left(\beta \frac{\partial E_i^{(1)}}{\partial \eta_{f_1 \mathbf{E}}} \frac{\partial E_i^{(1)}}{\partial \eta_{f_2 \mathbf{E}}} - \frac{\partial^2 E_i^{(2)}}{\partial \eta_{f_1 \mathbf{E}} \partial \eta_{f_2 \mathbf{E}}} \right) + \frac{\beta}{2} X^2.$$

Оскільки результати таких розрахунків у аналітичному вигляді надзвичайно громіздкі, то ми їх не наводимо. Значно компактнішим є результат для величин (3.3) у високотемпературній фазі ($T \geq T_N$: $P = 0$, $A = 0$, $M_{f_1 f_2} = 0$, $A_{12} = 0$, $R_{12} = R_{14}$). Для тензора статичної діелектричної сприйнятливості (3.4) у цій температурній області маємо наступний результат:

$$\bar{\chi}_{\alpha\beta} = \frac{(\mu_\alpha)^2 (1 + \delta_{\alpha z})}{2v\varepsilon_0} \frac{\delta_{\alpha\beta}}{-\frac{1}{R_\alpha} + \bar{A}_{11} - \frac{1}{4}\nu_\alpha}, \quad \alpha, \beta = x, y, z. \quad (3.5)$$

Тут

$$\bar{A}_{11} = \frac{1}{2\beta X} \ln \frac{1-X}{1+X},$$

$$\bar{R}_\alpha = \frac{1}{Z_{4p}} \left[\sum_{i=1}^4 \sum_{j=7}^8 \frac{(e^{-\beta E_{pi}} - e^{-\beta E_{pj}})(\sqrt{2}U_{2i}U_{7j} + U_{3i}U_{8j})^2}{E_{pi} - E_{pj}} + \sum_{i=5}^6 \frac{(e^{-\beta E_{pi}} - e^{-\beta \tilde{w}})U_{6i}^2}{E_{pi} - \tilde{w}} + 2 \sum_{i=7}^8 \frac{(e^{-\beta E_{pi}} - 1)U_{7i}^2}{E_{pi}} + \sum_{i=7}^8 \frac{(e^{-\beta E_{pi}} - e^{-\beta \tilde{w}})U_{8i}^2}{E_{pi} - \tilde{w}} + \sum_{i=14}^{15} \frac{(e^{-\beta E_{pi}} - e^{-\beta \tilde{w}})U_{15i}^2}{E_{pi} - \tilde{w}} \right],$$

$$\alpha = x, y,$$

$$\bar{R}_z = \frac{1}{Z_{4p}} \left[\sum_{i=1}^4 \sum_{j=5}^6 \frac{(e^{-\beta E_{pi}} - e^{-\beta E_{pj}})(2U_{1i}U_{5j} + U_{3i}U_{6j})^2}{E_{pi} - E_{pj}} + 2 \sum_{i=7}^8 \frac{(e^{-\beta E_{pi}} - e^{-\beta \tilde{w}})U_{8i}^2}{E_{pi} - \tilde{w}} + \sum_{i=14}^{15} \frac{(e^{-\beta E_{pi}} - e^{-\beta \tilde{w}})U_{15i}^2}{E_{pi} - \tilde{w}} \right].$$

Величини U_{ij} в свою чергу мають такий вигляд:

$$U_{1i} = \frac{2\Gamma E_{pi}(E_{pi} - \tilde{w}_1)}{\Psi(E_{pi})}, \quad U_{2i} = \frac{2\sqrt{2}\Gamma(E_{pi} - \tilde{w}_1)(E_{pi} - \tilde{\varepsilon})}{\Psi(E_{pi})},$$

$$U_{3i} = \frac{E_{pi}(E_{pi} - \tilde{w}_1)(E_{pi} - \tilde{\varepsilon})}{\Psi(E_{pi})}, \quad U_{4i} = \frac{2\Gamma E_{pi}(E_{pi} - \tilde{\varepsilon})}{\Psi(E_{pi})},$$

$$\Psi(E_{pi}) = \left((E_{pi} - \tilde{w}_1)^2 (E_{pi} - \tilde{\varepsilon})^2 (8\Gamma^2 + E_{pi}^2) + 4\Gamma^2 E_{pi}^2 \left((E_{pi} - \tilde{\varepsilon})^2 + (E_{pi} - \tilde{w}_1)^2 \right) \right)^{\frac{1}{2}}, \quad i = \overline{1, 4};$$

$$U_{5i} = \frac{2\Gamma}{\sqrt{4\Gamma^2 + (E_{pi} - \tilde{\varepsilon})^2}}, \quad U_{6i} = \frac{E_{pi} - \tilde{\varepsilon}}{\sqrt{4\Gamma^2 + (E_{pi} - \tilde{\varepsilon})^2}}, \quad i = 5, 6;$$

$$U_{7i} = \frac{2\Gamma}{\sqrt{4\Gamma^2 + E_{pi}^2}}, \quad U_{8i} = \frac{E_{pi}}{\sqrt{4\Gamma^2 + E_{pi}^2}}, \quad i = 7, 8;$$

$$U_{14i} = \frac{2\Gamma}{\sqrt{4\Gamma^2 + (E_{pi} - \tilde{w}_1)^2}}, \quad U_{15i} = \frac{E_{pi} - \tilde{w}_1}{\sqrt{4\Gamma^2 + (E_{pi} - \tilde{w}_1)^2}},$$

$$i = 14, 15.$$

Тепер легко отримуємо компоненти тензора статичної діелектричної проникності:

$$\varepsilon_{\alpha\beta}(0, T) = \varepsilon_\alpha(\infty, T)\delta_{\alpha\beta} + \chi_{\alpha\beta} \quad (\alpha, \beta = x, y, z),$$

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

Тепер коротко зупинимось на результатах для компонент тензора статичної діелектричної сприйнятливості у випадку антисегнетоелектричної протонної моделі без ефектів тунелювання ($\Omega = 0$), яка адекватна кристалам типу $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$. Для цього зробимо в (3.4) граничний перехід $\Omega \rightarrow 0$ ($\eta = 0$, $\Gamma = 0$, $X = 0$), зробивши його попередньо у величинах, які туди входять. В результаті отримуємо компоненти тензора статичної діелектричної сприйнятливості для антисегнетоелектриків типу $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$

$$\chi_{\alpha\beta}^D = \frac{\beta(\mu_\alpha)^2 (1 + \delta_{\alpha z})}{2v\varepsilon_0} \left(\frac{\mathcal{F}_{1\alpha}}{\mathcal{D}_\alpha - 2\mathcal{F}_{1\alpha}\varepsilon_\alpha} + \frac{\mathcal{F}_{2\alpha}}{\mathcal{D}_\alpha - 2\mathcal{F}_{2\alpha}\varepsilon_\alpha} \right) \delta_{\alpha\beta}, \quad (3.6)$$

$$\begin{aligned}
D_\alpha &= 2 \operatorname{ch}^2(\beta A) + 4e^{-\beta \tilde{w}} \operatorname{ch}(\beta A) + e^{-\beta \tilde{\varepsilon}} + e^{-\beta \tilde{w}_1}, \\
\mathcal{F}_{1x} &= \mathcal{F}_{1y} = 1 + e^{-\beta \tilde{w}} \operatorname{ch}(\beta A), \\
\mathcal{F}_{2x} &= \mathcal{F}_{2y} = \operatorname{ch}(2\beta A) + e^{-\beta \tilde{w}} \operatorname{ch}(\beta A) - P^2 D_\alpha, \\
\mathcal{F}_{1z} &= \mathcal{F}_{2z} = e^{-\beta \tilde{w}} \operatorname{ch}(\beta A) + e^{-\beta \tilde{\varepsilon}}, \\
\kappa_\alpha &= \frac{1}{1 - P^2} + \frac{\beta}{4} \nu_\alpha, \quad \alpha = x, y, z.
\end{aligned}$$

Отримані результати для $\chi_{\alpha\alpha}^D$ узгоджуються з відповідними результатами роботи [34] та парафазними результатами роботи [20]. В випадку $\tilde{w}, \tilde{w}_1 \rightarrow \infty$ має місце узгодження результатів для $\chi_{\alpha\alpha}^D$ з аналогічними результатами робіт [16,35].

Отже, в рамках протонної моделі з врахуванням тунелювання протонів на водневих зв'язках нами, при наближенні чотиричастинкового кластера, отримано нові аналітичні результати для компонент тензора статичної діелектричної сприйнятливості антисегнетоелектричних кристалів типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. В класичній границі (тунелювання дорівнює нулю) вони дають результати для компонент тензора статичної діелектричної сприйнятливості дейтерованих кристалів типу $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$, які узгоджуються з відповідними результатами інших робіт.

4. Результати числового аналізу і їх порівняння з експериментальними даними

У даному розділі ми коротко зупинимось на числовому аналізі отриманих нами у попередніх розділах теоретичних результатів для термодинамічних та статичних діелектричних характеристик антисегнетоелектричних кристалів типу ADP. Нашою метою є систематичне дослідження залежності даних фізичних характеристик від параметрів теорії для визначення оптимальних їх значень, які б дозволили досягти доброї кількісної згоди теорії з відповідним експериментом для кристалів $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ і $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$. Їм ми реалізуємо, використовуючи запропонований в роботі [31,32] підхід для вибору значень параметрів теорії, адекватних кристалам типу KDP, модифікувавши його при цьому для даного випадку. При цьому використовувались експериментальні дані з табл. 1, а також вказані на представлених нижче рисунках. Отримані нами теоретичні результати для фізичних характеристик кристалів $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ і $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ представлено в табл. 2 і на відповідних рисунках.

Отже, теоретичні результати для термодинамічних та статичних діелектричних характеристик антисегнетоелектриків типу ADP

Табл. 1. Експериментальні дані для кристалів типу ADP.

	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$
T_N , К	145.13 [36], 148 [37–40] 149 [44], 150 [45]	216 [40–43]
S_N , Дж/(моль·К)	4.47 [44]	4.24 [43]
v , 10^{-30} м ³	210.846 (152 К), 212.852 (296 К) [46] 210.994 (T_N) [47] 210.288 (110 К), 210.656 (147 К) [45]	228.444 (293 К) [48]

містять п'ять незалежних параметрів теорії Ω , $\tilde{\varepsilon}$, \tilde{w} , \tilde{w}_1 , та ν_a . Оскільки ж енергія \tilde{w}_1 , яка відповідає найменш ймовірним протонним конфігураціям — чотири протона біля тетраедра і жодного протона біля тетраедра, є дуже велика, то її часто покладають рівною: $\tilde{w}_1 \rightarrow \infty$ (див. [16,20,34,35]). Ми приймаємо надалі $\tilde{w}_1 = 4\tilde{w} - 2\tilde{\varepsilon}$ (див. [11,35]), бо більші, ніж це значення \tilde{w}_1 , вже дуже мало впливають на зміну фізичних характеристик. Така фіксація енергії \tilde{w}_1 дає $\Phi = 0$, що наближено відповідає двочастинковому характеру короткосяжних кореляцій протонів біля тетраедрів [35,39], представлених в гамільтоніані (1.1) та у попередньому теоретичному викладі в більш загальній формі. Таким чином, тепер ми маємо вже чотири незалежні параметри теорії Ω , $\tilde{\varepsilon}$, \tilde{w} , та ν_a . Для кожного взятого набору значень цих модельних параметрів чисельно розв'язувались сукупність рівнянь (2.4), (1.17), (2.7), з метою розрахунку T_N , температурної залежності параметра протонного впорядкування $P(T)$, та величин його насичення $P_s = P(T_s)$ і стрибка $P_c = P(T_N)$ в точці фазового переходу. Отримані результати порівнювались з відповідними експериментальними даними для кристалів $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ і $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$, а саме з T_N , відношенням значень стрибка поляризації підґратки P_c до поляризації насичення P_s ($P_c/P_s = P_c/P_s$), і з температурною залежністю $P(T)$. Остаточний відбір параметрів Ω , $\tilde{\varepsilon}$, \tilde{w} , та ν_a зроблено з умови найкращого узгодження теоретичних і експериментальних результатів для температурної залежності протонної теплоємності $\Delta C(T)$, прийнявши також до уваги узгодження теоретичних значень ентропії фазового переходу $S_N = S(T_N + 0)$

з відповідними експериментальними даними. Теплоємність $\Delta C(T)$ розраховувалась числовим диференціюванням ентропії (2.3) по температурі, а відповідний експериментальний результат отримувався шляхом віднімання від теплоємності кристалу ґраткового вкладу, для визначення якого в області фазового переходу використовувалась лінійна апроксимація. Після цього, вже з отриманими таким способом параметрами, розраховувались статичні діелектричні характеристики. Експериментальні температурні залежності об'ємів примітивних комірок даних кристалів, в зв'язку з незначною температурною їх зміною (див. табл. 1), апроксимувались при розрахунках константою $v(T) = v$. Було взято такі значення v : для кристала $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ $v = 210.994 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$ [47]; а для кристала $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ $v = 228.444 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$ [48].

Табл. 2. Набори модельних параметрів Ω , $\tilde{\epsilon}$, $\tilde{\omega}$, ν_a , ν_z , ν_x для кристалів типу ADP разом з розрахованими на їх основі фізичними характеристиками.

N п/п	$\tilde{\omega}$ К	$\tilde{\epsilon}$ К	Ω К	ν_a К	T_N К	P_c/P_s	S_N , Дж/(моль·К)
1 _{ADP}	570	40	84	224.7	148.0	0.93	4.53
2 _{ADA}	700	50	46	332.12	216.0	0.93	5.17
3	700	-10	46	406	216.0	0.96	5.10
4	700	-10	180	472.2	216.0	0.90	4.90

Компоненти тензора статичної діелектричної проникності $\epsilon_\alpha(0, T) \equiv \epsilon_{\alpha\alpha}(0, T)$ ($\alpha = x, z$) антисегнетоелектриків типу ADP, розраховувались на основі формули (3.6), в якій для температурної залежності височастотного внеску $\epsilon_\alpha(\infty, T)$ нами взято просту апроксимацію:

$$\epsilon_\alpha(\infty, T) = \epsilon_\alpha(\infty)\theta(T_N - T) + \bar{\epsilon}_\alpha(\infty)\theta(T - T_N),$$

оскільки він не повинен зазнавати значних температурних змін [31,34]. Відповідні кристалам значення $\epsilon_\alpha(\infty)$ і $\bar{\epsilon}_\alpha(\infty)$ разом з значеннями параметрів ν_α та μ_α , (див. табл. 2) вибирались з умови найкращого узгодження теорії з експериментом. Далі ми окремо зупинимось на кожному з взятих кристалів $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ та $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$.

Табл. 2. Набори модельних параметрів для кристалів типу ADP. Продовження.

N п/п	ν_x К	$\mu_x \cdot 10^{30}$, Кл· м	$\bar{\mu}_x \cdot 10^{30}$, Кл· м	$\epsilon_x(\infty)$	$\bar{\epsilon}_x(\infty)$	ν_z К	$\mu_z \cdot 10^{30}$, Кл· м	$\epsilon_z(\infty)$	$\bar{\epsilon}_z(\infty)$
1	70	5.77	12.12	11	33.8	50	7.98	11	12
2	240	4.98	9.96	16	56	40	4.32	9.8	9.8
3	360	4.60	9.23	17	58	40	2.59	9.8	11.5
4	390	5.28	10.57	16	53	40	2.98	9.7	11.1

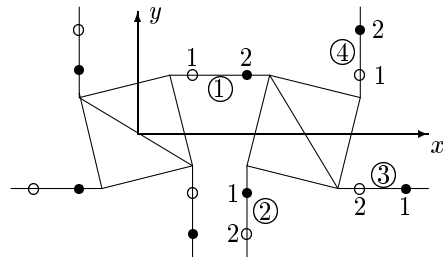
Отже, при виборі параметрів теорії відповідних кристалу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ми прив'язувались до найбільш ймовірного експериментального результату $T_N = 148 \text{ К}$ з табл. 1. Крім цього, для експериментальної температурної залежності спонтанної поляризації підґраток $\mathcal{P}(T)$ у нашому розпорядженні були лише розрахунок роботи [49] (див. рис. 2), зроблений на основі експериментального дослідження електрооптичного ефекту, та якісна оцінка роботи [50]. Тому на основі їх аналізу ми при виборі параметрів намагались забезпечити дуже великий стрибок P_c , близький до насичення P_s , орієнтуючись на значення $\frac{P_c}{P_s} \approx 0.93$. В кінцевому результаті згідно описаної вище схеми вибору параметрів ми отримали для кристала $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ набір 1 в табл. 2. Як видно з табл. 1 і табл. 2 маємо добре узгодження для значень T_N і S_N . Відхилення теорії від експерименту для спонтанної поляризації підґраток складає 1–2 % (рис. 2), а для теплоємності (рис. 3) до 10 %, що не перевищує експериментальної похибки. Набір параметрів 1 забезпечує добрий теоретичний опис експериментальних діелектричних проникностей $\epsilon_x(0, T)$ та $\epsilon_z(0, T)$ (рис. 4, 5), даючи відхилення від експерименту 1–2 % в межах розкиду експериментальних даних. Тут слід відзначити, що для поперечної діелектричної проникності $\epsilon_x(0, T)$ в різних фазах отримано різні значення ефективного дипольного моменту μ_x : значення μ_x нижче T_N , визначене на основі експериментальної спонтанної поляризації підґраток роботи [49], менше за значення $\bar{\mu}_x$ вище T_N , приблизно в 2 рази (див. табл. 2). Це при тому, що значення ν_x , яке впливає на їх відношення, було вибрано в оптимальному варіанті.

Тепер перейдемо до обговорення результатів теоретичного досліді-

дження кристала $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$. Для цього кристалу в нас, на жаль, не було ніяких експериментальних оцінок для підграткової спонтанної поляризації. Тому ми в теорії орієнтувались на значення $\frac{P_c}{P_s} \approx 0.93$, а основну увагу зосереджували на експериментальній теплоємності $\Delta C(T)$ з рис. 3. Знайдений нами набір параметрів 2 в табл. 1 забезпечує добре узгодження теорії (в межах експериментальної похибки) з наявними експериментальними даними для T_N та $\Delta C(T)$, даючи при цьому трохи велике відхилення (близько 20 %) теоретичного значення S_N від експериментальної оцінки роботи [43] (див. табл. 1 і табл. 2). Як можна було сподіватись, набір параметрів 2 забезпечує добрий теоретичний опис експериментальних діелектричних проникностей $\varepsilon_x(0, T)$ та $\varepsilon_z(0, T)$ кристала $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ (рис. 4, 5), даючи відхилення теорії від експерименту в межах експериментальної похибки. Тут також отримуємо різні значення ефективного дипольного моменту μ_x вище і нижче T_N — $\frac{\mu_x}{\mu_x} = 2$ (див. табл. 2.). Використавши значення μ_x , отримане з $\varepsilon_x(0, T)$, ми розраховували температурну залежність спонтанної поляризації підгратки $\mathcal{P}(T)$ кристала $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ і отримали, що вона дещо менша за спонтанну поляризацію кристала $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (рис. 2). На цьому можна було б теоретичне дослідження, що стосується кристала $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$, завершити, коли б не ще один, досить несподіваний і цікавий, факт. В роботі [51] на основі дослідження електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) встановлено, що в неупорядкованому стані у $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ є більше конфігурацій радикалів H_2AsO_4 типу "вверх-вниз", ніж типу "в сторони". Цей результат вказує на те, що конфігураційна енергія $\tilde{\varepsilon}$ в $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ може бути від'ємною. Те, що додатня енергія $\tilde{\varepsilon}$ не є необхідною умовою антисегнетоелектричного впорядкування було відзначено ще в роботі [52]. В ній показано, що сильна далекосяжна взаємодія вздовж осей x чи y може стабілізувати антисегнетоелектричне впорядкування в тому разі, коли не перевищена деяка критична додатня величина слетерівської енергії. Зваживши на це в роботах [16,35] при теоретичному описі статичних діелектричних проникностей кристала $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ в рамках "дворівневої" протонної моделі без тунелювання використовувалось від'ємне значення $\tilde{\varepsilon}$. При цьому було отримано добре узгодження теоретичних результатів з експериментом. Недавно, в роботі [30] показано, що ефективно врахування впливу груп NH_4 на взаємодію між протонами $\text{O}-\text{H} \dots \text{O}$ зв'язків в кристалах типу ADP дає для енергії $\tilde{\varepsilon}$ обмеження знизу певним ненульовим від'ємним значенням. Усі перелічені вище факти спонукали нас до пошуку при теоретичному аналізі експериментальних результатів параметрів з від'ємним

значенням $\tilde{\varepsilon}$. Два набори таких параметрів представлено в табл. 2 — набори 3 і 4. З рис. 4, 5 видно, що діелектричні характеристики кристала $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ можна описати в однаковій мірі добре кожним з наборів 2, 3, 4. Суттєво відмінними між собою для цих наборів параметрів є відповідні їм поляризації $\mathcal{P}(T)$ та теплоємності $\Delta C(T)$ (див. рис. 2, 3). Аналіз отриманих результатів показує, що у випадку від'ємних значень $\tilde{\varepsilon}$ потрібно припустити існування значного тунелювання Ω (набір параметрів 4), щоб отримати теоретичні результати для поляризації $\mathcal{P}(T)$ та теплоємності $\Delta C(T)$ близькими до відповідних результатів набору параметрів 2 та експерименту. З фізичної точки зору це може відповідати наступному механізму фазового переходу при від'ємному $\tilde{\varepsilon}$: значне тунелювання руйнує основну сегнетоелектричну конфігурацію, зумовлену лише короткосяжними взаємодіями, а водночас під впливом далекосяжних взаємодій встановлюється антисегнетоелектричне впорядкування. Проте для підтвердження даних міркувань потрібні нові експериментальні факти, зокрема, і інші підтвердження результатів роботи [51]. В зв'язку з цим, в даній ситуації важко однозначно віддати перевагу одному з двох наборів параметрів 2 чи 4 для кристала $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$. Зваживши все вищесказане і те, що теоретична теплоємність для набору параметрів 2 краще узгоджується з експериментом ніж теплоємність для набору 4, і що динаміка кристалів типу ADP має релаксаційний характер [34], ми на даний момент все-таки вважаємо набір параметрів 2 найбільш відповідним кристалу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$.

Як вже неодноразово було відзначено в роботах [11,31,32,55,56], кластерне наближення для гамільтоніана з некомутуючими операторами дає нефізичну поведінку температурного ходу фізичних характеристик в певній області низьких температур. У нашому випадку теж при низьких температурах має місце нефізична поведінка фізичних характеристик протонної моделі кристалів типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Її характер практично нічим не відрізняється від описаного в роботах [11,31,32,55,56]. Єдине, що варто відзначити з цього приводу — це те, що температура її появи для представлених тут наборів 1–3 близько 80 К, а для набору 4 — 110 К.



①, ②, ③, ④ нумерують водневі зв'язки, а 1, 2 — можливі положення о протонів • на зв'язках. Показано одну з числа можливих антисегнетоелектричних протонних конфігурацій.

Рис. 1. Примітивна комірка підґратки антисегнетоелектричного кристала типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

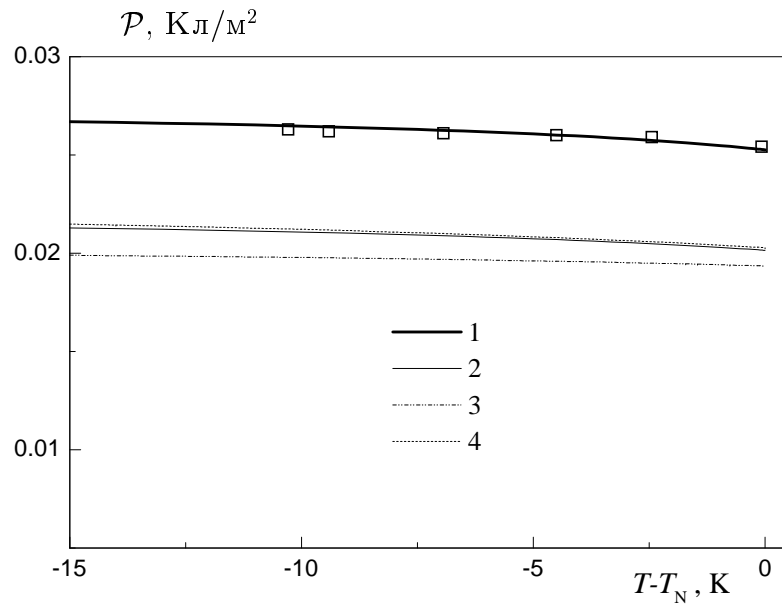


Рис. 2. Температурна залежність спонтанної поляризації підґраток кристалів $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ і $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$. Лінії — теоретичні результати для наборів параметрів 1-4 з табл. 2. □ — експериментальні дані для $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ роботи [49].

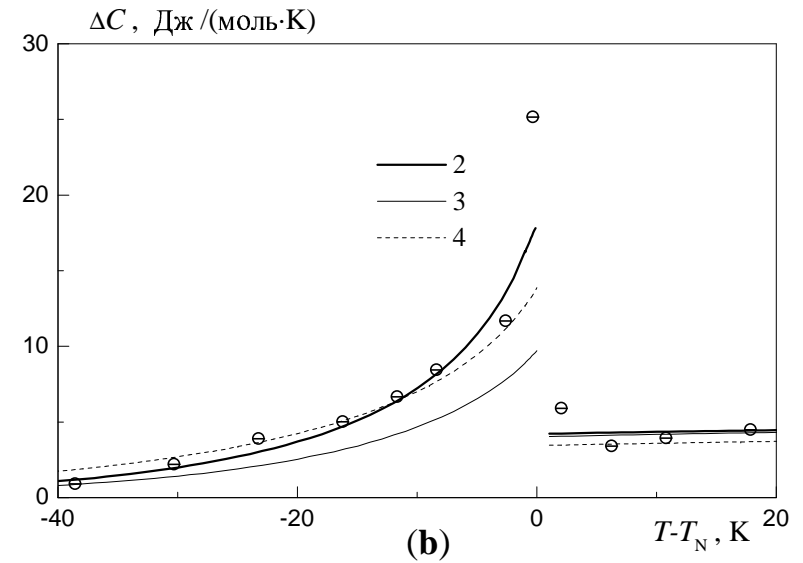
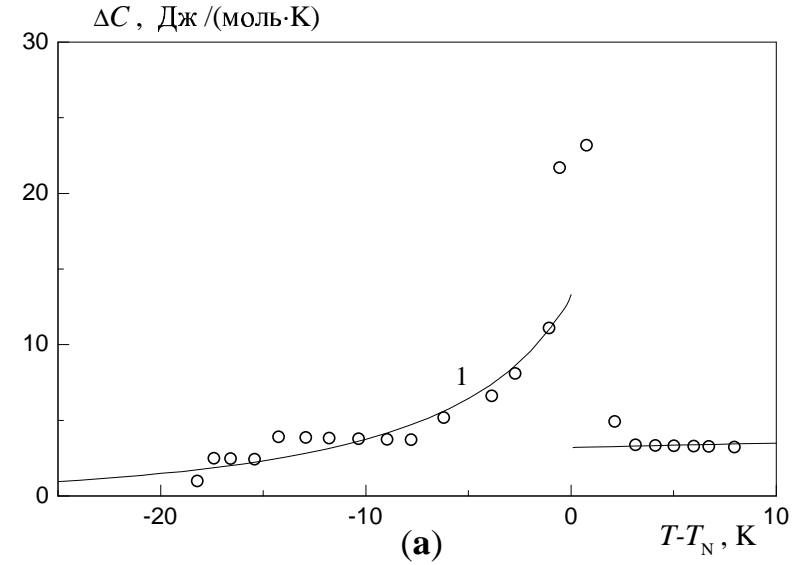


Рис. 3. Температурна залежність теплоємності протонної системи кристалів $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (а) і $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ (б). Лінії — теоретичні результати для наборів параметрів 1 (а) і 2-4 (б) (див. табл. 2). Точки — експериментальні дані: ⊖ — [43], ○ — [44].

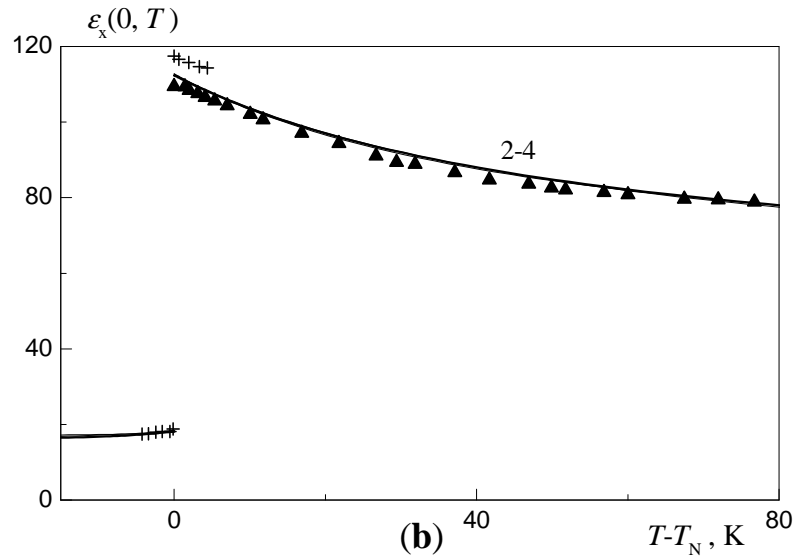
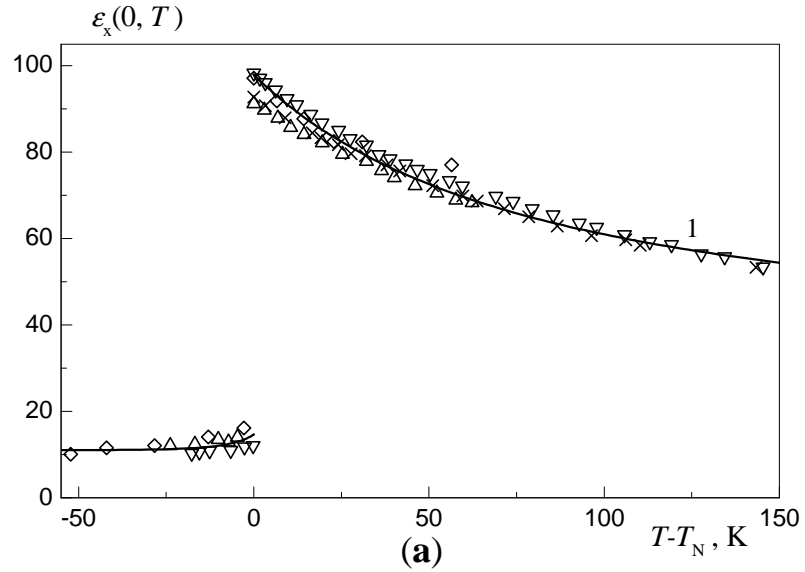


Рис. 4. Температурна залежність статичної поперечної діелектричної проникності кристалів $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (a) і $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ (b). Лінії — теоретичні результати для наборів параметрів 1 (a) і 2-4 (b), наведених в табл. 2. Точки — експериментальні дані: \triangle — [36], \diamond — [37], ∇ — [38], \times — [39], $+$ — [41], \blacktriangle — [42].

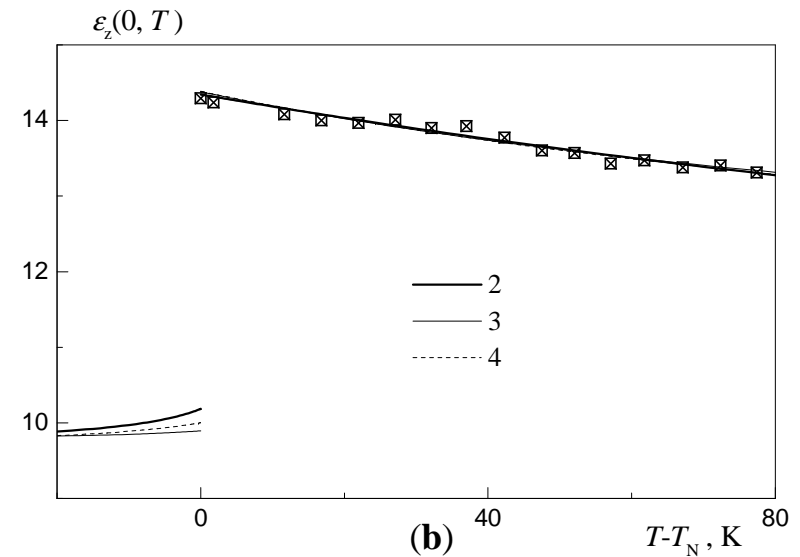
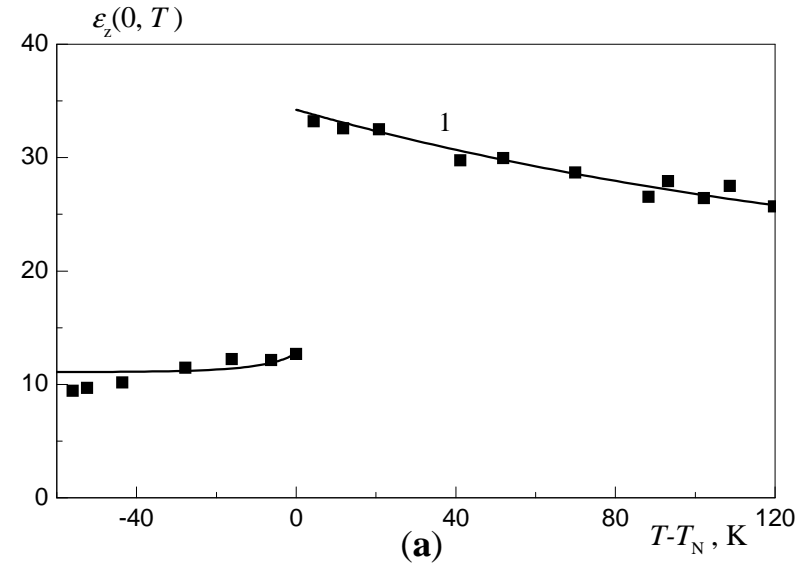


Рис. 5. Температурна залежність поздовжньої статичної діелектричної проникності кристалів $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (a) і $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ (b). Лінії — теоретичні результати для 1-го (a) і 2-4-го (b) наборів параметрів з табл. 2. Точки — експериментальні дані: \blacksquare — [37], \boxtimes — [42].

Висновки

В даній роботі, використовуючи наближення чотиричастинкового кластера по короткосяжних і наближення молекулярного поля по далекосяжних взаємодіях у рамках протонної моделі з врахуванням тунелювання протонів на водневих зв'язках отримано нові теоретичні результати для термодинамічних та статичних діелектричних характеристик антисегнетоелектриків типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Грунтуючись на ідеях робіт [31,32] запропоновано підхід для вибору параметрів теорії, адекватних антисегнетоелектричним кристалом типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Знайдені згідно цього підходу з використанням експериментальних даних для температурних залежностей спонтанної поляризації підґратки та протонної теплоємності набори модельних параметрів, відповідні кристалом $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ і $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$, забезпечують також добре узгодження теорії з експериментом для поперечної та поздовжньої компонент тензора статичної діелектричної проникності даних кристалів.

Показано, що для кристала $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ є можливим також опис антисегнетоелектричного фазового переходу при виборі найнижчою з енергій короткосяжних конфігурацій енергії сегнетоелектричного впорядкування ($\tilde{\epsilon} < 0$). Проте остаточне визначення знаку енергії $\tilde{\epsilon}$ для кристала $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ вимагає ще додаткових експериментальних і теоретичних досліджень.

Отримані в даній роботі результати є вагомим підтвердженням адекватності моделі протонного впорядкування з врахуванням тунелювання протонів на водневих зв'язках [4] антисегнетоелектричним кристалом типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Варто також зауважити, що вибір параметрів теорії зроблено на основі дуже бідного набору потрібних для цього результатів ґрунтового експериментального дослідження температурної залежності спонтанної поляризації антисегнетоелектриків $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ і $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$. Тому таке дослідження є актуальним і могло б внести певні корективи в отримані нами результати.

Література

1. Nagamiya T. On the theory of the dielectric piezoelectric, and elastic properties of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. // Prog. Theor. Phys., 1952, vol. 7, No. 3, p. 275–284.
2. Hewat A.W. Location of hydrogen atoms in ADP by neutron powder profile refinement. // Nature (London), 1973, vol. 246, p. 90–91.

3. Ishibashi Y., Ohya S., Takagi Y. A theory of the phase transition in ADP. // J. Phys. Soc. Japan, 1972, vol. 33, No. 6, p. 1545–1550.
4. 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.
5. Mason W.P. The elastic, piezoelectric, and dielectric constants of potassium dihydrogen phosphate and ammonium dihydrogen phosphate. // Phys. Rev., 1946, vol. 69, No. 5-6, p. 173–194.
6. Mason W.P., Matthias B.T. The piezoelectric, dielectric and elastic properties of $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ (deuterated ADP). // Phys. Rev., 1952, vol. 88, No. 3, p. 477–479.
7. Keeling R.O., Pepinsky R. An X-ray diffraction study on the transition in $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ at 148 K. // Z. Kristallographie, 1955, vol. 106, No. 3, p. 236–285.
8. Wood E.A., Merz W.J., Matthias B.T. Polymorphism of $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$. // Phys. Rev., 1952, vol. 87, No. 3, p. 544.
9. 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.
10. De Gennes P.G. Collective motions of hydrogen bonds. // Solid State Commun., 1963, vol. 1, No. 6, p. 132–137.
11. Blinc R., Svetina S. Cluster approximations for order-disorder-type hydrogen-bonded ferroelectrics. I. Small clusters. II. Application to KH_2PO_4 . // Phys. Rev., 1966, vol. 147, p. 423–438.
12. Levitsky R.R., Korinevsky N.A., Stasyuk I.V. Distribution function and thermodynamical properties of KD_2PO_4 and $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ type crystals. // Phys. Stat. Sol., 1978, vol. 88, No. 1, p. 51–63.
13. Стасюк И.В., Левицкий Р.Р. Динамическая теория антисегнетоэлектриков с водородными связями типа $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. // Изв. АН СССР, сер. физ., 1971, т. 35, в. 9, с. 1775–1778.
14. Meister H., Skalyo J., Trazer B.G., Shirane G. Lattice-dynamical aspects of antiferroelectric phase transition in $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$. // Phys. Rev., 1969, vol. 184, No. 2, p. 550–555.
15. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р. // К теории релаксационных явлений в ортофосфатах. Метод уравнений Блоха. / Препринт ИТФ–82–8Р, Киев, 1982, 42 с.
16. Havlin S., Litov E., Sompolinsky H. Unified model for the transverse electric susceptibility in KH_2PO_4 - and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ -type crystals. // Phys. Rev. B, 1976, vol. 14, No. 3, p. 1297–1302.
17. Banerjee S., Nath D., Chaudhuri B.K. Green's-function theory of phase transitions in H-bonded antiferroelectric $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$,

- ND₄D₂PO₄, and NH₄H₂AsO₄ crystals with a pseudospin model: A unified model for the transverse electrical susceptibilities of ADP- and KDP-type crystals. // *Phys. Rev. B*, 1981, vol. 24, No. 11, p. 6469–6479.
18. Levitsky R.R., Zachek I.R., Varanitsky V.I. Relaxation dynamics of the orthophosphate type. / Preprint ITP–79–11E, Kiev, 1979, 45 p.
 19. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р. // Релаксационная динамика в дейтерированных ортофосфатах вдоль несегнетоэлектрической оси. / Препринт ИТФ–80–105Р, Киев, 1980, 39 с.
 20. Левицкий Р.Р., Миц Е.В., Зачек И.Р. Динамика и некоторые термодинамические свойства антисегнетоэлектриков типа ND₄D₂PO₄. / Препринт ИТФ–81–137Р, Киев, 1982, 40 с.
 21. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Миц Е.В., Волков А.А., Козлов Г.В., Лебедев С.П. Продольная и поперечная релаксации в ND₄D₂PO₄. / Препринт ИТФ–82–2Р, Киев, 1982, 30 с.
 22. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Миц Е.В., Волков А.А., Козлов Г.В., Лебедев С.П. Релаксационные явления в антисегнетоэлектриках с водородными связями типа ортофосфатов. // *Физика Многочастичных Систем*, 1983, в. 4, с. 72–84.
 23. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Миц Е.В. К теории релаксационных явлений в дейтерированных антисегнетоэлектрических ортофосфатах. / Препринт ИТФ–83–138Р, Киев, 1983, 24 с.
 24. Стасюк И.В., Левицкий Р.Р., Кориневский Н.А. Динамика протонов в соединениях типа KDP в кластерном приближении. / Препринт ИТФ–75–121Р, Киев, 1975, 24 с.
 25. Stasyuk I.V., Levitsky R.R., Korinevsky N.A. Collective vibrations of protons in compounds of KN₂PO₄-type. The cluster approximation. // *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1979, vol. 91, No. 2, p. 541–550.
 26. Levitsky R.R., Stasyuk I.V., Korinevsky N.A. Dynamics of ferroactive crystals of orthophosphate type. // *Ferroelectrics*, 1978, vol. 21, p. 481–483.
 27. Кориневский Н.А. Спектр коллективных колебаний протонов антисегнетоэлектрика типа ADP в кластерном приближении. / Препринт ИТФ–76–85Р, Киев, 1976, 19 с.
 28. Кориневский Н.А., Левицкий Р.Р. Динамическая теория ортофосфатов в кластерном приближении. / *ТМФ*, 1980, т. 42, н. 3, с. 416–429.
 29. Blinc R., Schmidt V.H., Soft modes and proton tunnelling in PbHPO₄ squaric acid and KN₂PO₄ type ferroelectrics. // *Ferroelectrics Letters*, 1984, vol. 1, p. 119–129.
 30. Matsushita E., Matsubara T. The role of hydrogen bonds in anti-

- ferroelectricity of NH₄H₂PO₄. // *J. Phys. Soc. Japan*, 1987, vol. 56, No. 1, p. 200–207.
31. Левицкий Р.Р., Лісний Б.М. Термодинаміка і діелектричні властивості сегнетоелектриків з водневими зв'язками типу KN₂PO₄. Наближення чотиричастинкового кластера. / Препринт ICMP–01–09U, Львів, 2001, 51 с.
 32. Levitskii R.R., Lisnii B.M., Baran O.R. Thermodynamics and dielectric properties of KN₂PO₄, RbH₂PO₄, KN₂AsO₄, RbH₂AsO₄ ferroelectrics. // *Condensed Matter Physics*, 2001, vol. 4, No. 3, pp.523–552.
 33. 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.
 34. Левицкий Р., Зачек И., Миц Е., Моїна А. Релаксационні явища і термодинамічні властивості антисегнетоелектриків з водневими зв'язками типу ортофосфатів. // *Фіз. зб. НТШ*, 1998, т. 3, с. 417–446.
 35. Havlin S. Longitudinal and transverse dielectric constants of KDP-type ferro- and antiferroelectrics. // *Ferroelectrics*, 1987, vol. 71, p. 183–223.
 36. Ono Y., Hikita T., Ikeda T. Phase transitions in mixed crystal system K_{1-x}(NH₄)_xH₂PO₄. // *J. Phys. Soc. Japan*, 1987, vol. 56, No. 2, p. 577–588.
 37. Эйсер И.Я. Некоторые электрические характеристики монокристаллов дигидрофосфата аммония. // *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 1960, т. 24, в. 11, с. 1326–1328.
 38. Волкова Е.Н., Израиленко А.Н. Некоторые физические свойства твердых растворов ADP–DADP. // *Кристаллография*, 1983, т. 28, в. 6, с. 1217–1219.
 39. Kwang-Sei Lee, Kyu-Tae Kim, Jong-Jean Kim KDP impurity effects on antiferroelectric phase transition of ADP crystal. // *Japanese J. of Applied Physics*, 1985, vol. 24, Suppl. 24-2, p. 969–971.
 40. Wiener (Avnear) E., Lewin S., Pelah J. Antiferroelectric transitions in NH₄H₂PO₄ and NH₄H₂AsO₄ studied by infrared absorption. // *J. Chem. Phys.*, 1970, vol. 52, No. 6, p. 2891–2900.
 41. Gesi K., Ozawa K. Effect of hydrostatic pressure on the antiferroelectric phase transitions in ammonium dihydrogen arsenate NH₄H₂AsO₄ and deuterated analogue. // *J. Phys. Soc. Japan*, 1984, vol. 53, No. 12, p. 4405–4412.
 42. Berdowski J., Opilski A. Crystal Growth of the para- and antiferroelectric phases of deuterium ammonium dihydrogen arsenate (DA-

- DA). // J. Crystal Growth, 1978, vol. 43, p. 381–384.
43. Stephenson C.C., Adams H.E. The heat capacity of ammonium dihydrogen arsenate from 15 to 300 K. The anomaly at the Curie temperature. // J. Am. Chem. Soc., 1944, vol. 66, No. 8, p. 1409–1412.
 44. Амин М., Струков Б.А. Влияние дейтерирования на теплоемкость кристаллов $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP). // ФТТ, 1970, т. 12, в. 7, с. 2035–2038.
 45. Бойко А.А., Головнин В.А. Тепловое расширение ADP и DADP в области антисегнетоэлектрического фазового превращения. // Кристаллография, 1970, т. 15, в. 1, с. 186–188.
 46. Fukami T., Akahoshi S., Hukuda K., Yagi T. X-ray Study of thermal parameters of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ and $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ in the paraelectric phase. // J. Phys. Soc. Japan, 1987, vol. 56, No. 12, p. 4388–4392.
 47. Fukami T. X-ray Study of crystal structure of $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ in the antiferroelectric phase. // J. Phys. Soc. Japan, 1988, vol. 57, No. 4, p. 1287–1290.
 48. Haussühl S. Elastische und thermoelastische Eigenschaften von KH_2PO_4 , KH_2AsO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ und RbH_2PO_4 . // Z. Kristallographie, 1964, vol. 120, p. 401–414.
 49. Ломова Л.Г., Сонин А.С. О спонтанной поляризации антисегнетоэлектрика дигидрофосфата аммония. // ФТТ, 1968, т. 10, в. 5, с. 1565–1566.
 50. Korotkov L.N., Korotkova T.N. Order parameter behavior in the vicinity of antiferroelectric phase transition in $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ mixed crystals. // Sol. State Commun., 2000, vol. 115, p. 453–455.
 51. Lamotte B., Gaillard J., Constantinescu O. ESR identification of Slater configurations and of exchange of the $(\text{AsO}_4)^{4-}$ radical in irradiated ferroelectric KH_2AsO_4 and KD_2AsO_4 and antiferroelectric $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ and $\text{ND}_4\text{D}_2\text{AsO}_4$. // Journ. Chem. Phys., 1972, vol. 57, No. 8, p. 3319–3329.
 52. Ishibashi Y., Ohya S., Takagi Y. Note on the phase transition in $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$. // J. Phys. Soc. Japan, 1974, vol. 37, No. 4, p. 1035–1037.
 53. Переверзева Л.П. Особенности дисперсии ε в сегнетоэлектриках с фазовым переходом типа порядок-беспорядок. // Изв. АН СС-СР, сер. физ., 1971, т. 35, в. 12, с. 2613–2614.
 54. Berdowski J. The influence of isotope effects on anomalous changes of dielectric and electric properties of DADA crystals in the range of the phase transition. // Phys. Stat. Sol. (a), 1983, vol. 80, p. 65–72.
 55. Левицький Р.Р., Лісний Б.М., Баран О.Р. Термодинаміка та ді-

- електричні властивості сегнетоелектричних кристалів KH_2PO_4 , RbH_2PO_4 , KH_2AsO_4 , RbH_2AsO_4 . / Препринт ICMP–01–10U, Львів, 2001, 43 с.
56. Korynevskii N.A. On the cumulant expansion peculiarity for partition function functional of the cluster de Gennes model. // Condensed Matter Physics, 2000, vol. 3, No. 4, pp.737–747.

Додаток

Перенормована матриця чотиричастинкового гамільтоніана в базисі (1.13) — H_4 :

2A	Γ	Γ	0	Γ	0	0	0	Γ	0	0	0	0	0	0
Γ	\tilde{w}_+	0	Γ	0	Γ	0	0	0	Γ	0	0	0	0	0
Γ	0	\tilde{w}_+	Γ	0	0	Γ	0	0	0	Γ	0	0	0	0
0	Γ	Γ	\tilde{w}_1	0	0	0	Γ	0	0	0	Γ	0	0	0
Γ	0	0	0	\tilde{w}_+	Γ	Γ	0	0	0	0	0	Γ	0	0
0	Γ	0	0	Γ	0	0	Γ	0	0	0	0	0	Γ	0
0	0	Γ	0	Γ	0	$\tilde{\varepsilon}$	Γ	0	0	0	0	0	0	Γ
0	0	0	Γ	0	Γ	\tilde{w}_-	0	0	0	0	0	0	0	Γ
Γ	0	0	0	0	0	0	0	\tilde{w}_+	Γ	Γ	0	Γ	0	0
0	Γ	0	0	0	0	0	0	$\tilde{\varepsilon}$	0	Γ	0	Γ	0	0
0	0	Γ	0	0	0	0	0	Γ	0	0	Γ	0	0	Γ
0	0	0	Γ	0	0	0	0	0	Γ	\tilde{w}_-	0	0	0	Γ
0	0	0	0	Γ	0	0	0	Γ	0	0	0	\tilde{w}_1	Γ	Γ
0	0	0	0	0	Γ	0	0	0	Γ	0	0	\tilde{w}_-	0	Γ
0	0	0	0	0	0	Γ	0	0	0	Γ	0	\tilde{w}_-	0	Γ
0	0	0	0	0	0	0	Γ	0	0	0	Γ	0	Γ	-2A

(Д.1)

Тут вжито позначення: $\tilde{w}_+ = \tilde{w} + A$, $\tilde{w}_- = \tilde{w} - A$.

Матриці \bar{U}_{af}^+ та \bar{U}_p^+ відповідно:

0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	u_1	0	0	u_1	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	u_2	0	0	0	u_2	0	u_2	u_2	0	0
0	u_2	u_2	0	u_2	0	0	0	u_2	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	u_1	0	0	0	0	0	0	0	0	u_1	0	0	0	0
0	0	0	0	0	u_1	0	0	0	0	u_1	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	u_1	0	0	\bar{u}_1	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	u_2	0	0	0	\bar{u}_2	0	\bar{u}_2	u_2	0	0
0	\bar{u}_2	u_2	0	u_2	0	0	0	\bar{u}_2	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	u_1	0	0	0	0	\bar{u}_1	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	u_2	0	0	0	\bar{u}_2	0	u_2	\bar{u}_2	0	0
0	u_2	\bar{u}_2	0	u_2	0	0	0	\bar{u}_2	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	u_2	0	0	0	u_2	0	\bar{u}_2	\bar{u}_2	0	0
0	u_2	u_2	0	\bar{u}_2	0	0	0	\bar{u}_2	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	u_1	0	0	0	0	0	0	0	0	\bar{u}_1	0	0	0	0

(Д.2)

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

(Д.3)

Запроваджені позначення:

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

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
Остап Романович Баран

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

Роботу отримано 28 грудня 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