

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-04-01U

Р.Р.Левицький, І.Р.Зачек, А.П.Моїна, А.Я.Андрусик

ДОСЛІДЖЕННЯ ЧАСТКОВО ДЕЙТЕРОВАНОЇ
СЕГНЕТОВОЇ СОЛІ В РАМКАХ МОДЕЛІ МІЦУЇ ІЗ
ВРАХУВАННЯМ П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНОЇ ВЗАЄМОДІЇ

УДК: 536; 538.95

PACS: 77.84.Fa, 77.65.Bn, 77.80.Bh, 77.22.Ch

Дослідження частково дейтерованої сегнетової солі в рамках моделі Міцуї із врахуванням п'єзоелектричної взаємодії.

Р.Р.Левицький, І.Р.Зачек, А.П.Моїна, А.Я.Андрусик

Анотація. В даній роботі було побудовано теорію для розрахунку діелектричних, п'єзоелектричних і пружних властивостей частково дейтерованих (випадок нерівноважного безладу із повним сортовим хаосом) кристалів сегнетової солі із врахуванням п'єзоелектричної взаємодії. Приведено результати чисельних розрахунків. Вплив дейтерування досліджено як в рамках наближення середнього кристалу так і в рамках запропонованої теорії із різними пробними наборами підгоночних параметрів. Приведено передбачення теорії для температурних і концентраційних залежностей розрахованих величин для частково дейтерованої сегнетової солі.

Investigation of partially deuterated Rochelle salt within the framework of the Mitsui model taking into account the piezoelectric interaction.

R.R.Levitskii, I.R.Zachek, A.P.Moina, A.Ya.Andrusyk

Abstract. We develop a theory for dielectric, piezoelectric, and elastic properties of partially deuterated (quenched disorder) crystals of Rochelle salt with taking into account the piezoelectric coupling. Results of numerical calculations are presented. Isotopic effect are explored within the mean crystal approximation, as well as within the developed theory using different trial sets of the fitting parameters. Theory predictions for the temperature and composition dependences of the calculated characteristics for partially deuterated crystals are given.

Подається в *Condens. Matter Phys.*
Submitted to *Condens. Matter Phys.*

Вступ

Сегнетоактивні кристали типу лад-безлад з асиметричним двомінімним потенціалом володіють цілим рядом незвичайних властивостей. Особливий інтерес серед них представляють такі сполуки, як сегнетова сіль (Rs), RbHSO_4 , NH_4HSO_4 та $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$.

Сегнетова сіль, структура якої та існуючі на даний час уявлення про можливий механізм фазових переходів у ній описані в [1, 2], представляє собою подвійний тартрат натрію-калію $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Найбільш характерною особливістю Rs є наявність у неї двох точок Кюрі. Сегнетоелектрична фаза, що існує в Rs в інтервалі температур від $T_{c_2} = 255 \text{ K}$ до $T_{c_1} = 297 \text{ K}$ (у дейтерованому кристалі (dRs) $T_{c_2} = 251 \text{ K}$, а $T_{c_1} = 308 \text{ K}$), є моноклінною і належить до просторової групи $C_2^2 - P2_1$. В низькотемпературній та параелектричній фазах Rs описується ромбічною просторовою групою $D_2^3 - P2_12_12_1$. Фазові переходи в Rs та dRs є переходами другого роду. Спонтанна поляризація сегнетової солі напрямлена вздовж a -осі і супроводжується спонтанною деформацією ϵ_4 . Елементарна комірка містить чотири формульні одиниці. Характерною рисою цих кристалів є наявність в них нескінченних спіральних ланцюжків водневих зв'язків O-H...O між молекулами кристалізаційної води та аніонів кисню. Раніше вважалося [1, 2], що головна роль в існуванні сегнетоактивності Rs пов'язана з дипольними моментами гідроксильних груп $(\text{OH})_5$ та, до деякої міри, молекул води $(\text{H}_2\text{O})_8$. При цьому дані диполі мали би рухатися в асиметричних потенціалах з двома мінімумами. Ці диполі формують дві взаємопроникаючі підгратки з локальними потенціалами, що є дзеркальними відображеннями один одного. В результаті, навіть якщо в кожній підгратці диполі є повністю упорядковані (ненульова підграткова поляризація) сумарна поляризація буде рівною нулю.

Насправді ситуація є значно складнішою. Нещодавно отримані результати по нейтронному розсіянню свідчать, що гідроксильні групи OH_5 не здійснюють ніякого орієнтаційного руху і в результаті відіграють малу роль у фазовому переході, принаймні для дейтерованої сегнетової солі [3, 4]. Більше того, експериментальні дані наводять на думку, що фазовий перехід у сегнетовій солі є типу зміщення [5, 6], або змішаного типу (лад-безлад і типу зміщення) [7, 8]. Згідно експериментів по рентгенівському розсіянню [9], спонтанна поляризація у сегнетовій солі утворюється внаслідок одночасного зміщення молекул тартрату і молекул води в оточенні іонів K та Na. Нещодавно Hlinka *et al.* [10], базуючись на своїх даних по дифракції рентгенівсь-

ких променів, запропонували, що відповідальними за фазові переходи у сегнетовій солі, як і за спонтанну поляризацію є упорядкування груп OH_9 і OH_{10} , зв'язаних коливними зміщеннями груп OH_8 . Таким чином досі чітко не встановлено, які саме атоми сегнетової солі відіграють роль елементів, що упорядковуються.

Найбільш успішна мікроскопічна модель для пояснення незвичайних властивостей сегнетової солі була запропонована Міцуї у 1958 році [11]. Ця модель виходить з уявлень про те, що елементи структури, які впорядковуються в Rs, рухаються в асиметричних двомінімних потенціальних ямах. Було знайдено значення параметрів ефективних взаємодій, які дозволили описати в наближенні молекулярного поля (НМП) ряд властивостей сегнетової солі. Пізніше [12, 13] модель Міцуї була сформульована в термінах псевдоспінових операторів. Ця модель та її модифікації широко використовувались для розрахунку фізичних характеристик Rs, dRs, RbHSO_4 , NH_4HSO_4 та інших матеріалів. Зокрема, в роботах [13–15] в НМП були розраховані і досліджені певні термодинамічні характеристики моделі Міцуї. При цьому в [14, 15] було враховано й ефекти тунелювання структурних елементів, які впорядковуються в цих кристалах. Релаксаційні явища в сегнетоактивних сполуках, які описуються моделлю Міцуї, вивчались в роботах [13, 16]. У [13] на основі стохастичної моделі Глаубера [17], а в [16] в рамках методу рівнянь Блоха [18] в НМП були розраховані часи релаксації для dRs та Rs, відповідно. Слід зауважити, що у згаданих вище роботах основна увага була зосереджена лише на виявленні можливості опису моделлю Міцуї експериментальних даних для вибраних фізичних характеристик Rs і dRs. При цьому з параметрами теорії, що забезпечували добру згоду теоретичних результатів для цих характеристик з експериментальними даними, інші фізичні характеристики цими авторами розраховані не були. А це, природно, не дало можливості відповісти впевнено та ствердно на питання щодо адекватності моделі Міцуї кристалам Rs та dRs. Адже при наявності кількох підгоночних параметрів теорії, які входять в отримані в [13–15] вирази для фізичних характеристик Rs і dRs, значно простіше досягти доброї згоди теоретичних результатів з експериментальними, коли розраховувати вибрані окремі характеристики цих кристалів.

Слід також відзначити, що в роботі [14] було також вказано на необхідність ґрунтовного дослідження фазових переходів для моделі Міцуї. Автором цієї роботи наведено діаграму областей сегнетофази, але, на жаль, ця діаграма отримана без врахування тунелювання і є доволі приблизною.

Для дослідження сегнетоактивних кристалів RbHSO_4 та NH_4HSO_4 модель Міцуї була використана в роботах [19–21]. Відзначимо, що в цих кристалах фазові переходи пов'язані з упорядкуванням сульфатних груп (див. [19]). В НМП та наближенні двочастинкового кластера були розраховані термодинамічні характеристики моделі, а також проведено детальний аналіз на основі отриманих результатів відповідних експериментальних даних. Загалом отримано задовільний опис запропонованою теорією відповідних експериментальних даних для RbHSO_4 . У той же час авторами роботи [21] було показано, що в рамках НМП на основі моделі Міцуї неможливо описати низькотемпературний фазовий перехід першого роду в NH_4HSO_4 . Водночас же у роботі [20] температурний хід спонтанної поляризації в NH_4HSO_4 було описано, припустивши, що певні параметри теорії, пов'язані із взаємодіями, є залежними від температури.

В роботах [22–25] вперше на належному рівні було осмислено проблему адекватності моделі Міцуї сегнетоактивним кристалом Rs , dRs та RbHSO_4 . В цих роботах в НМП було розраховано вільну енергію, спонтанну поляризацію, ентропію, теплоємність, поздовжню статичну діелектричну проникність, а також на основі стохастичної моделі Глаубера — часи релаксації і дійсну та уявну частини поздовжньої комплексної діелектричної проникності моделі Міцуї. На основі отриманих теоретичних результатів було детально проаналізовано наявні експериментальні результати для Rs , dRs та RbHSO_4 . Вперше на той час було знайдено параметри теорії для Rs , dRs та RbHSO_4 , що дозволили отримати задовільний опис наявних експериментальних даних для термодинамічних і динамічних характеристик цих кристалів. У той же час ще залишилися певні протиріччя між теорією та експериментом і виникали деякі сумніви щодо достовірності ряду експериментальних даних для Rs , dRs і кристалів типу RbHSO_4 , які використовувались при виборі для них мікропараметрів. У роботах [26–29] було проведено ґрунтовне дослідження фундаментальної діелектричної дисперсії в Rs , dRs , RbHSO_4 та $\text{RbH}_{0.3}\text{D}_{0.7}\text{SO}_4$, порівняння отриманих результатів з уже відомими експериментальними результатами, а також детальний теоретичний аналіз цих результатів. Внаслідок цього було досягнуто певне покращення узгодження теоретичних результатів з експериментальними для Rs , dRs і особливо для RbHSO_4 , а також були отримані параметри теорії для $\text{RbH}_{0.3}\text{D}_{0.7}\text{SO}_4$, які забезпечили для них відносно добру згоду теоретичних результатів з експериментальними для деяких їх термодинамічних і динамічних характеристик.

Приймаючи до уваги представлену вище інформацію про можливі механізми фазових переходів в Rs , RbHSO_4 та NH_4HSO_4 та [30–32] слід вказати ще і на важливий вплив на їх фізичні характеристики ефектів тунелювання структурних елементів, які в них впорядковуються [14–16], та їх взаємодію з фононами [33–35]. Для більш глибокого осмислення механізму фазового переходу в сегнетоактивних кристалах типу лад-безлад з асиметричним потенціалом з двома мінімумами дуже важливим є розрахунок фізичних характеристик частково дейтерованих кристалів $\text{Rs}_{1-x}\text{dRs}_x$, $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)\text{SO}_4$ та $\text{N}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_4\text{H}_{1-x}\text{D}_x\text{SO}_4$. Відзначимо, що в роботах [16, 36] ізотопічний ефект в $\text{Rs}_{1-x}\text{dRs}_x$ їх автори пов'язували лише із зміною тунелювання. В роботі [35] запропонована і досліджена узагальнена псевдоспін-фононна модель частково дейтерованого сегнетоелектрика типу лад-безлад з асиметричним потенціалом з двома мінімумами. Використовуючи процедуру розщеплення рівнянь для функцій Гріна, яка дозволяє більш послідовно, ніж у наближенні хаотичних фаз, врахувати псевдоспін-фононну взаємодію, розраховано функції Гріна, на основі яких отримано поздовжню діелектричну сприйнятливості та зв'язані псевдоспін-фононні коливання сегнетоелектриків $\text{Rs}_{1-x}\text{dRs}_x$, $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)\text{SO}_4$ та $\text{N}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_4\text{H}_{1-x}\text{D}_x\text{SO}_4$. Термодинамічні характеристики цих сполук розраховані в наближенні середнього поля. Детальний числовий аналіз отриманих в [35] результатів не проводився.

Дуже важливо акуратно порівняти отримані результати для сегнетоелектриків Rs і dRs та RbHSO_4 . У випадку кристалів Rs і dRs неможливо було знайти параметри теорії для моделі Міцуї в НМП, що дозволили б одночасно досягнути згоди теорії з експериментом для спонтанної поляризації і статичної діелектричної проникності, а також описати температурну залежність часу релаксації поляризації в області фазового переходу. У випадку ж кристалів типу RbHSO_4 нам не вдалось досягти доброї кількісної згоди теорії з експериментом практично для всіх фізичних характеристик. Для кристалу NH_4HSO_4 НМП модель Міцуї приводить до принципового розходження теоретичних результатів з експериментальними. Який же вихід із ситуації, що виникла при нашому намаганні вирішити проблему адекватності моделі Міцуї згаданим сегнетоактивним кристалом? Передусім необхідно вияснити причини виявлених розбіжностей між теорією та експериментом. Наявність у структурі кристалів, що досліджувались, ланцюжкових фрагментів структурних елементів, що впорядковуються, найімовірніше свідчить про необхідність виходу за рамки НМП. В роботах [37, 38] запропонована модель, що

представляє собою два ланцюжки ізінгівських спінів, які рухаються в асиметричному двомінімумному потенціалі. При цьому взаємодія між ланцюжками враховується в НМП, а взаємодії найближчих сусідів в ланцюжках враховані точно. В роботі [39] точно врахована ще і взаємодія між парою ланцюжків. У цих роботах показано, що послідовне врахування короткосяжних кореляцій “деформує” фазову діаграму (див. [14, 21]), і вивчено температурний хід поляризації та його зміни при зміні мікропараметрів моделі. Цілком природним був би розрахунок фізичних характеристик моделі Міцуї в кластерному наближенні.

В зв'язку з цим в роботах [40, 41] запропоновано оригінальний підхід для опису термодинамічних і динамічних характеристик неупорядкованих сегнетоактивних кристалів типу лад-безлад з асиметричним двомінімумним потенціалом. В наближенні двочастинкового кластера по короткосяжній взаємодії з врахуванням далекосяжної взаємодії в наближенні середнього поля розраховано термодинамічні потенціали, статичні та динамічні кореляційні функції з нерівноважним та рівноважним типами безладу. В отриманих результатах для термодинамічних та динамічних характеристик $Rs_{1-x}dRs_x$, $Rb(H_{1-x}D_x)SO_4$ та $N(H_{1-x}D_x)_4H_{1-x}D_xSO_4$ зростає число підгоночних параметрів, що впринципі створює кращі можливості для узгодження теоретичних результатів з експериментальними, зокрема для Rs , dRs , $RbHSO_4$. В той же час в даному випадку, як і в НМП також неможливо досягнути одночасно доброї згоди теорії з експериментом для спонтанної поляризації та статичної діелектричної проникності, а також описати температурний хід часу релаксації поляризації в області фазового переходу в Rs та dRs .

З іншого боку, вимагає більш глибокого осмислення методика вибору параметрів теорії з використанням експериментальних результатів. Особливо актуальним це зауваження стало після опублікування робіт [42–44], в яких при розрахунках фізичних характеристик сегнетоелектриків сім'ї KH_2PO_4 було встановлено, що при виборі мікропараметрів для цього типу кристалів принципово важливу роль відіграють надійні експериментальні дані для теплоємності.

У зв'язку з цим автори робіт [45, 46] знову зосередили свою увагу на моделі Міцуї, але вже із врахуванням ефектів тунелювання елементів структури, що впорядковуються. Розрахунки термодинамічних характеристик здійснено в НМП із врахуванням тунелювання. Вперше виявлено вплив ефектів тунелювання на фазову діаграму. Зокрема показано, що врахування тунелювання структурних елементів, що впорядковуються, дає змогу отримати такий набір па-

раметрів теорії, при якому система зазнає, крім фазового переходу другого роду, ще й додаткового фазового низькотемпературного переходу першого роду, що спостерігається в NH_4HSO_4 .

Знову для сегнетоелектриків Rs , dRs та $RbHSO_4$ детально обговорювалась методика вибору параметрів теорії. Слідуючи методиці робіт [42–44], для кристалів $RbHSO_4$ було отримано новий набір параметрів теорії, що дозволив досягнути доброї кількісної згоди теоретичних результатів з експериментальними.

У той же час для кристалів Rs та dRs немає надійних експериментальних результатів для теплоємності. В цих роботах було підтверджено виявлений раніше факт, що в НМП для моделі Міцуї неможливо одночасно досягти доброї згоди теорії з експериментом для спонтанної поляризації та статичної діелектричної проникності. Це пов'язано, насамперед, з тим, що кристали Rs та dRs є п'єзоелектриками. Для побудови послідовної теорії цих кристалів необхідно врахувати п'єзоелектричну взаємодію елементів структури, які впорядковуються, зі зсувною деформацією ϵ_4 .

Більш адекватну фазову діаграму було побудовано і у випадку нульового поперечного поля, виділивши області з трьома фазовими переходами. Однак ця фазова діаграма не цілком повна. Пізніше в роботі [47] було ґрунтовно проаналізовано фазові переходи в моделі Міцуї в НМП як для нульового, так і для відмінного від нуля поперечного поля.

Особливий інтерес до дослідження фазових переходів в моделі Міцуї пов'язаний також із тим, що вона представляє важливий інтерес при дослідженні деяких властивостей високотемпературних надпровідників, зокрема типу $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ [48]. В роботі [48] було розглянуто модель Міцуї у випадковому поперечному полі, зумовленому вакансіями атомів кисню. В роботі [49] пізніше досліджено рівноважні стани псевдоспін-електронної моделі з псевдоспіновою частиною гамільтоніана, яку можна звести до моделі Міцуї. Пізніше [50] було встановлено, що статусу псевдоспін-електронної моделі (без поперечного поля та перенесення електронів) легко звести до статусу моделі Міцуї з залежним від температури параметром асиметрії.

У зв'язку з цим у роботах [51–53] традиційну модель Міцуї для Rs модифіковано шляхом врахування п'єзоелектричної взаємодії елементів структури, які впорядковуються, зі зсувною деформацією ϵ_4 . Така модифікація дозволила її авторам розрахувати пружні та п'єзоелектричні характеристики для Rs і dRs , отримати для цих кристалів діелектричні проникності вільного і затиснутого кристалів та належним чином описати температурний хід часів релаксації і динамі-

чної діелектричної проникності в околі точок Кюрі. В роботах [51,52] показано, що при належному виборі параметрів теорії отримується добра кількісна згода теорії з експериментом для термодинамічних, динамічних, п'єзоелектричних та пружних характеристик Rs. У роботі [53] вивчено також вплив зсувної напруги σ_4 на фізичні характеристики сегнетової солі.

Однак в згаданих вище роботах, на жаль, не були розраховані та досліджені фізичні характеристики dRs. Дуже важлива проблема, яку необхідно вирішувати, пов'язана з побудовою послідовної теорії частково дейтерованих сегнетоактивних сполук, які описуються невпорядкованою моделлю Міцуї з врахуванням п'єзоелектричної взаємодії структурних елементів, які впорядковуються з зсувною напругою ε_4 .

В даній роботі на основі запропонованої теорії частково дейтерованих сегнетоактивних п'єзоелектричних кристалів з двомінімумним асиметричним потенціалом буде розраховано і досліджено температурні та концентраційні залежності термодинамічних, діелектричних, пружних та п'єзоелектричних характеристик сегнетоелектриків $Rs_{1-x}dRs_x$.

1. Термодинаміка та фізичні властивості невпорядкованої моделі Міцуї із врахуванням п'єзоелектричної взаємодії

Розглянемо поведінку невпорядкованого сегнетоелектрика типу порядок-безпорядок з асиметричним двомінімумним потенціалом в якому суттєвими є п'єзоелектричні взаємодії. Така система описується гамільтоніаном типу Міцуї:

$$\begin{aligned} H = & \frac{N}{2} v c_{44}^{E_0} \varepsilon_4^2 - N v e_{14}^0 E_1 \varepsilon_4 - \frac{N}{2} v \chi_{11}^{\varepsilon_0} E_1^2 - \\ & - \frac{1}{2} \sum_{\substack{q f \alpha \\ q' f' \beta}} R_{qq'} \begin{pmatrix} \alpha \beta \\ f f' \end{pmatrix} S_{qf}^z(\alpha) S_{q'f'}^z(\beta) - \\ & - \sum_{qf\alpha} \Delta_{f\alpha} S_{qf}^z(\alpha) - \sum_{qf\alpha} (\mu_\alpha E_1 - 2\psi_{4\alpha} \varepsilon_4) S_{qf}^z. \end{aligned} \quad (1.1)$$

У гамільтоніані (1.1) величини $c_{44}^{E_0}$, e_{14}^0 , $\chi_{11}^{\varepsilon_0}$ — “затравочні” пружна стала, коефіцієнт п'єзоелектричної напруги і діелектрична сприйнятливність, відповідно, v — об'єм елементарної комірки. Четвертий доданок описує пряму взаємодію між упорядковувачими елементами структури (УЕС), $R_{qq'} \begin{pmatrix} \alpha \beta \\ 11 \end{pmatrix} = R_{qq'} \begin{pmatrix} \alpha \beta \\ 22 \end{pmatrix} = J_{qq'}(\alpha\beta) = J_{qq'}(\beta\alpha)$ — потенціал взаємодії УЕС, що належать до однакових підґраток, а $R_{qq'} \begin{pmatrix} \alpha \beta \\ 12 \end{pmatrix} = R_{qq'} \begin{pmatrix} \alpha \beta \\ 21 \end{pmatrix} = K_{qq'}(\alpha\beta) = K_{qq'}(\beta\alpha)$ — потенціал взаємодії УЕС, що належать до різних підґраток; індекси $f, f' = 1, 2$ нумерують підґратки, а $\alpha, \beta = p, d$ — індекси, що відповідають чистій та повністю дейтерованій сполуці відповідно. П'ятий доданок описує енергію, пов'язану з асиметрією зв'язку, де $\Delta_{f\alpha}$ характеризує асиметрію двомінімумного потенціалу, в якому рухаються УЕС ($\Delta_{1\alpha} = -\Delta_{2\alpha} = \Delta_\alpha$). Шостий доданок описує взаємодію УЕС із зовнішнім полем E_1 , а також із полем, створеним за рахунок п'єзоелектричної деформації; μ_α — ефективний дипольний електричний момент в розрахунку на елементарну комірку.

Оператор внутрішніх ступенів вільності $S_{qf}^z(\alpha)$, який відповідає УЕС, запишемо у наступному вигляді:

$$S_{qf}^z(\alpha) = X_{qf}^{\alpha\alpha} S_{qf}^z, \quad (1.2)$$

де

$$X_{qf}^{pp} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad X_{qf}^{dd} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad X_{qf}^{pp} + X_{qf}^{dd} = 1 \quad (1.3)$$

— оператори Хаббарда, які задовільняють наступним комутаційним співвідношенням:

$$[X_{qf}^{\alpha\beta} X_{q'f'}^{\alpha'\beta'}] = [X_{qf}^{\alpha\beta'} \delta_{\beta\alpha'} - X_{qf}^{\alpha'\beta} \delta_{\beta'\alpha}] \delta_{ff'} \delta_{qq'}. \quad (1.4)$$

Здійснимо тотожне перетворення квазіспінових операторів

$$\begin{aligned} S_{qf}^z(\alpha) &= \langle S_{qf}^z(\alpha) \rangle - \Delta S_{qf}^z(\alpha), \\ \Delta S_{qf}^z(\alpha) &= S_{qf}^z(\alpha) - \langle S_{qf}^z(\alpha) \rangle, \end{aligned} \quad (1.5)$$

і введемо наступне позначення:

$$\eta_f(\alpha) = 2 \langle S_{qf}^z(\alpha) \rangle. \quad (1.6)$$

В результаті вихідний Гамільтоніан (1.1) представимо у вигляді:

$$\hat{H} = U + \hat{H}_0 + \Delta \hat{H} \quad (1.7)$$

де

$$\begin{aligned} U &= \frac{N}{2} v c_{44}^{E0} \varepsilon_4^2 - N v e_{14}^0 E_1 \varepsilon_4 - \frac{N}{2} v \chi_{11}^{\varepsilon 0} E_1^2 + \\ &+ \frac{1}{8} \sum_{\substack{q f \alpha \\ q' f' \beta}} R_{qq'} \left(\begin{array}{c} \alpha\beta \\ f f' \end{array} \right) \eta_f(\alpha) \eta_{f'}(\beta), \\ \hat{H}_0 &= - \sum_{qf\alpha} \varepsilon_f(\alpha) S_{qf}^z(\alpha), \\ \Delta \hat{H} &= - \frac{1}{2} \sum_{\substack{q f \alpha \\ q' f' \beta}} R_{qq'} \left(\begin{array}{c} \alpha\beta \\ f f' \end{array} \right) \Delta S_{qf}^z(\alpha) \Delta S_{q'f'}^z(\beta), \end{aligned}$$

а $\varepsilon_f(\alpha)$ - локальне поле, що діє на протоний УЕС (p) (такий, що містить протон) чи дейтроний УЕС (d) в f -тій підґратці:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1(\alpha) &= \frac{1}{2} \sum_{\beta} [J_0(\alpha\beta) \eta_1(\beta) + K_0(\alpha\beta) \eta_2(\beta)] + \Delta_{\alpha} - 2\psi_{4\alpha} \varepsilon_4 + \mu_{\alpha} E_1, \\ \varepsilon_2(\alpha) &= \frac{1}{2} \sum_{\beta} [J_0(\alpha\beta) \eta_2(\beta) + K_0(\alpha\beta) \eta_1(\beta)] - \Delta_{\alpha} - 2\psi_{4\alpha} \varepsilon_4 + \mu_{\alpha} E_1. \end{aligned}$$

Тут

$$\begin{aligned} J_0(\alpha\beta) &= \sum_{q'} J_{qq'}(\alpha\beta) = \sum_{q'} R_{qq'} \left(\begin{array}{c} \alpha\beta \\ 11 \end{array} \right) = \sum_{q'} R_{qq'} \left(\begin{array}{c} \alpha\beta \\ 22 \end{array} \right), \\ K_0(\alpha\beta) &= \sum_{q'} K_{qq'}(\alpha\beta) = \sum_{q'} R_{qq'} \left(\begin{array}{c} \alpha\beta \\ 12 \end{array} \right) = \sum_{q'} R_{qq'} \left(\begin{array}{c} \alpha\beta \\ 21 \end{array} \right) \end{aligned} \quad (1.8)$$

і мають місце наступні симетрійні співвідношення:

$$J_0(\alpha\beta) = J_0(\beta\alpha), \quad K_0(\alpha\beta) = K_0(\beta\alpha).$$

Надалі при вивченні термодинамічних властивостей сегнетосистем, що розглядаються, ми обмежимося наближенням молекулярного поля, тобто знехтуємо доданком $\Delta \hat{H}$ у гамільтоніані (1.7). Тепер гамільтоніан запишеться у наступному вигляді:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{N}{2} v c_{44}^{E0} \varepsilon_4^2 - N v e_{14}^0 E_1 \varepsilon_4 - \frac{N}{2} v \chi_{11}^{\varepsilon 0} E_1^2 + \\ &+ \frac{1}{8} N \sum_{\alpha\beta} \left[J_0(\alpha\beta) [\eta_1(\alpha) \eta_1(\beta) + \eta_2(\alpha) \eta_2(\beta)] + \right. \\ &\quad \left. + K_0(\alpha\beta) [\eta_1(\alpha) \eta_2(\beta) + \eta_1(\beta) \eta_2(\alpha)] \right] - \\ &- \sum_{qf\alpha} \varepsilon_f(\alpha) S_{qf}^z(\alpha). \end{aligned} \quad (1.9)$$

Унарні функції розподілу означимо наступним чином:

$$\langle S_{qf}^z(\alpha) \rangle = \left\langle \frac{\text{Sp}_{\{S\}} S_{qf}^z(\alpha) e^{-\frac{\hat{H}}{k_B T}}}{\text{Sp}_{\{S\}} e^{-\frac{\hat{H}}{k_B T}}} \right\rangle_X, \quad (1.10)$$

k_B — стала Больцмана; операція $\text{Sp}_{\{S\}}(\dots)$ виконується за спіновими змінними, після чого виконується конфігураційне усереднення $\langle \dots \rangle_X$, де всі стани із заданою концентрацією дейтерію приймаються рівноімовірними. Таке означення унарної функції розподілу відповідає випадку нерівноважного безладу із повним сортовим хаосом. В результаті розрахунків отримаємо:

$$\eta_f(\alpha) = x_{\alpha} \tanh \frac{\varepsilon_f(\alpha)}{2k_B T}. \quad (1.11)$$

Це система чотирьох рівнянь ($f = 1, 2, \alpha = p, d$) для визначення унарних функцій розподілу $\eta_f(\alpha)$.

Введемо нові змінні $\xi(\alpha)$ і $\sigma(\alpha)$ (величини $\xi(\alpha)$ відіграють роль параметрів порядку):

$$\begin{aligned} \xi(\alpha) &= \frac{1}{2} [\eta_1(\alpha) + \eta_2(\alpha)], \\ \sigma(\alpha) &= \frac{1}{2} [\eta_1(\alpha) - \eta_2(\alpha)], \end{aligned} \quad (1.12)$$

тоді система (1.11) перепишеться у вигляді:

$$\begin{aligned}\xi(\alpha) &= \frac{1}{2}x_\alpha \left\{ \tanh \frac{\tilde{\varepsilon}_1(\alpha)}{2T} + \tanh \frac{\tilde{\varepsilon}_2(\alpha)}{2T} \right\}, \\ \sigma(\alpha) &= \frac{1}{2}x_\alpha \left\{ \tanh \frac{\tilde{\varepsilon}_1(\alpha)}{2T} - \tanh \frac{\tilde{\varepsilon}_2(\alpha)}{2T} \right\},\end{aligned}\quad (1.13)$$

де локальні поля $\tilde{\varepsilon}_f(\alpha) = \varepsilon_f(\alpha)/k_B$ у нових змінних записуються наступним чином:

$$\begin{aligned}\tilde{\varepsilon}_1(\alpha) &= \sum_{\beta} [\tilde{R}^+(\alpha\beta)\xi(\beta) + \tilde{R}^-(\alpha\beta)\sigma(\beta)] + \tilde{\Delta}_\alpha - 2\tilde{\psi}_{4\alpha}\varepsilon_4 + \tilde{\mu}_\alpha E_1, \\ \tilde{\varepsilon}_2(\alpha) &= \sum_{\beta} [\tilde{R}^+(\alpha\beta)\xi(\beta) - \tilde{R}^-(\alpha\beta)\sigma(\beta)] - \tilde{\Delta}_\alpha - 2\tilde{\psi}_{4\alpha}\varepsilon_4 + \tilde{\mu}_\alpha E_1.\end{aligned}\quad (1.14)$$

Тут $\tilde{\Delta}_\alpha = \Delta_\alpha/k_B$, $\tilde{\psi}_{4\alpha} = \psi_{4\alpha}/k_B$, $\tilde{\mu}_\alpha = \mu_\alpha/k_B$, а

$$\begin{aligned}\tilde{R}^\pm(\alpha\beta) &= \frac{\tilde{J}_0(\alpha\beta) \pm \tilde{K}_0(\alpha\beta)}{2}, \quad \tilde{R}^\pm(\alpha\beta) = \tilde{R}^\pm(\beta\alpha); \\ \tilde{J}_0(\alpha\beta) &= \frac{J_0(\alpha\beta)}{k_B}, \quad \tilde{K}_0(\alpha\beta) = \frac{K_0(\alpha\beta)}{k_B}.\end{aligned}\quad (1.15)$$

Отримана система (1.13) є системою чотирьох рівнянь ($\alpha = p, d$) для визначення параметрів порядку $\xi(\alpha)$ та величин $\sigma(\alpha)$.

Після заміни змінних (1.12) гамільтоніан (1.9) перепишеться наступним чином:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{N}{2}vc_{44}^E\varepsilon_4^2 - Nve_{14}^0E_1\varepsilon_4 - \frac{N}{2}v\chi_{11}^{\varepsilon_0}E_1^2 + \\ &+ k_B N \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} [\tilde{R}^+(\alpha\beta)\xi(\alpha)\xi(\beta) + \tilde{R}^-(\alpha\beta)\sigma(\alpha)\sigma(\beta)] - \\ &- k_B \sum_{qf\alpha} \tilde{\varepsilon}_f(\alpha) S_{qf}^z(\alpha).\end{aligned}\quad (1.16)$$

Вираз для вільної енергії кристалу у випадку нерівноважного безладу із повним сортовим хаосом записується наступним чином:

$$\begin{aligned}f(4) &= \frac{F(4)}{k_B N} = -\frac{T}{N} \langle \ln Z \rangle_X, \\ Z &= \text{Sp}_{\{S\}} e^{-\frac{\hat{H}}{k_B T}},\end{aligned}\quad (1.17)$$

де в якості гамільтоніана \hat{H} береться вираз (1.16). Обчислення вільної енергії приводить до наступного результату:

$$\begin{aligned}f(4) &= \frac{1}{2}\tilde{v}c_{44}^E\varepsilon_4^2 - \tilde{v}e_{14}^0\varepsilon_4E_1 - \frac{1}{2}\tilde{v}\chi_{11}^{\varepsilon_0}E_1^2 + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} [\tilde{R}^+(\alpha\beta)\xi(\alpha)\xi(\beta) + \tilde{R}^-(\alpha\beta)\sigma(\alpha)\sigma(\beta)] - \\ &- T \sum_{f\alpha} x_\alpha \ln \left(2 \cosh \frac{\tilde{\varepsilon}_f(\alpha)}{2T} \right),\end{aligned}\quad (1.18)$$

тут $\tilde{v} = \frac{v}{k_B}$.

З умов термодинамічної рівноваги

$$\frac{1}{\tilde{v}} \left(\frac{\partial f(4)}{\partial \varepsilon_4} \right)_{E_1, T} = \sigma_4, \quad \frac{1}{\tilde{v}} \left(\frac{\partial f(4)}{\partial E_1} \right)_{\varepsilon_4, T} = -P_1$$

отримуємо вирази для напруги σ_4 та поляризації P_1 :

$$\sigma_4 = c_{44}^E\varepsilon_4 - e_{14}^0E_1 + \frac{2\tilde{\psi}_{4p}}{\tilde{v}}\xi(p) + \frac{2\tilde{\psi}_{4d}}{\tilde{v}}\xi(d),\quad (1.19)$$

$$P_1 = e_{14}^0\varepsilon_4 + \chi_{11}^{\varepsilon_0}E_1 + \frac{\tilde{\mu}_p}{\tilde{v}}\xi(p) + \frac{\tilde{\mu}_d}{\tilde{v}}\xi(d).\quad (1.20)$$

На основі виразу (1.20) розрахуємо статичну діелектричну сприйнятливість досліджуваної системи вздовж а-осі при наявності напруги σ_4 у випадку механічно затиснутого кристалу:

$$\chi_{11}^\varepsilon = \left(\frac{\partial P_1}{\partial E_1} \right)_{\varepsilon_4} = \chi_{11}^{\varepsilon_0} + \frac{\tilde{\mu}_p}{\tilde{v}} \left(\frac{\partial \xi(p)}{\partial E_1} \right)_{\varepsilon_4} + \frac{\tilde{\mu}_d}{\tilde{v}} \left(\frac{\partial \xi(d)}{\partial E_1} \right)_{\varepsilon_4}.\quad (1.21)$$

Тут і надалі похідні беруться при постійній температурі T . Для визначення величин $\left(\frac{\partial \xi(p)}{\partial E_1} \right)_{\varepsilon_4}$, $\left(\frac{\partial \xi(d)}{\partial E_1} \right)_{\varepsilon_4}$ диференціюванням системи (1.13) одержується система лінійних алгебраїчних рівнянь:

$$\begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} & A_{14} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} & A_{24} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} & A_{34} \\ A_{41} & A_{42} & A_{43} & A_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial \xi(p)}{\partial E_1} \right)_{\varepsilon_4} \\ \left(\frac{\partial \xi(d)}{\partial E_1} \right)_{\varepsilon_4} \\ \left(\frac{\partial \sigma(p)}{\partial E_1} \right)_{\varepsilon_4} \\ \left(\frac{\partial \sigma(d)}{\partial E_1} \right)_{\varepsilon_4} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} N_1 \\ N_2 \\ N_3 \\ N_4 \end{pmatrix},\quad (1.22)$$

де величини A_{ij} визначаються наступним чином:

$$\begin{aligned}
A_{11} &= x_p - \frac{1}{2T} \tilde{R}^+(pp)[x_p^2 - \xi^2(p) - \sigma^2(p)], \\
A_{12} &= -\frac{1}{2T} \tilde{R}^+(pd)[x_p^2 - \xi^2(p) - \sigma^2(p)], \\
A_{13} &= \frac{1}{T} \tilde{R}^-(pp)\xi(p)\sigma(p), \\
A_{14} &= \frac{1}{T} \tilde{R}^-(pd)\xi(p)\sigma(p), \\
A_{21} &= -\frac{1}{2T} \tilde{R}^+(pd)[x_d^2 - \xi^2(d) - \sigma^2(d)], \\
A_{22} &= x_d - \frac{1}{2T} \tilde{R}^+(dd)[x_d^2 - \xi^2(d) - \sigma^2(d)], \\
A_{23} &= \frac{1}{T} \tilde{R}^-(pd)\xi(d)\sigma(d), \\
A_{24} &= \frac{1}{T} \tilde{R}^-(dd)\xi(d)\sigma(d), \\
A_{31} &= \frac{1}{T} \tilde{R}^+(pp)\xi(p)\sigma(p), \\
A_{32} &= \frac{1}{T} \tilde{R}^+(pd)\xi(p)\sigma(p), \\
A_{33} &= x_p - \frac{1}{2T} \tilde{R}^-(pp)[x_p^2 - \xi^2(p) - \sigma^2(p)], \\
A_{34} &= -\frac{1}{2T} \tilde{R}^-(pd)[x_p^2 - \xi^2(p) - \sigma^2(p)], \\
A_{41} &= \frac{1}{T} \tilde{R}^+(pd)\xi(d)\sigma(d), \\
A_{42} &= \frac{1}{T} \tilde{R}^+(dd)\xi(d)\sigma(d), \\
A_{43} &= -\frac{1}{2T} \tilde{R}^-(pd)[x_d^2 - \xi^2(p) - \sigma^2(p)], \\
A_{44} &= x_d - \frac{1}{2T} \tilde{R}^-(dd)[x_d^2 - \xi^2(d) - \sigma^2(d)],
\end{aligned} \tag{1.23}$$

а величини N_i наступні:

$$\begin{aligned}
N_1 &= \frac{1}{2T} \tilde{\mu}_p [x_p^2 - \xi^2(p) - \sigma^2(p)], \\
N_2 &= \frac{1}{2T} \tilde{\mu}_d [x_d^2 - \xi^2(d) - \sigma^2(d)], \\
N_3 &= -\frac{1}{T} \tilde{\mu}_p \xi(p) \sigma(p), \\
N_4 &= -\frac{1}{T} \tilde{\mu}_d \xi(d) \sigma(d).
\end{aligned} \tag{1.24}$$

На основі виразу (1.20) коефіцієнт п'єзоелектричної напруги запишеться наступним чином:

$$e_{14} = \left(\frac{\partial P_1}{\partial \varepsilon_4} \right)_{E_1} = e_{14}^0 + \frac{\tilde{\mu}_p}{\tilde{v}} \left(\frac{\partial \xi(p)}{\partial \varepsilon_4} \right)_{E_1} + \frac{\tilde{\mu}_d}{\tilde{v}} \left(\frac{\partial \xi(d)}{\partial \varepsilon_4} \right)_{E_1}. \tag{1.25}$$

Тут невідомі величини $\left(\frac{\partial \xi(p)}{\partial \varepsilon_4} \right)_{E_1}$, $\left(\frac{\partial \xi(d)}{\partial \varepsilon_4} \right)_{E_1}$ визначаються із розв'язку системи лінійних алгебраїчних рівнянь

$$\begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} & A_{14} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} & A_{24} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} & A_{34} \\ A_{41} & A_{42} & A_{43} & A_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial \xi(p)}{\partial \varepsilon_4} \right)_{E_1} \\ \left(\frac{\partial \xi(d)}{\partial \varepsilon_4} \right)_{E_1} \\ \left(\frac{\partial \sigma(p)}{\partial \varepsilon_4} \right)_{E_1} \\ \left(\frac{\partial \sigma(d)}{\partial \varepsilon_4} \right)_{E_1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_1 \\ M_2 \\ M_3 \\ M_4 \end{pmatrix}, \tag{1.26}$$

де величини A_{ij} представлено у (1.23), а величини M_i наступні:

$$\begin{aligned}
M_1 &= -\frac{\tilde{\psi}_{4p}}{T} [x_p^2 - \xi^2(p) - \sigma^2(p)], \\
M_2 &= -\frac{\tilde{\psi}_{4d}}{T} [x_d^2 - \xi^2(d) - \sigma^2(d)], \\
M_3 &= \frac{2\tilde{\psi}_{4p}}{T} \xi(p) \sigma(p), \\
M_4 &= \frac{2\tilde{\psi}_{4d}}{T} \xi(d) \sigma(d).
\end{aligned} \tag{1.27}$$

Диференціюванням рівності (1.19) для напруги σ_4 отримаємо вираз для пружної сталі при постійному полі:

$$c_{44}^E = \left(\frac{\partial \sigma_4}{\partial \varepsilon_4} \right)_{E_1} = c_{44}^{E0} + \frac{2\tilde{\psi}_{4p}}{\tilde{v}} \left(\frac{\partial \xi(p)}{\partial \varepsilon_4} \right)_{E_1} + \frac{2\tilde{\psi}_{4d}}{\tilde{v}} \left(\frac{\partial \xi(d)}{\partial \varepsilon_4} \right)_{E_1}. \tag{1.28}$$

Інші фізичні характеристики моделі можна записати через отримані вище величини. Так стала п'єзоелектричної напруги:

$$h_{14} = - \left(\frac{\partial E_1}{\partial \varepsilon_4} \right)_{P_1} = \frac{e_{14}}{\chi_{11}^e}; \tag{1.29}$$

пружна стала при постійній поляризації:

$$c_{44}^P = \left(\frac{\partial \sigma_4}{\partial \varepsilon_4} \right)_{P_1} = c_{44}^E + e_{14} h_{14}; \tag{1.30}$$

коефіцієнт п'єзоелектричної деформації:

$$d_{14} = \left(\frac{\partial P_1}{\partial \sigma_4} \right)_{E_1} = \frac{e_{14}}{c_{44}^E}; \quad (1.31)$$

стала п'єзоелектричної деформації:

$$g_{14} = - \left(\frac{\partial E_1}{\partial \sigma_4} \right)_{P_1} = \frac{h_{14}}{c_{44}^P}; \quad (1.32)$$

податливість при постійному полі:

$$s_{44}^E = \left(\frac{\partial \varepsilon_4}{\partial \sigma_4} \right)_{E_1} = \frac{1}{c_{44}^E}; \quad (1.33)$$

діелектрична сприйнятливність при сталій напрузі:

$$\chi_{11}^\sigma = \left(\frac{\partial P_1}{\partial E_1} \right)_{\sigma_4} = \chi_{11}^\varepsilon + e_{14} d_{14}. \quad (1.34)$$

Молярна ентропія неупорядкованої моделі Міцуї, що обумовлена квазіспіновою підсистемою, при прикладанні механічної напруги σ_4 має наступний вигляд:

$$\begin{aligned} S_4 &= -R \left(\frac{\partial f(4)}{\partial T} \right)_{E_1, \varepsilon_4} = \\ &= R \left\{ \sum_{f\alpha} x_\alpha \left[\ln \left(2 \cosh \frac{\tilde{\varepsilon}_f(\alpha)}{2T} \right) - \frac{\tilde{\varepsilon}_f(\alpha)}{2T} \tanh \frac{\tilde{\varepsilon}_f(\alpha)}{2T} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (1.35)$$

де R — універсальна газова стала.

Молярну теплоємність, обумовлену квазіспіновою підсистемою, при постійних напрузі та зовнішньому полі обчислимо чисельним диференціюванням ентропії:

$$\Delta C_4^{\sigma E} = T \left(\frac{\partial S_4}{\partial T} \right)_{\sigma_4, E_1}. \quad (1.36)$$

На завершення слід зауважити, що врахування п'єзоефекту для даної моделі у наближенні молекулярного поля лише перенормує параметри теорії ($\tilde{R}^+(\alpha\beta) \rightarrow \tilde{R}'^+(\alpha\beta)$) у системі рівнянь на параметри порядку (1.13) і зовсім не змінює її вигляду. Справді, якщо

одержати деформацію ε_4 із рівності (1.19) і підставити її у вирази (1.14) для локальних полів $\tilde{\varepsilon}_f(\alpha)$, то в результаті одержимо:

$$\begin{aligned} \tilde{\varepsilon}_1(\alpha) &= \sum_{\beta} [\tilde{R}'^+(\alpha\beta)\xi(\beta) + \tilde{R}^-(\alpha\beta)\sigma(\beta)] + \tilde{\Delta}_\alpha + \tilde{\delta}_\alpha \\ \tilde{\varepsilon}_2(\alpha) &= \sum_{\beta} [\tilde{R}'^+(\alpha\beta)\xi(\beta) - \tilde{R}^-(\alpha\beta)\sigma(\beta)] - \tilde{\Delta}_\alpha + \tilde{\delta}_\alpha \\ \tilde{\delta}_\alpha &= -\frac{2\tilde{\psi}_{4\alpha}}{c_{44}^{E0}}\sigma_4 + \tilde{\mu}'_\alpha E_1, \end{aligned}$$

де

$$\tilde{R}'^+(\alpha\beta) = \tilde{R}^+(\alpha\beta) + \frac{4\tilde{\psi}_{4\alpha}\tilde{\psi}_{4\beta}}{\tilde{v}c_{44}^{E0}}, \quad \tilde{\mu}'_\alpha = \tilde{\mu}_\alpha - \frac{2\tilde{\psi}_{4\alpha}e_{14}^0}{c_{44}^{E0}}.$$

Вигляд системи рівнянь (1.13) та записані тут співвідношення доводять сказане вище твердження.

Виразення деформації ε_4 через інші величини дає можливість записати термодинамічний потенціал Гібса $g(4)$:

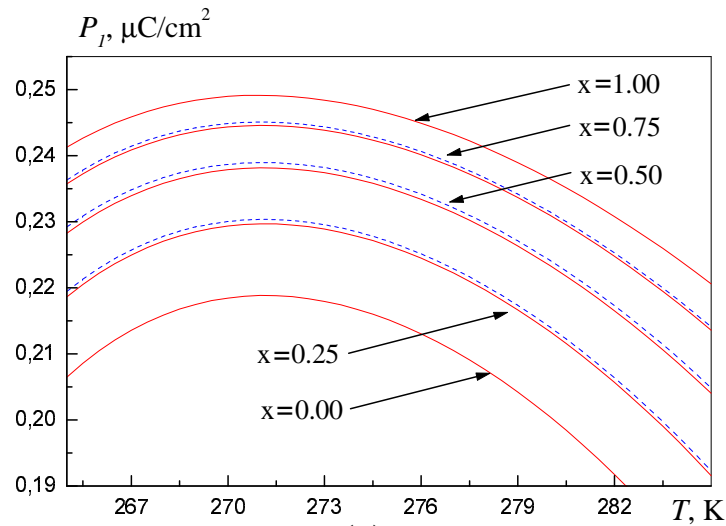
$$\begin{aligned} g(4) &= f(4) - \tilde{v}\sigma_4\varepsilon_4 = \\ &= -\frac{\tilde{v}}{2} \left[\frac{\sigma_4^2}{c_{44}^{E0}} + \left(\frac{e_{14}^0}{c_{44}^{E0}} + \chi_{11}^{\varepsilon_0} \right) E_1^2 + \frac{2e_{14}^0}{c_{44}^{E0}} \sigma_4 E_1 \right] + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \left[\tilde{R}'^+(\alpha\beta)\xi(\alpha)\xi(\beta) + \tilde{R}^-(\alpha\beta)\sigma(\alpha)\sigma(\beta) \right] - \\ &- T \sum_{f\alpha} x_\alpha \ln \left(2 \cosh \frac{\tilde{\varepsilon}_f(\alpha)}{2T} \right). \end{aligned}$$

де вирази для $\tilde{\varepsilon}_f(\alpha)$ та $\tilde{R}'^+(\alpha\beta)$ приведено вище.

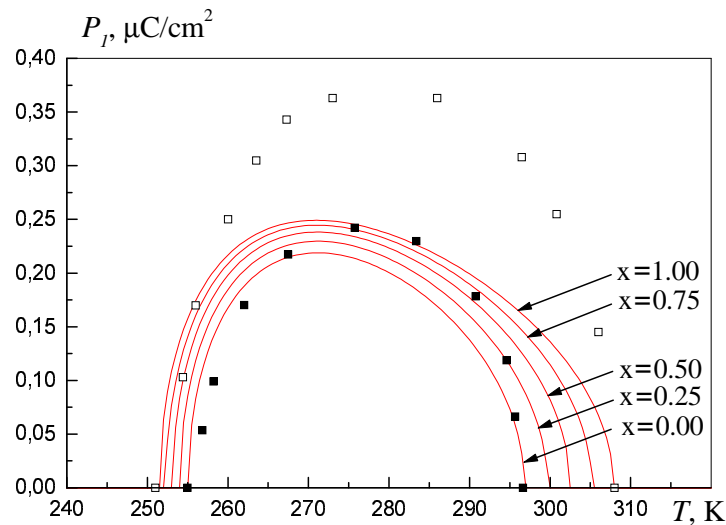
2. Результати отримані для частково дейтерованої сегнетової солі

Для проведення розрахунків необхідно визначити модельні параметри теорії. Параметри c_{44}^{E0} , e_{14}^0 і $\chi_{11}^{\varepsilon_0}$ визначаються наступним чином:

$$\begin{aligned} c_{44}^{E0} &= (1-x) \cdot c_{44}^{E0}(pp) + x \cdot c_{44}^{E0}(dd), \\ e_{14}^0 &= (1-x) \cdot e_{14}^0(pp) + x \cdot e_{14}^0(dd), \\ \chi_{11}^{\varepsilon_0} &= (1-x) \cdot \chi_{11}^{\varepsilon_0}(pp) + x \cdot \chi_{11}^{\varepsilon_0}(dd), \end{aligned} \quad (2.1)$$



(a)



(b)

Рис. 1. Температурна залежність спонтанної поляризації $P_1(T)$ при різних ступенях дейтерування. (a): суцільні лінії позначають результати, одержані із середньо-арифметичним набором рd-параметрів, штрихові лінії позначають результати, одержані у наближенні середнього кристалу; (b): розрахунки проведено із середньо-арифметичним набором рd-параметрів (2.3). Точки — експериментальні дані: ■ (Rs), □ (dRs) — [54].

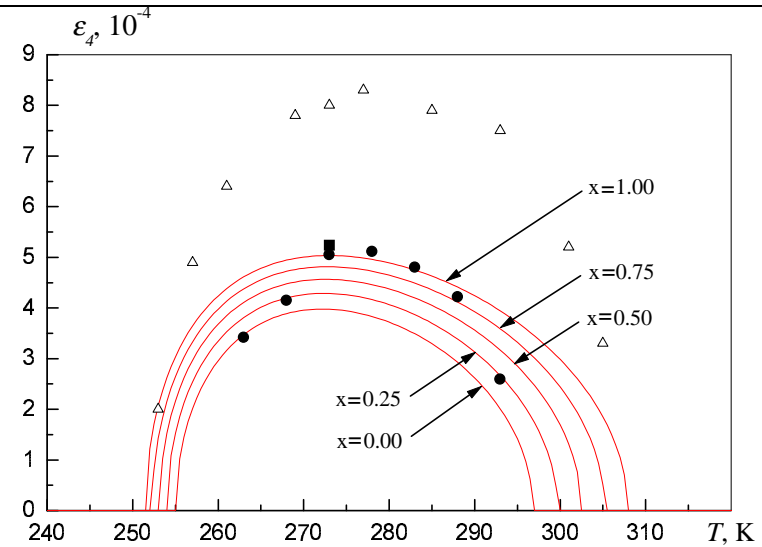


Рис. 2. Температурна залежність спонтанної деформації $\varepsilon_4(T)$ розрахована при різних ступенях дейтерування із середньо-арифметичним набором рd-параметрів; ■ (Rs) — [55], • (Rs) — $P_1 d_{14} / \chi_{11}^\sigma$ [56], △ (dRs) — $P_1 \frac{\chi_{11}^\sigma - \chi_{11}^\varepsilon}{\chi_{11}^\sigma \chi_{11}^\varepsilon h_{14}}$.

де x — концентрація дейтерію у кристалі сегнетової солі, тому $x_p = 1 - x$, $x_d = x$.

Параметри $\tilde{J}_0(\alpha\alpha)$, $\tilde{K}_0(\alpha\alpha)$, $\tilde{\psi}_{4\alpha}$, $\tilde{\Delta}_\alpha$, $\tilde{\mu}_\alpha$, $c_{44}^{E0}(\alpha)$, $e_{14}^0(\alpha)$, $\chi_{11}^{\varepsilon 0}(\alpha)$ ($\alpha = p, d$) визначаються із умови найкращого узгодження теорії та експерименту для фізичних властивостей чистої та повністю дейтерованої сегнетової солі. При $\alpha = p$ ці параметри взято з роботи [51], при $\alpha = d$ взято з [57]. Приведемо значення цих параметрів:

$$\begin{aligned}
 \tilde{J}_0(pp) &= 797.36 \text{ K}, & \tilde{J}_0(dd) &= 806.663 \text{ K}, \\
 \tilde{K}_0(pp) &= 1468.83 \text{ K}, & \tilde{K}_0(dd) &= 1499.532 \text{ K}, \\
 \tilde{\psi}_{4p} &= -760.0 \text{ K}, & \tilde{\psi}_{4d} &= -600.0 \text{ K}, \\
 \tilde{\Delta}_p &= 737.33 \text{ K}, & \tilde{\Delta}_d &= 751.861 \text{ K}, \\
 c_{44}^{E0}(p) &= 1.28 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2, & c_{44}^{E0}(d) &= 1.05 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2, \\
 e_{14}^0(p) &= 1 \cdot 10^4 \text{ esu/cm}^2, & e_{14}^0(d) &= 1.5 \cdot 10^3 \text{ esu/cm}^2, \\
 \chi_{11}^{\varepsilon 0}(p) &= 0.318, & \chi_{11}^{\varepsilon 0}(d) &= 0.318,
 \end{aligned} \tag{2.2}$$

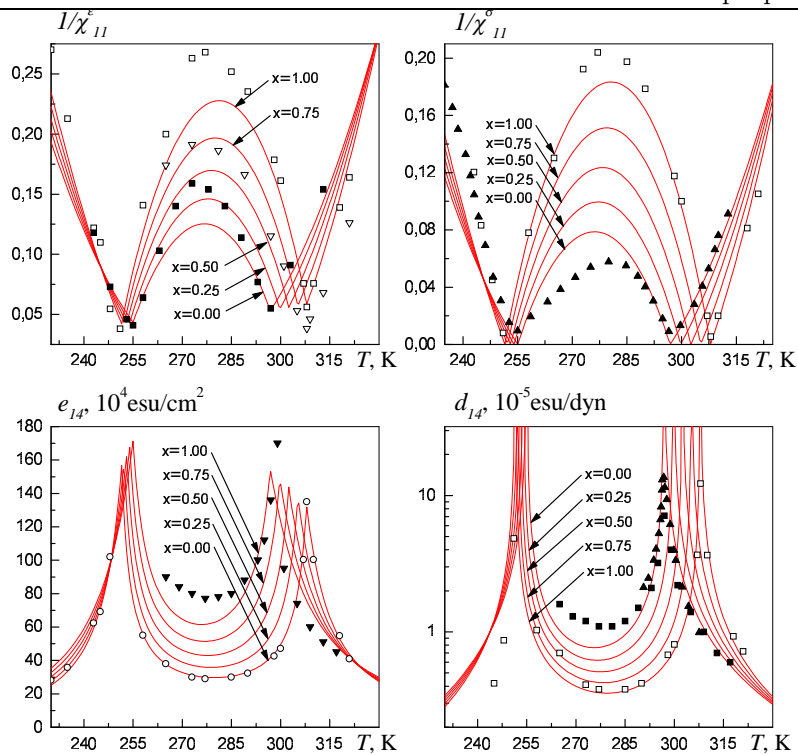


Рис. 3. Величини $1/\chi''_{11}(T)$, $1/\chi''_{11}(T)$, $e_{14}(T)$ і $d_{14}(T)$ розраховані при різних x із рд-параметрами (2.3). $1/\chi''_{11}(T)$: ■ (Rs) — [12], □ (dRs) — [58], ▽ (dRs) — [59]; $1/\chi''_{11}(T)$: ▲ (Rs) — [60], □ (dRs) — [54]; $e_{14}(T)$: ▼ (Rs) — [61], ○ (dRs) — $\chi''_{11}h_{14}$; $d_{14}(T)$: ■ (Rs) — [61], ▲ (Rs) — [62], □ (dRs) — $\frac{\chi''_{11} - \chi''_{11}}{\chi''_{11}h_{14}}$.

$$\begin{aligned}\mu_p &= (2.52 + 0.0066 \cdot (297 - T)) \cdot 10^{-18} \text{ esu} \cdot \text{cm}, \\ \mu_d &= (2.10 + 0.0066 \cdot (308 - T)) \cdot 10^{-18} \text{ esu} \cdot \text{cm}.\end{aligned}$$

Для опису частково дейтерованої сегнетової солі необхідно знати ще два рд-параметри: $\tilde{J}_0(pd)$ і $\tilde{K}_0(pd)$, які також мали би визначатись із умови найкращої згоди теорії та експерименту. Нажаль нам невідомі жодні експериментальні дані для неупорядкованої сегнетової солі, тому в даній роботі зосереджено увагу на дослідженні залежностей фізичних характеристик неупорядкованої моделі Міцуї, що враховує п'єзоелектричну взаємодію, яку ми використовуємо для опису частково дейтерованої сегнетової солі, від рд-параметрів.

Фізичні характеристики неупорядкованої системи були розраховані із багатьма наборами рд-параметрів, а саме із параметрами, що

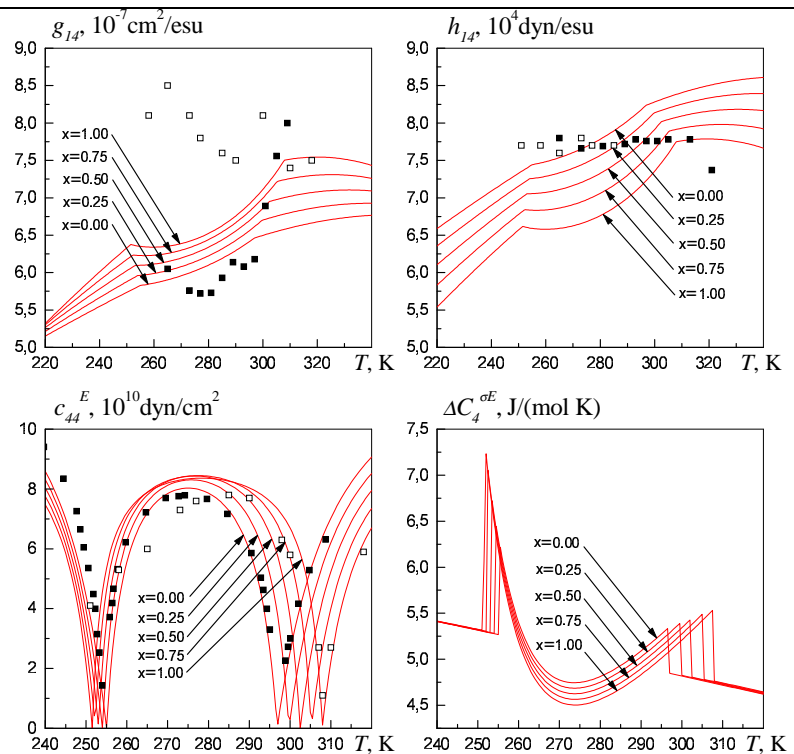


Рис. 4. Величини $g_{14}(T)$, $h_{14}(T)$, $c_{44}^E(T)$ і $\Delta C_4^{\sigma E}(T)$ розраховані при різних значеннях x із рд-параметрами (2.3). $g_{14}(T)$: ■ (Rs) — [61] ($d_{14}/\chi''_{11} + e_{14}d_{14}$), □ (dRs) — $\frac{\chi''_{11} - \chi''_{11}}{\chi''_{11}\chi''_{11}h_{14}}$; $h_{14}(T)$: ■ (Rs) — [63], □ (dRs) — [59]; c_{44}^E : ■ (Rs) — [64], □ (dRs) — $\frac{(\chi''_{11}h_{14})^2}{\chi''_{11} - \chi''_{11}}$.

визначаються як середнє арифметичне параметрів чистої та повністю дейтерованої сегнетової солі:

$$\begin{aligned}\tilde{J}_0^{arth}(pd) &= \frac{\tilde{J}_0(pp) + \tilde{J}_0(dd)}{2}, & \tilde{J}_0^{arth}(pd) &= 802.0115 \text{ K}, \\ \tilde{K}_0^{arth}(pd) &= \frac{\tilde{K}_0(pp) + \tilde{K}_0(dd)}{2}, & \tilde{K}_0^{arth}(pd) &= 1484.181 \text{ K},\end{aligned}\quad (2.3)$$

а також із параметрами, що в різній мірі відрізняються від середньо-арифметичних. Крім того фізичні характеристики неупорядкованих сполук були розраховані у наближенні середнього кристалу, тобто згідно теорії, що описує чистий кристал (див. [51]), але у припущенні, що всі параметри теорії при зміні ступеня дейтування лінійно

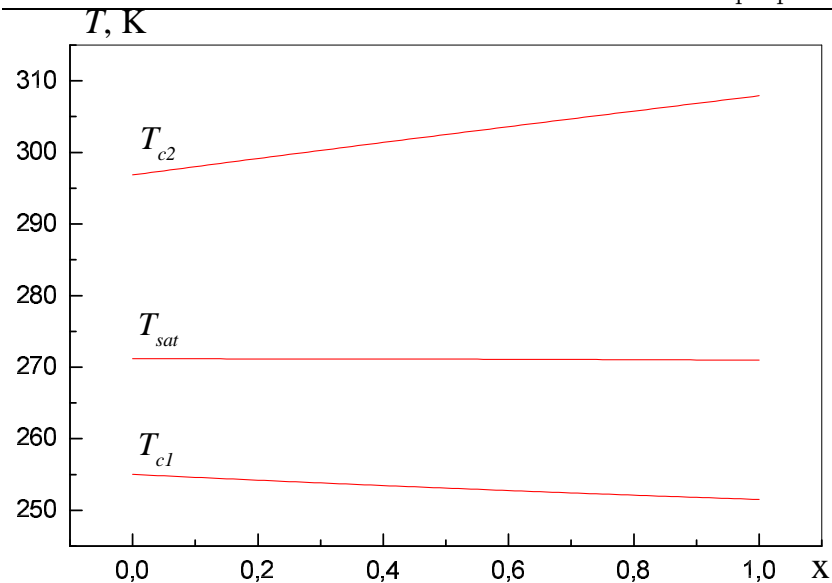


Рис. 5. Залежності температур фазового переходу T_{c1} , T_{c2} та температури насичення T_{sat} від ступеня дейтерування, розраховані із середньо-арифметичним набором rd-параметрів.

змінюються від параметрів, що описують недейтеровану сполуку до параметрів, що описують повністю дейтеровану сполуку.

Для розрахунків нам необхідно також знати об'єм кристалу не-впорядкованої сегнетової солі, що припадає на два квазіспіни — половину примітивної комірки. Ми вважатимемо його незалежним від концентрації дейтерію і, згідно даних роботи [65], лінійно залежним від температури:

$$v = 5.219 \cdot (1 + 0.00013 \cdot (T - 190)) \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3.$$

Перейдемо до конкретних результатів розрахунків.

На початку зосередимо нашу увагу на фізичних властивостях моделі із середньо-арифметичним набором rd-параметрів.

На рисунку 1 (а) представлено температурну залежність поляризації не-впорядкованої моделі Міцуї з п'єзоефектом при ступенях дейтерування $x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$ розраховану із середньо-арифметичними rd-параметрами (2.3), а також розраховану у наближенні середнього кристалу. Як видно з цього рисунку, відмінності між результатами, одержаними із середньо-арифметичним набором rd-параметрів і у наближенні середнього кристалу є дуже малими.

З рисунків 1 (b) і 2 видно, що поляризація та деформація, розраховані із набором rd-параметрів (2.3), монотонно зростають із зростанням ступеня дейтерування. Результати, одержані для температурної залежності деформації у випадку наближення середнього кристалу близькі до результатів, одержаних із середньо-арифметичним набором rd-параметрів, і тому на рисунку не приведені.

На рисунках 3,4 приведено залежності від температури фізичних величин $1/\chi_{11}^e$, $1/\chi_{11}^s$, e_{14} , d_{14} , g_{14} , h_{14} , c_{44}^E і $\Delta C_4^{\sigma E}$ досліджуваної моделі із ступенями дейтерування $x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$, розраховані із середньо-арифметичним набором rd-параметрів. Як видно з цих рисунків, всі фізичні величини, за винятком пружної сталості при постійному полі c_{44}^E , виявляють монотонний характер залежності від ступеня дейтерування. Під монотонністю тут мається на увазі монотонність в залежності від ступеня дейтерування при кожному значенні температури. У випадку наближення середнього кристалу ці фізичні характеристики мало відрізняються від одержаних для випадку середньо-арифметичних rd-параметрів, тому їх на рисунках не приведено.

Для середньо-арифметичного набору rd-параметрів залишилось привести залежності температур фазового переходу від ступеня дейтерування. На рисунку 5 представлено ці залежності ($T_{c1}(x)$, $T_{c2}(x)$), а також представлено залежність температури насичення T_{sat} (температури, при якій досягається насичення поляризації) від ступеня дейтерування розраховану із середньо-арифметичним набором rd-параметрів. З цих рисунків видно, що одержані залежності є практично лінійними.

Температури фазових переходів та насичення знаходились аналогічно розв'язку рівнянь методом половинного ділення. Тобто, для знаходження нижньої температури фазового переходу, наприклад, спочатку знаходився температурний проміжок, з одного боку якого система знаходиться у парафазі, а з другого у сегнетофазі. Потім при температурі, що знаходиться посередині цього проміжку розв'язувалися рівняння на параметри порядку і визначалося, чи при цій новій температурі система знаходиться у парафазі чи у сегнетофазі. Відповідно початковий проміжок ділився навпіл так, щоб знов з одного його боку система знаходилась у парафазі, а з другого у сегнетофазі. Послідовним діленням цього проміжку знаходилась нижня температура фазового переходу.

Надалі ми цікавитимось зміною поведінки фізичних властивостей досліджуваною моделі при зміні rd-параметрів. Самі набори rd-параметрів, з якими виконувались обчислення, ми характеризувати-

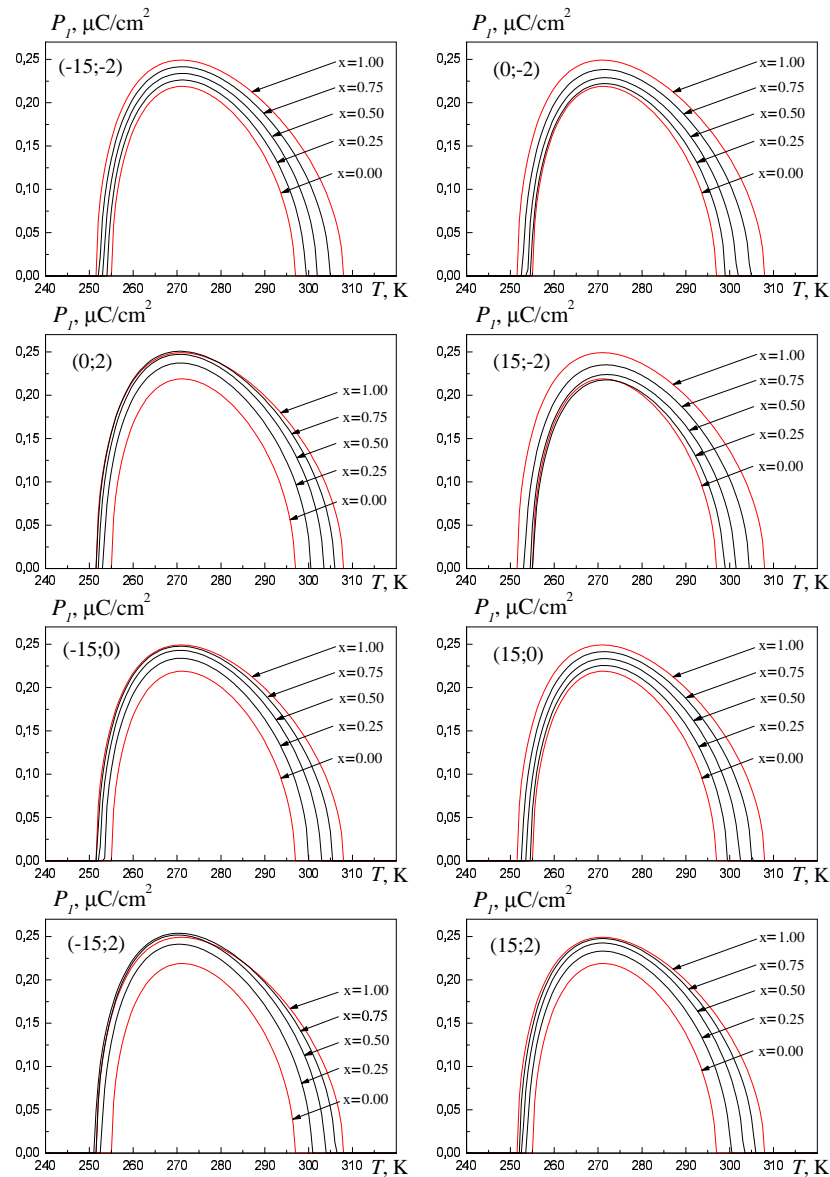


Рис. 6. Температурні залежності поляризації розраховані при ступенях дейтерування $x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$ із різними наборами rd-параметрів.

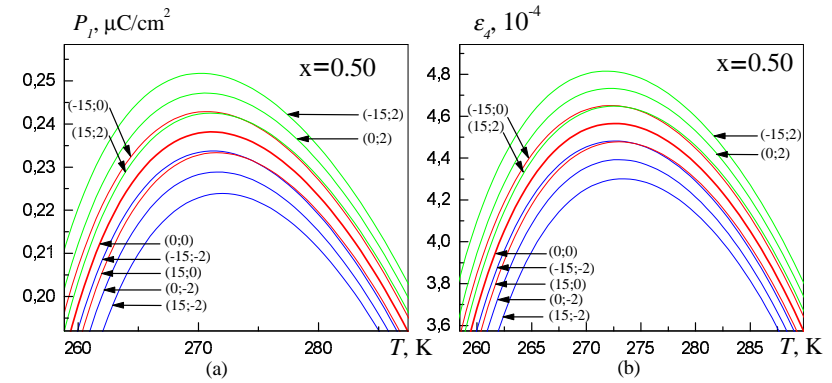


Рис. 7. Температурні залежності спонтанної поляризації $P_1(T)$ (а) та деформації $\varepsilon_4(T)$ (б) розраховані для ступеня дейтерування $x = 0.50$ із наборами rd-параметрів $(\pm 15; \pm 2)$, $(0; \pm 2)$, $(\pm 15; 0)$.

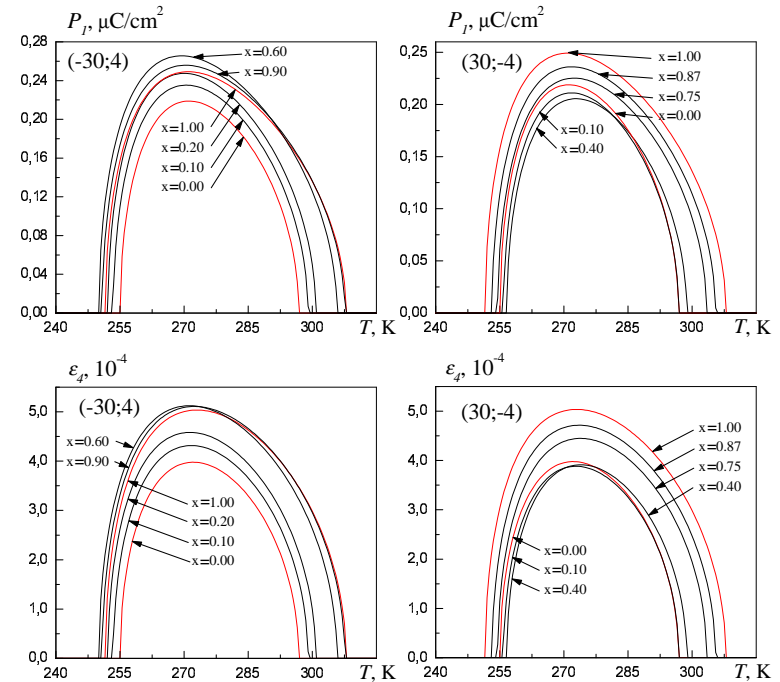


Рис. 8. Температурні залежності поляризації та деформації, розраховані при різних ступенях дейтерування та із різними наборами rd-параметрів.

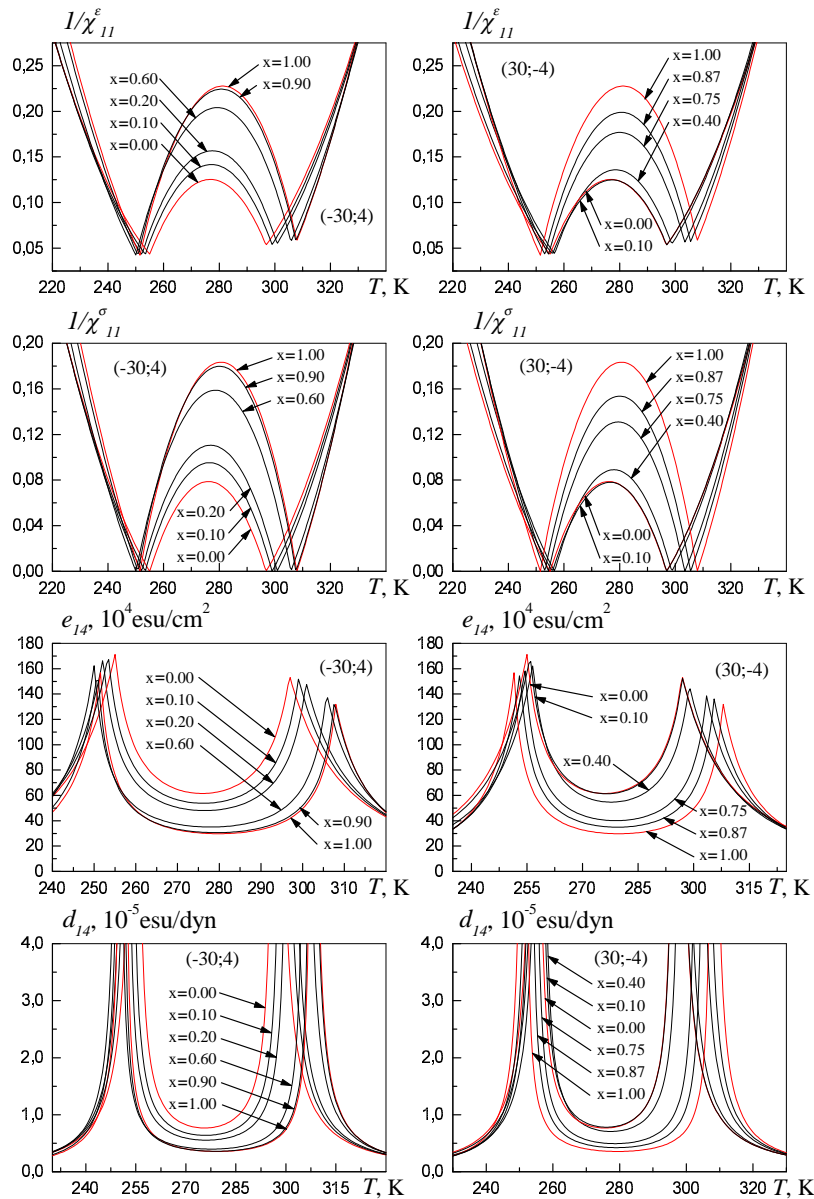


Рис. 9. Температурні залежності $1/\chi_{11}^{\epsilon}(T)$, $1/\chi_{11}^{\sigma}(T)$, $e_{14}(T)$ і $d_{14}(T)$, розраховані при різних ступенях дейтерування та із різними наборами рf-параметрів.

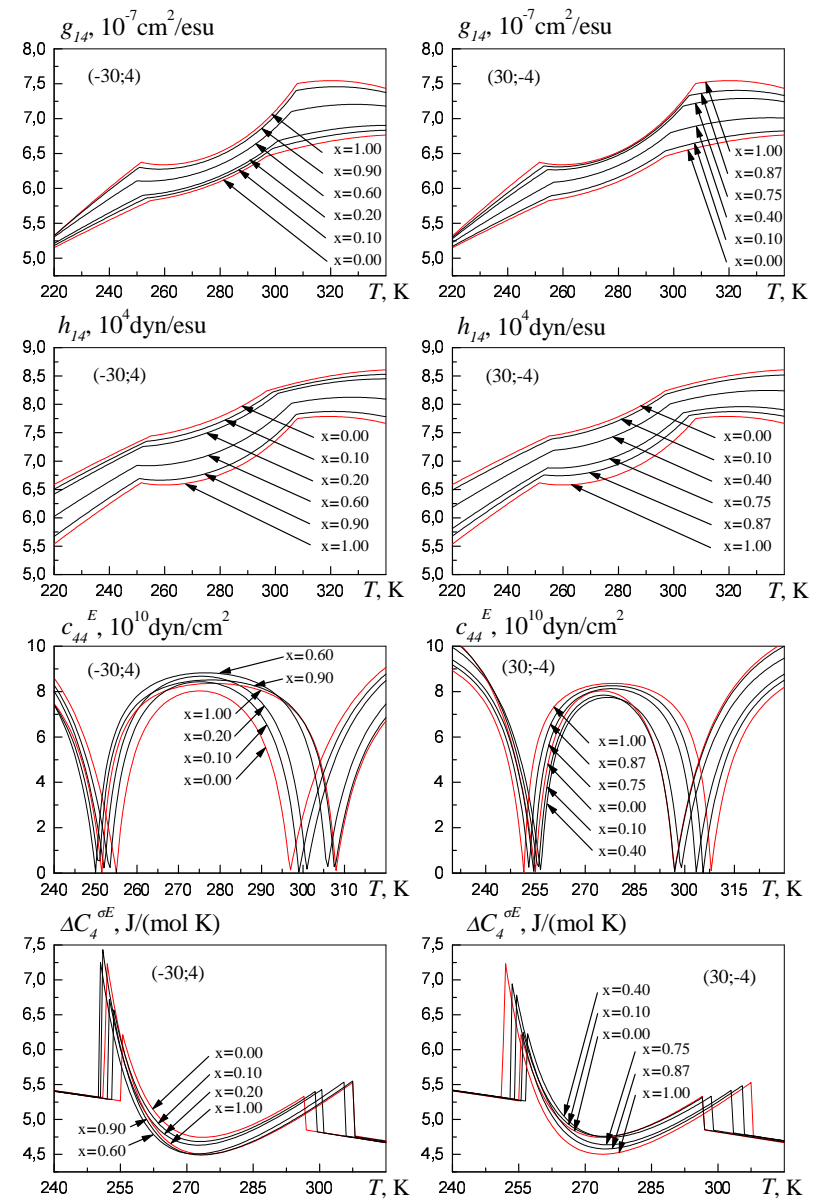


Рис. 10. Температурні залежності $g_{14}(T)$, $h_{14}(T)$, $c_{44}^E(T)$ і $\Delta C_4^{\sigma E}(T)$, розраховані при різних ступенях дейтерування та із різними наборами рf-параметрів.

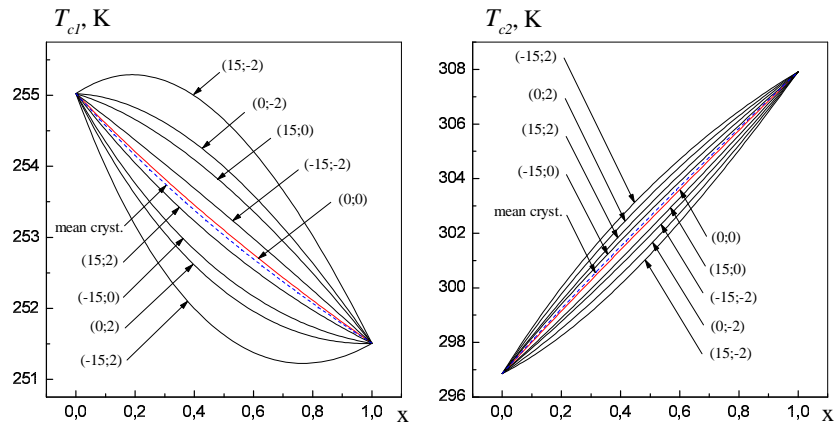


Рис. 11. Залежності температур фазового переходу T_{c1} , T_{c2} від ступеня дейтерування, розраховані із різними наборами rd-параметрів. Значення rd-параметрів представлено на рисунку. Штриховою лінією показано результати, отримані у наближенні середнього кристалу.

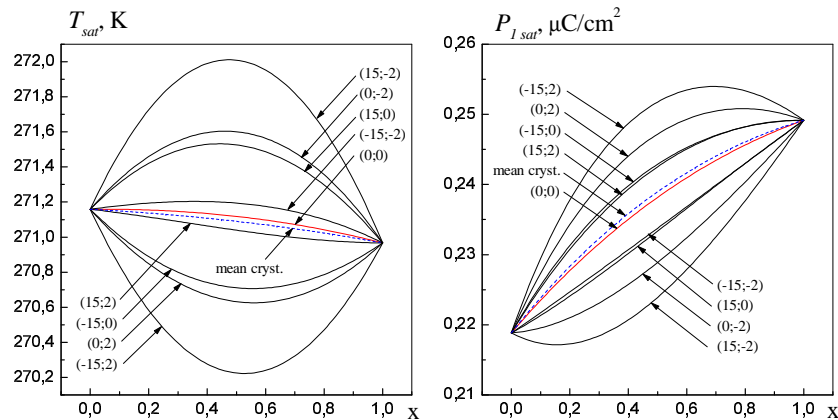


Рис. 12. Залежності температури та поляризації насичення T_{sat} , P_{1sat} від ступеня дейтерування, розраховані із різними наборами rd-параметрів. Значення rd-параметрів представлено на рисунку. Штриховою лінією показано результати, отримані у наближенні середнього кристалу.

метою відносною величиною відхилення від середньо-арифметичного набору параметрів, яке позначатимемо двома числами: $(u; v)$. Перше число позначатиме виражене у відсотках відносно відхилення параметру $\tilde{J}_0(pd)$ від параметру $\tilde{J}_0^{arth}(pd)$, а друге позначатиме виражене у відсотках відносно відхилення параметру $\tilde{K}_0(pd)$; ці числа визначатимуться наступним чином:

$$u = \frac{\tilde{J}_0(pd) - \tilde{J}_0^{arth}(pd)}{|\tilde{J}_0(pp) - \tilde{J}_0(dd)|} \cdot 100\%,$$

$$v = \frac{\tilde{K}_0(pd) - \tilde{K}_0^{arth}(pd)}{|\tilde{K}_0(pp) - \tilde{K}_0(dd)|} \cdot 100\%.$$

Так $(-15;2)$ означатиме набір параметрів

$$\tilde{J}_0(pd) = \tilde{J}_0^{arth}(pd) - 0.15 \cdot |\tilde{J}_0(pp) - \tilde{J}_0(dd)|,$$

$$\tilde{K}_0(pd) = \tilde{K}_0^{arth}(pd) + 0.02 \cdot |\tilde{K}_0(pp) - \tilde{K}_0(dd)|,$$

а саме $\tilde{J}_0(pd) = 800.61605$ К, $\tilde{K}_0(pd) = 1484.79504$ К, а $(0;0)$ означатиме середньо-арифметичний набір параметрів. В таблиці 1 приведено всі значення величин u , v , та відповідні їм значення параметрів $\tilde{J}_0(pd)$, $\tilde{K}_0(pd)$, при яких здійснювались обчислення.

На рисунку 6 приведено температурну залежність поляризації, розраховану при ступенях дейтерування $x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$ із наборами rd-параметрів $(\pm 15; \pm 2)$, $(0; \pm 2)$, $(\pm 15; 0)$. З рисунку слід зауважити, що розрахунки із наборами rd-параметрів $(-15; -2)$, $(\pm 15; 0)$, $(0; -2)$, $(15; 2)$ приводять до монотонної поведінки поляризації від ступеня дейтерування, тоді як розрахунки із rd-параметрами $(0; 2)$, $(15; -2)$, $(-15; 2)$ приводять до немонотонної поведінки поляризації.

На рисунку 7 приведено температурні залежності поляризації та деформації досліджуваної моделі із ступенем дейтерування $x = 0.50$, розраховані із наборами rd-параметрів $(0; 0)$, $(\pm 15; \pm 2)$, $(0; \pm 2)$, $(\pm 15; 0)$. З рисунку видно, що досліджувана система є більш ніж у сім разів (додаткове дослідження свідчить, що у десять разів) чутливіша до зміни параметра $\tilde{K}_0(pd)$, ніж до зміни параметра $\tilde{J}_0(pd)$. Інші фізичні характеристики зазнають аналогічних змін у своїй температурній поведінці із зміною rd-параметрів. Слід зауважити, що температурні залежності величин g_{14} і h_{14} змінюються із зміною rd-параметрів значно слабкіше, ніж інші фізичні характеристики.

Доречним є привести температурну поведінку всіх фізичних величин, розрахованих на основі rd-параметрів, що приводять до немонотонних залежностей від ступеня дейтерування. На рисунках 8, 9,

Табл. 1. Величини відхилень від середньо-арифметичного набору параметрів u , v та відповідні їм значення параметрів $\tilde{J}_0(pd)$, $\tilde{K}_0(pd)$.

№	u	$\tilde{J}_0(pd)$, К	№	v	$\tilde{K}_0(pd)$, К
1	-50	$\tilde{J}_0(pp) = 797.36$	1	-50	$\tilde{K}_0(pp) = 1468.83$
2	-45	797.82515	2	-30	1474.9704
3	-30	799.2206	3	-20	1478.0406
4	-15	800.61605	4	-2	1483.56696
5	0	802.0115	5	0	1484.181
6	15	803.40695	6	2	1484.79504
7	30	804.8024	7	20	1490.3214
8	45	806.19785	8	30	1493.3916
9	50	$\tilde{J}_0(dd) = 806.663$	9	50	$\tilde{K}_0(dd) = 1499.532$

10 приведено температурні залежності величин P_1 , ε_4 , $1/\chi_{11}^\varepsilon$, $1/\chi_{11}^\sigma$, ε_{14} , d_{14} , g_{14} і h_{14} , c_{44}^E і $\Delta C_4^{\sigma E}$ для неупорядкованої моделі Міцці із п'єзоефектом із ступенями дейтерування $x = 0.00, 0.10, 0.20, 0.60, 0.90, 1.00$, розраховані із набором rd-параметрів (-30;4), та із ступенями дейтерування $x = 0.00, 0.10, 0.40, 0.75, 0.87, 1.00$, розраховані із набором rd-параметрів (30;-4). Залежності, що відповідають rd-параметрам (-30;4) відображають загальні тенденції зміни фізичних характеристик пов'язані із зменшенням параметра $\tilde{J}_0(pd)$ і (або) збільшенням параметра $\tilde{K}_0(pd)$, тоді як ті, що відповідають rd-параметрам (30;-4) відображають загальні тенденції зміни фізичних характеристик, пов'язані із збільшенням параметра $\tilde{J}_0(pd)$ і (або) зменшенням параметра $\tilde{K}_0(pd)$.

На рисунку 11 представлено залежності температур фазового переходу T_{c1} , T_{c2} від ступеня дейтерування, розраховані із наступними наборами rd-параметрів: (0;0), (± 15 ; ± 2), (0; ± 2), (± 15 ;0) та у наближенні середнього кристалу. Як видно з рисунку, залежності, розраховані із середньо-арифметичним набором rd-параметрів близькі до лінійних, а залежності, розраховані із наближення середнього кристалу, близькі до розрахованих із середньо-арифметичними rd-параметрами. З рисунку також видно, що нижня температура фазового переходу T_{c1} для наборів rd-параметрів (0;2), (15;-2), (-15;2)

виявляє немонотонний хід. З рисунку також видно, що залежності $T_{c1}(x)$, $T_{c2}(x)$, одержані для розглянутих тут наборів rd-параметрів, виявляють опуклості протилежних знаків, тобто справедливим є співвідношення

$$\frac{d^2 T_{c1}(x)}{dx^2} \cdot \frac{d^2 T_{c2}(x)}{dx^2} < 0. \quad (2.4)$$

На рисунку 12 представлено залежності від концентрації дейтерію температури та поляризації насичення, розраховані із наборами rd-параметрів (0;0), (± 15 ; ± 2), (0; ± 2), (± 15 ;0) та у наближенні середнього кристалу. Результати, одержані для середньо-арифметичного набору та у наближенні середнього кристалу, є дуже близькими. Навіть малі відхилення від середньо-арифметичного набору rd-параметрів призводять до суттєвої немонотонності залежності $T_{sat}(x)$. Результати розрахунків із rd-параметрами (0;2), (15;-2), (-15;2) для залежності поляризації насичення від ступеня дейтерування, приведені на рисунку 12 свідчать про немонотонність отриманих залежностей; нагадаємо, що із цими ж rd-параметрами було одержано немонотонні залежності поляризації від температури, та нижньої температури фазового переходу від ступеня дейтерування $T_{c1}(x)$.

На рисунку 13 представлено залежності температур фазового переходу T_{c1} і T_{c2} від ступеня дейтерування, розраховані із наборами rd-параметрів (± 45 ; ± 20), (0; ± 20), (± 45 ;0) З рисунку добре видно справедливість співвідношення (2.4). З рисунку також добре видно, що збільшення параметра $\tilde{J}_0(pd)$, як і зменшення параметра $\tilde{K}_0(pd)$ приводить до "притягування" температур фазового переходу, тоді як зменшення $\tilde{J}_0(pd)$, як і збільшення $\tilde{K}_0(pd)$ приводить до їх "відштовхування". Із цими наборами rd-параметрів розраховано також залежності температури і поляризації насичення від ступеня дейтерування, результати розрахунків приведено на рисунку 14. Зростання відхилення наборів rd-параметрів від середньо-арифметичного набору приводить до зростання нелінійності у залежностях $T_{c1}(x)$, $T_{c2}(x)$, $T_{sat}(x)$ і $P_{1sat}(x)$.

Цікаво є дослідити, до чого приводить подальше збільшення параметра $\tilde{J}_0(pd)$ і зменшення параметра $\tilde{K}_0(pd)$. На рисунку 15 представлено залежності $T_{c1}(x)$, $T_{c2}(x)$, $T_{sat}(x)$ і $P_{1sat}(x)$, розраховані із rd-параметрами (± 45 ;-30) і (0;-30). Як видно з рисунку, фазовий перехід при всіх ступенях дейтерування існує для набору rd-параметрів (-45;-30), тоді як для rd-параметрів (0;-30) фазовий перехід зникає при $x = 0.285$ ($T_{c1} = T_{c2} = 276.8\text{K}$) і з'являється знову

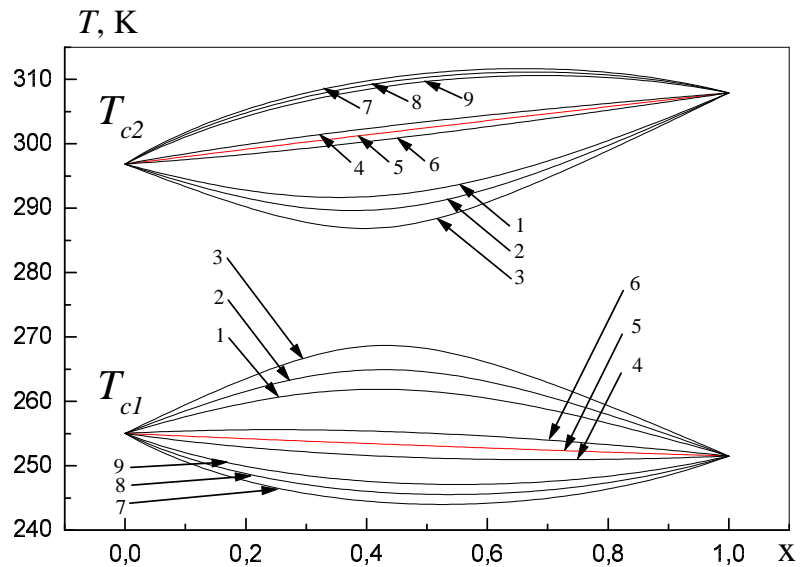


Рис. 13. Залежності температур фазового переходу T_{c1} , T_{c2} від ступеня дейтерування, розраховані із різними наборами рд-параметрів. Лінія 1 позначає результати розрахунків із набором рд-параметрів (-45;-20), 2 — (0;-20), 3 — (45;-20), 4 — (-45;0), 5 — (0;0), 6 — (45;0), 7 — (-45;20), 8 — (0;20), 9 — (45;20).

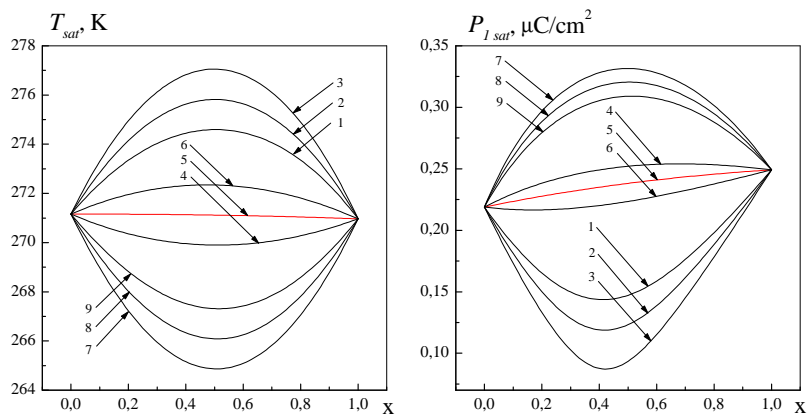


Рис. 14. Залежності температури та поляризації насичення T_{sat} , P_{1sat} від ступеня дейтерування, розраховані із різними наборами рд-параметрів. Лінії 1–9 позначають результати розрахунків із тими ж наборами рд-параметрів, що і на рисунку 13.

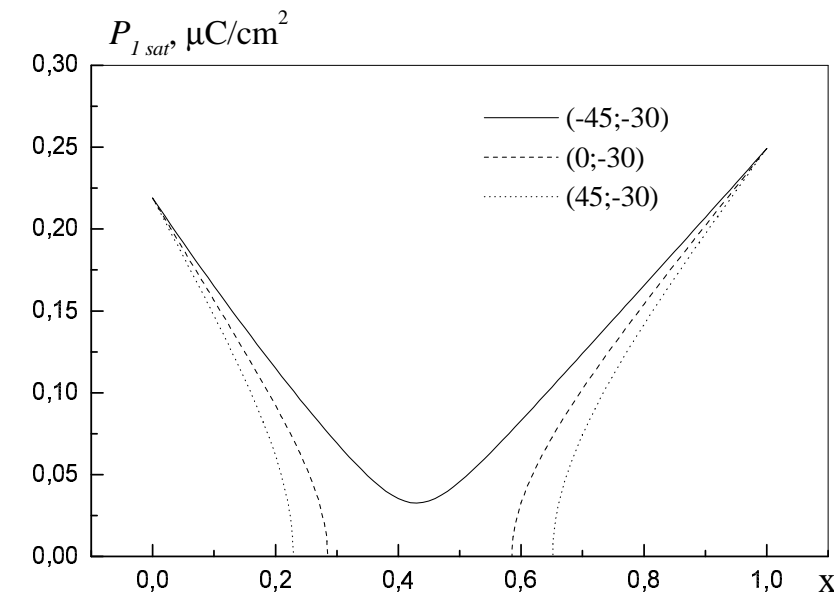
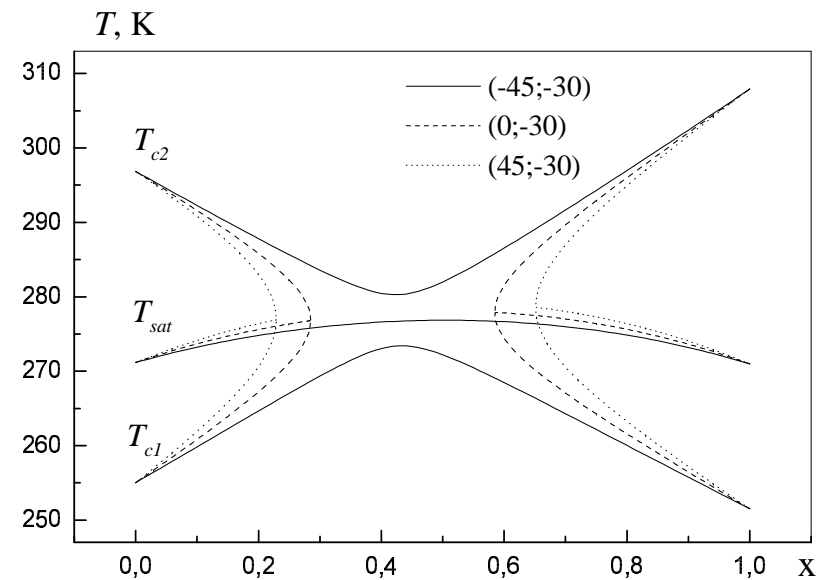


Рис. 15. Залежність нижньої та верхньої температур фазового переходу T_{c1} , T_{c2} та поляризації насичення P_{1sat} від ступеня дейтерування. рд-параметри, із якими виконувалися розрахунки, приведено на рисунку.

при $x = 0.585$ ($T_{c1} = T_{c2} = 277.9\text{K}$), а для rd-параметрів (45;-30) перехід зникає при $x = 0.229$ ($T_{c1} = T_{c2} = 276.9\text{K}$) і з'являється знову при $x = 0.652$ ($T_{c1} = T_{c2} = 278.6\text{K}$). Крім того можна зауважити, що навіть для rd-параметрів (0;-30) і (45;-30) виконується співвідношення (2.4).

Висновки

Метою даної роботи було теоретично дослідити можливі фізичні властивості частково дейтерованої сегнетової солі в рамках неупорядкованої моделі Міцці, із врахуванням п'єзоелектричної взаємодії. Оскільки немає жодних експериментальних даних для частково дейтерованих сполук, увагу було зосереджено на дослідженні впливу параметрів протон-дейтронної взаємодії (rd-параметрів) $\tilde{J}_0(pd)$, $\tilde{K}_0(pd)$ на поведінку системи. (Термін "протон-дейтронна" має умовний зміст, оскільки УЕС в кристалі сегнетової солі можуть не бути просто протон чи дейтрон, а можуть бути комплекси атомів, що містять протон чи дейтрон. Тоді під "протон-дейтронною" взаємодією матиметься на увазі взаємодія двох УЕС, що містять протон та дейтрон.) При цьому параметри, що стосуються чистої та повністю дейтерованої сегнетової солі було взято такими, що найкраще для цих кристалів узгоджують теорію з експериментом. Ці параметри було отримано в роботі [51] і в [57]. Досліджено також вплив дейтерування на фізичні характеристики.

Коротко, основні висновки даної роботи можна виділити у наступні пункти:

1) Врахування п'єзоелектричної взаємодії у наближенні молекулярного поля приводить до перенормування параметрів теорії у рівняннях для параметрів порядку і не змінює їх вигляду.

2) Результати, одержані у наближенні середнього кристалу, і одержані із середньо-арифметичним набором rd-параметрів не тожні, але дуже близькі між собою.

3) Чутливість фізичних характеристик до відхилення параметру міжпідграткової протон-дейтронної взаємодії $\tilde{K}_0(pd)$ від середньо-арифметичного значення є у десять разів більша, ніж до відхилення параметра внутрішньограткової протон-дейтронної взаємодії $\tilde{J}_0(pd)$.

4) При зростанні відхилення rd-параметрів від середньо-арифметичних значень починають з'являтися немонотонності у температурній залежності поляризації від ступеня дейтерування, залежностях температур фазового переходу, поляризації насичення, температури насичення від ступеня дейтерування і інших фізичних характе-

ристик. Найчутливішою до відхилення rd-параметрів від середньо-арифметичних значень є залежність температури насичення від ступеня дейтерування $T_{sat}(x)$. Немонотонність температурної залежності поляризації від ступеня дейтерування пов'язана із немонотонністями нижньої температури фазового переходу $T_{c1}(x)$ і поляризації насичення $P_{1sat}(x)$ від ступеня дейтерування. Тут не стверджується строга взаємно-однозначна відповідність між немонотонностями цих характеристик, а лише стверджується наявність для них певної кореляції.

5) Нелінійності фізичних характеристик виникають вже при дво-відсотковому відносному відхиленні параметра \tilde{K}_{pd} від середньо-арифметичного значення.

6) Найменш чутливими до відхилення rd-параметрів від середньо-арифметичних значень є температурні залежності $g_{14}(T)$ і $h_{14}(T)$.

7) Виявлено, що концентраційні залежності температур фазових переходів при розрахунках із будь-яким набором rd-параметрів мають опуклості різних знаків, тобто справедливим є співвідношення (2.4). Із зростанням параметра $\tilde{J}_0(pd)$, як і з спаданням параметра $\tilde{K}_0(pd)$, температури фазових переходів "притягуються" між собою, а при спаданні параметра $\tilde{J}_0(pd)$, як і при зростанні параметра $\tilde{K}_0(pd)$, температури фазових переходів "відштовхуються".

8) При подальшому зменшенні параметра $\tilde{K}_0(pd)$ (збільшенні параметра $\tilde{J}_0(pd)$) виникає ситуація, коли при певних ступенях дейтерування фазовий перехід зникає. Зокрема для набору rd-параметрів (0;-30) фазовий перехід відсутній при $0.285 \leq x \leq 0.585$, а для набору (45;-30) фазовий перехід відсутній при $0.229 \leq x \leq 0.652$.

З огляду на те, що для неупорядкованих кристалів із водневими зв'язками типу порядок-безпорядок, таких як $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ та $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$, жодних немонотонностей від ступеня дейтерування у температури фазового переходу та у температурних залежностях поляризації не спостерігається, цілком логічно вважати ситуацію, коли при певних ступенях дейтерування фазовий перехід відсутній, чи навіть ситуацію, коли температури фазового переходу є немонотонні мало реалістичною. Проте наші дослідження показали, що навіть малі відхилення від середньо-арифметичного набору rd-параметрів (наприклад набір (0;2)) приводять до немонотонності концентраційної залежності температури фазового переходу. Крім того набір rd-параметрів (0;-30), для якого в певному інтервалі ступенів дейтерування фазовий перехід взагалі відсутній також є цілком реалістичний, оскільки для нього rd-параметри не виходять за межі проміжку pp-dd-параметрів. Відповідь на питання, яка ж саме

ситуація реалізується у дійсності повинен дати експеримент.

Цікаво було би побудувати фазову діаграму по rd -параметрах при різних ступенях дейтерування, таке дослідження буде предметом нашої наступної роботи. Також нашою наступною роботою буде дослідження динаміки неупорядкованої моделі Міцуї із врахуванням п'єзоелектричної взаємодії, яку ми застосовуємо для опису частково дейтерованої сегнетової солі, дослідження впливу напруги σ_4 і поля E_1 на фізичні властивості моделі та дослідження поведінки даної моделі із врахуванням ефектів тунелювання.

Заключні зауваження

Незважаючи на те, що сегнетова сіль є першим з відомих сегнетоелектриків, механізм фазового переходу в кристалах даного типу залишається остаточно не з'ясованим. В даному розділі основною нашою метою є оцінка досягнутих здобутків та аналіз прорахунків, які допущено при дослідженні сегнетоактивних сполук типу лад-безлад з асиметричним двомінімумним потенціалом, а також глибоке осмислення проблем, які необхідно вирішити, щоб активізувати дослідження цього типу матеріалів з метою створення послідовної мікроскопічної теорії фазових переходів та описати належним чином експериментальні дані для їх фізичних характеристик. При цьому дуже корисним для постановки відповідної задачі та реалізації наміченої програми для сегнетоактивних матеріалів лад-безлад з асиметричним двомінімумним потенціалом було б пригадати ключові моменти реалізації відповідної програми для сегнетоактивних сполук сім'ї KN_2PO_4 . Перш за все це пов'язано з тим, що обидва типи сполук є п'єзоелектриками. По-друге, для цих обох типів матеріалів розвиток та характер наукових досліджень помітно відрізняється.

Найбільш помітною рисою розвитку фізики сегнетоактивних сполук сім'ї кристалів KN_2PO_4 є тісна взаємодія між теоретичними та експериментальними дослідженнями, які були, фактично, основним джерелом досягнутого на даний час прогресу в мікроскопічному розумінні їх властивостей та спостережуваних в них ефектів. Сегнетоактивність KN_2PO_4 була вперше виявлена в 1938р. і незабаром в 1941р. була запропонована перша молекулярна теорія фазового переходу в цих кристалах. Все-таки принципово важливу роль в обґрунтуванні протонної моделі для цих кристалів зіграли ґрунтовні їх експериментальні дослідження; особливо цінним було виявлення практично монотонної зміни фізичних характеристик для цього типу кристалів при ізотопічному заміщенні атомів. Особливо помітні змі-

ни фізичних характеристик цих кристалів мають місце при заміщенні водню дейтерієм. Не дивлячись на те, що і для цих кристалів мали місце гарячі дискусії відносно різних пропонованих різними групами вчених поглядів на мікроскопічний механізм фазового переходу, починаючи з 80-их років минулого століття найбільш принципові і важливі результати для сегнетоактивних сполук сім'ї KN_2PO_4 були отримані в рамках протонної моделі (див. [66]). Саме на основі протонної моделі була розвинута кількісна кластерна теорія термодинамічних властивостей та релаксаційних явищ в дейтерованих кристалах сім'ї KN_2PO_4 (див. [67–78]), було розвинута мікроскопічну теорію деформованих кристалів для цього типу сполук [79], в рамках якої було описано на належному рівні спостережувані на експерименті баричні залежності фізичних характеристик дейтерованих аналогів цієї сім'ї кристалів (див. [80–83]). Успішний опис на основі розвинутої теорії наявних експериментальних результатів завдячує науково обґрунтованій процедурі вибору модельних мікропараметрів кристалів які досліджувалися. Особливо тут слід виділити роботи [42–44], в яких було показано, що для отримання надійних мікропараметрів конкретних сегнетоактивних сполук сім'ї KN_2PO_4 суттєву роль відіграють надійні експериментальні дані для теплоємності. Тим не менше на початку XXI століття згадані вище теоретичні досягнення були затьмарені тим фактом, що ні в одній з досліджуваних теоретичних моделей не було прийнято до уваги той факт, що сегнетоактивні сполуки сім'ї KN_2PO_4 є п'єзоелектриками. Це не давало, все-таки, можливості на належному рівні розрахувати діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики цього типу кристалів. І лише в 2001 році в роботах [84–89] протонну модель сегнетоелектриків типу KD_2PO_4 було модифіковано, врахувавши внески, пов'язані з п'єзоелектричною взаємодією. Пізніше аналогічна модель була запропонована для сегнетоелектриків типу KN_2PO_4 і антисегнетоелектриків типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ [90, 91] і для $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ [92, 93]. Тут необхідно відзначити, що фізичні характеристики п'єзоелектричних кристалів сім'ї KN_2PO_4 значно раніше були вивчені на експерименті, а лише недавно, як ми вже згадували, була запропонована перша мікроскопічна теорія фізичних властивостей п'єзоелектричних кристалів сім'ї KN_2PO_4 . Безперечно, успіх тут був перш за все досягнутий завдяки ґрунтовному дослідженню мікромеханізму фазового переходу в цих кристалах і надійним експериментальним результатам для цих кристалів, зокрема для діелектричних п'єзоелектричних та пружних характеристик.

Оскільки при дослідженні сегнетоактивних кристалів типу лад-

безлад з асиметричним двомінімумним потенціалом, зокрема R_s і dR_s , не було помічено такої тісної взаємодії, як для кристалів типу KN_2PO_4 між теорією та експериментом, то, враховуючи той факт, що два згадані типи кристалів є п'єзоелектриками, та вивчивши шляхи в досягненні прогресу в побудові мікроскопічної теорії в кристалах типу KN_2PO_4 , можна набутий досвід використати при побудові теоретичних моделей і для кристалів R_s і dR_s . Оскільки для кристалів типу KN_2PO_4 ми мали надійні результати для структурних характеристик, то гамільтоніан для цього п'єзоелектрика був отриманий з перших принципів. Для кристалів R_s і dR_s немає гарантії, що наявна інформація про механізм фазового переходу в цих кристалах є надійною. Тим не менше, як згадано у вступі, Міцуї [11] була запропонована модель для R_s . Експериментальних результатів для фізичних характеристик для R_s і dR_s було не менше, ніж для кристалів сім'ї KN_2PO_4 . Хоча, безперечно, можливо із-за складності структури R_s тут не було такого нагромадження експериментальних даних, присвячених з'ясуванню в них мікроскопічного механізму фазового переходу. Іншою причиною пасивності наукових досліджень для кристалів типу R_s в цьому напрямі була разюча пасивність теоретичних досліджень для цих кристалів, незважаючи на те, що модель Міцуї все-таки для них була запропонована і був відомий успішний поступ теоретичних досліджень для сегнетоактивних матеріалів сім'ї KN_2PO_4 .

В той же час теоретичні дослідження для R_s і dR_s , а потім для RbHSO_4 кардинально відрізняються. Можливою причиною такого стану справ для R_s і dR_s була досить складна їх кристалічна структура і не прикладено до цього часу максимуму зусиль, щоб поглибити інформацію про мікроскопічний механізм фазового переходу в цих кристалах. І зовсім незрозуміло, чому теоретики при дослідженні R_s і dR_s не скористались досвідом і досягненнями здобутими при дослідженні кристалів типу KN_2PO_4 . Адже, не дивлячись на наявність моделі Міцуї, в роботах [13, 14, 16] фактично не було розраховано достатньої кількості фізичних характеристик R_s і dR_s , щоб поставити навіть питання про адекватність моделі Міцуї цим кристалам. Великим абсурдом було б стверджувати, що при доброму описі однієї фізичної характеристики R_s чи dR_s на основі моделі Міцуї при кількох підгоночних параметрах, що ця модель їм адекватна. Хоч пізніше в роботах [15, 19–25] розрахунки і дослідження фізичних характеристик R_s , dR_s і навіть RbHSO_4 були значно повнішими, але із-за певних методичних промахів в підборі мікропараметрів не було досягнуто доброї кількісної згоди теорії з експериментом; особ-

ливо яскравими були протиріччя між теорією та експериментом для спонтанної поляризації та діелектричної проникності, а також було безсилля описати температурний хід оберненого часу релаксації для R_s та dR_s в області фазового переходу. Аналогічна ситуація в принципі була характерна для сегнетоактивних сполук сім'ї KN_2PO_4 , але в них мають місце фазові переходи першого роду і згадані вище розбіжності між теорією та експериментом для R_s і dR_s тут, в певній мірі, нівелювались, не були так яскраво помітними. Але досвід дослідження п'єзоелектричних кристалів сім'ї KN_2PO_4 допоміг авторам робіт [51–53] запропонувати модель п'єзоелектричного кристалу R_s . На основі даної моделі було розраховано термодинамічні, динамічні, пружні та п'єзоелектричні характеристики R_s і досягнуто доброї згоди між теорією та експериментом для R_s . Стало фактично зрозумілим, що значний вплив на поведінку фізичних характеристик R_s і dR_s має п'єзоелектрична взаємодія, яка в попередніх роботах не враховувалась. В той же час було показано, що модель Міцуї є адекватна кристалам типу RbHSO_4 [28, 29, 45, 46, 52] і отримано на її основі добру згоду теоретичних і експериментальних результатів для цих кристалів. Слід зауважити, що дуже важливу інформацію, щодо поглиблення наших знань про механізм фазового переходу в R_s , dR_s та RbHSO_4 дали б баричні і польові залежності фізичних характеристик для цих кристалів.

Безперечно тепер дуже важливо зрозуміти, що принципово важливим для матеріалів типу R_s є ґрунтовне дослідження їх непорядкованих аналогів. Такого типу дослідження, як і для кристалів сім'ї $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ також були б дуже цінними для поглибленого розуміння механізму фазового переходу в кристалах типу R_s . Адже аналізуючи експериментальні результати для R_s і dR_s ми можемо зрозуміти, що має місце зміна фізичних характеристик R_s при дейтеруванні, хоча менш помітна, ніж для кристалів сім'ї KN_2PO_4 . Безперечно дуже цінними були б експериментальні результати для фізичних характеристик частково дейтерованих кристалів $R_{s1-x}dR_{sx}$. Вони допомогли б в певній мірі з'ясувати роль водневих зв'язків та груп ОН в цих кристалах. Але цих даних немає, а є досвід відповідних досліджень для сегнетоактивних матеріалів сім'ї KN_2PO_4 . В роботах [74–78] було показано, що, припускаючи практично лінійну зміну параметрів кластера в сегнетоактивних сполуках сім'ї KN_2PO_4 , наближення чотиричастинкового кластера дає добрий кількісний опис експериментальних даних для термодинамічних і динамічних характеристик сегнетоелектриків типу $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$. Останні дослідження [94, 95] показали, що врахування ефектів туне-

лювання покращує згоду теорії з експериментом для термодинамічних та діелектричних характеристик. Слід нагадати, що надзвичайну роль в успішному описі кластерною теорією ефектів впливу дейтерування на фізичні характеристики кристалів сім'ї KN_2PO_4 зіграли на нашу думку надійні експериментальні дані для кристалів $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$. Надзвичайно корисними тут були експериментальні результати для температур фазових переходів для кристалів $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$, які були дуже скрупульозно отримані Волковою [96]. Саме прийнявши до уваги незначну нелінійність $T_c(x)$ в цих кристалах, було виявлено причини і усунуто наявні неузгодженості між результатами різних експериментальних груп. Скорше за все вони були породжені ненадійними експериментальними результатами для $T_c(x)$ для $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ в попередніх роботах.

Досвід дослідження неупорядкованих сегнетоелектриків $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ дозволив кристалізуватися ідеї про актуальність відповідних досліджень для сегнетоелектриків $\text{Rs}_{1-x}\text{dRs}_x$. Оскільки в роботах [51–53] було показано, що НМП для цих кристалів дає практично добрі результати, тому в даній роботі кристали $\text{Rs}_{1-x}\text{dRs}_x$ досліджені саме в НМП. В даній роботі вперше представлено результати теоретичних розрахунків для фізичних характеристик dRs з врахуванням п'єзоефекту, і отримана добра згода з відповідними експериментальними результатами, а також представлено відповідні результати для фізичних характеристик кристалів $\text{Rs}_{1-x}\text{dRs}_x$. При проведенні числових розрахунків для фізичних характеристик для згаданих вище частково дейтерованих кристалів були певні невідомі мікропараметри в моделі, яка досліджена. Нами активно була вивчена залежність фізичних характеристик $\text{Rs}_{1-x}\text{dRs}_x$ від цих параметрів. Приймаючи до уваги той факт, що мають місце відносно невеликі зміни фізичних характеристик при переході від Rs до dRs , ми схилиємося до думки, що реальним системам $\text{Rs}_{1-x}\text{dRs}_x$ відповідають ті невідомі підгоночні параметри, при яких теорія дає монотонні зміни фізичних характеристик $\text{Rs}_{1-x}\text{dRs}_x$. В принципі можливий малий нелінійний характер зміни $T_{c1}(x)$ і $T_{c2}(x)$ від ступеня дейтерування. Критерієм достовірності отриманих нами результатів все-таки повинен бути експеримент.

Відзначимо, що певна корекція мікропараметрів Rs , dRs та $\text{Rs}_{1-x}\text{dRs}_x$ може бути проведена після врахування в запропонованій моделі стрікційних ефектів, які мають місце в Rs .

Можлива і корекція моделі і наближення, яке використовується після поглибленого вивчення і уточнення мікромеханізму фазового переходу в Rs .

В принципі не виключена і роль ефектів тунелювання структурних елементів, які упорядковуються в Rs .

Література

1. Иона Ф., Ширанэ Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965, 555с.
2. Смоленский Г.А. и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Наука, Ленинград-1971, 476с.
3. Iwata Y., Mitani S., Shibuya O. // *Ferroelectrics*, 1989, **96**, 215.
4. Iwata Y., Mitani S., Shibuya O. // *Ferroelectrics*, 1990, **107**, 287.
5. Volkov A.A., Goncharov Yu.G., Kozlov G.V., Kryukova Ye.B., Petzelt J. // *Pis'ma Zh. Éksp. Teor. Fiz.*, 1985, **41**, 16. [*JETP Lett.*, 1985, **41**, 17].
6. Volkov A.A., Kozlov G.V., Kryukova Ye.B., Sobyenin. // *Fiz. Tverd. Tela (Leningrad)*, 1986, **28**, 797. [*Sov. Phys. Solid State*, 1986, **28**, 444].
7. Kamba S., Schaack G., Petzelt J. // *Phys. Rev. B*, 1995, **51**, 14 988.
8. Hlinka J., Kulda J., Kamba S., Petzelt J. // *Phys. Rev. B*, 2001, **63**, 052102.
9. Suzuki E., Shiozaki Y. // *Phys. Rev. B*, 1996, **53**, 5217.
10. Kulda J., Hlinka J., Kamba S., Petzelt J. // *ILL: Annual Report 2000*. (www.ill.fr/AR-00/p-48.htm).
11. Mitsui T. Theory of the ferroelectric effect in Rochelle salt. // *Phys. Rev.*, 1958, **111**, №5, p. 1529–1567.
12. Sandy F., Jones R.V. Dielectric Relaxation of Rochelle salt. // *Phys. Rev.*, 1968, **168**, №2, p. 481–493.
13. Žekš B., Shukla G.G., Blinc R., Dynamics of ferroelectric Rochelle salt. // *Phys. Rev. B*, 1971, **3**, p. 2305–2311.
14. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М.: Наука, 1973, 328с.
15. Kalenik J. Pseudospin model for the ferroelectric Rochelle salt in the molecular field approximation. // *Acta Phys. Pol.*, 1975, **A48**, №3, p. 387–395.
16. Žekš B., Shukla G.G., Blinc R., Dynamics of ferroelectric Rochelle salt. // *J.Phys. C*, 1972, **33**, p. 67–68.
17. Glauber R.J. Time-dependent statistics of the Ising model. // *J. Math. Phys.*, 1963, **4**, №2, p. 294–307.
18. Блинц Р., Жекш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М.: Мир, 1975, 398с.
19. Alexandrov K.S., Anistratov A.T. *et al.* Properties of NH_4HSO_4 and

- RbHSO₄ single crystals near their Curie points. // *Ferroelectrics*, 1976, **12**, p. 191–193.
20. Блат Д.И., Зиненко В.И. К теории сегнетоэлектриков типа кислото сульфата аммония. // *ФТТ*, 1976, **18**, с. 3599–3604.
 21. Вакс В.Г., Зиненко В.И., Шнейдер В.Е. Микроскопические теории структурных фазовых переходов типа порядок беспорядок в кристаллах. // *УФН*, 1983, **141**, с. 629–673.
 22. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Вараницкий В.И. Релаксационные явления в соединениях типа порядок-беспорядок с асимметричным одночастичным потенциалом с двумя минимумами. // Киев, 1979, 47с. (Препринт/ИТФ-79-78Р).
 23. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Вараницкий В.И. Релаксационная динамика сегнетоактивных соединений типа порядок-беспорядок с асимметричным одночастичным потенциалом с двумя минимумами. // *УФЖ*, 1980, **25**, №11, с. 1766–1774.
 24. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Вараницкий В.И. Релаксационная динамика сегнетоэлектрика RbHSO₄. // *ФТТ*, 1980, **22**, с. 2750–2755.
 25. Левицкий Р.Р., Антоняк Ю.Т., Зачек И.Р. Релаксационные явления в дейтерированной сегнетовой соли. // *УФЖ*, 1981, **26**, №11, с. 1835–1838.
 26. Антоняк Ю.Т., Волков А.А., Зачек И.Р., Козлов Г.В., Лебедев С.П., Левицкий Р.Р. Фундаментальная диэлектрическая дисперсия в дейтерированной и обычной сегнетовой соли // Москва, 1982, 19с. (Препринт физического института АН СССР им. П.Н. Лебедева №59.)
 27. Левицкий Р.Р., Красиков В.С., Антоняк Ю.Т., Зачек И.Р. Релаксационные явления в соединениях типа RbHSO₄. // Красноярск, 1981, 39с. (Препринт/ИФСО-175Ф).
 28. Levitskii R.R., Grigas J., Paprotny W., Kutny I.V., Krasikov V.S. Relaxational dielectric dynamics of RbHSO₄ crystals at microwaves // *Ferroelectrics*, 1984, **61**, p. 1944–1953.
 29. Григас Й, Зачек И.Р., Красиков В.С., Кутный И.В., Левицкий Р.Р., Папротный В. Изотопический эффект в RbHSO₄. // *Лум. физ. сборник*, 1984, **24**, №6, с. 33–45.
 30. Stasyuk I.V., Levitskii R.R. The role interaction in the phase transition of the ferroelectrics with hydrogen bonds // *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1970, **39**, K35–K38.
 31. Стасюк И.В., Левицкий Р.Р. Связанные колебания протон-ионной системы в сегнетоэлектриках с водородными связями. // *УФЖ*, 1970, **15**, №3, с. 460–469.

32. Стасюк И.В., Левицкий Р.Р. Динамическая теория антисегнетоэлектриков с водородными связями типа NH₄H₂PO₄. // *Изв. АН СССР Сер. физическая*, 1971, **35**, №9, с. 1775–1778.
33. Консин П.И., Кристофель Н.Н. Динамическая теория фазовых переходов в сегнетоэлектриках с водородными связями. // *Изв. АН СССР сер. физ.*, 1975, **39**, с. 650–654.
34. Chaudhuri B.K., Atake T., Ganguli S., Chahara H. Study of Ferroelectric Phase Transitions in the Rochelle Salt with the Pseudo-Spin-Lattice Coupled Mode Model. // *J.Phys.Soc.Jpn*, 1980, **49**, p. 608–618.
35. Левицкий Р.Р., Сороков С.И. Динамика частично-дейтерированных сегнетоактивных соединений с водородными связями. I Модель сегнетоэлектриков с асимметричной водородной связью и RbH_{1-x}D_xPO₄. // Киев, 1979, 37с. (Препринт/ИТФ-78-152Р).
36. Mori K. Isotope effects in Rochelle salt. // *Ferroelectrics*, 1981, **31**, p. 173–178.
37. Белослудов В.Р., Власова А.А., Набутовский В.М., Шнейдер В.Е. Термодинамика взаимодействующих линейных цепочек спинов с асимметричным потенциалом. // *ЖЭТФ*, 1979, **77**, с. 270–278.
38. Торнау Э.Э., Шнейдер В.Е. Новый тип фазовых переходов в модели Изинга с неэквивалентными подрешетками. // *Письма в ЖЭТФ*, 1980, **31**, с. 385–388.
39. Власова А.А., Стаменкович С., Торнау Э.Э., Шнейдер В.Е. О фазовых переходах в модели взаимодействующих изинговских цепочек спинов. // *ФТТ*, 1981, **23**, с. 413–417.
40. Соколовський Р.О. Термодинаміка, кореляційні функції і релаксаційна динаміка неупорядкованих сегнетоактивних кристалів з асиметричним одночастинковим потенціалом з двома мінімумами. // Львів, 1997, 23с. (Препринт ICMP-97-10U).
41. Levitskii R.R., Sokolovskii R.O. Relaxation dynamics of disordered Ising-like models. // *Condens. Matter Phys.*, 1999, **2**, p. 393–400.
42. Левицкий Р.Р., Лисний Б.М. Термодинаміка та діелектричні властивості сегнетоелектриків з водневими зв'язками типу KN₂PO₄ в кластерному наближенні. // *ЖФД*, 2002, **6**, №1, с. 91–108.
43. Levitskii R.R., Lisnii B.M., Baran O.R. Thermodynamics and dielectric properties of KN₂PO₄, RbH₂PO₄, KN₂AsO₄, RbH₂AsO₄ ferroelectrics. // *Condens. Matter Phys.*, 2001, **4**, №3, p. 523–552.
44. Levitskii R.R., Lisnii B.M., Baran O.R. Thermodynamics and dielectric properties of the NH₄H₂PO₄ type antiferroelectrics. // *Condens.*

- Matter Phys.*, 2002, **5**, №3, p. 553–577.
45. Левицкий Р.Р., Верхоляк Т.М., Кутний І.В., Гіль І.Г. Дослідження сегнетоактивних сполук типу лад-безлад з асиметричним одночастинковим потенціалом з двіма мінімумами. // Львів, 2001, 46с. (Препринт/ICMP-01-11U).
 46. Levitskii R.R., Verkholyak T.M., Kutny I.V., Hil I.G. Investigation of ferroelectric order-disorder type compounds with asymmetric double-well potential. // *Preprint cond-mat/0106351*.
 47. Дубленич Ю.І. Фазові переходи в моделі Міцуї. // Львів, 2002, 37с. (Препринт/ICMP-02-15U).
 48. Стасюк І., Величко О. Спектр псевдоспінових збуджень у моделі Міцуї у симетричному поздовжньому випадковому полі. // *Фізичний збірник НТШ*, 1998, **3**, с. 294–315
 49. Danyliv O.D. // *Physica C.*, 1998, **309**, p. 303.
 50. Дубленич Ю.І. Фазові переходи та розшарування фаз у псевдоспін-електронній моделі з прямою взаємодією псевдоспінів без поперечного поля та перенесення електронів. // Львів, 2001, 16с. (Препринт/ICMP-01-01U).
 51. Levitskii R.R., Zachek I.R., Verkholyak T.M., Moina A.P. Dielectric, piezoelectric, and elastic properties of the Rochelle salt $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: A theory. // *Phys. Rev. B*, 2003, **67**, №17.
 52. Levitskii R.R., Zachek I.R., Verkholyak T.M., Moina A.P. Role of piezoelectricity in dielectric response of Rochelle salt type crystals. // *Condens. Matter Phys.*, 2003, **6**, №2(34) p. 261–270.
 53. Levitskii R.R., Zachek I.R., Moina A.P., Verkholyak T.M. Influence of the shear stress σ_4 on the physical properties of Rochelle salt. // *J. Phys. Study*, 2003, **7**, №1, p. 106–113.
 54. Hablützel J. Диэлектрические исследования сегнетовой соли на тяжёлой воде. // *Helv. Phys. Acta*, 1939, **12**, p. 489–510.
 55. A.R. Ubbelohde, I. Woodward, // *Proc. Roy. Soc.*, 1946, **185**, p. 448–452.
 56. W.G. Cady, Piezoelectricity; an introduction to the theory and application of electromechanical phenomena in crystals. New York, London. McGraw Hill BookCompany, Inc., 1946.
 57. R.R.Levitskii, I.R.Zachek, A.P.Moina, A.Ya.Andrusyk. Isotopic effects in partially deuterated piezoelectric crystals of Rochelle salt. *буде опубліковано*.
 58. Horioka M., Abe R. Dielectric Relaxation of Deuterated Rochelle Salt. // *Jap. J. App. Phys.*, 1979, **18**, №11, p. 2065–2071.
 59. Holden A.N., Mason W.P. *Phys. Rev.* 1940, **57**, №54.
 60. Taylor W., Lockwood D.J., Labbe H.J. Raman spectroscopy and di-

- electric constants of ferroelectric Rochelle salt and calcium tartrate. // *J. Phys. C.: Solid State Phys.*, 1984, **17**, p. 3685–3699.
61. Гутин Л. О постоянных сегнетовой соли. // *ЖЭТФ*, 1945, **15**, №4–5, с. 199–207.
 62. Beige H., Kühnel A. Electromechanical Coefficients at Ferroelectric Phase Transitions, Rochelle Salt and RbHSO_4 . // *Phys. Status Solidi A*, 1984, **84**, p. 433–437.
 63. Mason W.P. Динамические измерения упругих, электрических и пьезоэлектрических постоянных сегнетовой соли. // *Phys. Rev.*, 1939, **55**, p. 775–789.
 64. Сердобольская О.Ю. Упругие свойства сегнетовой соли — системы с двойной критической точкой. // *Sol. Stat. Phys.*, 1996, **38**, №5, p. 1529–1535.
 65. Bronowska W.J. Thermal expansion and phase transitions of sodium potassium tartrate tetrahydrate (R_s). // *J. Appl. Crystallogr.*, 1981, **14**, p. 203–207.
 66. M.Tokunaga, T.Matsubara. Review of tunneling model for KH_2PO_4 . // *Ferroelectrics*, 1987, **72**, p. 175–191.
 67. Левицкий Р.Р., Кориневский Н.А., Стасюк И.В. Теория протонного упорядочения в сегнето- и антисегнетоэлектриках типа ортофосфатов. // *УФЖ*, 1974, **19**, №8, с. 1289–1297.
 68. Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Korinevskii N.A. Collective vibration in compounds of KH_2PO_4 -type. // *Phys. Stat. Sol. (B)*, 1979, **91**, №2, p. 541–550.
 69. Кориневский Н.А., Левицкий Р.Р. Динамическая теория ортофосфатов в кластерном приближении. // *ТМФ*, 1980, **42**, №3, с. 416–429.
 70. Левицкий Р.Р., Перекрытый С.М. Теория рассеяния нейтронов в сегнетоактивных соединениях с водородными связями типа ортофосфатов. // Киев, 1979, 43с. (Препринт/ИТФ-79-59P).
 71. Зачек И.Р., Левицкий Р.Р. Релаксационная динамика дейтерированных сегнетоэлектрических ортофосфатов. // *ТМФ*, 1980, **43**, №10, с. 128–137.
 72. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Вараницкий В.И. Релаксационные процессы в сегнетоэлектриках с водородными связями типа KD_2PO_4 . // *УФЖ*, 1980, **25**, №12, с. 1961–1969.
 73. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Волков А.А., Козлов Г.В., Лебедев С.П. Теоретическое и экспериментальное исследование релаксационных явлений в KD_2PO_4 . // Киев, 1980, 39с. (Препринт/ИТФ-80-13P).
 74. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Миц Е.В. Термодинамика и продо-

- льная релаксация сегнетоэлектриков $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$. // Киев, 1987, 48с. (Препринт/ИТФ-87-114Р).
75. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Миц Е.В. Поперечная релаксация в сегнетоэлектриках типа $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$. // Киев, 1987, 48с. (Препринт/ИТФ-87-115Р).
76. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Миц Е.В. Релаксационная динамика и термодинамические свойства сегнетоэлектриков с водородными связями типа KDP-DKDP. // Киев, 1989, 45с. (Препринт/ИТФ-89-7Р).
77. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Миц Е.В. Релаксационные явления в сегнетоэлектриках с водородными связями $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$. // Современные проблемы статистической физики.: Труды Всесоюзн. конф., Львов, 3–5 февр., 1987. Киев, 1989, **2**, с. 194–206.
78. Левицкий Р.Р. Статистическая теория квазиспиновых систем с базисным учётом короткодействующих взаимодействий. / Диссертация на соискание ученой степени д.ф.-м.н., Киев, 1990, 494с.
79. И.В.Стастюк, И.Н.Билецкий. О влиянии всестороннего и одноосного напряжений на сегнетоэлектрические фазовые переходы в кристаллах типа KH_2PO_4 . // Изв. АН СССР, сер. физ., 1983, **47**, с. 705–709.
80. Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Moina A.P. External pressure influence on ferroelectrics and antiferroelectrics of the KH_2PO_4 family crystals: A unified model // *Phys. Rev. B.*, 1999, **59**, №13, p. 8530–8540.
81. Levitskii R.R., Moina A.P., Zachek I.R. Transition temperature in KDP type crystals under external pressure. Role of H-bond geometry // *Condens. Matter Phys.*, 1999, **2**, №3(19), p 515–522.
82. Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Moina A.P., Zachek I.R., Duda A.S., Romanyuk M.O., Stadnyk V.J., Shcherbina Ye.V. Uniaxial pressure influence on KH_2PO_4 -type ferroelectrics // *Journ. Phys. Studies*, 1999, **3**, №4, p .502–512.
83. Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Moina A.P. Pressure effect upon the dielectric response of KDP family crystals // *Condens. Matter Phys.*, 1999, **2**, №4(20), p 731–744.
84. I.V.Stasyuk, R.R.Levitskii, I.R.Zachek, A.P.Moina. The KD_2PO_4 ferroelectrics in external fields conjugate to the order parameter: stress σ_6 . // *Phys. Rev. B.*, 2000, **62**, №10, p. 6198–6207.
85. И.В.Стастюк, Р.Р.Левицкий, И.Р.Зачек, А.П.Моїна, А.С.Дуда. Вплив напруги зсуву σ_6 на фазовий перехід і фізичні властивості сегнетоелектриків типу KD_2PO_4 // *Журн. фіз. досл.*, 2000, **4**, с. 190–201.

86. I.V.Stasyuk, R.R.Levitskii, A.P.Moina, B.M.Lisnii. Longitudinal field influence on phase transition and physical properties of the KH_2PO_4 family ferroelectrics. // *Ferroelectrics*, 2001, **254**, p. 213–227.
87. Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Zachek I.R., Moina A.P., Duda A.S. Influence of shear stress σ_6 on the phase transition and physical properties of KD_2PO_4 type ferroelectrics. I. // Lviv, 1999. 39p. (Preprint / Academy of Sciences of Ukraine. Inst for Condens. Matter Phys.: ICMP-99-25E).
88. Стасюк І.В., Левицький Р.Р., Зачек І.Р., Моїна А.П., Дуда А.С. Вплив напруги зсуву σ_6 на фазовий перехід і фізичні властивості сегнетоелектриків типу KD_2PO_4 . II. // Львів, 1999, 36с. (Препринт ICMP-99-29U).
89. R.R.Levitskii, A.G.Slivka, A.P.Moina, P.M.Lukach, A.M.Guivan. Hydrostatic pressure influence on dielectric permittivity of KH_2PO_4 and KD_2PO_4 in the piezoelectric resonance region. // *Preprint cond-mat/0012053*.
90. Левицький Р.Р., Лісний Б.М. Теорія п'єзоелектричних, пружних та діелектричних властивостей кристалів сім'ї KDP, пов'язаних з деформацією u_6 . Фазовий перехід та п'єзоэффект в кристалі KH_2PO_4 . // Львів, 2003, 30с. (Препринт ICMP-03-11U).
91. Левицький Р.Р., Лісний Б.М. Теорія п'єзоелектричних, пружних та діелектричних властивостей кристалів сім'ї KH_2PO_4 при деформації u_6 . Фазовий перехід та п'єзоэффект в кристалі KH_2PO_4 . // *публікується в ЖФД*, 2003, **7**, №4.
92. Левицький Р.Р., Зачек І.Р., Вдович А.С. Вплив напруги зсуву σ_4 на фізичні властивості сегнетоелектриків типу $ND_4D_2PO_4$. // Львів, 2003, 17с. (Препринт ICMP-03-02U).
93. Левицький Р.Р., Зачек І.Р., Вдович А.С. Вплив напруги зсуву σ_6 на фізичні властивості сегнетоелектриків типу $ND_4D_2PO_4$. // Львів, 2003, 18с. (Препринт ICMP-03-03U).
94. Левицький Р.Р., Андрусик А.Я., Лісний Б.М. Дослідження термодинамічних та статичних діелектричних властивостей невпорядкованих кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$. *буде опубліковано*.
95. Левицький Р.Р., Андрусик А.Я., Лісний Б.М. Дослідження термодинамічних та статичних діелектричних властивостей невпорядкованих кристалів $Rb(H_{1-x}D_x)_2PO_4$. *буде опубліковано*.
96. Волкова Е.Н. Физические свойства сегнетоэлектрических твердых растворов $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$. / Диссертация на соискание ученой степени к.ф.-м.н., Москва, 1991.

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
Ігор Романович Зачек
Алла Пилипівна Моїна
Андрій Ярославович Андрусик

Дослідження частково дейтерованої сегнетової солі в
рамках моделі МЦУї із врахуванням п'єзоелектричної
взаємодії

Роботу отримано 27 січня 2004 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу модельних спінових
систем

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені