

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
Остап Романович Баран
Богдан Михайлович Лісний

ОПИС ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКА CsH_2PO_4 НА ОСНОВІ МОДЕЛІ ДЕ ЖЕНА. НАБЛИЖЕННЯ ДВОЧАСТИНКОВОГО КЛАСТЕРА

Роботу отримано 4 грудня 2007 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу теорії модельних спінових систем

Виготовлено при ІФКС НАН України
© Усі права застережені

Національна академія наук України



ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-07-17U

Р.Р.Левицький, О.Р.Баран, Б.М.Лісний

ОПИС ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК
СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКА CsH_2PO_4 НА ОСНОВІ МОДЕЛІ ДЕ
ЖЕНА. НАБЛИЖЕННЯ ДВОЧАСТИНКОВОГО КЛАСТЕРА

ЛЬВІВ

УДК: 533; 536

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

Опис термодинамічних характеристик сегнетоелектрика CsH_2PO_4 на основі моделі де Жена. Наближення двочастинкового кластера

Р.Р.Левицький, О.Р.Баран, Б.М.Лісний

Анотація. Для опису термодинамічних та діелектричних характеристик сегнетоелектрика CsH_2PO_4 використано протонний формалізм на основі моделі де Жена. Короткосяжні кореляції враховано в наближенні двочастинкового кластера, а далекосяжні взаємодії – в наближенні молекулярного поля. Розрахунок фізичних характеристик CsH_2PO_4 проведено з врахуванням і без врахування тунелювання протонів на водневих зв'язках. Встановлено, що більш адекватний опис наявних експериментальних даних у рамках використаного підходу отримується при нульовому значенні параметра тунелювання.

The description of thermodynamic characteristics of ferroelectrics CsH_2PO_4 within the framework of de Gennes model. Two-particle cluster approximation

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

Abstract. The proton formalism based on the de Gennes model is applied for description of thermodynamic and dielectric properties of CsH_2PO_4 ferroelectrics. The short-range and long-range interactions are taken into account within the two-particle cluster approximation and the mean field approximation, respectively. The calculations of the physical characteristics of CsH_2PO_4 are carried out with and without proton tunneling on hydrogen bounds. It is shown that more adequate description of experimental data within the applied theoretical approach is obtainable at the zero tunneling parameter.

Подається в Журнал фізичних досліджень
Submitted to Journal of Physical Studies

© Інститут фізики конденсованих систем 2007
Institute for Condensed Matter Physics 2007

1. Вступ

У даній роботі будемо розглядати дигідрофосфат цезію CsH_2PO_4 (CDP), який при температурі $T_c \approx 156$ К зазнає сегнетоелектричного фазового переходу [1–4]. В обох фазах (сегнетоелектричній та параелектричній) цей кристал є моноклінним і у примітивній комірниці містить дві формульні одиниці.

Характерною рисою кристалічної структури CDP є наявність двох типів водневих зв'язків [1–4], які з'єднують тетраедри PO_4 . Більш короткі зв'язки з'єднують групи PO_4 у безмежні зигзагоподібні ланцюжки вздовж моноклінної осі b . І саме вздовж цієї осі b і відбувається впорядкування протонів на коротких водневих зв'язках у сегнетоелектричній фазі. А у результаті цього впорядкування відбувається зміщення важких іонів та повороти тетраедрів PO_4 [4]. Протони ж на довших зв'язках впорядковані при будь-якій температурі.

Таким чином [1–4], вважається встановленими фактами квазіодновимірний характер впорядкування протонів у CsH_2PO_4 із сильними кореляціями у ланцюжку і слабкими міжланцюжковими взаємодіями, а також вирішальна роль колективної поведінки протонів у виникненні сегнетоелектричного впорядкування. Тому природним є застосування квазіодновимірної моделі Ізінга для опису фазового переходу у цьому сегнетоактивному кристалі, а також його дейтерованих аналогах. Зокрема це робилося у цілому ряді робіт [5–8], в яких використовувались результати точного розв'язку для одновимірної моделі Ізінга. Проте у цих роботах підбір параметрів теорії проводився за експериментальними даними для якоїсь однієї фізичної характеристики, а інші фізичні функції до уваги не бралися. Окрім того співвідношення між параметрами для дейтерованих та недейтерованих кристалів, знайдені у цих роботах, виявляються фізично неправильними [5, 9, 10].

В роботах [11–14] для дослідження сегнетоелектриків типу CDP на основі квазіодновимірної моделі Ізінга використовувалось кластерне наближення. У них підбрано параметри, які описують експериментальні дані кількох фізичних характеристик (і термодинамічних, і динамічних) одночасно. Дослідження проводилось як для CsH_2PO_4 , так і для CsD_2PO_4 , а також частково дейтерованих кристалів в наближенні середнього кристалу. Важливим є те, що співвідношення між знайденими у цих роботах параметрами теорії для кристалів із різною ступінню дейтерування є фізично обґрунтованими [10–12, 14].

Слід окремо згадати про роботу [10], у якій на основі невпорядкованої квазіодновимірної моделі Ізінга у кластерному наближенні досліджувались частково дейтеровані кристали $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$. Основною метою у [10] було описати ізотопічний ефект і підбрати параметри таким чином, щоб співвідношення між параметрами теорії для кристалів із різною ступінню дейтерування були фізично розумними.

В усіх згаданих вище роботах, у яких досліджували кристали типу CDP в рамках протонної моделі, це робилось нехтуючи ефектами тунелювання. Але на даний час існує багато підстав вважати, що у сегнетоелектриках із водневими зв'язками має місце тунелювання протонів між двома еквівалентними положеннями на цих зв'язках [15–18]. І хоча пряме підтвердження ефекту тунелювання було зроблено лише для кристалу KN_2PO_4 [18], можна вважати, що тунелювання протонів має місце і в CsH_2PO_4 . З другого боку на користь наявності ефекту тунелювання у сегнетоелектриках із водневими зв'язками у певній мірі свідчать і існуючі для деяких із них дослідження в рамках протонної моделі. Наприклад в роботах [19–22] показано, що врахування тунелювання є необхідним для адекватного опису кристалів типу KN_2PO_4 . З огляду на сказане природнішим є до опису CsH_2PO_4 застосовувати не квазіодновимірну модель Ізінга, а квазіодновимірну модель де Жена. Однак нам відомо лише декілька робіт [17, 23–25], у яких розглядалась така задача. У цих роботах у рамках протонної моделі на основі квазіодновимірної моделі де Жена розраховано динамічні діелектричні проникності та час релаксації з використанням підходу, у якому далекосяжні взаємодії враховуються в наближенні молекулярного поля, а розрахунок сприйнятливості одновимірної моделі де Жена із взаємодією лише найближчих сусідів у ланцюжку здійснено у певних наближеннях у методі неперервних дробів Морі. Параметри моделі підбиралися лише за узгодженням з експериментальними даними для статичної або динамічної проникності та часу релаксації, а інші характеристики кристалу CsH_2PO_4 до уваги не бралися.

Окрім того слід згадати і про роботу [9]. У ній запропоновано модель, яка враховує ефекти тунелювання протонів на водневих зв'язках, але на відміну від протонної моделі на основі квазіодновимірної моделі де Жена, дипольні моменти приписує не водневим зв'язкам, а групам PO_4 . Водневі ж зв'язки, так як вони йдуть майже перпендикулярно до сегнетоелектричної осі, у цій моделі прямо не створюють макроскопічного дипольного моменту, а лише опосередковано, деформуючи тетраедри PO_4 . На основі цієї моделі вдалось добре

описати ізотопічний ефект у кристалах $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$. Проте результати не позбавлені і певних недоліків: існують певні неузгодженості між параметрами моделі отриманими по підгонці поляризації (у сегнетофазі) та діелектричної проникності (у парафазі).

Метою даної роботи є описати сукупність термодинамічних та діелектричних властивостей сегнетоелектрика CsH_2PO_4 в рамках протонного формалізму на основі моделі де Жена в наближенні двочастинкового кластера (НДК) за короткосяжними взаємодіями та наближенні молекулярного поля (НМП) за далекосяжними.

2. Модель де Жена в рамках базисного підходу на основі кластерного наближення та наближення молекулярного поля

2.1. Вільна енергія

Розглянемо модель де Жена з перенормованим оператором псевдоспіна $S^z = \pm 1$

$$H = - \sum_{i=1}^N \Omega S_i^x - \sum_{i=1}^N h S_i^z - \frac{1}{2} \sum_{i,\delta} K S_i^z S_{i+\delta}^z - \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} S_i^z S_j^z \quad (2.1)$$

(де K – короткосяжні, а J_{ij} – далекосяжні парні взаємодії; Ω та h – поперечне та поздовжнє поля, відповідно) в рамках базисного підходу [26] на основі наближення двочастинкового кластера для короткосяжних взаємодій та наближення молекулярного поля для далекосяжних.

В НМП за далекосяжними взаємодіями вільна енергія з розрахунку на один вузол буде такою:

$$f(h, \Omega) = \frac{-k_B T}{N} \ln \text{Sp}_{\{S\}} e^{-\beta H} = {}^k f(\varkappa^z, \varkappa^x) + \frac{1}{2} J_0 m^2. \quad (2.2)$$

Тут $J_0 = \sum_{j=1}^N J_{ij}$ – фур'є образ далекосяжної взаємодії при $\vec{q} = 0$, $m = \langle S^z \rangle$ – параметр порядку, а ${}^k f(\varkappa^z, \varkappa^x)$ вільна енергія з розрахунку на один вузол базисної системи, яка описується гамільтоніаном:

$${}^k H = - \sum_{i=1}^N \left[\varkappa^z S_i^z + \varkappa^x S_i^x \right] - \frac{1}{2} \sum_{i,\delta} K S_i^z S_{i+\delta}^z, \quad (2.3)$$

де нові поля \varkappa^a створені полями, які фігурують у вихідному гамільтоніані (2.1), та далекосяжними взаємодіями, врахованими в наближенні молекулярного поля.

$$\varkappa^z = h + J_0 m; \quad \varkappa^x = \Omega \quad (2.4)$$

Реалізуємо наближення двочастинкового кластера для базисної системи (2.3). В кластерному наближенні безмежну ґратку розбивають на кластери, взаємодію псевдоспінів у кластері враховують точно, а далі розглядають систему кластерів, кожен із яких знаходиться в ефективному полі, створеному іншими кластерами [27]. Тобто, кластерне наближення є просто багаточастинковим узагальненням наближення молекулярного поля.

Позначимо через $\varphi^z S_i^z + \varphi^x S_i^x$ оператор ефективного поля, яке діє на крайній вузол i вибраного кластера з боку сусіднього кластера, який також містить цей вузол i . Очевидно, що при розбитті ґратки на двочастинкові кластери на вузол i діятиме z полів (z – число найближчих сусідів) з боку кластерів, які містять цей вузол.

Здійснимо тотожне перетворення базисного гамільтоніана (2.3), виділяючи одночастинковий гамільтоніан

$$H_1 = -[\tilde{\varkappa}^z S_1^z + \tilde{\varkappa}^x S_1^x], \quad (2.5)$$

в якому поля $\tilde{\varkappa}^a$ є створеними полями, що діють на вузол у вихідному гамільтоніані (2.1), далекосяжними взаємодіями, врахованими в НМП (див. (2.4)), та кластерними полями:

$$\tilde{\varkappa}^a = \varkappa^a + z\varphi^a, \quad (a=x,z). \quad (2.6)$$

В результаті цього гамільтоніан базисної системи (2.3) набуває вигляду:

$${}^k H = \sum_1 H_1 + \sum_{(1,2)} U_{12}, \quad (2.7)$$

де

$$U_{12} = -K S_1^z S_2^z + \varphi^z (S_1^z + S_2^z) + \varphi^x (S_1^x + S_2^x), \quad (2.8)$$

а сумування $\sum_{(1,2)}$ пробігає по парах найближчих сусідів.

Для вільної енергії (на один вузол) базисної системи матимемо:

$$\begin{aligned} {}^k f(\varkappa^z, \varkappa^x, \varphi^z, \varphi^x) &= \frac{-k_B T}{N} \ln \text{Sp}_{\{\mathcal{S}\}} e^{-\beta {}^k H} \\ &= \frac{-k_B T}{N} \ln \text{Sp}_{\{\mathcal{S}\}} \exp \left[-\beta \left(\sum_1 H_1 + \sum_{(1,2)} U_{12} \right) \right]. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Проведемо випутування операторів за допомогою T_τ -експоненти. Перепишемо (2.9) у вигляді:

$${}^k f(\varkappa^z, \varkappa^x, \varphi^z, \varphi^x) \quad (2.10)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{-k_B T}{N} \ln \text{Sp}_{\{\mathcal{S}\}} \left\{ e^{-\beta H_0} T_\tau \exp \left[-\sum_{(1,2)} \int_0^\beta d\tau U_{12}(\tau) \right] \right\} \\ &= f_1(\tilde{\varkappa}^z, \tilde{\varkappa}^x) - \frac{k_B T}{N} \ln \left\langle T_\tau \prod_{(1,2)} \exp \left[-\int_0^\beta d\tau U_{12}(\tau) \right] \right\rangle_{\rho_0}. \end{aligned}$$

Тут

$$U_{12}(\tau) = e^{\tau H_0} U_{12} e^{-\tau H_0}; \quad H_0 = \sum_1 H_1; \quad (2.11)$$

$$\langle A \rangle_{\rho_0} = \text{Sp}_{\{\mathcal{S}\}} \left[\rho_0(\{\mathcal{S}\}) \cdot A \right]; \quad (2.12)$$

$$\rho_0(\{\mathcal{S}\}) = \prod_1 \rho_1(\mathcal{S}_1) = \prod_1 \frac{\exp(-\beta H_1)}{Z_1},$$

а f_1 – так звана одночастинкова внутрішньокластерна вільна енергія:

$$f_1(\tilde{\varkappa}^z, \tilde{\varkappa}^x) = -k_B T \ln Z_1(\tilde{\varkappa}^z, \tilde{\varkappa}^x); \quad (2.13)$$

$$Z_1(\tilde{\varkappa}^z, \tilde{\varkappa}^x) = \text{Sp}_{\mathcal{S}_1} e^{-\beta H_1}.$$

У кластерному наближенні покладають, що

$$\left\langle T_\tau \prod_{(1,2)} \exp \left[-\int_0^\beta d\tau U_{12}(\tau) \right] \right\rangle_{\rho_0} = \prod_{(1,2)} \left\langle T_\tau \exp \left[-\int_0^\beta d\tau U_{12}(\tau) \right] \right\rangle_{\rho_0}.$$

В результаті отримаємо вільну енергію на одну частинку базисної системи (2.3):

$${}^k f(\varkappa^z, \varkappa^x, \varphi^z, \varphi^x) = (1-z) f_1(\tilde{\varkappa}^z, \tilde{\varkappa}^x) + \frac{z}{2} f_{12}(\tilde{\tilde{\varkappa}}^z, \tilde{\tilde{\varkappa}}^x). \quad (2.14)$$

Тут f_{12} – так звана двочастинкова внутрішньокластерна вільна енергія:

$$f_{12}(\tilde{\tilde{\varkappa}}^z, \tilde{\tilde{\varkappa}}^x) = -k_B T \ln Z_{12}(\tilde{\tilde{\varkappa}}^z, \tilde{\tilde{\varkappa}}^x), \quad (2.15)$$

$$Z_{12}(\tilde{\tilde{\varkappa}}^z, \tilde{\tilde{\varkappa}}^x) = \text{Sp}_{\mathcal{S}_1, \mathcal{S}_2} e^{-\beta H_{12}};$$

$$\begin{aligned} H_{12} &= H_1 + H_2 + U_{12} \\ &= -\tilde{\tilde{\varkappa}}^z (S_1^z + S_2^z) - \tilde{\tilde{\varkappa}}^x (S_1^x + S_2^x) - K S_1^z S_2^z; \end{aligned} \quad (2.16)$$

$$\tilde{\tilde{\varkappa}}^a = \varkappa^a + (z-1)\varphi^a, \quad (a=z,x). \quad (2.17)$$

Таким чином у НДК вільна енергія базисної системи виражається через одночастинкову та двочастинкову внутрішньокластерні вільні енергії. Зупинимось коротко на їх отриманні.

Гамільтоніан H_1 діє на базисі двох функцій стану однієї частинки

$$\begin{array}{c} 1 \\ 2 \end{array} \begin{array}{c} + \\ - \end{array} \quad (2.18)$$

У представленні (2.18) гамільтоніан H_1 має вигляд:

$$H_1 = - \begin{pmatrix} \tilde{\varkappa}^z & \tilde{\varkappa}^x \\ \tilde{\varkappa}^x & -\tilde{\varkappa}^z \end{pmatrix}. \quad (2.19)$$

На основі (2.13) та (2.19), легко отримати одночастинкову внутрішньокластерну статсуму в явному вигляді:

$$Z_1(\tilde{\varkappa}^z, \tilde{\varkappa}^x) = 2\text{ch}(\beta\Lambda); \quad (2.20)$$

$$\Lambda = \sqrt{(\tilde{\varkappa}^z)^2 + (\tilde{\varkappa}^x)^2}.$$

Гамільтоніан H_{12} діє на базисі чотирьох функцій стану двочастинкового кластера

$$\begin{array}{c} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \end{array} \begin{array}{c} + \\ + \\ - \\ - \end{array} \begin{array}{c} + \\ - \\ + \\ - \end{array} \quad (2.21)$$

У представленні (2.21) гамільтоніан H_{12} має вигляд:

$$H_{12} = - \begin{pmatrix} 2\tilde{\varkappa}^z + K & \tilde{\varkappa}^x & \tilde{\varkappa}^x & 0 \\ \tilde{\varkappa}^x & -K & 0 & \tilde{\varkappa}^x \\ \tilde{\varkappa}^x & 0 & -K & \tilde{\varkappa}^x \\ 0 & \tilde{\varkappa}^x & \tilde{\varkappa}^x & -2\tilde{\varkappa}^z + K \end{pmatrix} \quad (2.22)$$

На основі (2.15) та (2.22) отримаємо для двочастинкової внутрішньокластерної статсуми:

$$Z_{12}(\tilde{\varkappa}^z, \tilde{\varkappa}^x) = \sum_{\alpha=1}^4 e^{-\beta E_\alpha}, \quad (2.23)$$

де

$$E_4 = K, \quad (2.24)$$

а три інші власні значення E_1, E_2, E_3 матриці (2.22) є коренями кубічного рівняння:

$$\begin{aligned} E^3 + KE^2 - [K^2 + 4(\tilde{\varkappa}^x)^2 + 4(\tilde{\varkappa}^z)^2]E \\ - K[K^2 + 4(\tilde{\varkappa}^x)^2 - 4(\tilde{\varkappa}^z)^2] = 0 \end{aligned} \quad (2.25)$$

2.2. Система рівнянь для параметра порядку та кластерних полів

Знайдемо тепер рівняння для параметра порядку $m = \langle S^z \rangle$ та для кластерних полів φ^a ($a=z, x$). Будемо виходити із співвідношень:

$$m = \langle S^z \rangle = - \frac{d f(h, \Omega)}{d h}; \quad (2.26)$$

$${}^k \langle S^z \rangle = - \frac{d {}^k f(\varkappa^z, \varkappa^x, \varphi^z, \varphi^x)}{d \varkappa^z}. \quad (2.27)$$

Легко переконатись (див. (2.2)), що у випадку, коли далекосяжні взаємодії враховуються в НМП, має місце співвідношення:

$$m = {}^k \langle S^z \rangle. \quad (2.28)$$

Слід зауважити, що остання рівність виконується незалежно від того, в якому наближенні розглядається базисна задача.

В кластерному наближенні кластерні поля є варіаційними параметрами і повинні знаходитись із умов екстремуму вільної енергії по них:

$$\frac{\partial {}^k f}{\partial \varphi^a} = 0, \quad (a=x, z) \quad (2.29)$$

На основі цих умов та співвідношень (2.28), (2.27) з врахуванням (2.29)

$$m = - \frac{\partial {}^k f}{\partial \varkappa^z}, \quad (2.30)$$

(ми тут приводимо співвідношення (2.30), оскільки воно буде корисне при одержанні поздовжньої сприйнятливості) отримаємо систему рівнянь для варіаційних параметрів та для параметра порядку:

$$\frac{\tilde{\varkappa}^x}{\Lambda} \text{th}(\beta\Lambda) = \frac{4\tilde{\varkappa}^x}{Z_{12}} \sum_{\alpha=1}^3 \frac{(-E_\alpha - K)e^{-\beta E_\alpha}}{3E_\alpha^2 + 2KE_\alpha - [K^2 + 4(\tilde{\varkappa}^x)^2 + 4(\tilde{\varkappa}^z)^2]}; \quad (2.31)$$

$$\frac{\tilde{\varkappa}^z}{\Lambda} \text{th}(\beta\Lambda) = \frac{4\tilde{\varkappa}^z}{Z_{12}} \sum_{\alpha=1}^3 \frac{(-E_\alpha + K)e^{-\beta E_\alpha}}{3E_\alpha^2 + 2KE_\alpha - [K^2 + 4(\tilde{\varkappa}^x)^2 + 4(\tilde{\varkappa}^z)^2]}; \quad (2.32)$$

$$m = \frac{\tilde{\varkappa}^z}{\Lambda} \text{th}(\beta\Lambda). \quad (2.33)$$

Подібно, як і рівняння для m (2.33), можна отримати вираз для параметра $\langle S^x \rangle$:

$$\langle S^x \rangle = \frac{\tilde{\varkappa}^x}{\Lambda} \text{th}(\beta\Lambda). \quad (2.34)$$

Слід зауважити, що на основі виразу для $\langle S^x \rangle$ та рівняння для m можна виразити варіаційні параметри φ^x і φ^z через $\langle S^x \rangle$ і m

$$\varphi^a = \frac{1}{z} \left[\frac{k_B T \langle S^a \rangle}{M} \ln \left(\frac{1+M}{1-M} \right) - \varkappa^a \right], \quad a=x,z \quad (2.35)$$

$$M = \sqrt{(\langle S^x \rangle)^2 + m^2},$$

що дозволяє звести систему трьох рівнянь (2.31) - (2.33) до системи двох рівнянь для $\langle S^x \rangle$ та m .

2.3. Поздовжня статична сприйнятливість

Приймаючи до уваги, що $m = \langle S^z \rangle = k \langle S^z \rangle$ та (2.4) для поздовжньої статичної сприйнятливості моделі де Жена при врахуванні далекосяжних взаємодій у НМП будемо мати:

$$\chi_m = \frac{d m}{d h} = \frac{k \chi_m}{1 - J_0 k \chi_m}, \quad (2.36)$$

де

$$k \chi_m = \frac{d m}{d \varkappa^z} = - \frac{d}{d \varkappa^z} \left(\frac{d^k f}{d \varkappa^z} \right) = - \frac{d}{d \varkappa^z} \left(\frac{\partial^k f}{\partial \varkappa^z} \right) \quad (2.37)$$

поздовжня статична сприйнятливість базисної системи. На основі (2.14), приймаючи до уваги (2.20), (2.23) - (2.25) легко отримати її в явному вигляді (результат НДК):

$$k \chi_m = - \left[f^{(|2|2)} + f^{(|2|4)} \frac{d \varphi^z}{d \varkappa^z} + f^{(|2|3)} \frac{d \varphi^x}{d \varkappa^z} \right]; \quad (2.38)$$

$$\frac{d \varphi^z}{d \varkappa^z} = \frac{f^{(|2|3)} f^{(|3|4)} - f^{(|2|4)} f^{(|3|3)}}{f^{(|4|4)} f^{(|3|3)} - (f^{(|3|4)})^2}; \quad (2.39)$$

$$\frac{d \varphi^x}{d \varkappa^z} = - \frac{f^{(|2|4)} + f^{(|4|4)} \frac{d \varphi^z}{d \varkappa^z}}{f^{(|3|4)}}.$$

Тут використані позначення:

$$f^{(|n|m)} = \frac{\partial^2 k f}{\partial x^{(n)} \partial x^{(m)}} = (1-z) f_1^{(|n|m)} + \frac{z}{2} f_{12}^{(|n|m)}; \quad (2.40)$$

$$x^{(1)} = \varkappa^x; \quad x^{(2)} = \varkappa^z; \quad x^{(3)} = \varphi^x; \quad x^{(4)} = \varphi^z;$$

$$f_1^{(|n|m)} = \frac{\partial^2 f_1}{\partial x^{(n)} \partial x^{(m)}} = \quad (2.41)$$

$$\bar{z}^{(n)} \bar{z}^{(m)} \left[\frac{\bar{x}^{(n)} \bar{x}^{(m)}}{\Lambda^3} \left(\text{th}(\beta\Lambda) - \frac{\beta\Lambda}{\text{ch}^2(\beta\Lambda)} \right) - \frac{\text{th}(\beta\Lambda)}{\Lambda} \Theta^{(n,m)} \right];$$

$$\bar{z}^{(1)} = \bar{z}^{(2)} = 1; \quad \bar{z}^{(3)} = \bar{z}^{(4)} = z;$$

$$\bar{x}^{(1)} = \bar{x}^{(3)} = \tilde{\varkappa}^x; \quad \bar{x}^{(2)} = \bar{x}^{(4)} = \tilde{\varkappa}^z;$$

$$f_{12}^{(|n|m)} = \frac{\partial^2 f_{12}}{\partial x^{(n)} \partial x^{(m)}} = \quad (2.42)$$

$$\frac{\beta}{(Z_{12})^2} \left[\sum_{\alpha=1}^3 e^{-\beta E_\alpha} E_\alpha^{(|n|)} \right] \left[\sum_{\alpha=1}^3 e^{-\beta E_\alpha} E_\alpha^{(|m|)} \right] +$$

$$\frac{1}{Z_{12}} \sum_{\alpha=1}^3 e^{-\beta E_\alpha} \left[E_\alpha^{(|n|m)} - \beta E_\alpha^{(|n)} E_\alpha^{(|m|)} \right];$$

$$E_\alpha^{(|n|)} = \frac{\partial E_\alpha}{\partial x^{(n)}} = \frac{8\bar{z}^{(n)}}{A_\alpha} \bar{x}^{(n)} \mathcal{E}_\alpha^{(n)};$$

$$E_\alpha^{(|n|m)} = \frac{\partial^2 E_\alpha}{\partial x^{(n)} \partial x^{(m)}} = \frac{8\bar{z}^{(n)} \bar{z}^{(m)} \mathcal{E}_\alpha^{(n)}}{A_\alpha} \Theta^{(n,m)} +$$

$$\frac{64\bar{z}^{(n)} \bar{z}^{(m)} \bar{x}^{(n)} \bar{x}^{(m)}}{A_\alpha^2} \left[\mathcal{E}_\alpha^{(n)} + \mathcal{E}_\alpha^{(m)} - \mathcal{E}_\alpha^{(n)} \mathcal{E}_\alpha^{(m)} \frac{6E_\alpha + 2K}{A_\alpha} \right];$$

$$A_\alpha = 3E_\alpha^2 + 2KE_\alpha - [K^2 + 4(\tilde{\varkappa}^x)^2 + 4(\tilde{\varkappa}^z)^2];$$

$$\mathcal{E}_\alpha^{(1)} = \mathcal{E}_\alpha^{(3)} = E_\alpha + K; \quad \mathcal{E}_\alpha^{(2)} = \mathcal{E}_\alpha^{(4)} = E_\alpha - K;$$

$$\bar{z}^{(1)} = \bar{z}^{(2)} = 1; \quad \bar{z}^{(3)} = \bar{z}^{(4)} = z - 1;$$

$$\bar{x}^{(1)} = \bar{x}^{(3)} = \tilde{\varkappa}^x; \quad \bar{x}^{(2)} = \bar{x}^{(4)} = \tilde{\varkappa}^z;$$

$$\Theta^{(n,m)} = \begin{cases} 0 & \text{при } (n+m) - \text{нечетне} \\ 1 & \text{при } (n+m) - \text{четне} \end{cases}.$$

Зауважимо, що у випадку $\Omega = 0$ ($\varphi^x = 0$) даний результат узгоджується з результатом отриманим в НДК за короткосяжними та НМП за далекосяжними взаємодіями для статичної сприйнятливості моделі Ізінга [28], а у випадку парафази ($h = 0$, $m = \varphi^z = 0$) – з результатом для статичної поздовжньої сприйнятливості моделі де Жена в аналогічному наближенні [29, 30].

2.4. Ентропія

На основі (2.2), (2.14), (2.20), (2.23) з урахуванням (2.29) та (2.30) легко отримати ентропію системи з розрахунку на один псевдоспін.

$$\frac{1}{N}S = -\frac{d f(h, \Omega, T)}{d T} = \quad (2.43)$$

$$-\frac{1}{T} \left\{ k f + (1-z)\Lambda \cdot \text{th}(\beta\Lambda) - \frac{z}{2} \frac{1}{Z_{12}} \left[\sum_{\alpha=1}^3 E_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha}} + K e^{-\beta K} \right] \right\}$$

Тут E_{α} є коренями кубічного рівняння (2.25).

2.5. Рівняння для температури фазового переходу

У моделі, яку ми розглядаємо, при $h = 0$ відбувається температурний фазовий перехід другого роду. Температуру цього фазового переходу визначатимемо із умови занулення оберненої сприйнятливості для параелектричної фази.

При $h = 0$ у параелектричній фазі $\varkappa^z = \tilde{\varkappa}^z = \tilde{\tilde{\varkappa}}^z = \varphi^z = m = 0$. Власні значення E_{α} двочастинкового гамільтоніана (2.22) є такими (див. (2.24), (2.25)):

$$E_1 = -L; \quad E_2 = L; \quad E_3 = -K; \quad E_4 = K. \quad (2.44)$$

Тут використане позначення:

$$L = \sqrt{K^2 + 4(\tilde{\varkappa}^x)^2}. \quad (2.45)$$

На основі (2.44) отримаємо вільну енергію з розрахунку на один псевдоспін моделі де Жена в НДК за короткосяжними та НМП за далекосяжними взаємодіями у випадку парафази:

$$f(h=0, \Omega, T \geq T_c) = \quad (2.46)$$

$$-k_B T \left[(1-z) \ln Z_1(\tilde{\varkappa}^x, T \geq T_c) + \frac{z}{2} \ln Z_{12}(\tilde{\varkappa}^x, T \geq T_c) \right];$$

$$Z_1(\tilde{\varkappa}^x, T \geq T_c) = Z_1(\varkappa^x, \varphi^x, T \geq T_c) = 2 \text{ch}(\beta \tilde{\varkappa}^x);$$

$$Z_{12}(\tilde{\varkappa}^x, T \geq T_c) = Z_{12}(\varkappa^x, \varphi^x, T \geq T_c) = 2 \left[\text{ch}(\beta L) + \text{ch}(\beta K) \right].$$

Рівняння (2.32), (2.33) виконуються тотожно, а рівняння (2.31) для варіаційного параметра φ^x можна записати на основі (2.44) у явному вигляді:

$$\text{th}(\beta \tilde{\varkappa}^x) = \frac{4 \tilde{\varkappa}^x}{L Z_{12}(T \geq T_c)} \text{sh}(\beta L). \quad (2.47)$$

Приведемо також вираз для $\langle S^x \rangle$:

$$\langle S^x \rangle = \text{th}(\beta \tilde{\varkappa}^x).$$

На основі (2.38) з врахуванням (2.44) та (2.47) отримаємо статичну поздовжню сприйнятливості у випадку парафази:

$$\chi_m(T \geq T_c) = \left[\frac{z L Z_{12}(T \geq T_c)}{2R} - (z-1) \frac{\tilde{\varkappa}^x}{\text{th}(\beta \tilde{\varkappa}^x)} - J_0 \right]^{-1}; \quad (2.48)$$

$$R = \frac{L+K}{L-K} \cdot e^{\beta L} - \frac{L-K}{L+K} \cdot e^{-\beta L} - \frac{4LK}{L^2-K^2} \cdot e^{\beta K}.$$

Таким чином для температури фазового переходу маємо систему двох рівнянь: рівняння $\chi_m^{-1}(T \geq T_c) = 0$ та рівняння (2.47).

3. Псевдоспіновий формалізм. Модель де Жена та сегнетоелектрик CsH_2PO_4

Для опису фізичних характеристик сегнетоелектрика CsH_2PO_4 , пов'язаних із впорядкуванням протонів на водневих зв'язках, можна застосувати псевдоспіновий формалізм на основі моделі де Жена (2.1). У такому підході перший доданок у (2.1) описує тунелювання протонів на водневих зв'язках кристалу. Другий доданок – дію зовнішнього поздовжнього електричного поля, причому $h = \frac{1}{2} \mu E$, де μ – ефективний дипольний момент примітивної комірки кристалу вздовж осі b , E – напруженість зовнішнього електричного поля. Третій доданок описує короткосяжні кореляції між сусідніми протонами у ланцюжку, а четвертий – ефективні далекосяжні взаємодії протонів, які включають і непряму взаємодію через коливання ґратки. z -компонента псевдоспіна задає оператор дипольного моменту (власні значення оператора $S_i^z = \pm 1$ відповідають двом можливим

рівноважним положенням протона на зв'язку); x -компонента псевдоспіна задає оператор тунелювання.

Між термодинамічними функціями моделі де Жена та фізичними характеристиками сегнетоелектрика CsH_2PO_4 в системі CI мають місце такі відповідності. Поляризація P пов'язана із параметром порядку m :

$$P = \frac{\mu}{v_a} \cdot m, \quad (3.1)$$

де $v_a = 2.343 \cdot 10^{-28} \text{ м}^3$ – об'єм примітивної комірки кристалу CDP. Поздовжня статична діелектрична проникність ε пов'язана із сприйнятливістю моделі де Жена χ_m (див. (2.36)) таким чином:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \chi = \varepsilon_\infty + \frac{\mu^2}{2v_a\varepsilon_0} \chi_m. \quad (3.2)$$

Тут χ – сприйнятливість протонної системи (яку ми і розглядаємо на основі моделі де Жена):

$$\chi = \frac{1}{\varepsilon_0} \cdot \left. \frac{dP}{dE} \right|_{E \rightarrow 0}.$$

ε_0 – електрична постійна, ε_∞ – високочастотний внесок у поздовжню проникність:

$$\varepsilon_\infty = 1 + \chi_\infty,$$

де χ_∞ – внесок у поздовжню сприйнятливість від електронних оболонок іонів і інших підсистем кристалу. Тому ε_∞ мусить бути більшим від 1.

Теплоємність протонної системи будемо обчислювати числовим диференціюванням ентропії (2.43).

4. Підбір параметрів протонної моделі для опису сегнетоелектрика CsH_2PO_4

У даному розділі зупинимося на числовому аналізі теоретичних результатів в рамках протонної моделі для термодинамічних характеристик сегнетоелектрика CsH_2PO_4 . Нашим завданням буде визначення оптимальних параметрів теорії, які дозволили б досягнути доброї кількісної згоди теорії із експериментом.

Модельними параметрами в рамках використаного нами підходу є:

- K – параметр короткосяжної парної взаємодії у ланцюжках;
- J_0 – Фур'є образ при $\vec{q} = 0$ параметра далекосяжної взаємодії;
- Ω – частота тунелювання протонів на водневих зв'язках;
- μ – ефективний дипольний момент примітивної комірки кристалу вздовж сегнетоелектричної осі ($\frac{1}{2}\mu$ – ефективний дипольний момент вздовж осі b протона на коротших водневих зв'язках);
- ε_∞ – високочастотний внесок у поздовжню проникність.

Користуватимемося системою CI, а значення параметрів K , J_0 , Ω будемо приводити у кельвінах (щоб перейти до енергетичних одиниць, джоулів, необхідно ці значення домножити на сталу Больцмана).

Забезпечуючи умову $T_c = 156 \text{ К}$ ми позбуваємося одного незалежного параметра із трьох параметрів (K , J_0 та Ω), що фігурують у вільній енергії. В якості цього параметра ми вибрали J_0 . Тому надалі при аналізі результатів будемо говорити про зміну лише K та Ω , а J_0 для даного набору значень K та Ω буде таким, що забезпечує умову $T_c = 156 \text{ К}$.

Слід зауважити, що використане нами наближення не може бути застосованим в околі температури фазового переходу. Тому ми будемо намагатись добитись згоди теорії з експериментом лише поза цим околком, і надалі не будемо про це кожен раз згадувати. Окрім того ми не будемо аналізувати результати при низьких температурах, при яких кластерне наближення передбачає нефізичну поведінку термодинамічних функцій [19, 31].

Дослідження будемо проводити окремими етапами. Спочатку проаналізуємо можливість підбору параметрів для опису поляризації кристалу CDP.

4.1. Поляризація

При описі цієї термодинамічної функції параметр μ вибираємо таким, щоб поляризація насичення дорівнювала 0.053 Кл/м^2 [5], причому ми покладали, що $v_a = 2.343 \cdot 10^{-28} \text{ м}^3$ [10], і нехтували залежністю об'єму примітивної комірки від температури. Параметри K та Ω будемо підбирати так, щоб отримати добру узгодженість теорії та експерименту [5] на проміжку $T - T_c \in [-70\text{К}, -0.5\text{К}]$.

Спочатку розглянемо результати для моделі Ізінга (див. рис. 1). Збільшення параметра K приводить до “підняття” (збільшення випуклості) кривої поляризації на вищезгаданому температурному проміжку. Найкращий опис експериментальних даних отримується при $K = 530\text{К}$.

Включення тунелювання (див. рис. 2) приводить до “опускання” кривої поляризації.

Таким чином, при $K > 530\text{K}$ включенням тунелювання можна добитись доброї кількісної згоди теорії та експерименту для поляризації на проміжку $T - T_c \in [-70\text{K}, -0.5\text{K}]$ (див. рис. 3).

4.2. Теплоємність при фіксованому лінійному вкладі ґратки

Спробуємо тепер описати “пік” теплоємності CsH_2PO_4 в області поблизу фазового переходу ($T - T_c \in [-15\text{K}, 15\text{K}]$), який зумовлений протоним вкладом. На цьому досить вузькому температурному проміжку ефективний вклад ґратки у теплоємність можна вважати лінійним.

Слід зауважити, що хоча результати робіт [6] та [7] для теплоємності суттєво відрізняються, проте сам “пік” теплоємності у цих роботах практично однаковий (див. рис. 4). Тому нам без різниці, до експериментальних даних якої із робіт прив’язуватись. Але оскільки в недавно опублікованій роботі [32] було встановлено, що експериментальні дані для теплоємності кристалу CsH_2PO_4 представлені в [6] є більш надійними, будемо використовувати їх.

Аналіз будемо проводити окремими блоками. Спробуємо спочатку описати експериментально отриману теплоємність $C(T)$ в роботі [6], вибравши фіксований лінійний вклад ґратки. Для прикладу візьмемо $C_{linear} = 0.237 \cdot (T - T_c) + 81.116$ (див. рис. 4). Те, що ми вибрали саме такий лінійний вклад, не вплине на висновки, які будуть зроблені у даній роботі.

У випадку моделі Ізінга збільшення параметра K “опускає” теплоємність як у сегнетоелектричній фазі, так і в параелектричній фазі, причому у парафазі це “опускання” поблизу T_c є меншим, аніж у сегнетофазі (див. рис. 5).

Збільшення тунелювання також “опускає” теплоємність у обох фазах. У парафазі це “опускання” поблизу T_c є суттєво меншим, аніж у сегнетофазі (див. рис. 6). А щоб описати експеримент, нам потрібно би було, щоб зі збільшенням параметра Ω крива теплоємності у парафазі “опускалась” більше, аніж у сегнетофазі, навпаки, як із збільшенням K (див. рис. 5, 6). Одже можна зробити висновок, що однозначно вибравши C_{linear} , не вдасться кількісно задовільно описати експериментально спостережувану теплоємність [6].

З другого боку, з рисунку 7 видно, що кращої кількісної згоди теорії з експериментом можна добитись міняючи K у моделі Ізінга, аніж збільшуючи Ω при фіксованому K у моделі де Жена. Для наглядності сказаного (див. рис. 7) параметри підібрані таким чином, що збільшення Ω ($\Omega = 130\text{K}$) при фіксованому $K = 390\text{K}$ та збільшення K ($K = 439\text{K}$) при фіксованому $\Omega = 0$ приводять до того, що

результат при $T = T_c - 0$ співпадають.

4.3. Теплоємність при коректованому лінійному вкладі ґратки

Поза областю фазового переходу ($T - T_c < -20\text{K}$, $T - T_c > 5\text{K}$) експериментально спостережувана $C(T)$ [6, 7] є функцією суттєво випуклою вгору. Таку саму випуклість вгору передбачає і теоретичне дослідження вкладу ґратки [32] для кристалу CsH_2PO_4 . Тому, якщо і прив’язуватись до експериментальних даних якоїсь однієї із згаданих робіт, то все одно неможливо однозначно вибрати вклад ґратки у теплоємність на проміжку $T - T_c \in [-15\text{K}, 15\text{K}]$ у вигляді лінійної функції. Ми можемо і дещо змінювати кут нахилу лінійного вкладу, і дещо опускати або піднімати по осі ординат цей вклад.

Більше того, результати для $C(T)$ в роботах [6, 7] відрізняються в основному на константу ($C(T)$ в роботі [7] є практично лише зміщеною вгору в порівнянні з результатом роботи [6]; див. рис. 4).

Виходячи із сказаного, вводимо ще один додатковий параметр a ($C_{linear} = 0.237 \cdot (T - T_c) + 81.116 + a$) і спробуємо описати кривизну $C(T)$ на проміжку $T - T_c \in [-15\text{K}, 15\text{K}]$.

Зміною параметра a ми будемо добиватись, щоб розраховані теплоємності менш-більш кількісно узгоджувались із експериментом при $T - T_c = 5\text{K}$, і щоб розраховані нами теплоємності співпадали між собою при $T = T_c + 0$ (для наглядності при аналізі результатів).

Знову почнемо із моделі Ізінга. Із приведених на рисунку 8 теоретичних кривих теплоємності найкраще узгоджується із експериментом $C(T)$ при $K = 350\text{K}$. $K = 350\text{K}$ та $K = 390\text{K}$ – параметри підібрані в роботах [13, 14] та [10], відповідно, а $K = 530\text{K}$ – параметр, при якому отримується найкраще узгодження для поляризації. Тут варто також зауважити, що $C(T)$ при $K = 300\text{K}$, $K = 350\text{K}$ та $K = 390\text{K}$ є більш випуклими вниз функціями на проміжку $T - T_c \in [-15\text{K}, 0\text{K}]$ аніж при $K = 200\text{K}$ та $K = 530\text{K}$. Експериментально спостережувана ж $C(T)$ на цьому температурному проміжку є ще більш випуклою вниз функцією. Тобто на основі моделі Ізінга в рамках застосованого нами наближення не вдасться добре описати кривизну експериментально спостережуваної $C(T)$.

Включення тунелювання приводить до зменшення стрибка теплоємності (див. рис. 9) і до того, що $C(T)$ на проміжку $T - T_c \in [-15\text{K}, 0\text{K}]$ стає більш лінійною. Тобто наявність тунелювання нам не допоможе задовільно (подібно як у роботі [22]) описати кривизну експериментально спостережуваної $C(T)$. Тут також слід нагадати

(з огляду на результати для теплоємності описані у цьому і попередньому абзаці), що збільшення тунелювання при $K < 530\text{K}$ погіршує узгодженість теорії з експериментом для поляризації.

З другого боку, із теплоємностей при різних значеннях K та Ω , які терплять однаковий стрибок при фазовому переході (див. рис. 10) і найбільш опуклою вниз, і найближчою до експериментальних точок на проміжку $T - T_c \in [-15\text{K}, 0\text{K}] \in C(T)$ при $\Omega = 0$. Однак у параелектричній фазі результат при $\Omega = 0$ є найгіршим. Проте, покращення результату у парафазі збільшенням Ω є меншим (див. рис. 10), аніж погіршення результату у сегнетофазі. Більше того, таке збільшення Ω при одночасному зменшенні K , що забезпечує однаковий стрибок теплоємності, суттєво погіршує згоду теорії з експериментом для поляризації (див. рис. 11).

Приведемо також результати для $C(T)$ (див. рис. 12) при наборах параметрів, при яких добре описується поляризація. Жоден із них не підходить для опису теплоємності. Однак знову ж таки видно, що найкращим є набір при $\Omega = 0$.

І на завершення цього блоку приведемо результати для поляризації (див. рис. 13) при наборах параметрів, при яких отримується більш менш задовільний опис теплоємності. Жоден із них не підходить для задовільного (подібно як у роботі [22]) опису поляризації.

Таким чином, можна зробити висновок, що в рамках використаного нами формалізму та наближення не вдається задовільно описати саму теплоємність, менш-більш добре описати теплоємність з одночасним задовільним описом поляризації. Найкращого результату і для самої теплоємності і для сукупності (теплоємність, поляризації) можна добитися на основі моделі Ізінга. Причиною цього на нашу думку є те, що наближення типу наближення молекулярного поля дають неадекватний результат для теплоємності. Наприклад результати кластерного наближення та наближення молекулярного поля для $C(T)$ моделі Ізінга на квадратній ґратці якісно відрізняються від результату Онзагера (див. [33]). Безперечно, що вихід за рамки наближення молекулярного поля, гаусове наближення чи наближення двохвосток [26], дозволило би покращити згоду теорії із експериментом для теплоємності.

4.4. Проникність

Підбір параметрів для опису температурної залежності статичної діелектричної проникності також будемо проводити окремими блоками.

Щоб якось пов'язати дані між собою (для наглядності) будемо добуватися підбором параметра ε_∞ , щоб теоретичні результати, якщо це можливо при $\varepsilon_\infty \geq 1$, проходили через експериментальну точку при $T - T_c \approx 84\text{K}$. Надалі цю точку будемо називати точкою прив'язки. На рисунках вона позначена як Тп. У якості цієї точки прив'язки можна би було брати якусь іншу точку, але це не вплине на висновки, зроблені у даній роботі.

Слід зауважити, щоб надалі кожен раз не повторюватись, що збільшення ε_∞ зменшує $\varepsilon^{-1}(T)$ (див. (3.2)), а згоди теорії із експериментальними результатами для проникності будемо добиватися на температурному проміжку $0\text{K} < T - T_c < 100\text{K}$.

І знову ж таки, аналіз почнемо із результатів для моделі Ізінга (див. рис. 14). При $K > 398\text{K}$ теоретичні результати не можуть проходити через точку прив'язки, оскільки навіть при $\varepsilon_\infty = 1$ $\varepsilon^{-1}(T - T_c \approx 84\text{K})$ лежить нижче від точки прив'язки. При $K = 398\text{K}$ теоретичний результат проходить через точку прив'язки при $\varepsilon_\infty = 1$, а при $K < 398\text{K}$ підбором ε_∞ можна добитись, щоб теоретичний результат проходив через цю точку. Найкращу узгодженість теорії із експериментальним результатом для проникності дає набір параметрів $K = 380\text{K}$, $\Omega = 1.195\text{K}$, $\varepsilon_\infty = 47$. Проте даний набір не передбачає доброї згоди теорії із експериментом ні для поляризації, ні для теплоємності (див. рис. 14).

Проведемо тепер аналіз результатів для моделі де Жена. Зразу відзначимо, що обернена проникність для заданого K , при $\varepsilon_\infty = 1$ та при температурі, яка відповідає точці прив'язки ($T - T_c \approx 84\text{K}$), спочатку із ростом параметра тунелювання збільшується, а при Ω більшому від певного значення – зменшується (із ростом Ω).

Аналіз результатів будемо проводити на таких чотирьох проміжках: $K < 380\text{K}$, $K \in [380\text{K}, 398\text{K}]$, $K \in]398\text{K}, 402\text{K}]$ та $K > 402\text{K}$, окремо. Пояснимо чому саме на таких проміжках. $K = 380\text{K}$ – значення, яке передбачає добру згоду теорії із експериментом для проникності у випадку моделі Ізінга. На проміжках $K < 380\text{K}$ та $K \in [380\text{K}, 398\text{K}]$ при значеннях параметра тунелювання $\Omega \in [0\text{K}, \Omega_2]$ (де $\Omega_2 > 0$, і його значення залежить від K) підбором ε_∞ можна добитись, щоб теоретична крива $\varepsilon^{-1}(T)$ проходила через точку прив'язки. На проміжку $K \in [398\text{K}, 402\text{K}]$ лише при значеннях параметра тунелювання $\Omega \in [\Omega_1, \Omega_2]$ (де $\Omega_{1,2} > 0$, і їх значення залежить від K) підбором ε_∞ також можна добитись, щоб теоретична крива $\varepsilon^{-1}(T)$ проходила через цю точку прив'язки. При $K > 402\text{K}$ та будь-яких Ω підбором ε_∞ вже не можна добитись, щоб теоретична крива $\varepsilon^{-1}(T)$ проходила через точку прив'язки.

При фіксованих K із проміжка $K < 380\text{K}$ зміна температурних залежностей діелектричної проникності із зміною параметра тунелювання є якісно такою, як представлено на рисунку 15 для випадку $K = 350\text{K}$. У цьому випадку через точку прив'язки проходять $\varepsilon^{-1}(T)$ для $\Omega \in [0\text{K}, 193\text{K}]$. Із температурних залежностей проникності, які проходять через точку прив'язки, найбільше відрізняються між собою $\varepsilon^{-1}(T)$ при $\Omega = 65\text{K}$ та при $\Omega = 193\text{K}$, а найкраще узгоджується із експериментом результат при $\Omega = 193\text{K}$. Так, збільшення Ω від 0K до 65K незначно погіршує згоду теорії із експериментальними результатами для проникності та суттєво погіршує опис поляризації. Подальше збільшення тунелювання від 65K до 193K покращує опис проникності, проте для поляризації та теплоємності таке збільшення Ω передбачає суттєве відхилення теоретичних результатів від експериментальних (див. рис. 15).

При K із проміжка $[380\text{K}, 398\text{K}]$ зміна температурних залежностей проникності із зміною параметра тунелювання є якісно такою, як представлено на рисунку 16 для випадку $K = 390\text{K}$. При $K = 390\text{K}$ через точку прив'язки проходять $\varepsilon^{-1}(T)$ для $\Omega \in [0\text{K}, 130\text{K}]$. Із температурних залежностей проникності, які проходять через точку прив'язки, найбільше відрізняються між собою $\varepsilon^{-1}(T)$ при $\Omega = 0\text{K}$, $\Omega = 60\text{K}$ та при $\Omega = 130\text{K}$. Так, на температурній ділянці $0\text{K} < T - T_c < 45\text{K}$ найбільше відрізняються між собою результати при $\Omega = 0\text{K}$ та $\Omega = 130\text{K}$, на ділянці $45\text{K} < T - T_c < 85\text{K}$ – при $\Omega = 0\text{K}$ та $\Omega = 60\text{K}$, а на ділянці $85\text{K} < T - T_c < 100\text{K}$ найбільше відрізняються між собою проникності при $\Omega = 60\text{K}$ та $\Omega = 130\text{K}$. Найкраща згода теорії із експериментом для $\varepsilon^{-1}(T)$ досягається при $\Omega = 60\text{K}$. Проте різниця між розрахованими проникностями при $\Omega = 0\text{K}$, $\Omega = 60\text{K}$ та $\Omega = 130\text{K}$ є дуже незначною, в той час як збільшення Ω суттєво погіршує опис поляризації та теплоємності (див. рис. 16).

При фіксованих K із проміжка $[398\text{K}, 402\text{K}]$ зміна температурних залежностей проникності із зміною Ω є якісно такою, як представлено на рисунку 17 для випадку $K = 400\text{K}$. У цьому випадку через точку прив'язки проходять $\varepsilon^{-1}(T)$ для $\Omega \in [40\text{K}, 90\text{K}]$. Із температурних залежностей проникності, які проходять через точку прив'язки найбільше відрізняються між собою $\varepsilon^{-1}(T)$ при $\Omega = 40\text{K}$, $\Omega = 75\text{K}$ та $\Omega = 90\text{K}$, а найкраще узгоджується із експериментом результат при $\Omega = 90\text{K}$. Проте, збільшення Ω від 40K до 90K незначно покращує згоду теорії із експериментом для проникності, але суттєво погіршує опис поляризації та теплоємності (див. рис. 17).

При $K > 402\text{K}$ (див. рис. 18 для випадку $K = 530\text{K}$) $\varepsilon^{-1}(T)$ вже не проходить через точку прив'язки при будь-яких Ω та $\varepsilon_\infty \geq 1$. То-

му $K > 402\text{K}$ випадають із тої схеми дослідження можливості опису проникності, яка застосовувалась для випадків, коли $K < 402\text{K}$, де при аналізі результатів брались до уваги лише такі набори параметрів моделі, при яких $\varepsilon^{-1}(T)$ проходила через точку прив'язки. Проте, все-таки коротко проаналізуємо наприклад випадок $K = 530\text{K}$. У цьому випадку найближче до точки прив'язки проходить $\varepsilon^{-1}(T)$ при $\Omega = 75\text{K}$. Проникність при $\Omega = 75\text{K}$ не дуже суттєво відрізняється від проникності при $\Omega = 0\text{K}$, але поляризація та теплоємність при $\Omega = 75\text{K}$ суттєво гірше узгоджуються із експериментально отриманими результатами, аніж при $\Omega = 0\text{K}$ (див. рис. 18).

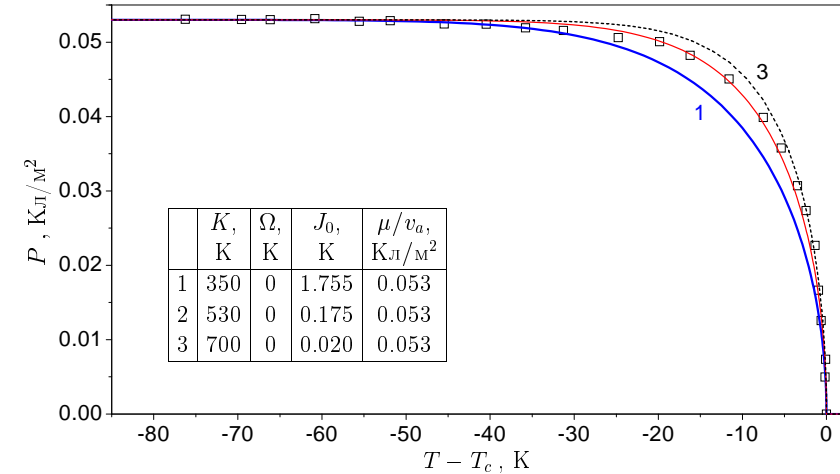


Рис. 1. Температурні залежності поляризації моделі Ізінга при різних значеннях параметрів короткосяжної та далекосяжної взаємодій. Лінії – теоретичні результати. Значки – експериментальні дані для CsH_2PO_4 [5].

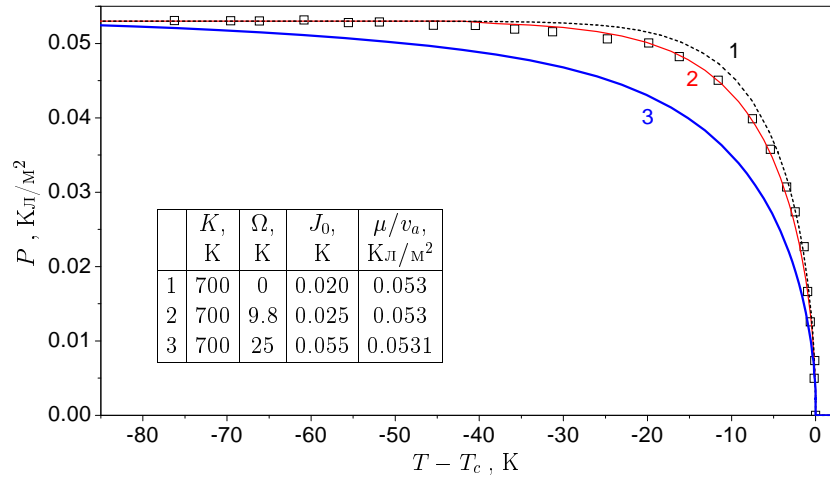


Рис. 2. Температурні залежності поляризації моделі де Жена при значенні короткосяжної взаємодії $K = 700$ К та різних значеннях параметрів тунелювання та далекосяжної взаємодії. Лінії – теоретичні результати. Значки – експериментальні дані для CsH_2PO_4 [5].

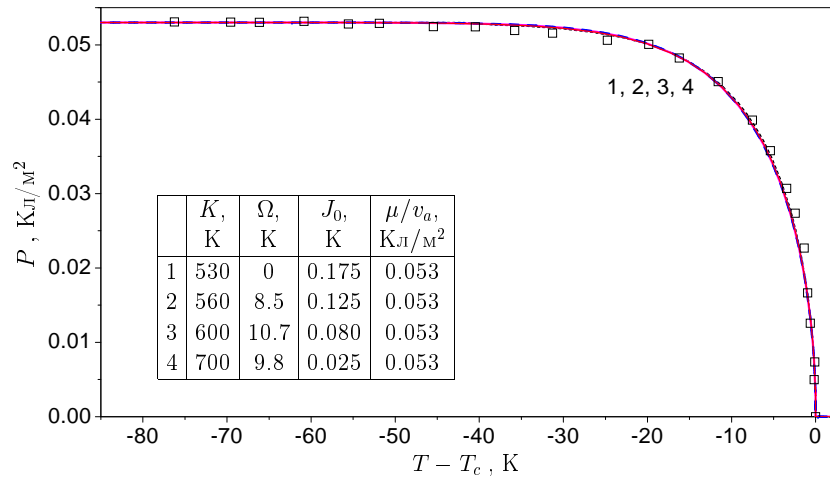


Рис. 3. Температурні залежності поляризації моделі де Жена при різних значеннях параметрів тунелювання, далекосяжної та короткосяжної взаємодій. Лінії – теоретичні результати. Значки – експериментальні дані для CsH_2PO_4 [5].

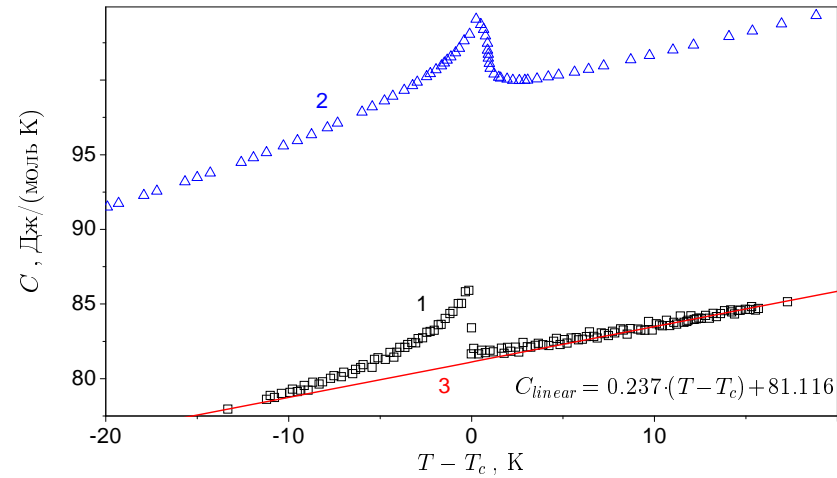


Рис. 4. Температурні залежності теплоємності кристалу CsH_2PO_4 . 1 та 2 – експериментальні результати робіт [6] та [7], відповідно; 3 – вибраний нами лінійний вклад C_{linear} .

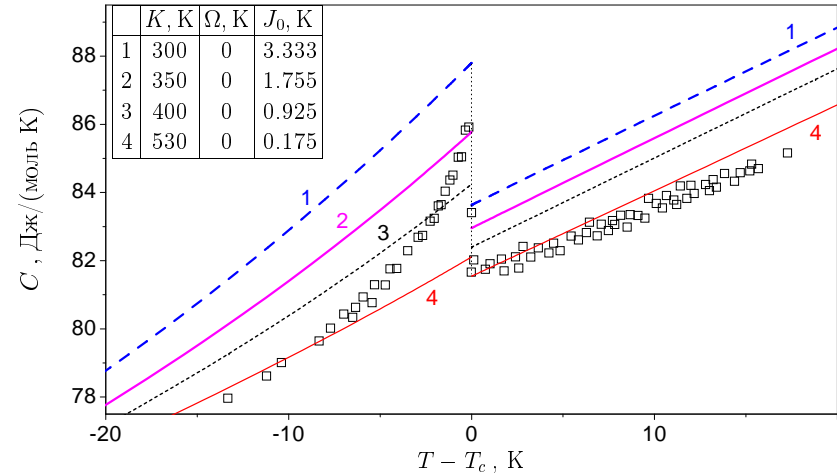


Рис. 5. Температурні залежності теплоємності моделі Ізінга при різних значеннях параметрів короткосяжної та далекосяжної взаємодій. Лінії – теоретичні результати. Значки – експериментальні дані для CsH_2PO_4 [6].

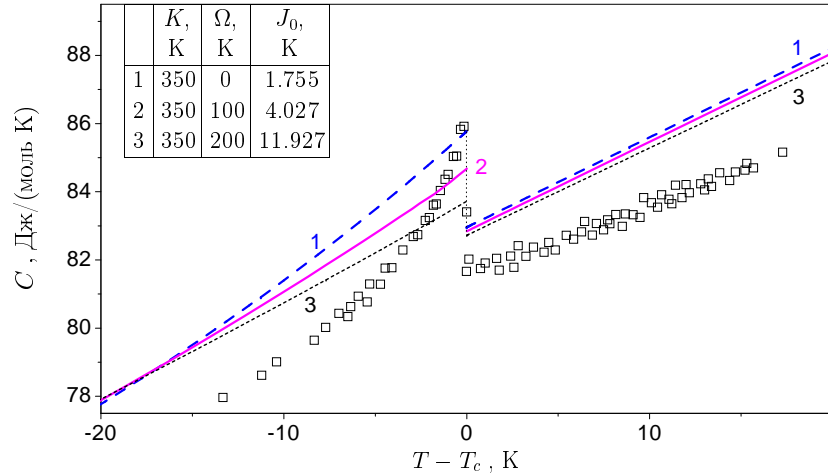


Рис. 6. Температурні залежності теплоємності моделі де Жена при значенні короткосяжної взаємодії $K = 350$ K та різних значеннях параметрів тунелювання та далекосяжної взаємодії. Лінії – теоретичні результати. Значки – експериментальні дані для CsH_2PO_4 [6].

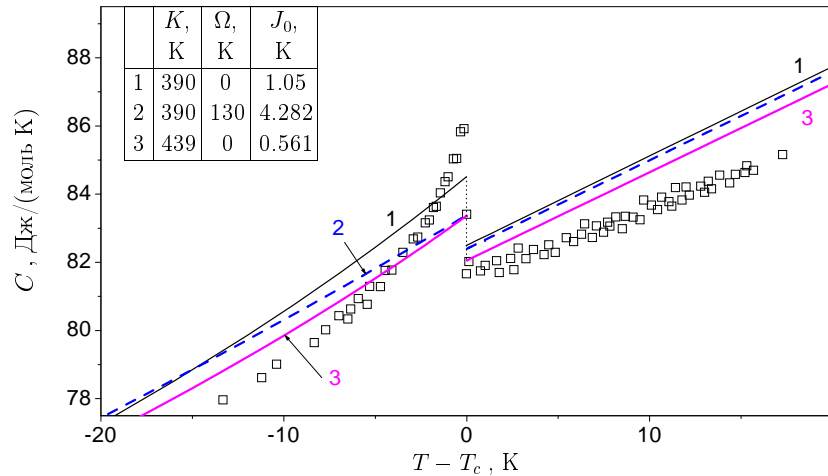


Рис. 7. Температурні залежності теплоємності моделі де Жена при різних значеннях параметрів тунелювання, далекосяжної та короткосяжної взаємодії. Лінії – теоретичні результати. Значки – експериментальні дані для CsH_2PO_4 [6].

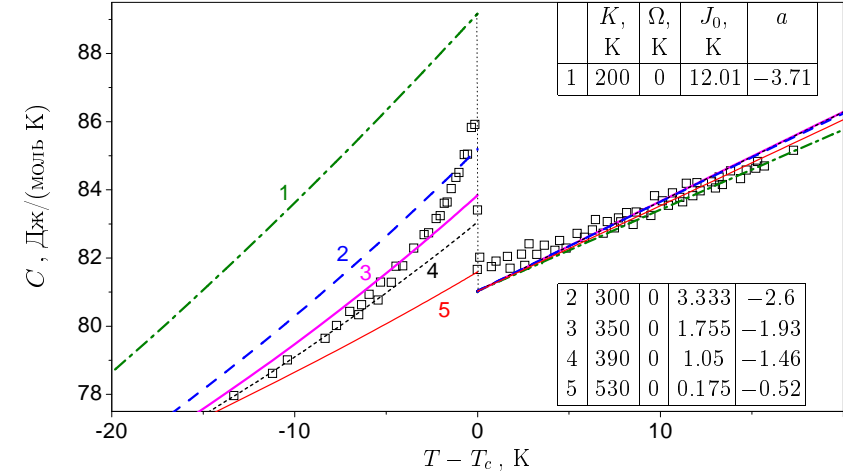


Рис. 8. Температурні залежності теплоємності моделі Ізінга при різних значеннях параметрів короткосяжної та далекосяжної взаємодії. Лінії – теоретичні результати. Значки – експериментальні дані для CsH_2PO_4 [6].

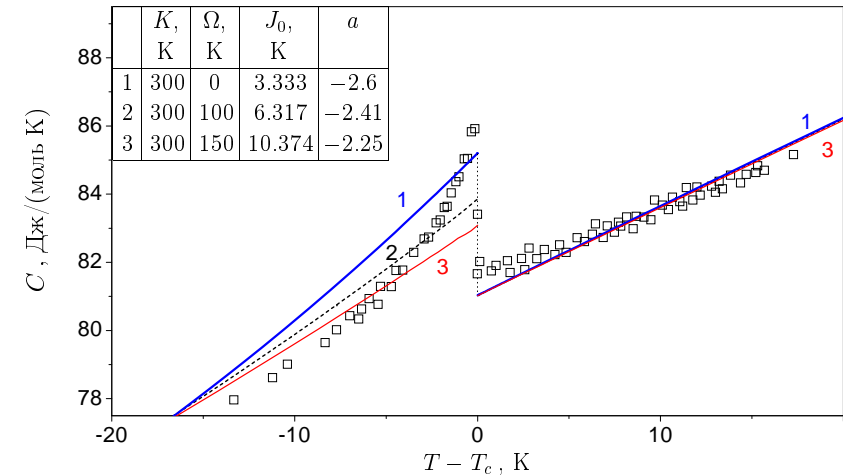


Рис. 9. Температурні залежності теплоємності моделі де Жена при значенні короткосяжної взаємодії $K = 300$ K та різних значеннях параметрів тунелювання та далекосяжної взаємодії. Лінії – теоретичні результати. Значки – експериментальні дані для CsH_2PO_4 [6].

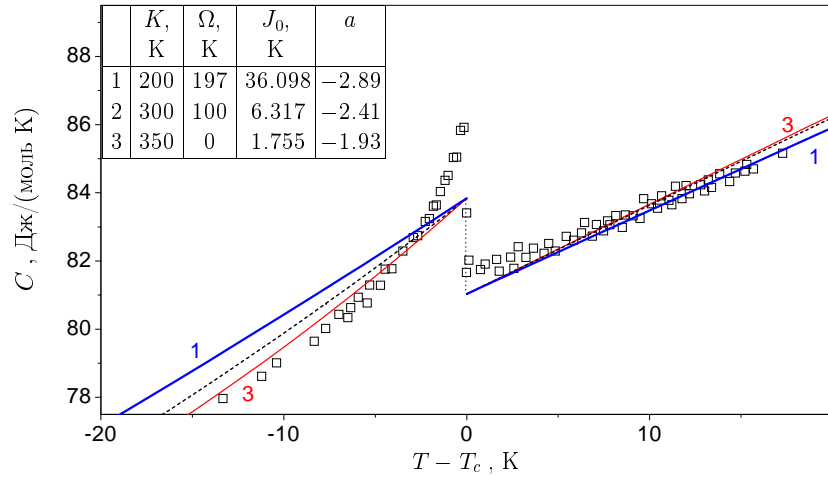


Рис. 10. Температурні залежності теплоємності моделі де Жена при різних значеннях параметрів тунелювання, далекосяжної та короткосяжної взаємодій. Лінії – теоретичні результати. Значки – експериментальні дані для CsH_2PO_4 [6].

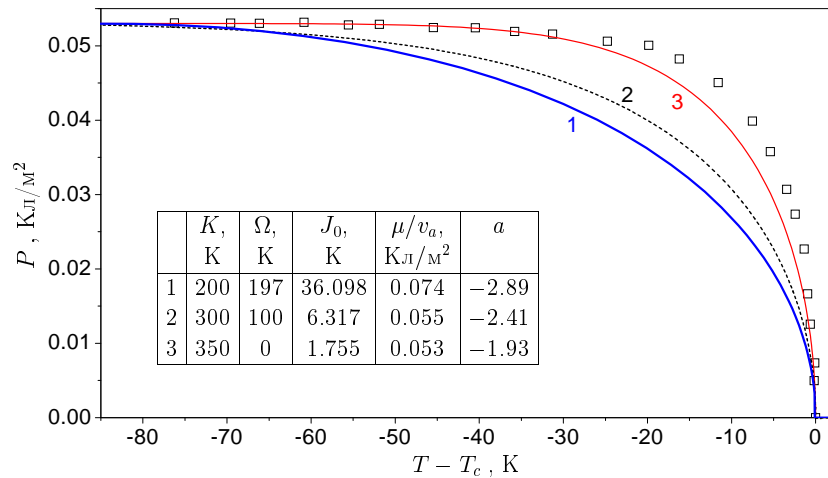


Рис. 11. Температурні залежності поляризації моделі де Жена при різних значеннях параметрів тунелювання, далекосяжної та короткосяжної взаємодій. Лінії – теоретичні результати. Значки – експериментальні дані для CsH_2PO_4 [5].

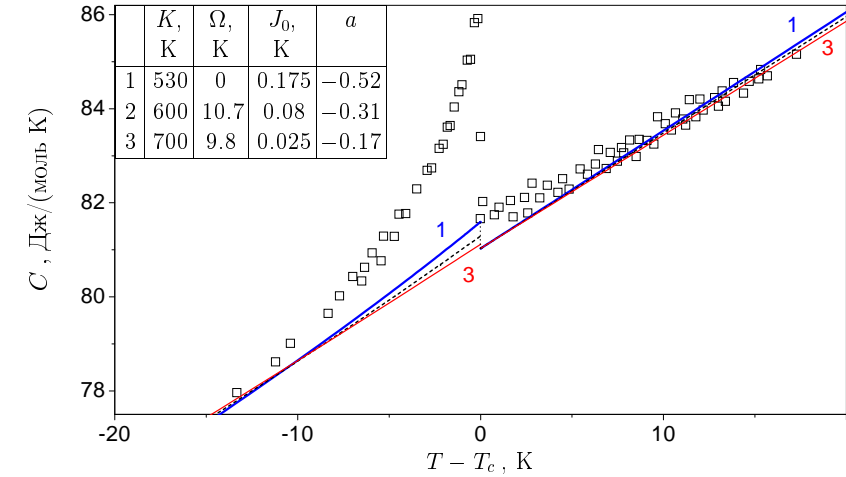


Рис. 12. Температурні залежності теплоємності моделі де Жена при різних значеннях параметрів тунелювання, далекосяжної та короткосяжної взаємодій. Лінії – теоретичні результати. Значки – експериментальні дані для CsH_2PO_4 [6].

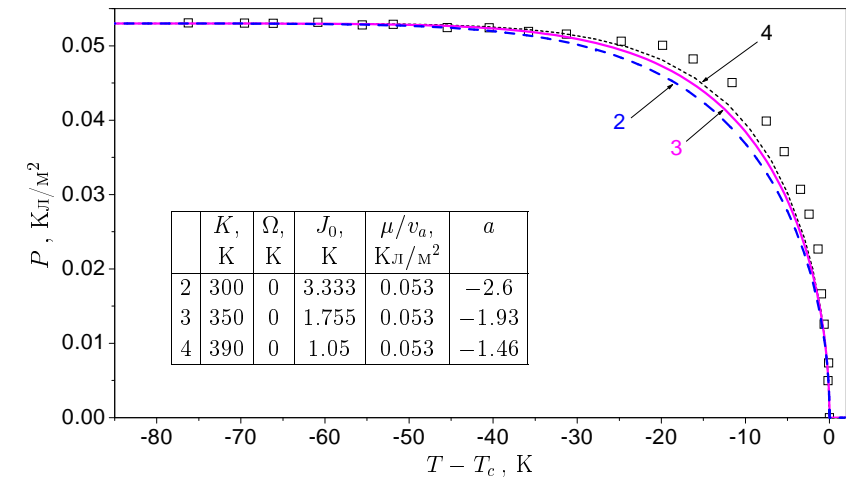


Рис. 13. Температурні залежності поляризації моделі Ізінга при різних значеннях параметрів далекосяжної та короткосяжної взаємодій. Лінії – теоретичні результати. Значки – експериментальні дані для CsH_2PO_4 [5].

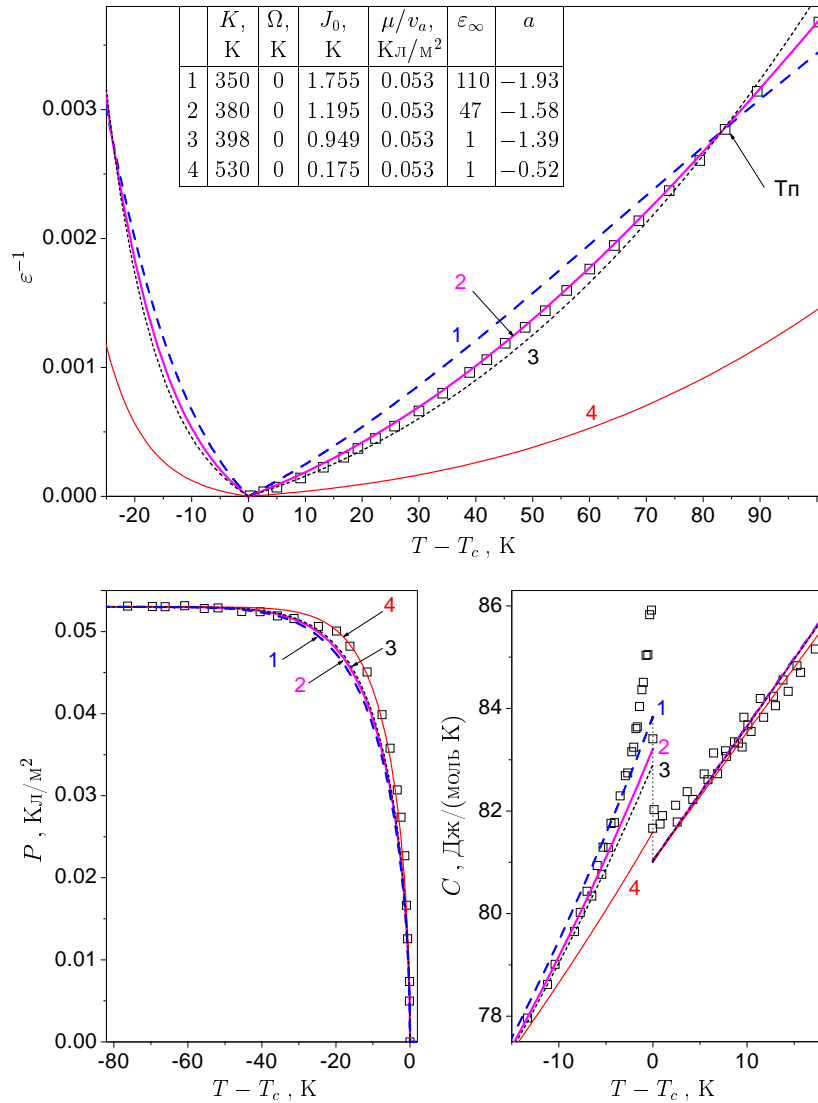


Рис. 14. Температурні залежності діелектричної проникності ε , поляризації P та теплоємності C моделі Ізінга при різних значеннях параметрів короткосяжної та далекосяжної взаємодій. Лінії – теоретичні результати. Значки – експериментальні дані для CsH_2PO_4 [5,6].

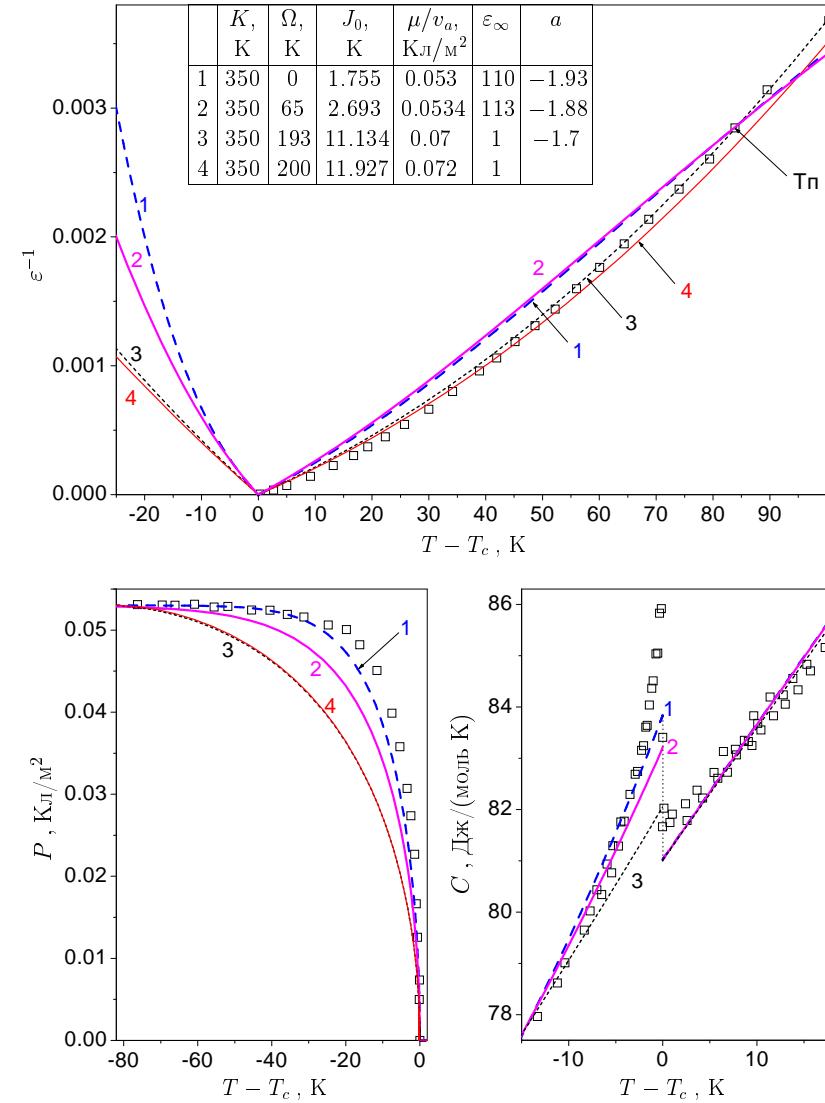


Рис. 15. Температурні залежності діелектричної проникності ε , поляризації P та теплоємності C моделі де Жена при значенні короткосяжної взаємодії $K = 350$ К та різних значеннях параметрів тунелювання та далекосяжної взаємодії. Лінії – теоретичні результати. Значки – експериментальні дані для CsH_2PO_4 [5,6].

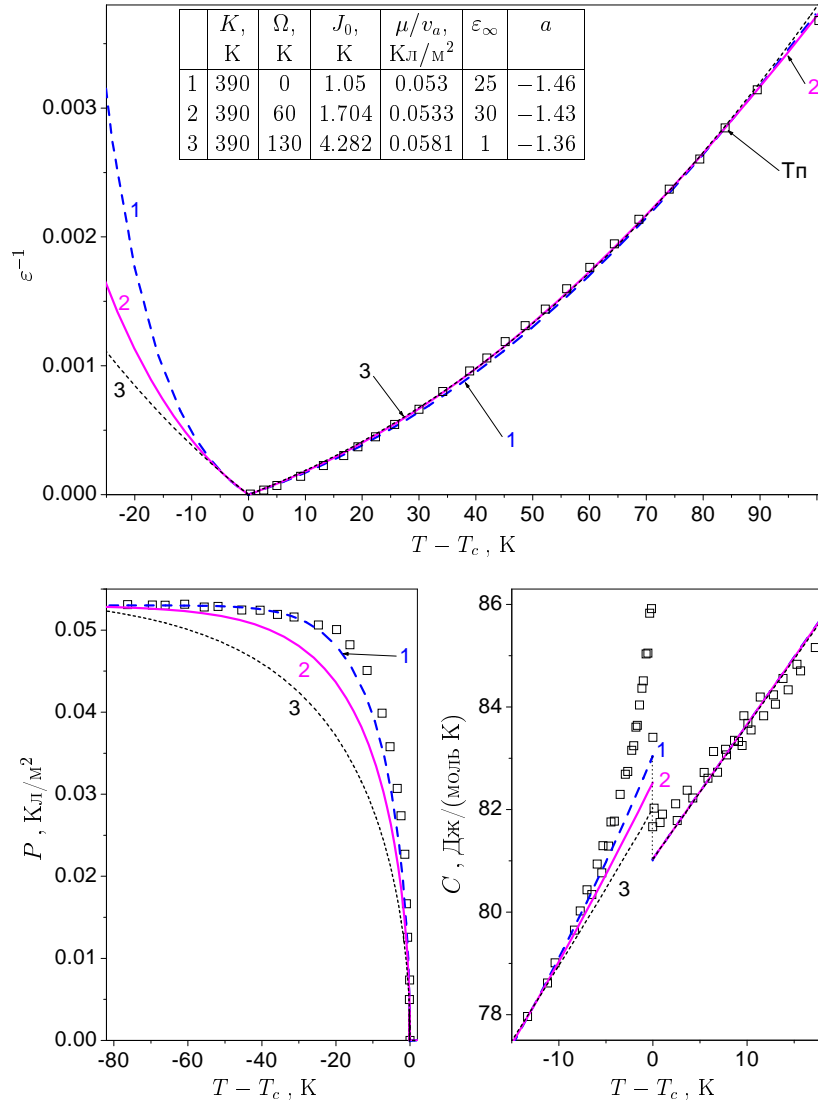


Рис. 16. Температурні залежності діелектричної проникності ε , поляризації P та теплоємності C моделі де Жена при значенні короткосяжної взаємодії $K = 390$ К та різних значеннях параметрів тунелювання та далекосяжної взаємодії. Лінії – теоретичні результати. Значки – експериментальні дані для CsH_2PO_4 [5, 6].

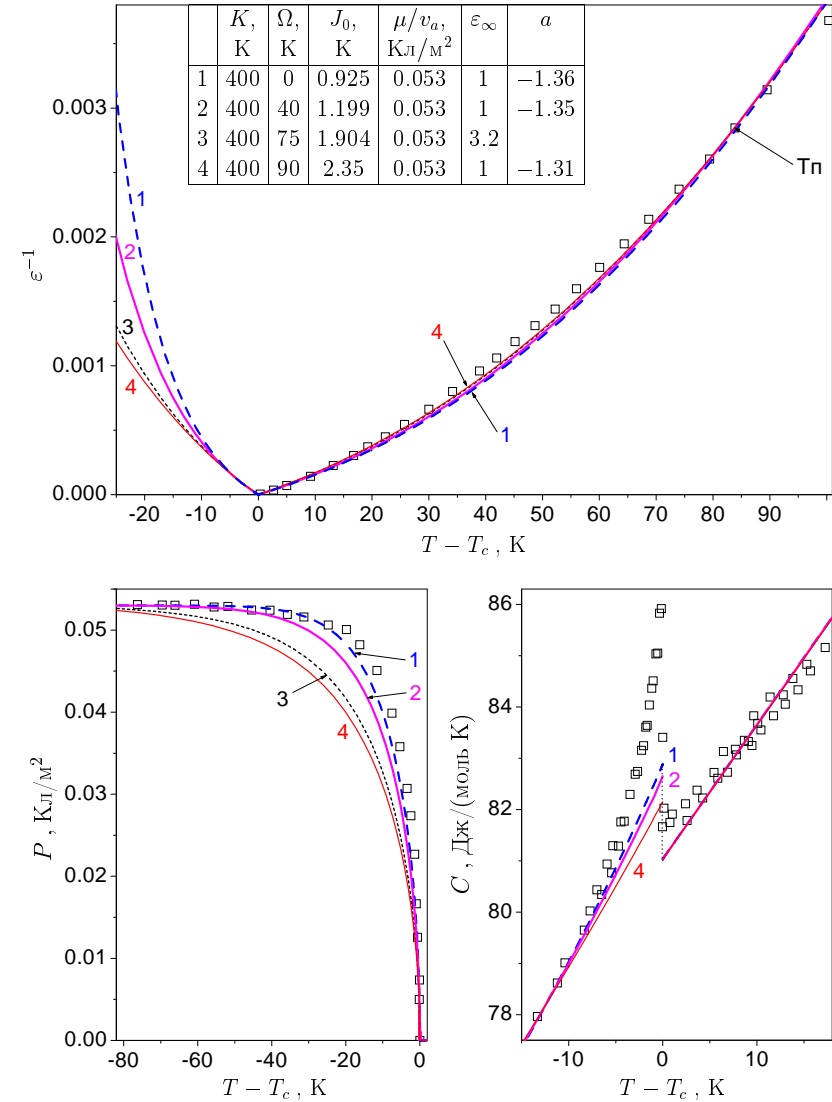


Рис. 17. Температурні залежності діелектричної проникності ε , поляризації P та теплоємності C моделі де Жена при значенні короткосяжної взаємодії $K = 400$ К та різних значеннях параметрів тунелювання та далекосяжної взаємодії. Лінії – теоретичні результати. Значки – експериментальні дані для CsH_2PO_4 [5, 6].

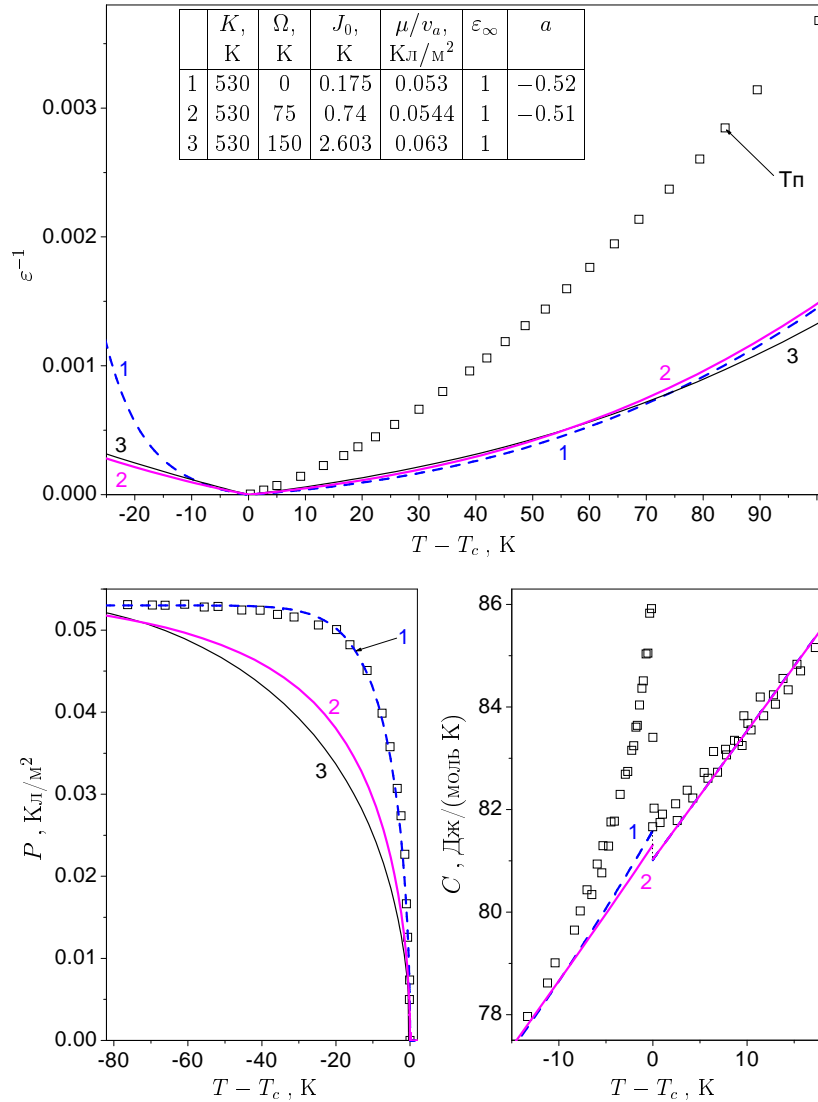


Рис. 18. Температурні залежності діелектричної проникності ε , поляризації P та теплоємності C моделі де Жена при значенні короткосяжної взаємодії $K = 530$ К та різних значеннях параметрів тунелювання та далекосяжної взаємодії. Лінії – теоретичні результати. Значки – експериментальні дані для CsH_2PO_4 [5, 6].

5. Висновки

Із приведеного аналізу можна бачити, що найкращої згоди теорії з експериментом для трьох фізичних характеристик, а саме проникності, поляризації та теплоємності, одночасно, або для будь-яких пар із цих трьох температурних залежностей (наприклад $\varepsilon^{-1}(T)$ та $P(T)$) досягається при нульовому значенні параметра тунелювання. Таким оптимальним набором модельних параметрів є набір $K = 390$ К, $J_0 = 1.05$ К, $\mu/v_a = 0.053$ Кл/м² (див. рис. 16). Цей набір параметрів, а також набір $K = 350$ К, $J_0 = 1.755$ К (див. рис. 15) були підібраними в роботах [10] та [13, 14], відповідно, у аналогічному з використаним нами теоретичному підході, але на основі моделі Ізінга. У цих роботах параметри підбиралися за узгодженням теоретичних та експериментальних результатів цілого ряду термодинамічних і динамічних характеристик. Набір параметрів із [13, 14] дещо краще описує теплоємність (див. рис. 15), але гіршою дає поляризацію і незадовільну статичну діелектричну проникність. Справа в тому, що у роботах [13, 14] приймалося, що μ у сегнетоелектричній та параелектричній фазах є різними. Тому розрахована у них проникність при $K = 350$ К, $J_0 = 1.755$ К задовільно узгоджується із експериментом.

Таким чином, можна зробити висновок, що реалізований нами підхід (модель де Жена в наближенні двочастинкового кластера та наближенні молекулярного поля за короткосяжними та далекосяжними взаємодіями, відповідно) є не зовсім адекватним для опису властивостей квазіодновимірному сегнетоелектрика CsH_2PO_4 , зумовлених впорядкуванням протонів, оскільки, як зазначалось нами вище, у цьому кристалі має місце ефект тунелювання протонів на водневих зв'язках.

Можливими причинами неадекватності запропонованої нами теорії для CsH_2PO_4 можуть бути нехтування суттєвою для даного типу кристалів протон-гратковою взаємодією (див. [34]), яка у випадку дейтерованих кристалів враховується точно (див. [35]), а також нехтування флуктуаціями. Врахування останніх повинно суттєво покращити згоду теорії із експериментом для теплоємності.

Література

1. Uesu Y., Kobayashi J. Crystal structure and ferroelectricity of cesium dihydrogen phosphate CsH_2PO_4 . // Phys.Stat.Sol.(a), 1976, vol. 34, p. 475-481.
2. Frazer B.C., Semmingsen D., Ellenson W.D., Shirane G. One-

- dimensional ordering in ferroelectric CsD_2PO_4 and CsH_2PO_4 as studied with neutron scattering. // *Phys.Rev.B*, 1979, vol. 20, p. 2745-2754.
3. Blinc R., Žekš B., Levstik A., Filipič C., Slak J., Burgar M., Zupančič I., Shuvalov L. A., Baranov A. I. Pseudo one-dimensional ferroelectric ordering and critical properties of CsH_2PO_4 and CsD_2PO_4 . // *Phys. Rev. Lett.*, 1979, vol. 43, p. 231-234 .
 4. Iwata Y., Koyano N., Shibuya I. A neutron diffraction study of the ferroelectric transition of CsH_2PO_4 . // *J.Phys.Soc.Jpn*, 1980, vol. 49, p. 304-307.
 5. Deguci K., Okaue E., Nakamura E. Effects of deuteration on the dielectric properties of ferroelectric CsH_2PO_4 . I. Static dielectric properties. // *J.Phys.Soc.Jpn*, 1982, vol. 51, p. 3569-3574.
 6. Imai K. Anomalous behaviour in the heat capacities of pseudo one-dimensional ferroelectrics CsH_2PO_4 and CsD_2PO_4 . // *J. Phys. Soc. Jpn*, 1983, vol. 52, p. 3960-3965.
 7. Kanda E., Yoshizawa M., Yamakami T., Fujimura T. Specific heat study of ferroelectric CsH_2PO_4 and CsD_2PO_4 . // *J.Phys.C: Solid State Phys.*, 1982, vol. 15, p. 6823-6831.
 8. Deguci K., Nakamura E., Okaue E. Isotope effects of the activation energy of dielectric relaxation in ferroelectric $\text{CsH}_{2(1-x)}\text{D}_{2x}\text{PO}_4$. // *J.Phys.Soc.Jpn*, 1984, vol. 53, p. 1160-1163.
 9. Kojyo N., Onodera Y. Proton tunneling model for the ferroelectric phase transition in CsH_2PO_4 . // *J.Phys.Soc.Jpn*, 1988, vol. 57, p. 4391-4402.
 10. Levitskii R.R., Sokolovskii R.O., Sorokov S.I. Statistical theory for disordered quasi-one-dimensional ferroelectrics with hydrogen bonds. // *Condens.Matter Phys.*, 1997, No 10, p.67-92.
 11. Levitskii R.R., Grigas J., Zachek I.R., Mits Ye.V., Paprothy W. Relaxational dynamics of quasi-one-dimensional CsD_2PO_4 -type ferroelectrics. // *Ferroelectrics*, 1986, vol. 67, p. 109-124.
 12. Григас Й., Зачек И.Р., Зайцева Н., Левицкий Р.Р., Мизерис Р., Миц Е.В. Сегнетоэлектрическая дисперсия в CsD_2PO_4 . // *Литовский физический сборник*, 1988, vol. 28, p. 486-498.
 13. Mizeris R., Grigas J., Levitskii R.R., Zachek I.R., Sorokov S.I. Relaxational dynamics of hydrogen-bounded ferroelectrics. // *Ferroelectrics*, 1990, vol. 108, p. 261-266.
 14. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Миц Е.В. Динамика и термодинамические свойства квазиодномерных сегнетоэлектриков $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ // Киев, 1985, 44с. (Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физ.; ИТФ-85-96Р).

15. Matsushita E., Matsubara T. Note on isotope effect in hydrogen bonded crystals. // *Prog.Theor.Phys.*, 1982, vol. 67, p. 1-19.
16. Lawrence M.C., Robertson G.N. Estimating the proton potential in KDP from infrared and crystallographic data. // *Ferroelectrics*, 1981, vol. 34, p. 179-186.
17. Watarai S., Matsubara T. Application of transverse Ising model to CsH_2PO_4 and CsD_2PO_4 . // *J.Phys.Soc.Jpn*, 1984, vol. 53, p. 3648-3656.
18. Reiter G. F., Mayers J., Platzman P. Direct observation of tunneling in KDP using neutron compton scattering. // *Phys. Rev. Lett.*, 2002, vol. 89, p.135505.
19. Blinc R., Svetina S. Cluster approximations for order-disorder-type hydrogen-bonded ferroelectrics. II. Application to KH_2PO_4 . // *Phys. Rev.*, 1966, vol. 147, p. 430-438.
20. Vaks V.G., Zein N.E., Strukov B.A. On the theory of ferroelectrics of KH_2PO_4 – KDP type. // *Phys.Stat.Sol.(a)*, 1975, vol. 30, p. 801-819.
21. Левицкий Р.Р., Лісний Б.М. Термодинаміка та діелектричні властивості сегнетоелектриків з водневими зв'язками типу KH_2PO_4 в кластерному наближенні. // *Журнал фізичних досліджень*, 2002, т. 6, с.91-108.
22. Levitskii R.R., Lisnii B.M., Baran O.R. Thermodynamics and dielectric properties of KH_2PO_4 , RbH_2PO_4 , KH_2AsO_4 , RbH_2AsO_4 ferroelectrics. // *Condens.Matter Phys.*, 2001, vol. 4, p.523-552.
23. Plascak J.A., Pires A.S.T., Sa Barreto F.C. A dynamic study of quasi-one-dimensional hydrogen-bonded ferroelectric crystal CsH_2PO_4 // *Solid State Commun.*, 1982, vol. 44, p.787-789.
24. Watarai S., Matsubara T. A model of the ferroelectric phase transitions in CDP and DCDP. // *Prog.Theor.Phys.*, 1984, vol. 71, p.840-842.
25. Sorokov S.I., Levitskii R.R. Thermodynamics and longitudinal dynamical properties of the 1D Ising model in a transverse field. // *Lviv*, 1994, 19p. (Prepr. / National Acad. Sci. of Ukraine, Inst. Cond. Matt. Phys.; ICMP-94-3E).
26. Юхновський І.Р., Левицкий Р.Р., Сороков С.І. Дослідження квазіспінових систем у базисному підході. // *Фізика конденс. систем*, 1993, № 1, с.43-62.
27. Дж. Смарг, *Эффективное поле в теории магнетизма* (Москва, Наука, 1968, 271с.)
28. Сороков С.І., Левицкий Р.Р., Баран О.Р. Дослідження моделі Ізінга в методі кластерних розвинень. // *Львів*, 1992, 47с. (Препр. / АН України. Ін-т фіз. конденс. систем; ІФКС-92-18У).

29. Юхновский И.Р., Левицкий Р.Р., Сороков С.И., Держко О.В. Теория квазиспиновых систем, описываемых моделью Изинга в поперечном поле с базисным учетом короткодействующих взаимодействий. // Изв. АН СССР, Сер. физ., 1991, т. 55, № 3, с.481-490.
 30. Levitskii R.R., Sorokov S.I., Baran O.R. Reference approach in theory of pseudospin systems. // Condens.Matter Phys., 2000, vol. 3, p.515-543.
 31. Левицкий Р.Р., Баран О.Р. Термодинаміка моделі Ізінга в поперечному полі в кластерному наближенні. // Журнал фізичних досліджень, 2000, vol. 4, p.454-463.
 32. Shchur Ya., Lattice dynamics study and specific heat of CsH_2PO_4 and CsD_2PO_4 . // Phys. Rev. B, 2006, vol. 74, p.054301.
 33. Г. Стенли, *Фазовые переходы и критические явления* (Москва, Мир, 1973, 419с.)
 34. Щур Я.Й., Стасюк И.В., Левицкий Р.Р. Протон-решеточные взаимодействия и связанные колебания протон-решеточной системы в квазиодномерных сегнетоэлектриках с водородными связями типа CsH_2PO_4 . // Киев, 1989, 40с. (Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физ.; ИТФ-89-6Р).
 35. Stasyuk I.V., Levitsky R.R. The role proton-phonon interaction in the phase transition of ferroelectrics with hydrogen bonds. // Phys.Stat.Sol.(b), 1970, vol. 39, p. K35-K38.
-

CONDENSED MATTER PHYSICS

The journal **Condensed Matter Physics** is founded in 1993 and published by Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine.

AIMS AND SCOPE: The journal **Condensed Matter Physics** contains research and review articles in the field of statistical mechanics and condensed matter theory. The main attention is paid to physics of solid, liquid and amorphous systems, phase equilibria and phase transitions, thermal, structural, electric, magnetic and optical properties of condensed matter. Condensed Matter Physics is published quarterly.

ABSTRACTED/INDEXED IN:

- Chemical Abstract Service, Current Contents/Physical, Chemical&Earth Sciences
- ISI Science Citation Index-Expanded, ISI Alerting Services
- INSPEC
- Elsevier Bibliographic Databases (EMBASE, EMNursing, Compendex, GEOBASE, Scopus)
- “Referativnyi Zhurnal”
- “Dzhereho”

EDITOR IN CHIEF: Ihor Yukhnovskii

EDITORIAL BOARD: T. Arimitsu, *Tsukuba*; J.-P. Badiali, *Paris*; B. Berche, *Nancy*; J.-M. Caillol, *Orsay*; C. von Ferber, *Freiburg*; R. Folk, *Linz*; D. Henderson, *Provo*; Yu. Holovatch, *Lviv*; M. Holovko, *Lviv*; O. Ivankiv, *Lviv*; M. Korynevskii, *Lviv*; Yu. Kozitsky, *Lublin*; M. Kozlovskii, *Lviv*; H. Krienke, *Regensburg*; R. Levitskii, *Lviv*; V. Morozov, *Moscow*; I. Mryglod, *Lviv*; O. Patsahan (Assistant Editor), *Lviv*; N. Plakida, *Dubna*; G. Röpke, *Rostock*; Yu. Rudavskii, *Lviv*; I. Stasyuk (Associate Editor), *Lviv*; M. Tokarchuk, *Lviv*; I. Vakarchuk, *Lviv*; M. Vavrukh, *Lviv*; A. Zagorodny, *Kyiv*.

CONTACT INFORMATION:

Institute for Condensed Matter Physics
of the National Academy of Sciences of Ukraine
1 Svientsitskii Str., 79011 Lviv, Ukraine
Tel: +380(322)760908; Fax: +380(322)761158
E-mail: cmp@icmp.lviv.ua <http://www.icmp.lviv.ua>