Національна академія наук України

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP–97–23U

І.В.Стасюк, Р.Р.Левицький, А.П.Моїна, Б.М.Лісний

ВПЛИВ ЗОВНІШНЬОГО ТИСКУ НА ФАЗОВИЙ ПЕРЕХІД В KH_2PO_4

ЛЬВІВ

УДК: 533, 536
PACS: 77.80.Bh, 77.84.Fa

Вплив зовнішнього тиску на фазовий перехід в KH_2PO_4

І.В.Стасюк, Р.Р.Левицький, А.П.Моїна, Б.М.Лісний

Анотація. Досліджується вплив зовнішнього гідростатічного і одновісного σ_3 тиску на фазовий перехід і діелектричні властивості сегнетооелектриків типу KH_2PO_4. Запропонована раніше модель деформованого кристала типу KD_2PO_4 узагальнюється на випадок недейтерованого кристалу (квантових систем з тунелюванням). За допомогою модельного потенціала водневого зв'язка обчислено залежність від гідростатичного тиску інтеграла тунелювання. Знайдено систему рівнянь для визначення параметра порядка і деформацій гратки, а також рівняння для температури фазового переходу, як функцій зовнішнього тиску. Розраховано поздовжну статичну діелектричну сприйнятливість кристала.

External pressure influence on phase transition in KH_2PO_4.

I.V.Stasyuk, R.R.Levitskii, A.P.Moina, B.M.Lisnii

Abstract. Effects of external hydrostatic and uniaxial pressure on KH_2PO_4 type ferroelectrics is performed. The previously proposed model of strained KD_2PO_4-type crystals is extended to undeuterated systems (quantum system with tunneling). With the help of a model potential of a hydrogen bond, we study the pressure dependence of the tunneling integral. The set of equations for the order parameter and lattice strains is derived and the equation for the temperature of phase transition as a function of hydrostatic and uniaxial σ_3 are obtained. The longitidunal static dielectric susceptibilty of the crystal is calculated.

Подається в Condensed Matter Physics
Submitted to Condensed Matter Physics

1. Вступ

Останнім часом велика увага приділяється дослідженню ефектів, викликаних зовнішніми тисками в кристалах типу KH_2PO_4.

Відомо, що прикладання гідростатичного тиску до цих кристалів приводить до пониження температури фазового переходу (в недейтерованих формах навіть до повного зникнення впорядкованої фази) і впливає на їх інші фізичні характеристики, зокрема зменшує значення сталої Кюрі і поляризації насичення [1]. Зовнішній тиск також змінює геометрію водневого зв'язка – гідростатичний тиск зменшує його довжину та віддаль δ між можливими положеннями протона на ньому [2,3]. Менше вивченим є влив на ці кристали одновісних тисків, однак відомо, що вони також понижують температуру переходу в KH_2PO_4 і KD_2PO_4 причому це зниження є в декілька разів швидше, ніж з гідростатичним тиском [4].

Теоретичне дослідження ціх ефектів суттєво ускладнюється наявністю в модельному гамільтоніані системи некомутуючих спінових операторів. Відомо, що задовільний опис фізичних властивостей недеформованих кристалів KH_2PO_4 і $NH_4H_2PO_4$ може бути отриманий навіть і без врахування тунельних ефектів лише при відповідній зміні параметрів теорії типу Слетера. Це пояснюється подавленням тунелювання короткосяжними міжпротонними кореляціями. Однак, очікується, що прикладання зовнішнього тиску повинно приводити до зростання тунелювання, і тому, останнім нехтувати вже не можна.

Залежність від тиску температури фазового переходу в кристалі KH_2PO_4 можна якісно пояснити в рамках наближення молекулярного поля, яке дає для T_C таке рівняння:

$$4\Omega/J = \mathrm{th}(\Omega/kT_\mathrm{C}). \tag{1.1}$$

Це рівняння має розв'язки (існує скінчене T_C) тільки якщо $4\Omega < J$. Оскільки при прикладанні тиску частота тунелювання Ω зростає, а константа далекосяжної взаємодії J спадає, то як видно з (1.1), T_C з тиском спадає. Якщо при деякому достатньо високому тиску 4Ω стає більшим ніж J, впорядкована фаза зникає.

Більш послідовний, ніж в наближенні молекулярного поля, опис поведінки фізичних характеристик KH_2PO_4 під дією зовнішніх тисків може бути отриманий в рамках наближення чотиричастинкового кластера. Так, в роботі Блінца [5] в цьому наближенні розраховано значення похідних температури фазового переходу, сталої Кюрі і поляризації насичення по гідростатичному тиску. Припускається,

що енергія неіонізованих груп PO_4 ε та параметр далекодії γ залежать від тиску тільки внаслідок їх залежності від δ. Показано, що навіть без введення нових підгоночних параметрів можна пояснити знак та порядок величини змін у розрахованих характеристиках, викликаних зовнішнім тиском чи дейтеруванням.

В роботі Торствейта [6] розрахована вільна енергія аналізується чисельно через розклади Ландау за поляризацією. Приймається, що енергії протонних конфігурацій ε і w пропорційні до квадрату віддалі між можливими положеннями водню на зв'язку δ, і що ці параметри залежать від тиску тільки внаслідок іх залежності від δ. Належний вибір параметрів δ та Q_h^L (останній разом з δ визначає залежність від тиску параметра далекодії), забезпечує задовільне узгодження з експериментальними даними залежності від гідростатичного тиску температури переходу, сталої Кюрі та поляризації насичення.

Для визначення залежності від тиску інтеграла тунелювання використовують один з відомих модельних потенціалів водневого зв'язка, в якому Ω задається як функція його геометричних параметрів. Так, в [5] і [6] для цього використовували подвійний гармонічний потенціал, параметром якої є відстань між мінімумами потенціальної ями, яка, взагалі кажучи, відмінна від відстані між можливими положеннями протона на зв'язку δ, однак в [5,6] цією різницею знехтовано. Для частоти Ω отримано такий вираз [5]

$$\Omega = A\frac{2E_0 q\exp(-q^2)}{1-\exp(-2q^2)}\left[q(1-H(q)) + \frac{1}{\sqrt{\pi}}(1-\exp(-q^2)\right],$$

де $q^2 = 2mE_0\delta/\hbar^2$, $H(q) = 2/\sqrt{\pi}\int_0^q \exp(-t^2)\mathrm{d}t$, E_0 – нульова енергія частинки з масою m, A – не залежна від тиску стала, що описує перенормування інтеграла тунелювання взаємодією протонів з коливаннями гратки. При цьому виявилося, що Ω зростає при підвищенні тиску приблизно на 1∼4%/kbar.

Подвійний гармонічний потенціал використовували також і в роботі [7], де обчислено залежність інтеграла тунелювання від відстані d. Відмітимо, що тут d вже не утотожнюється з відстанню між положеннями протона на зв'язку δ. Залежності тунелювання від тиску в цій роботі не наведено.

Досить часто потенціал водневого зв'язка моделюють за допомогою подвійного потенціала Морзе. На відміну від подвійного гармонічного потенціала, основним його геометричним параметром є довжина зв'язка $2R$. Вперше до кристалів KH_2PO_4 і KD_2PO_4 цей потенціал був застосований в роботі [9]. Як було показано, при належному виборі параметрів потенціала, залежності відстані δ між положеннями протонів (дейтронів), що рухаються в цьому потенціалі, добре узгоджуються з експериментальними.

Подвійний потенціал Морзе також досліджували в роботі [10]. Вивчено залежність δ від довжини зв'язка та маси частинки, що рухається в ньому (ізотопічний ефект). Показано, що при скороченні зв'язка його потенціал може перетворитись з двомінімумного в одномінімумний, причому для протона цей перехід відбувається швидше (при довшому зв'язку), ніж для дейтрона. В роботі [11] розглянуто систему таких зв'язків в наближенні молекулярного поля. Показано, що температура переходу такої системи визначається як інтегралом тунелювання, так і деяким параметром, що залежить лише від геометрії зв'язка.

В зв'язку з виникненням теорії геометричного ізотопічного ефекта, в якій зміна температури фазового переходу при дейтеруванні приписується відповідним змінам в геометрії водневого зв'язка, а не в інтегралі тунелювання, цікаво було б дослідити, чим, в більшій мірі, визначається залежність температури фазового переходу від зовнішнього тиску .

В наших останніх роботах [4,12–17], базуючись на моделі, запропонованій в [18,19], ми розробили підхід, який дозволяє описувати залежності температури переходу, діелектричних і теплових властивостей високодейтерованих сегнетоелектричних і антисегнетоелектричних кристалів типу KD_2PO_4 і $ND_4D_2PO_4$, до яких прикладено зовнішні тиски, що не порушують їх симетрії. Розрахунки проводили в наближенні чотиричастинкового кластера, що дозволяє адекватно врахувати сильні міжчастинкові кореляції між дейтронами. Було отримано хороше узгодження з наявними експериментальними даними, а також зроблено деякі прогнози стосовно можливих залежностей від одновісного тиску σ_3 характеристик, що розглядалися, які не досліджені експериментально.

Мета цієї роботи – поширити розроблений підхід до опису ефектів, викликаних зовнішнім тиском, на випадок недейтерованих кристалів KH_2PO_4 тобто до квантових систем з тунелюванням. Буде сформульовано модель деформованого кристала типу KH_2PO_4, знайдено систему рівнянь для визначення параметра порядка та деформацій гратки як функцій зовнішнього гідростатичного чи одновісного σ_3 тиску, виведено рівняння для температури переходу та розраховано поздовжну статичну діелектричну сприйнятливість кристала.

2. Модель деформованого кристала типу KDP. Врахування тунельних ефектів

Ми розглядаємо систему протонів, що тунелюють на водневих зв'язках в кристалі KH_2PO_4. Примітивна комірка цього кристала складається з двох тетраедрів PO_4 з чотирма водневими зв'язками, що підходять до одного з них. Водневі зв'язки, які підходять до іншого тетраедра, належать чотирьом найближчим структурним елементам, що його оточують.

До кристала прикладено зовнішній тиск, що не понижує його симетрії – гідростатичний σ_h чи одновісний σ_3 :

$$\sigma_\mathrm{h} = (-p,-p,-p), \qquad \sigma_3 = (0,0,-p), \tag{2.1}$$

та зовнішнє електричне поле E_3, напрямлене вздовж кристалографічної осі c. Гамільтоніан такої системи має вигляд

$$H = \frac{\bar{v}N}{2}\sum_{ij} c_{ij}^{(0)}\varepsilon_i\varepsilon_j - \frac{1}{2}\sum_{qq'}\sum_{ff'} J_{ff'}(qq')\frac{\sigma_{qf}^z}{2}\frac{\sigma_{q'f'}^z}{2} - \mu E_3\sum_{qf}\frac{\sigma_{qf}^z}{2} -$$
$$-2\Omega\sum_{qf}\frac{\sigma_{qf}^x}{2} + H_\mathrm{short},$$
$$H_\mathrm{short} = \left\{\frac{1}{2}\sum_{ff'} V_{ff'}\frac{\sigma_{q_f f}}{2}\frac{\sigma_{q_{f'} f'}}{2} + \Phi\frac{\sigma_{q_1 1}}{2}\frac{\sigma_{q_2 2}}{2}\frac{\sigma_{q_3 3}}{2}\frac{\sigma_{q_4 4}}{2}\right\}\times \tag{2.2}$$
$$\times\sum_{\substack{q_1,q_2\\ q_3,q_4}}\left\{\delta_{\mathbf{R}_{q_1},\mathbf{R}_{q_2}}\delta_{\mathbf{R}_{q_1},\mathbf{R}_{q_3}}\delta_{\mathbf{R}_{q_1},\mathbf{R}_{q_4}} + \delta_{\mathbf{R}_{q_1}+\mathbf{r}_2,\mathbf{R}_{q_2}}\delta_{\mathbf{R}_{q_1}+\mathbf{r}_3,\mathbf{R}_{q_3}}\delta_{\mathbf{R}_{q_1}+\mathbf{r}_4,\mathbf{R}_{q_4}}\right\},$$

де Ω – частота тунелювання протона на водневому зв'язку. Гамільтоніан (2.2) описує короткосяжні кореляції між протонами, $\mathbf{r}_f$– радіус-вектор відносного положення водневого зв'язку в комірці. Два власні значення оператора проекції спіна $\sigma_{qf}^z = \pm 1$ відповідають двом можливим положенням на f-му зв'язку q-комірки. $c_{ij}^{(0)}$ –так звані "затравочні" пружні сталі, $\bar{v} = v/k_B$, k_B – стала Больцмана, v – об'єм елементарної комірки. Константи короткосяжних взаємодій володіють такою симетрією:

$$V_{12} = V_{23} = V_{34} = V_{41} = V; \quad V_{13} = V_{24} = U;$$
$$V = w_1/2, \quad U = -\varepsilon + w_1/2, \quad \Phi = 4\varepsilon - 8w + 2w_1. \tag{2.3}$$

Як і у випадку дейтерованих кристалів, енергії протонних конфігурацій ε, w, w_1 вважаємо лінійними функціями деформацій:

$$\varepsilon = \varepsilon^{(0)} + \delta_{11}\varepsilon_1 + \delta_{12}\varepsilon_2 + \delta_{13}\varepsilon_3,$$

$$w = w^{(0)} + \delta_{21}\varepsilon_1 + \delta_{22}\varepsilon_2 + \delta_{23}\varepsilon_3, \tag{2.4}$$
$$w_1 = w_1^{(0)} + \delta_{31}\varepsilon_1 + \delta_{32}\varepsilon_2 + \delta_{33}\varepsilon_3,$$

враховуючи лише діагональні компоненти тензора деформацій і нехтуючи п'єзоелектричною деформацією ε_6, яка повинна виникати при прикладанні до кристала електричного поля E_3 ($\varepsilon_6 = d_{36}E_3, d_{36}$ – п'єзоелектричний коефіцієнт). Розраховане значення діелектричної сприйнятливості буде відповідати затиснутому кристалу.

Константи далекосяжних взаємодій $J_{ff'}(qq')$ також розкладаємо в ряд по деформаціях, враховуючи при цьому і залежність від тиску дипольного моменту зв'язка $\mu = e\delta$ (δ – відстань між можливими положеннями протона на зв'язку, $J_{ff'}(qq') \sim \mu^2$). Експериментально встановлено [2,3], що при малих тисках залежність δ від тиску є лінійною

$$\delta = \delta_0 + \delta_1 p, \tag{2.5}$$

тому

$$J_{ff'}(qq') = J_{ff'}^{(0)}(qq')\Big[1 + 2\frac{\delta_1}{\delta_0}p\Big] + \sum_j \psi_{ff'}^j(qq')\varepsilon_j. \tag{2.6}$$

Параметри $\psi_{ff'}^j(qq')$ є одинаковими для всіх тисків, що не змінюють симетрії системи, в той час як відношення δ_1/δ_0 є різним для гідростатичного і одновісного тисків.

Щоб уникнути явної залежності гамільтоніана від тиску, p можна виразити через сумарну деформацію $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3$, яка відповідає зміні об'єму кристала з тиском. Оскільки

$$\varepsilon_i = -\sum_j S_{ij}p_j, \quad (i,j = 1,2,3) \tag{2.7}$$

де $p_i(\mathrm{h}) = (p,p,p)$, $p_i(3) = (0,0,p)$, $S_{ij} = (c^{-1})_{ij}$ – пружні податливості кристала, то

$$p = -\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3}{\sum_{ij} S_{ij}} = -\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3}{S_{11} + 2S_{12} + 2S_{13} + S_{22} + 2S_{23} + S_{33}} \tag{2.8}$$

у випадку гідростатичного тиску, і

$$p = -\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3}{\sum_j S_{3j}} = -\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3}{S_{13} + S_{23} + S_{33}} \tag{2.9}$$

у випадку одновісного тиску σ_3.

Врахувати залежність від тиску частоти тунелювання Ω можна, розкладаючи її в ряд по деформаціях. Однак, щоб уникнути введення в теорію нових підгоночних параметрів, більш доцільним видається скористатися одним з відомих модельних потенціалів зв'язка і виразити Ω через його геометричні параметри – відстань між можливими положеннями протона δ і довжину зв'язка $2R$, залежність яких від гідростатичного тиску встановлена експериментально [2,3]. Вважається, що найбільш адекватно реальній геометрії водневого зв'зка відповідає подвійний потенцал Морзе

$$V(x) = D[2\exp[-2\alpha(R - r_0)]\,\mathrm{ch}\,2\alpha x - 4\exp[-\alpha(R - R_0)\,\mathrm{ch}\,\alpha x], \tag{2.10}$$

$2R$ – довжина водневого зв'язка, D, r_0 і α – параметри потенціала.

"Затравочна" частота тунелювання ("bare" tunneling) дорівнює різниці між енергіями антисиметричного і симетричного станів частинки, що тунелює у двохмінімумному потенціалі. Гамільтоніан такої частинки частинки зручно представити в безрозмірному вигляді [10]

$$\hat{H} = -q\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}y^2} + \frac{V(y)}{2D},$$

де $y = \alpha x$, $q = \hbar^2\alpha^2/4mD$ – параметр квантовості, $m = 1.67\cdot 10^{-24}$ г – маса протона. Пробні хвильові функції вибираємо у вигляді [10]

$$\Psi_\pm(y) = \frac{c_\pm}{2}\left[\exp\left(\frac{p^\pm}{2}(y + y_0^\pm)^2\right) \pm \exp\left(\frac{p^\pm}{2}(y - y_0^\pm)^2\right)\right], \tag{2.11}$$
$$c_\pm = \sqrt{\sqrt{\frac{\pi}{p^\pm}}\frac{1}{1 \pm \exp(-p^\pm(y_0^\pm)^2)}}.$$

Варіаційні параметри $y_0^\pm$ і $p^\pm$, різні для функцій $\Psi_+(y)$ і $\Psi_-(y)$, знаходимо з умови мінімуму

$$\frac{\mathrm{d}E_\pm}{\mathrm{d}p^\pm} = \frac{\mathrm{d}E_\pm}{\mathrm{d}y_0^\pm} = 0$$

енергій антисиметричного і симетричного станів [10]

$$E_\pm = \frac{1}{2}qp^\pm\left[1 \mp \frac{2p^\pm(y_0^\pm)^2\exp(-p^\pm(y_0^\pm)^2)}{1 \pm \exp(-p^\pm(y_0^\pm)^2))}\right] +$$
$$+\frac{\exp(-2z + 1/p)[\mathrm{ch}\,2y_0^\pm \pm \exp(-p^\pm(y_0^\pm)^2)]}{1 \pm \exp(-p^\pm(y_0^\pm)^2))} +$$
$$+\frac{\exp(-z + 1/4p)[\mathrm{ch}\,y_0^\pm \pm \exp(-p^\pm(y_0^\pm)^2)}{1 \pm \exp(-p^\pm(y_0^\pm)^2))},$$

$z=\alpha(R-r_0)$. Відстань між рівноважними положеннями протона на зв'язку δ визначається з умови максимума густини $\mathrm{d}|\Psi_+^2(y)|/\mathrm{d}y=0$, яку можна записати у вигляді

$$y_{\rm eq}/y_0^+=\mathrm{th}(py_0^+y_{\rm eq}),\quad \delta_{\rm eq}=2y_{\rm eq}/\alpha,$$

Як показано в роботі Блінца [8], взаємодія протона з коливаннями гратки приводить до перенормування "затравочної" частоти тунелювання, так що

$$2\Omega=A(E_- - E_+),$$

де величина A вважається в першому наближенні незалежною від тиску. Параметри D, A, і α задаємо так, щоб отримати необхідне значення інтеграла тунелювання протона в недеформованому кристалі. Величину r_0 вважаємо залежною від тиску і знаходимо її з умови найкращого узгодження залежності $\delta_{\rm eq}$ від гідростатичного тиску з відповідними експериментальними даними [2,3]. Знайдені в [10] значення D і α складають 98920 K і 2.89 Å^{-1}, відповідно. Розраховане, як описано вище, значення r_0 становить 0.92 Å, що добре узгоджується з результатом [10] – 0.95 Å. Розраховане з цими параметрами значення "затравочної" частоти тунелювання $E_- - E_+$ є порядка 800 K, так що, щоб отримати необхідну величину $2\Omega\sim 80$ K, необхідно покласти $A=0.1$. Для порівняння, у випадку подвійного ангармонічного потенціала $A=0.3$ [6]. Як виявилось, залежність частоти тунелювання від гідростатичного тиску є квадратичною

$$2\Omega=2\Omega^0+\delta_4 p+\delta_5 p^2$$

де $\delta_4=0.29$ K/kbar, $\delta_5=0.02$ K^2/kbar^2. Зменшення параметра D наближає залежність 2Ω від тиску до лінійної, що видно на рисунку.

Оскільки для одновісно деформованого кристала експериментальні дані про залежність $2R$ і δ від тиску відсутні, при визначенні залежності від одновісного тиску інтеграла тунелювання доводиться параметри δ_4 і δ_5 вважати вільними.

Подальші розрахунки будемо проводити в наближенні чотиричастинкового кластера за короткосяжними і молекулярного поля за далекосяжними міжпротонними взаємодіями. Вільна енергія кристала тоді має вигляд

$$f=\frac{F}{N}=\frac{\bar v}{2}\sum_{ij}c_{ij}^{(0)}\varepsilon_i\varepsilon_j+\frac12\sum_{ff'}\sum_{qq'}J_{ff'}(qq')\frac{\langle\sigma_{qf}^z\rangle}{2}\frac{\langle\sigma_{q'f'}^z\rangle}{2}- \qquad (2.12)$$
$$-\frac{2}{\beta}\ln\mathrm{Sp}\,\mathrm{e}^{-\beta H_q^{(4)}}+\sum_f\frac{1}{\beta}\ln\mathrm{Sp}\,\mathrm{e}^{-H_{qf}^{(1)}},$$

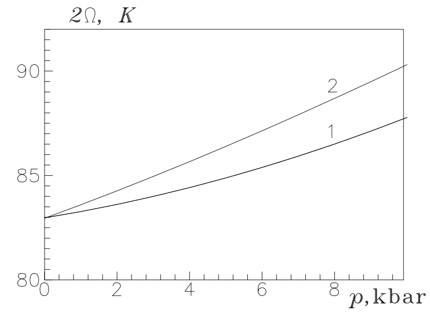

Рис. 1. Частота тунелювання як функція гідростатичного тиску при різних значеннях параметрів модельного потенціала водневого зв'язку: 1: $D=100000$ K, $A=0.1$, $\alpha=2.89$ Å^{-1}; 2: $D=50000$ K, $A=0.118$, $\alpha=2.89$ Å^{-1}.

де $H_{qf}^{(1)}$ і $H_q^{(4)}$ – так звані одночастинкові і чотиричастинкові кластерні гамільтоніани

$$\begin{aligned}H_q^{(4)}&=V\Big[\frac{\sigma_{q1}^z}{2}\frac{\sigma_{q2}^z}{2}+\frac{\sigma_{q2}^z}{2}\frac{\sigma_{q3}^z}{2}+\frac{\sigma_{q3}^z}{2}\frac{\sigma_{q4}^z}{2}+\frac{\sigma_{q4}^z}{2}\frac{\sigma_{q1}^z}{2}\Big]+\\&+U\Big[\frac{\sigma_{q1}^z}{2}\frac{\sigma_{q3}^z}{2}+\frac{\sigma_{q2}^z}{2}\frac{\sigma_{q4}^z}{2}\Big]+\Phi\frac{\sigma_{q1}^z}{2}\frac{\sigma_{q2}^z}{2}\frac{\sigma_{q3}^z}{2}\frac{\sigma_{q4}^z}{2}+\qquad (2.13)\\&-\sum_f\Big[a_1\frac{\sigma_{qf}^z}{2}+\Gamma_1\frac{\sigma_{qf}^z}{2}\Big];\\H_{qf}^{(1)}&=-a\sigma_{qf}^z-\Gamma\sigma_{qf}^x.\end{aligned}$$

Поля a_1, a, Γ_1, Γ мають такий вигляд:

$$\begin{aligned}a_1&=[-\Delta+2\nu P+\mu E_3],\quad a=-\Delta+\nu P+\frac{\mu E_3}{2}, \qquad (2.14)\\ \Gamma_1&=\Omega-\frac{\eta}{4},\qquad \Gamma=\frac{\Omega}{2}-\frac{\eta}{4},\end{aligned}$$

де Δ,η – параметри самоузгодження і

$$\nu=\nu^{(0)}+\sum_j\psi_{cj}\varepsilon_j, \qquad (2.15)$$

$$\nu^{(0)}=\frac14[J_{11}^{(0)}+2J_{12}^{(0}(0)+J_{13}^{(0}(0)],\ \psi_{cj}=\frac14[\psi_{11}^j(0)+2\psi_{12}^j(0)+\psi_{13}^{(j)}(0)],$$
$$J_{ff'}^{(0)}(0)=\sum_{q-q'}J_{ff'}^{(0)}(qq'),\quad \psi_{ff'}^j(0)=\sum_{q-q'}\psi_{ff'}^j(qq').$$

У випадку поздовжнього електричного поля середні значення квазіспінів є однаковими:

$$P \equiv \langle\sigma^z_{q1}\rangle = \langle\sigma^z_{q2}\rangle = \langle\sigma^z_{q3}\rangle = \langle\sigma^z_{q4}\rangle,$$
$$X \equiv \langle\sigma^x_{q1}\rangle = \langle\sigma^x_{q2}\rangle = \langle\sigma^x_{q3}\rangle = \langle\sigma^x_{q4}\rangle.$$

Параметри Δ, P, η визначаємо з умови мінімуму вільної енергії

$$\frac{\partial F}{\partial \Delta} = \frac{\partial F}{\partial \eta} = \frac{\partial F}{\partial P} = 0. \qquad (2.16)$$

Власні значення гамільтоніана $H^{(1)}_{qf}$ можна знайти за допомогою перетворення повороту для операторів квазіспіна

$$\sigma^x_{qf} = S^x_{qf}\,\mathrm{ch}\,\varphi + S^z_{qf}\,\mathrm{sh}\,\varphi \qquad (2.17)$$
$$\sigma^z_{qf} = -S^x_{qf}\,\mathrm{sh}\,\varphi + S^z_{qf}\,\mathrm{ch}\,\varphi,$$

прирівнюючи коефіцієнт при S^x_{qf} в перетвореному гамільтоніані до нуля, або безпосередньо розв'язуючи секулярну проблему для оператора $H^{(1)}_{qf}$. Розраховані власні значення $H^{(1)}_{qf}$ дорівнюють

$$\varepsilon^{(1,2)} = \pm\sqrt{a^2+\Gamma^2} = \pm\sqrt{(-\Delta+\nu p)^2 + (\Omega-\eta/2)^2}, \qquad (2.18)$$

а статистична сума

$$Z^{(1)} = \exp(-\beta\varepsilon^{(1)}) + \exp(-\beta\varepsilon^{(2)}) = 2\,\mathrm{ch}\,\beta\sqrt{a^2+\Gamma^2}. \qquad (2.19)$$

Що ж стосується чотиричастинкового гамільтоніана $H^{(4)}_q$, то унітарним перетворенням його можна звести до квазідіагонального блочного вигляду

$$\langle i|H^{(4)}|j\rangle = (R_1 \oplus R_2 \oplus R_2 \oplus R_3 \oplus R_4)_{ij} - \delta_{ij}\left(\frac{\varepsilon}{4} + \frac{w}{2} + \frac{w_1}{8}\right), \qquad (2.20)$$

де

$$R_1 = \begin{pmatrix} -2a & 0 & 0 & 2\Gamma & 0 & 0 \\ 0 & 2a & 0 & 0 & 2\Gamma & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon & 2\Gamma & 2\Gamma & 0 \\ 2\Gamma & 0 & 2\Gamma & w-a & 0 & \sqrt{2}\Gamma \\ 0 & 2\Gamma & 2\Gamma & 0 & w+a & \sqrt{2}\Gamma \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}\Gamma & \sqrt{2}\Gamma & w_1 \end{pmatrix}, \quad R_3 = \varepsilon,$$

$$R_2 = \begin{pmatrix} \varepsilon & \sqrt{2}\Gamma & \sqrt{2}\Gamma \\ \sqrt{2}\Gamma & w-a & 0 \\ \sqrt{2}\Gamma & 0 & w+a \end{pmatrix}, \quad R_4 = \begin{pmatrix} w-a & 0 & \sqrt{2}\Gamma \\ 0 & w+a & \sqrt{2}\Gamma \\ \sqrt{2}\Gamma & 0 & w_1 \end{pmatrix}$$

в сегнетоелектричній фазі і

$$\langle i|H^{(4)}|j\rangle = \qquad (2.21)$$
$$= \left(R^+_1 \oplus R^+_2 \oplus R^+_3 \oplus R^+_4 \oplus R^+_3 \oplus R^+_4 \oplus R^+_5 \oplus R^+_6 \oplus R^+_4\right)_{ij} -$$
$$+\delta_{ij}\left(\frac{\varepsilon}{4} + \frac{w}{2} + \frac{w_1}{8}\right),$$

$$R^+_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 2\Gamma_1 & 0 \\ 0 & \varepsilon & 2\sqrt{2}\Gamma_1 & 0 \\ 2\Gamma_1 & 2\sqrt{2}\Gamma_1 & w & 2\Gamma_1 \\ 0 & 0 & 2\Gamma_1 & w_1 \end{pmatrix}, \quad R^+_2 = \begin{pmatrix} 0 & 2\Gamma_1 \\ 2\Gamma_1 & w \end{pmatrix},$$

$$R^+_3 = \begin{pmatrix} \varepsilon & 2\Gamma_1 \\ 2\Gamma_1 & w \end{pmatrix}, \quad R^+_4 = \omega, \quad R^+_5 = \varepsilon, \quad R^+_6 = \begin{pmatrix} w_1 & 2\Gamma_1 \\ 2\Gamma_1 & w \end{pmatrix}.$$

в параелектричній ($P = 0$). Отже, для знаходження власних значень λ_i гамільтоніана $H^{(4)}$ доводиться розв'язувати рівняння шостого і третього порядків в сегнетоелектричній фазі і четвертого в параелектричній. Статистична сума має вигляд

$$Z = \sum_{i=1}^{16} \exp(-\beta\lambda_i). \qquad (2.22)$$

Підставляючи (2.19) і (2.22) у вираз для вільної енергії та диференціюючи її по Δ, η, P, отримуємо співвідношення (2.16) в такому вигляді:

$$\begin{cases} \dfrac{1}{Z}\dfrac{\partial Z}{\partial a_1} = \dfrac{2\beta a}{\sqrt{a^2+\Gamma^2}}\,\mathrm{th}\,\beta\sqrt{a^2+\Gamma^2}; \\ \dfrac{1}{Z}\dfrac{\partial Z}{\partial \Gamma_1} = \dfrac{2\beta\Gamma}{\sqrt{a^2+\Gamma^2}}\,\mathrm{th}\,\beta\sqrt{a^2+\Gamma^2}; \\ P = \dfrac{a}{\sqrt{a^2+\Gamma^2}}\,\mathrm{th}\,\beta\sqrt{a^2+\Gamma^2}; \\ X = \dfrac{\Gamma}{\sqrt{a^2+\Gamma^2}}\,\mathrm{th}\,\beta\sqrt{a^2+\Gamma^2}, \end{cases} \qquad (2.23)$$

З двох останніх рівнянь системи (2.23) знаходимо параметри самоузгодження Δ і η:

$$\Delta = -\frac{P}{2\beta\sqrt{P^2+X^2}}\ln\frac{1+\sqrt{P^2+X^2}}{1-\sqrt{P^2+X^2}} + \nu P + \frac{\mu E_3}{2},$$
$$\eta = 2\Omega - \frac{2X}{\beta\sqrt{P^2+X^2}}\ln\frac{1+\sqrt{P^2+X^2}}{1-\sqrt{P^2+X^2}},$$

і, відповідно, поля a, a_1, Γ, Γ_1:

$$\begin{aligned} a &= \frac{P}{2\beta\sqrt{P^2+X^2}}\ln\frac{1+\sqrt{P^2+X^2}}{1-\sqrt{P^2+X^2}}, \\ \Gamma &= \frac{X}{2\beta\sqrt{P^2+X^2}}\ln\frac{1+\sqrt{P^2+X^2}}{1-\sqrt{P^2+X^2}}, \\ a_1 &= \frac{P}{2\beta\sqrt{P^2+X^2}}\ln\frac{1+\sqrt{P^2+X^2}}{1-\sqrt{P^2+X^2}}+\nu P+\frac{\mu E_3}{2}, \\ \Gamma_1 &= \frac{\Omega}{2}+\frac{X}{2\beta\sqrt{P^2+X^2}}\ln\frac{1+\sqrt{P^2+X^2}}{1-\sqrt{P^2+X^2}}. \end{aligned} \tag{2.24}$$

Статистичну суму $Z^{(1)}$ тепер можна переписати як

$$Z^{(1)} = 2\sqrt{1-P^2-X^2}. \tag{2.25}$$

Вільна енергія кристала набуває вигляду:

$$\begin{aligned} f &= \frac{\bar{v}}{2}\sum_{ij} c_{ij}^{(0)}\varepsilon_i\varepsilon_j + \\ &+2\nu P^2 - \frac{2}{\beta}\ln Z + 4\ln 2\sqrt{1-P^2-X^2}+\frac{\varepsilon}{2}+w+\frac{w_1}{4}. \end{aligned} \tag{2.26}$$

Для визначення деформацій ε_i слід використати умову термодинамічної рівноваги

$$\frac{1}{\bar{v}}\frac{\partial f}{\partial\varepsilon_i} = -p_i; \tag{2.27}$$

де для гідростатичного тиску $p_i = (p,p,p)$, а для одновісного $p_i = (0,0,p)$, і

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial\varepsilon_i} &= \bar{v}\sum_j c_{ij}^{(0)}\varepsilon_j + 2\frac{\partial\nu}{\partial\varepsilon_i}P^2+\frac{\delta_{1i}}{2}+\delta_{2i}+\frac{\delta_{3i}}{4} - \\ &- \frac{2}{\beta Z}\Big[\frac{\partial Z}{\partial a_1}\frac{\partial a_1}{\partial\varepsilon_i}+\frac{\partial Z}{\partial w}\delta_{2i}+\frac{\partial Z}{\partial\varepsilon}\delta_{1i}+\frac{\partial Z}{\partial w_1}\delta_{3i}+\frac{\partial Z}{\partial\Gamma_1}\frac{\partial\Gamma_1}{\partial\varepsilon_i}\Big]. \end{aligned}$$

Беручи до уваги співвідношення (2.6), (2.8), (2.9) і те, що

$$\frac{\partial a_1}{\partial\varepsilon_i} = P\frac{\partial\nu}{\partial\varepsilon_i}; \quad \frac{\partial\Gamma_1}{\partial\varepsilon_i} = \frac{1}{2}\frac{\partial\Omega}{\partial\varepsilon_i};$$

а, також, позначаючи,

$$\begin{aligned} M_i &\equiv -\beta\Big[\frac{\partial Z}{\partial w}\delta_{2i}+\frac{\partial Z}{\partial\varepsilon_i}\delta_{1i}+\frac{\partial Z}{\partial w_1}\delta_{3i}\Big], \\ S_{\rm h} &= \sum_{ij} S_{ij}, \quad S_3 = \sum_j S_{3j}, \end{aligned}$$

запишемо вираз для похідної $\partial f/\partial\varepsilon_i$ як

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial\varepsilon_i} &= \bar{v}\sum_j c_{ij}^{(0)}\varepsilon_j + P\left[\psi_{ci}+\frac{2}{S_{\rm h}}\frac{\delta_1}{\delta_0}\right]\left[2P-\frac{2}{\beta}\frac{\partial Z}{\partial a_1}\right] + \\ &+\frac{\delta_{1i}}{2}+\delta_{2i}+\frac{\delta_{3i}}{4}+2\frac{M_i}{Z}-\frac{1}{\beta S_{\rm h}Z}\frac{\partial Z}{\partial\Gamma_1}(\delta_4+2\delta_5 p), \end{aligned} \tag{2.28}$$

у випадку гідростатичного тиску, і як

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial\varepsilon_i} &= \bar{v}\sum_j c_{ij}^{(0)}\varepsilon_j + P\left[\psi_{ci}+\frac{2}{S_3}\frac{\delta_1}{\delta_0}\right]\left[2P-\frac{2}{\beta}\frac{\partial Z}{\partial a_1}\right] + \\ &+\frac{\delta_{1i}}{2}+\delta_{2i}+\frac{\delta_{3i}}{4}+2\frac{M_i}{Z}-\frac{1}{\beta S_3 Z}\frac{\partial Z}{\partial\Gamma_1}(\delta_4+2\delta_5 p), \end{aligned} \tag{2.29}$$

у випадку одновісного тиску σ_3. Відповідно, умови термодинамічної рівноваги набувають вигляду

$$-p_i = \sum_j c_{cj}^{(0)}\varepsilon_j - \left[\psi_{ci}+\frac{2}{S_{\rm h}}\frac{\delta_1}{\delta_0}\right]\frac{P^2}{\bar{v}}+\frac{2M_i}{\bar{v}Z}-\frac{2X}{\bar{v}S_{\rm h}}(\delta_4+2\delta_5 p) \tag{2.30}$$

у випадку гідростатичного тиску, і

$$-p_i = \sum_j c_{cj}^{(0)}\varepsilon_j - \left[\psi_{ci}+\frac{2}{S_3}\frac{\delta_1}{\delta_0}\right]\frac{P^2}{\bar{v}}+\frac{2M_i}{\bar{v}Z}-\frac{2X}{\bar{v}S_3}(\delta_4+2\delta_5 p) \tag{2.31}$$

у випадку одновісного тиску σ_3. Рівняння (2.30) і (2.31), разом з двома першими рівняннями (2.23), записаними у вигляді

$$\frac{1}{2\beta Z}\frac{\partial Z}{\partial a_1} = P, \qquad \frac{2}{\beta Z}\frac{\partial Z}{\partial\Gamma_1} = X, \tag{2.32}$$

становлять замкнуту систему рівнянь для визначення параметра порядка P, величини X і деформацій ε_i.

Температуру фазового переходу першого роду визначають з тієї умови, що значення термодинамічного потенціала

$$g(P,X,T,p) = f(P,X,T,\varepsilon_i)+\bar{v}\sum_i\varepsilon_i p_i$$

в точці переходу при $P = P_{\rm C}$ і $P = 0$ повинні співпадати

$$g(P_{\rm C},X_{\rm C},T_{\rm C},p) = g(0,X_{\rm C},T_{\rm C},p), \tag{2.33}$$

а величини $P_{\rm C}$, $X_{\rm C}$ і ε_i задовольняють системам рівнянь (2.32) і (2.30) чи (2.31).

3. Діелектрична сприйнятливість

Вважаємо, що поляризація кристала прямо пропорційна до параметра порядка P:

$$P_3 = 2\frac{\mu}{v}P, \tag{3.34}$$

ефективний дипольний момент μ і об'єм елементарної комірки v є лінійними функціями тиску:

$$\mu = \mu^{(0)} + k_\mu p, \quad v = v^{(0)} + k_v p \ \cdot$$

Тоді поздовжна статична діелектрична сприйнятливість дорівнює

$$\chi_3(0,T,p) = \frac{2\mu}{v}\frac{dP}{dE}. \tag{3.35}$$

Вважаючи статистичну суму Z функціоналом змінних a_1 і Γ_1

$$Z = Z(a_1(P,X,E), \Gamma_1(P,X)), \tag{3.36}$$

(залежності $a_1(P,X,E)$ і $\Gamma_1(P,X)$ задані виразами (2.24)), продиференціюємо рівняння (2.32) по E. Позначаючи

$$\varkappa_{\Delta\Delta} \equiv \frac{1}{4\beta^2}\frac{\partial^2 Z}{\partial a_1^2} - P^2 Z,$$
$$\varkappa_{\Delta\eta} \equiv \frac{1}{4\beta^2}\frac{\partial^2 Z}{\partial a_1 \partial\Gamma_1} - PXZ,$$
$$\varkappa_{\eta\eta} \equiv \frac{1}{4\beta^2}\frac{\partial^2 Z}{\partial \Gamma_1^2} - X^2 Z,$$

і

$$\varphi_{\Delta\Delta} = \beta\frac{\partial a_1}{\partial P} =$$
$$= \beta\nu + \frac{1}{P^2+X^2}\left[\frac{X^2}{2\sqrt{P^2+X^2}}\ln\frac{1+\sqrt{P^2+X^2}}{1-\sqrt{P^2+X^2}} + \frac{P^2}{1-P^2-X^2}\right],$$
$$\varphi_{\Delta\eta} = \beta\frac{\partial a_1}{\partial X} = \beta\frac{\partial\Gamma_1}{\partial P} =$$
$$= \frac{PX}{P^2+X^2}\left[\frac{1}{2\sqrt{P^2+X^2}}\ln\frac{1+\sqrt{P^2+X^2}}{1-\sqrt{P^2+X^2}} + \frac{1}{1-P^2-X^2}\right],$$
$$\varphi_{\eta\eta} = \beta\frac{\partial\Gamma_1}{\partial X} =$$

$$= \frac{1}{P^2+X^2}\left[\frac{P^2}{2\sqrt{P^2+X^2}}\ln\frac{1+\sqrt{P^2+X^2}}{1-\sqrt{P^2+X^2}} + \frac{X^2}{1-P^2-X^2}\right], \tag{3.37}$$

знаходимо, що вираз для поздовжної діелектричної сприйнятливості кристала KH_2PO_4 може бути записаний у вигляді

$$\chi_3(0,T,p) = \frac{2\beta\mu^2}{v}\frac{\varkappa_{\Delta\Delta}a_{22} - \varkappa_{\Delta\eta}a_{12}}{a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}}, \tag{3.38}$$

де

$$\begin{aligned}
a_{11} &= Z - 2\beta(\varkappa_{\Delta\Delta}\varphi_{\Delta\Delta} + \varkappa_{\Delta\eta}\varphi_{\Delta\eta}),\\
a_{12} &= -2\beta(\varkappa_{\Delta\Delta}\varphi_{\Delta\eta} + \varkappa_{\Delta\eta}\varphi_{\eta\eta}),\\
a_{21} &= -2\beta(\varkappa_{\Delta\eta}\varphi_{\Delta\Delta} + \varkappa_{\eta\eta}\varphi_{\Delta\eta}),\\
a_{22} &= Z - 2\beta(\varkappa_{\Delta\eta}\varphi_{\Delta\eta} + \varkappa_{\eta\eta}\varphi_{\eta\eta}).
\end{aligned}$$

Якщо знехтувати тунелюванням ($\Gamma_1 \to 0$), то

$$\begin{aligned}
&Z \to D = \mathrm{ch}\,2z + 4b\,\mathrm{ch}\,z + 2a + d,\\
&a_1 \to z = \frac{1}{2}\ln\frac{1+P}{1-P} + \beta\nu;\\
&a = \exp(-\beta\varepsilon), \quad b = \exp(-\beta w), \quad d = \exp(-\beta w_1),\\
&\varkappa_{\Delta\Delta} \to \varkappa_2 = \frac{1}{4}\frac{\partial^2 D}{\partial z^2} - P^2 D = \mathrm{ch}\,2z + b\,\mathrm{ch}\,z - P^2 D,\\
&\varphi_{\Delta\Delta} \to \frac{1}{1-P^2} + \beta\nu \equiv \varphi_3^\eta
\end{aligned} \tag{3.39}$$

і

$$\chi_3(0,T,p) = \frac{\beta\mu^2}{v}\frac{2\varkappa_2}{D - 2\varkappa_2\varphi_3^\eta} - \tag{3.40}$$

вираз, який співпадає зі знайденим раніше в [12–14,4].

В параелектричній фазі $P=0$, $a_1 = 0$, а також $\varphi_{\Delta\eta} = 0$ і $\varkappa_{\Delta\eta} = 0$

$$\chi_3^+(0,T,p) = \frac{\beta\mu^2}{v}\frac{2\varkappa_{\Delta\Delta}}{Z - 2\beta\varkappa_{\Delta\Delta}\varphi_{\Delta\Delta}}, \tag{3.41}$$

де

$$\varkappa_{\Delta\Delta} = \frac{1}{4\beta^2}\frac{\partial^2 Z}{\partial a_1^2}, \quad \varphi_{\Delta\Delta} = \beta\nu + \frac{1}{2X}\ln\frac{1+X}{1-X}. \tag{3.42}$$

Повернемось до величин $\varkappa_{\Delta\Delta}$, $\varkappa_{\Delta\eta}$, $\varkappa_{\eta\eta}$. Для похідних, що входять у вирази для цих величин мають місце наступні співвідношення:

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial a_1^2} = \sum_{i=1}^{16} \beta \exp(-\beta\lambda_i) \left[\beta \left(\frac{\partial\lambda_i}{\partial a_1}\right)^2 - \frac{\partial^2\lambda_i}{\partial a_1^2}\right],$$
$$\frac{\partial^2 Z}{\partial a_1 \Gamma_1} = \sum_{i=1}^{16} \beta \exp(-\beta\lambda_i) \left[\beta \frac{\partial\lambda_i}{\partial a_1}\frac{\partial\lambda_i}{\partial \Gamma_1} - \frac{\partial^2\lambda_i}{\partial a_1 \partial\Gamma_1}\right],$$
$$\frac{\partial^2 Z}{\partial \Gamma_1^2} = \sum_{i=1}^{16} \beta \exp(-\beta\lambda_i) \left[\beta \left(\frac{\partial\lambda_i}{\partial \Gamma_1}\right)^2 - \frac{\partial^2\lambda_i}{\partial \Gamma_1^2}\right],$$

λ_i – власні значення гамільтоніана $H^{(4)}$ (2.13). $\partial\lambda_i/\partial a_1$, $\partial\lambda_i/\partial\Gamma_1$, $\partial^2\lambda_i/\partial a_1\partial\Gamma_1$ і.т.д. визначаємо як похідні неявних функцій λ_i змінних a_1 і Γ_1, заданих рівнянням на власні значення оператора $H^{(4)}$, тобто співвідношеннями типу

$$F_i(\lambda_i, a_1, \Gamma_1) = \sum_n b_n \lambda_i^n = 0.$$

Маємо:

$$\partial\lambda_i/\partial a_1 = -\frac{\partial F_i/\partial a_1}{\partial F_i/\partial\lambda_i}, \quad \partial\lambda_i/\partial\Gamma_1 = -\frac{\partial F_i/\partial\Gamma_1}{\partial F_i/\partial\lambda_i};$$
$$\frac{\partial^2\lambda_i}{\partial\Gamma_1^2} = \left[2\frac{\partial^2 F_i}{\partial\Gamma_1\partial\lambda_i}\frac{\partial F_i}{\partial\lambda_i}\frac{\partial F_i}{\partial\Gamma_1} - \frac{\partial^2 F_i}{\partial\lambda_i^2}\left(\frac{\partial F_i}{\partial\Gamma_1}\right)^2 - \frac{\partial^2 F_i}{\partial\Gamma_1^2}\left(\frac{\partial F_i}{\partial\lambda_i}\right)^2\right]\left(\frac{\partial F_i}{\partial\lambda_i}\right)^{-3},$$
$$\frac{\partial^2\lambda_i}{\partial a_1\partial\Gamma_1} = \left[\left(\frac{\partial^2 F_i}{\partial\Gamma_1\partial\lambda_i}\frac{\partial F_i}{\partial a_1} + \frac{\partial^2 F_i}{\partial a_1\partial\lambda_i}\frac{\partial F_i}{\partial\Gamma_1}\right)\frac{\partial F_i}{\partial\lambda_i} - \right.$$
$$\left. - \frac{\partial^2 F_i}{\partial\lambda_i^2}\frac{\partial F_i}{\partial\Gamma_1}\frac{\partial F_i}{\partial 1} - \frac{\partial^2 F_i}{\partial\Gamma_1\partial a_1}\left(\frac{\partial F_i}{\partial\lambda_i}\right)^2\right]\left(\frac{\partial F_i}{\partial\lambda_i}\right)^{-3},$$
$$\frac{\partial^2\lambda_i}{\partial a_1^2} = \left[2\frac{\partial^2 F_i}{\partial 1\partial\lambda_i}\frac{\partial F_i}{\partial\lambda_i}\frac{\partial F_i}{\partial a_1} - \frac{\partial^2 F_i}{\partial\lambda_i^2}\left(\frac{\partial F_i}{\partial a_1}\right)^2 - \frac{\partial^2 F_i}{\partial a_1^2}\left(\frac{\partial F_i}{\partial\lambda_i}\right)^2\right]\left(\frac{\partial F_i}{\partial\lambda_i}\right)^{-3},$$

а

$$\frac{\partial F_i}{\partial\lambda_i} = \sum_n n b_n \lambda_i^{n-1}, \quad \frac{\partial F_i}{\partial a_1} = \sum_n \frac{\partial b_n}{\partial a_1}\lambda_i^n, \ldots$$

Як бачимо, щоб розрахувати поздовжну сприйнятливість деформованого кристала KH_2PO_4 достатньо розв'язати рівняння на власні значення чотиричастинкового гамільтоніана та систему рівнянь для визначення деформацій ε_i, параметра порядка P і величини X. Всі інші величини, що входять у вираз для сприйнятливості, можуть бути виражені лише через згадані та через параметри вихідного гамільтоніана.

Висновки

Розвинений раніше підхід до опису ефектів, викликаних зовнішніми тисками в дейтерованих кристалах типу KD_2PO_4, узагальнено на випадок недейтерованих сегнетоелектричних кристалів типу KH_2PO_4. Для модельного потенціала водневого зв'язка (подвійний потенціал Морзе) досліджено залежність інтеграла тунелювання від гідростатичного тиску. Показано, що в при різних значеннях параметрів потенціала, ця залежність може носити як слабо нелінійний, так і лінійний характер (при умові, що залежність від тиску відстані між можливими положеннями протона на зв'язку співпадає з експериментально визначеною). Знайдено системи рівнянь для параметра порядка і деформацій гратки та температури фазового переходу як функцій зовнішнього тиску. Розраховано поздовжну статичну діелектричну сприйнятливість кристала. Показано, що для неї можна отримати аналітичні вирази, при умові, що відомі власні значення чотиричастинкового гамільтоніана.

Слід зауважити, що, скоріш за все, водневий зв'язок при високих тисках, особливо в околі критичного, деформується настільки сильно, що його потенціал з двохмінімумного перетворюється на однмінімумний. При цьому енергетичні рівні частинки, що рухається в ньому, стають еквідистантними. Квазіспіновий формалізм, оснований на тому факті, що в системі існують два близькі рівні, значно віддалені від інших рівнів, стає незастосовним. Тому дану теорію можна використовувати лише при не дуже високих тисках, наприклад, при яких залежність $T_C(p)$ залишається лінійною, що для гідростатичного тиску, прикладеного до KH_2PO_4 складає приблизно 8-10 kbar.

Відповідь на питання про те, з чим пов'язане швидке, порівняно з дейтерованими кристалами, пониження температури фазового переходу в недейтерованих, – наявністю тунелювання і його зростанням з тиском чи сильнішою залежністю від тиску параметрів гамільтоніана, пов'язаною з більшою стисливістю кристалічної гратки і водневого зв'язка в недейтерованих кристалах, – дасть подальший числовий аналіз отриманих аналітичних виразів.

Робота виконана за фінансової підтримки Фонду фундаментальних досліджень Міністерства України у справах науки, технології і промислової політики, проект № 2.04/171.

Література

1. Samara G.A. Pressure dependence of the static dielectric properties of $K(H_xD_{1-x})PO_4$ and RbH_2PO_4. // Ferroelectrics, 1979, vol. 22, p. 925-936.
2. Nelmes R.J. Structural studies of KDP and the KDP-type transition by neutron and X-ray diffraction: 1970–1985. // Ferroelectrics, 1987, vol. 71, p. 87-123.
3. Tibbals J.E., Nelmes R.J., McIntyre G.J. The crystal structure of tetragonal KH_2PO_4 and KD_2PO_4 as a function of temperature and pressure. // J.Phys.C: Solid State. Phys., 1982, vol. 15, p. 37-58.
4. Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Zachek I.R., Duda A.S., Moina A.P., Romanyuk N.O., Stadnyk V.J., Chervony R.G., Shcherbina Ye.V. Uniaxial pressure influence on phase transition and physical properties of highly deuterated $K(H_xD_{1-x})_2PO_4$-type ferroelectrics./ Preprint, ICMP-96-18E, Lviv, 1996, 36 p.
5. Blinc R, Žekš B. On the pressure dependence fo the ferroelectric properties of KH_2PO_4 and KD_2PO_4. // Helv. Phys. Acta, 1968, vol. 41, p.701-706.
6. Torstveit S. Pressure and deuteration effects on the static ferroelectric properties of KH_2PO_4 (KDP) in the four-particle cluster approximation. // Phys.Rev.B, 1979, vol. 20 , No 11, p. 4431-4441.
7. Fujii K. Geometrical isotope effect on the hydrogen-ordering transition. // J. Phys. Soc. Jap., 1992, vol. 61, No 1, p. 342-247.
8. Blinc R., Ribaric M. Proton-lattice interactions in hydrogen-bonded ferroelectric crystals. // Phys. Rev., 1963, vol. 130, No 5, p. 1816-1821.
9. Robertson G.N., Lawrence M.C. Analysis of proton tunneling in KDP using a realistic proton potential. // J.Phys.C.: Sol.St.Phys., 1982, vol. 14, p. 4559-4574.
10. Matsushita E., Matsubara T. Note on the isotope effect in hydrogen-bonded crystals. // Progr.Theor.Phys., 1982, vol. 67, No 1, p. 1-19.
11. Matsubara T., Matsushita E. Further comment on isotope effect in hydrogen-bonded crystals. //Progr. Theor. Phys., 1984, vol. 71, p.209-211.
12. Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Zachek I.R., Moina A.P., Hydrostatic and uniaxial pressure effects on phase transition and physical properties of KD_2PO_4-type ferroelectrics. Four-particle cluster approximation. // Submitted to Mol. Phys. Reports.
13. Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Zachek I.R., Moina A.P., Duda A.S. Hydrostatic pressure influence on phase transition and physical properties of KD_2PO_4-type ferroelectrics. // Cond. Matt. Phys., 1996, No 8, p. 129-156.

14. Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Zachek I.R , Moina A.P., Duda A.S. Hydrostatic pressure influence on phase transition and physical properties of KD_2PO_4-type ferroelectrics. / Preprint ICMP-96-12E, Lviv, 1996, 42 p.
15. Levitskii R.R., Moina A.P., Zachek I.R. External pressure influence on phase transition and physical properties of $ND_4D_2PO_4$-type antiferroelectrics. / Preprint, ICMP-97-3E, Lviv, 1997, 36 p.
16. Levitskii R.R., Zachek I.R., Moina A.P., Mits Ye.V., External pressure influence on phase transition and physical properties of $ND_4D_2PO_4$-type antiferroelectrics. // Submitted to Mol. Phys. Reports.
17. Levitskii R.R., Zachek I.R., Moina A.P. External pressure influence on phase transition and physical properties of DADP-type antiferroelectrics. // Submitted to Journ. Phys. Studies.
18. Stasyuk I.V., Biletskii I.N. Influence of omnidirectional and uniaxial stress on the ferroelectric phase transition in crystals of KH_2PO_4 type. // Bull. Ac.Sci.USSR. Phys.Ser., 1983, vol. 4, No 4, p. 79-82.
19. Stasyuk I.V., Biletskii I.N., Styahar O.N. Pressure induced pressure phase transition in KD_2PO_4 crystals. // Ukr. Fiz. Zh., 1986, vol. 31, No 4, p. 567-571 (in Russian).

Ігор Васильович Стасюк
Роман Романович Левицький
Алла Пилипівна Моїна
Богдан Михайлович Лісний

Вплив зовнішнього тиску на фазовий перехід в KH_2PO_4

Роботу отримано 17 листопада 1997 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу теорії модельних спінових систем

Виготовлено при ІФКС НАН України