Роман Романович Левицький
Ігор Романович Зачек
Андрій Степанович Вдович

Поздовжні статичні діелектричні, п'єзоелектричні, пружні, електрострикційні та динамічні діелектричні властивості антисегнетоелектриків типу $ND_4D_2PO_4$

Роботу отримано 30 грудня 2008 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку відділом теорії модельних спінових систем

Виготовлено при ІФКС НАН України

Національна академія наук України

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP–08–19U

Р.Р.Левицький, І.Р.Зачек, А.С.Вдович

ПОЗДОВЖНІ СТАТИЧНІ ДІЕЛЕКТРИЧНІ, П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНІ, ПРУЖНІ, ЕЛЕКТРОСТРИКЦІЙНІ ТА ДИНАМІЧНІ ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АНТИСЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ ТИПУ $ND_4D_2PO_4$

ЛЬВІВ

УДК: 538.951, 538.956, 537.9

PACS: 77.22.Ch, 77.22.Gm, 77.65.Bn 77.84.Fa, 77.65.Fs

Поздовжні статичні діелектричні, п'єзоелектричні, пружні, електрострикційні та динамічні діелектричні властивості антисегнетоелектриків типу $ND_4D_2PO_4$

Р.Р.Левицький, І.Р.Зачек, А.С.Вдович

Анотація. У рамках модифікованої моделі протонного впорядкування кристалів сім'ї KH_2PO_4 з врахуванням лінійного за деформацією ε_6 внеску в енергію протонної підсистеми, але без врахування тунелювання в наближенні чотиричастинкового кластера досліджено фазовий перехід, термодинамічні та поздовжні діелектричні, п'єзоелектричні, пружні та динамічні властивості антисегнетоелектриків типу $ND_4D_2PO_4$. Розраховано квадратичні п'єзоелектричні і пружні характеристики, коефіцієнти електрострикції та швидкість і коефіцієнт поглинання звуку в цих кристалах. При належному виборі мікропараметрів в параелектричній фазі отримано кількісний опис експериментальних даних для $ND_4D_2PO_4$ та $NH_4H_2PO_4$.

Longitudinal static dielectric, piezoelectric, elastic, electrostrictive and dynamic dielectric properties of $ND_4D_2PO_4$ type antiferroelectrics

R.R.Levitsky, I.R.Zachek, A.S.Vdovych

Abstract. Within modified proton ordering model of KH_2PO_4 family crystals with taking into account linear on strain ε_6 contribution into energy of proton subsystem, but without taking into account tunneling, within the four-particle cluster approximation we study phase transition, thermodynamic and longitudinal dielectric, piezoelectric, elastic and dynamic properties of $ND_4D_2PO_4$ type antiferroelectrics. Quadratic piezoelectric and elastic characteristics, electrostrictive constants sound velocity and sound attenuation in crystals are calculated. At the proper set of the parameters in paraelectric phase quantitative description of the experimental data for $ND_4D_2PO_4$ and $NH_4H_2PO_4$ is found.

Подається в Condensed Matter Physics
Submitted to Condensed Matter Physics

1. Вступ

Серед представників сімейства ортофосфатів особливе місце займають антисегнетоелектричні ортофосфати (АСОФ). АСОФ отримуються шляхом заміщення атома калію в сегнетоелектриках типу KH_2PO_4 (KDP) на амонійну групу NH_4. В результаті суттєво змінюються фізичні властивості кристалів і радикально змінюється характер фазового переходу.

Типовим представником АСОФ є $NH_4H_2PO_4$ (ADP). В параелектричній фазі ADP ізоморфний KDP і належить до просторової групи I42d з нецентросиметричною точковою групою D_{2d} з чотирьома молекулами в об'ємноцентрованій елементарній комірці [1]- [3]. Тому він володіє п'єзоелектричними властивостями. При прикладанні електричних полів і зсувних напруг певної симетрії є можливість вивчати роль п'єзоелектричних взаємодій у фазовому переході та їх вплив на фізичні характеристики цих кристалів. Важливим є також і те, що в цих кристалах при сегнетоелектричному фазовому переході виникає спонтанна деформація $\varepsilon_6 = \varepsilon_{xy}$, яка приводить до зміни їх симетрії. Структура ADP характеризується тривимірною сіткою тетраедрів $[PO_4]^{4-}$,які зв'язані водневими зв'язками O-H...O довжиною 2,51Å між собою і водневими зв'язками N-H...O довжиною 2,88Å з тетраедрами $[NH_4]^+$. Зв'язки O-H...O є досить сильними і майже не змінюються з температурою, тоді як зв'язки N-H...O є слабшими і помітно змінюються з температурою. Кожний атом кисню в ADP зв'язаний водневими зв'язками з іншим атомом кисню сусідньої групи PO_4 та атомом азоту сусідньої амонійної групи NH_4.

Перехід в антисегнетоелектричну фазу в АСОФ супроводжується деформацією елементарної комірки (просторова група $P2_12_12_1$) – атоми азоту та фосфору зміщуються перпендикулярно до c-осі кристалу; тетраедри PO_4 і NH_4 деформуються і поляризуються, причому сусідні вздовж c-осі кристалу групи PO_4 і NH_4 поляризуються в протилежних напрямках [2] (рис.1). Нові a- і b-осі збігаються зі старими a-осями.

При переході в антисегнетоелектричну фазу в напрямку осі c виникає деформація стиску $\varepsilon_3 = 8 \cdot 10^{-3}$, а в напрямку осей a і b – деформації розтягу $\varepsilon_1 = 2,7 \cdot 10^{-3}$ і $\varepsilon_2 = 4 \cdot 10^{-3}$, відповідно [2]. Число молекул в елементарній комірці при фазовому переході зберігається. Оптичні вимірювання [4] показали, що нижче точки фазового переходу ($T_N = 148K$) в ADP є надструктура. Вона проявляється в тому, що центр комірки, який в парафазі еквівалентний її вершинам, нижче T_N стає їм нееквівалентним. У низькотемпературній фазі іон NH_4

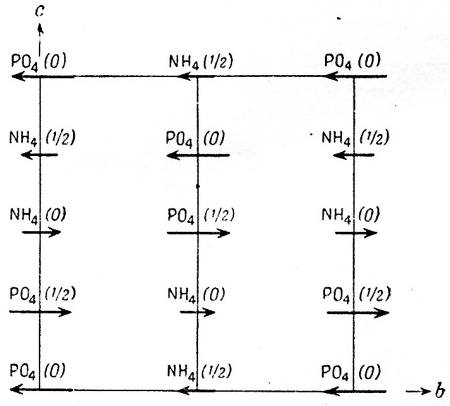


Рис. 1. Розташування диполів в антисегнетоелектрику $NH_4H_2PO_4$ [2]. Числа в дужках визначають положення по осі a.

зміщується від центрального положення так, що два водневі зв'язки, які зв'язують атом азоту цієї групи з киснями, стають довшими, ніж два інші [2]. Якщо атом кисню зв'язаний з атомом азоту довшим зв'язком, то протон на O-H...O зв'язку знаходиться поблизу атома кисню, і, навпаки, при коротшому N-H...O зв'язку протон на зв'язку O-H...O знаходиться в більш віддаленому положенні. Роль цих структурних особливостей антисегнетоелектричних кристалів була з'ясована в роботі [5]. Було показано, що вони можуть приводити до ефективної антисегнетоелектричної взаємодії між протонами, що знаходяться на O-H...O зв'язках. Ця взаємодія може мати і сегнетоелектричний характер, але не повинна перевищувати певної граничної величини.

Про фазовий перехід в ADP вперше повідомив Буш [6]. І лише Нагамія [7] пізніше встановив його антисегнетоелектричний характер. АСОФ властивий чіткий перехід першого роду в антиполярний стан, який супроводжується явно вираженим температурним гістерезисом і скачком обох діелектричних сприйнятливостей [8]- [12] та теплоємності [10, 13]. Кристали ADP розтріскуються при переході в антиполярний стан через різну орієнтацію спотворень у різних доменах, тому що як напрямок a, так і напрямок b нижче T_N можуть стати антисегнетоелектричними осями.

Остаточне визначення структури впорядкованої фази було виконане на порошкових зразках Хеватом [14] за допомогою методу

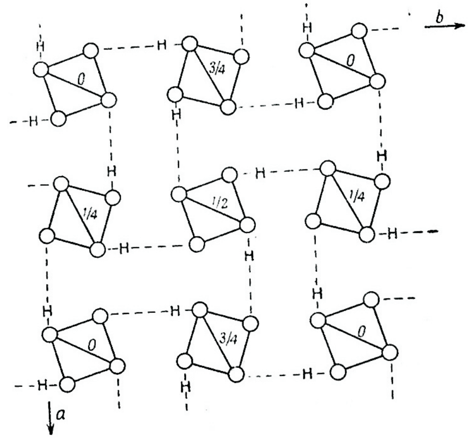


Рис. 2. Впорядковане розташування водневих іонів на зв'язках O-H...O в антисегнетоелектрику $NH_4H_2PO_4$ [7].

порошкової нейтронографії. В роботі [14] отримані відносні координати атомів дейтерію на водневих зв'язках у дейтерованому ADP. У низькотемпературній фазі ці атоми впорядковані в одному із двох положень, а вище T_N атоми дейтерію займають ці положення статистично рівномірно. Результати роботи [14] підтвердили припущення про впорядкування іонів водню на зв'язках O-H...O, запропоноване Нагамією [7] (рис.2). Фосфатні групи в положеннях $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$, еквівалентні групам у положеннях (0,0,0) у високотемпературній фазі, стають нееквівалентними в низькотемпературній. Ці фосфатні, а також амонійні групи незначно спотворені протонним (або дейтронним) упорядкуванням, але результуючі дипольні моменти компенсуються і впорядкована структура антиполярна.

Ізоморфне заміщення атомів кристалу $NH_4H_2PO_4$ викликає помітну зміну його властивостей. Заміщення протонів дейтронами приводить, зокрема, до суттєвого росту температури фазового переходу від $T_N = 148$ K в ADP до $T_N = 245$ K в DADP ($ND_4D_2PO_4$), а також до зміни їх теплових і діелектричних властивостей [5]- [11]. Ці факти свідчать про важливу роль протонів при фазовому переході в АСОФ. Заміщення атома P на атом As також приводить до зміни характеристик кристалу (для $NH_4H_2AsO_4$ $T_N = 216$ K).

Важлива інформація про особливості мікроскопічного механізму фазового переходу в АСОФ отримана в результаті вивчення температуростійких низькочастотних коливань кристалів. Основні експериментальні роботи, які стосуються дослідження низькочастотних мод АСОФ, виконані методами інфрачервоної спектроскопії (ІЧ) [15]-[18]. Була встановлена велика подібність між ІЧ спектрами KDP і ADP в парафазі, за винятком додаткового амонієвого піку в ADP. В низькотемпературній фазі спектри кристалів ADP і KDP виявляються різними,причому в ADP з'являються додаткові лінії через порушення в антисегнетоелектричній структурі симетрії другого порядку відносно c-осі. В роботі [17] було встановлено, що ІЧ спектри ADP, що відносяться до орієнтації $E \parallel c$ і $E \perp c$, в парафазі на частотах 0-150 см$^{-1}$ містять широкі та інтенсивні лінії поглинання, параметри яких залежать від температури. Лінії, які спостерігаються при $E \parallel c$, менш інтенсивні. Поглинання в її максимумі значно зростає при пониженні температури, але зміщення самої лінії по частоті, на відміну від KDP, виражене слабо. Для лінії ж в орієнтації $E \perp c$ характерна температурна залежність тих параметрів, які визначають частотне розміщення її максимуму.

Цікава інформація отримується також при вивченні спектрів комбінаційного розсіяння світла (КРС) в ADP [19]- [21]. Як випливає із даних цих робіт і результатів теоретичного вивчення колективних коливань ADP [22]- [28], у даному кристалі не очікується і не виявлено ніякої критичної моди в центрі зони Бріллюена. Тим не менше, в ADP у спектрах КРС спостерігаються активні протонні моди B_2 і E симетрій. Їх температурні залежності представляють підвищений інтерес, оскільки вони дають основний вклад у діелектричну проникність цих кристалів. Аналіз температурного ходу B_2-моди показує [20, 21], що квадрат частоти даної моди і її внесок у діелектричну сприйнятливість лінійно залежать від температури і досить добре узгоджуються з даними роботи [29], отриманими в НВЧ області.

Отримана в [27] м'яка антисегнетоелектрична мода, яка в точці фазового переходу прямує до нуля при $\mathbf{k} \to \varkappa^i = \mathbf{k}_z = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1+\mathbf{b}_2+\mathbf{b}_3)$ ($\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ – вектори оберненої гратки), була виявлена в експериментах по розсіянню повільних нейтронів [30].

Для опису антисегнетоелектричного фазового переходу в $NH_4H_2PO_4$ Нагамія [7], пов'язуючи фазовий перехід з упорядкуванням протонів, використав ідеї моделі Слетера [31], яка була запропонована для KDP. Нагамія вважав, що більш вигідними є не верхні чи нижні, а бокові протонні конфігурації, в яких один протон знаходиться біля верхнього, а другий – біля нижнього кисні в тетраедра PO_4, а параметру ε моделі Слетера в цьому випадку приписувалось від'ємне значення. Для таких конфігурацій протонів дипольні моменти перпендикулярні до c-осі кристалу. Однак тільки на основі зробленого Нагамією припущення не можна було передбачити перехід саме такого типу, який є у кристалі $NH_4H_2PO_4$, оскільки при від'ємній слетерівській енергії ε у площині (ab) в однаковій мірі можливі як антисегнетоелектричне, так і сегнетоелектричне дипольні впорядкування [32]. А для стабілізації відповідного кристалам типу $NH_4H_2PO_4$ дипольного впорядкування [7, 14] достатньо в модифікованій Нагамією слетерівській моделі врахувати далекосяжну взаємодію в наближенні ефективного поля [32]. Ще раз повернутись до глибшого осмислення розробленої теорії фазового переходу в антисегнетоелектричних ортофосфатах вимагали результати дослідження електронного парамагнітного резонансу, які були отримані в роботі [33]. Вони свідчать, що у невпорядкованій фазі в кристалі $NH_4H_2AsO_4$ існує більше "верхніх"/"нижніх" конфігурацій груп H_2AsO_4, ніж бічних. Це вказує на те, що енергія ε у цьому кристалі може бути і додатною. Це означає, що $\varepsilon < 0$ не виступає тепер необхідною умовою антисегнетоелектричності. Пізніше справедливість такого висновку була показана і в роботі [34]. У цій же роботі було показано, що сильна електростатична диполь-дипольна взаємодія вздовж осей a чи b може забезпечити антисегнетоелектричний фазовий перехід зі встановленням передбаченого Нагамією впорядкуваня, але за умови, що додатна слетерівська енергія ε не перевищує деякого критичного значення.

Термодинамічну теорію, яка описує діелектричні, п'єзоелектричні і пружні властивості АСОФ, було побудовано Мезоном [35].

Важливу інформацію для осмислення мікромеханізму фазового переходу в АСОФ дають також і дані вивчення ядерного магнітного резонансу (ЯМР) [36], подвійного електронно-ядерного резонансу [37] та дослідження залежності T_N в АСОФ від тиску [38].

Статистична теорія ортофосфатів, яка грунтується на врахуванні конфігураційних короткосяжних взаємодій протонів, що рухаються на O-H...O зв'язках поблизу тетраедрів PO_4 і далекосяжних взаємодій між цими зв'язками, запропонована в роботах [39]- [42]. У наближенні чотиричастинкового кластера (НЧК) отримана і досліджена вільна енергія протонної підсистеми і були встановлені можливі типи впорядкування протонів [39]. При цьому виявилось, що до двох із них відносяться впорядкування, які спостерігаються в KDP і ADP. Було також показано, що фазовий перехід в антиполярний стан в АСОФ можливий лише при врахуванні далекодії. Відзначимо, що в роботах [39, 40] не брались до уваги ефекти тунелювання протонів на зв'язках O-H...O і стосуються вони фактично ДАСОФ. В роботі [40] в НЧК були розраховані функції розподілу дейтронів і компоненти тензора статичної проникності антисегнетоелектриків типу $ND_4D_2PO_4$.

Розвивались і динамічні аспекти теорії антисегнетоелектриків типу $NH_4H_2PO_4$. У роботі [22] було запропоновано двопідграткову модель даного типу антисегнетоелектриків, яка представляє собою дві протилежно поляризовані підгратки протонів, які тунелюють на O-H...O зв'язках. Пізніше [27] була врахована і протон-граткова взаємодія. Реальна структура кристалів типу $NH_4H_2PO_4$ і протон-граткова взаємодія в них були враховані в роботах [41, 42].

Розширення протонної моделі сегнетоелектриків сім'ї KDP для опису антисегнетоелектричного переходу в кристалах типу ADP були здійснені і в роботі [43]. Автори цієї роботи, грунтуючись на чотирипідгратковій версії моделі Слетера для кристалів типу ADP [32] в НЧК за короткосяжними взаємодіями і в наближенні молекулярного поля (НМП) за далекосяжними взаємодіями, розрахували поздовжню і поперечну компоненти тензора статичної діелектричної сприйнятливості. Однак кінцеві співвідношення для цих характеристик внаслідок певних обмежень не містять далекосяжних взаємодій. Пізніше в роботі [44], застосовуючи до чотирипідграткової псевдоспінової моделі [43], доповненої спін-фононною взаємодією і протонним тунелюванням, техніку двочасових температурних функцій Гріна, було проведено дослідження діелектричних властивостей ряду антисегнетоелектричних кристалів типу ADP.

Грунтовне дослідження протонної моделі антисегнетоелектриків типу $NH_4H_2PO_4$ з короткосяжними і далекосяжними взаємодіями та тунелюванням проведено в роботі [45]. Описано температурний хід підграткової спонтанної поляризації, протонної теплоємності і діелектричних проникностей недейтерованих антисегнетоелектриків типу $NH_4H_2PO_4$ та отримано при належному виборі параметрів теорії добре узгодження результатів теоретичних розрахунків з відповідними експериментальними даними. У зв'язку з нефізичною поведінкою у цій теорії температурних залежностей фізичних характеристик при низьких температурах вказано температурну область застосування теорії.

В [46] розглянуто розширену протонну модель з тунелюванням, яка враховує зсувну деформацію ε_6, для дослідження діелектричних, п'єзоелектричних та пружних властивостей сегнетоелектриків та антисегнетоелектриків сім'ї KH_2PO_4. Досліджено фазовий перехід і п'єзоефект у сегнетоактивних кристалах сім'ї KH_2PO_4.

Отримано добре узгодження теоретичних та експериментальних даних для діелектричних, п'єзоелектричних та пружних характеристик для KH_2PO_4 і $NH_4H_2PO_4$.

Важливим при вивченні ортофосфатів є дослідження їх динамічних характеристик. Один із підходів розрахунку цих величин грунтується на методі рівнянь Блоха [47]. Авторами роботи [48] у рамках методу рівнянь Блоха було грунтовно досліджено псевдоспін-фононну модель сегнетоактивних сполук сім'ї KH_2PO_4. Ними було розраховано компоненти тензора статичної і динамічної сприйнятливостей та зв'язані псевдоспін-фононні коливання сегнетоелектриків типу KH_2PO_4 та антисегнетоелектриків типу $NH_4H_2PO_4$ з врахуванням далекосяжної взаємодії, тунелювання і реальної структури кристалів. Однак, на жаль, мало уваги було приділено аналізу на основі розвиненої теорії наявних для цих кристалів відповідних експериментальних даних. Ці роботи мають серйозний недолік, який пов'язаний з використанням в них наближення молекулярного поля.

Другий підхід до вивчення релаксаційних явищ у сегнетоелектриках сім'ї KH_2PO_4 грунтується на стохастичній моделі Глаубера [49], в рамках якої можна вивчати, строго кажучи, лише дейтеровані кристали. В роботах [50]- [56] запропонована послідовна динамічна модель дейтерованих антисегнетоелектриків типу DADP, яка грунтується на стохастичній моделі Глаубера. В рамках цієї моделі з врахуванням короткосяжних взаємодій між дейтронами поблизу тетраедрів PO_4 в НЧК та ефективних далекосяжних взаємодій між ними в наближенні середнього поля були розраховані і досліджені часи релаксації, поздовжня і поперечна компоненти тензора комплексної діелектричної проникності, рівняння для температури фазового переходу. Було проведено детальний числовий аналіз отриманих результатів і показано, що запропонована теорія дає задовільний кількісний опис відповідних експериментальних даних у цих кристалах [29, 53, 57, 58].

У роботах [59, 60] описані ефекти, зумовлені зовнішніми тисками, що не понижують симетрії системи (гідростатичним p та одновісним σ_3) у кристалі DADP. Визначений набір параметрів теорії забезпечує задовільний кількісний опис баричної залежності температури фазового переходу та температурних залежностей статичних та динамічних діелектричних властивостей кристалу при атмосферному тиску і наведено зміну в температурному ході цих величин при різних тисках p.

У всіх діелектриках у зовнішньому полі виникає електрострикція. При цьому поле викликає механічну деформацію кристалу:

$\varepsilon_i = R_{ij}E_j^2$, так що цей ефект є електромеханічним. Квадратична залежність деформації ε_i від поля означає, що знак деформації не змінюється при зміні знаку електричного поля. Практично у всіх діелектриках $\varepsilon_i > 0$, тобто вплив електричного поля призводить до розтягу діелектрика в напрямі прикладеного поля. Квадратична електрострикція пояснює досить малу величину самого ефекту, який замітно проявляється у досить сильних електричних полях.

В загальному випадку деформація сегнетоелектрика під впливом дії на нього електричного поля може складатись з лінійної і квадратичної частин: $\varepsilon_i = d_{ij}E_j + R_{ij}E_j^2$. Лінійна частина обумовлена зворотнім п'єзоефектом.

Щоб у рамках термодинаміки кристалів описати нелінійні ефекти, необхідно взяти до уваги члени третього степеня в розкладі термодинамічних потенціалів. В результаті, можна отримати квадратичні коефіцієнти діелектричної проникності, квадратичні п'єзоелектричні коефіцієнти, квадратичні коефіцієнти пружної податливості, коефіцієнти електрострикції. Такі співвідношення представляють певний інтерес з точки зору застосування п'єзоелектриків. Термодинамічні співвідношення, які описують електрострикцію в сегнетоелектричних кристалах, використовуючи термодинамічну функцію пружної ентальпії, отримані в роботах [11,35]. В літературі відсутні дані по прямому експериментальному визначенню коефіцієнтів електрострикції KH_2PO_4 [11]. На основі співставлення спонтанної поляризації і спонтанної деформації в області точки Кюрі можна оцінити значення коефіцієнта Q_{33}.

Дана робота присвячена вивченню в рамках протонної моделі поздовжніх статичних діелектричних, п'єзоелектричних і пружних характеристик, що пов'язані з прикладанням зовнішнього електричного поля E_3 і механічної напруги σ_6, кристалів $N(H_{1-x}D_x)_4(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ без тунелювання з врахуванням деформацій ε_i, які виникають при переході в антисегнетоелектричну фазу. Будуть розраховані і квадратичні характеристики кристалів, зокрема коефіцієнти електрострикції. Крім того, досліджуватимуться поздовжні динамічні характеристики в механічно затиснутих і механічно вільних кристалах $N(H_{1-x}D_x)_4(H_{1-x}D_x)_2PO_4$.

2. Гамільтоніан кристалу

Будемо розглядати систему дейтронів, які рухаються на O-D...O зв'язках у дейтерованих антисегнетоелектричних ортофосфатах (ДАСОФ). Елементарна комірка Браве ДАСОФ складається з двох

тетраедрів PO_4 разом з чотирма водневими зв'язками, що відносяться до одного з них (тетраедра типу "A"), водневі зв'язки, які підходять до другого тетраедра (типу "B") належать чотирьом найближчим структурним елементам, які його оточують. На рис.3 1, 2, 3 і 4 – водневі зв'язки, 1,2 – положення дейтронів. В основному стані, який реалізується в ДАСОФ у площині ab має наступна конфігурація дейтронів (рис.3). Спонтанна поляризація у кристалі внаслідок антиполярного розміщення дипольних моментів зв'язків дорівнює нулю. Якщо зовнішнє електричне поле прикладено вздовж осей a, b і c, то виникає відмінна від нуля результуюча індукована поляризація.

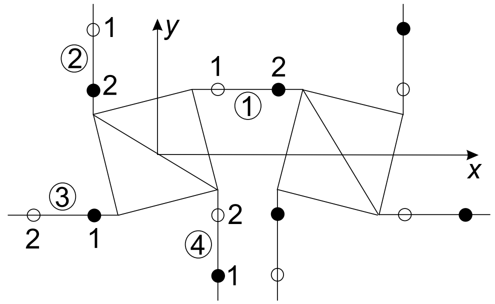


Рис. 3. 1, 2, 3, 4 нумерують водневі зв'язки, а 1, 2 – можливі положення протонів на зв'язках. Показано одну з числа можливих антисегнетоелектричних протонних конфігурацій.

Модельний гамільтоніан дейтронної системи ДАСОФ з врахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій при наявності одноосного стиску $\sigma_6 = \sigma_{xy}$ і при прикладанні зовнішнього електричного поля E_3, яке напрямлене вздовж кристалографічної осі c, має такий вигляд:

$$\hat{H} = NH_{13}^0 + \hat{H}_{s3} = \\ = \frac{\bar{v}}{2}c_{66}^{E0}\varepsilon_6^2 + \frac{1}{2}\sum_{ij} c_{ij}^{E0}\varepsilon_i\varepsilon_j - \bar{v}e_{36}^0\varepsilon_6 E_3 - \frac{\bar{v}}{2}\chi_{33}^{\varepsilon_0}E_3^2 + \quad (2.1)$$
$$+\frac{1}{2}\sum_{\substack{qq'\\ ff'}} J_{ff'}(qq')\frac{\langle\sigma_{qf}\rangle}{2}\frac{\langle\sigma_{q'f'}\rangle}{2} + \hat{H}_{\text{к.в.}}(6) - \sum_{qf}[2\mu F_{qf}(6) + \mu_{f3}E_3]\frac{\sigma_{qf}}{2}.$$

Перший і другий доданки в (2.1) відповідають тій частині пружної енергії, яка не залежить від розміщення протонів на зв'язках

(c_{66}^{E0}, c_{ij}^{E0} – “затравочні” пружні сталі), третій доданок – енергія взаємодії між поляризацією, що виникає за рахунок п'єзоелектричного ефекту при деформації ε_6 без врахування водневих зв'язків, і полем E_3 (e_{36}^{0} – “затравочний” коефіцієнт п'єзоелектричної напруги), четвертий – це енергія, обумовлена поляризацією, що індукована зовнішнім електричним полем незалежно від конфігурації водневих зв'язків ($\chi_{33}^{\varepsilon_0}$ – “затравочна” діелектрична сприйнятливість). В гамільтоніані (2.1) доданок $\hat{H}_{\text{к.в.}}(6)$ описує короткосяжні конфігураційні взаємодії дейтронів поблизу тетраедрів типу “A” і типу “B”; σ_{qf} – оператор z-компоненти псевдоспіна дейтрона, який знаходиться в q-ій комірці на f-ому зв'язку ($\sigma_{qf} = \pm 1$); F_{qf} – внутрішні поля, що включають в себе як ефективну далекосяжну взаємодію між дейтронами (враховану в наближенні молекулярного поля), що включає і непряму взаємодію дейтронів через коливання гратки, так і додаткові внутрішні поля, які зв'язані з деформаціями ε_i і ε_6:

$$\begin{aligned}
2\mu F_{q1}(6) &= -2\nu_a(\mathbf{k}^z)\eta^{(1)}e^{i\mathbf{k}^z\mathbf{a}_q} + 2\nu_c(0)\eta^{(1)z} - 2\psi_6\varepsilon_6,\\
2\mu F_{q2}(6) &= 2\nu_a(\mathbf{k}^z)\eta^{(1)}e^{i\mathbf{k}^z\mathbf{a}_q} + 2\nu_c(0)\eta^{(1)z} - 2\psi_6\varepsilon_6,\\
2\mu F_{q3}(6) &= 2\nu_a(\mathbf{k}^z)\eta^{(1)}e^{i\mathbf{k}^z\mathbf{a}_q} + 2\nu_c(0)\eta^{(1)z} - 2\psi_6\varepsilon_6,\\
2\mu F_{q4}(6) &= -2\nu_a(\mathbf{k}^z)\eta^{(1)}e^{i\mathbf{k}^z\mathbf{a}_q} + 2\nu_c(0)\eta^{(1)z} - 2\psi_6\varepsilon_6,
\end{aligned} \tag{2.2}$$

де враховано, що унарні функції розподілу дейтронів можна представити у вигляді суми модульованої частини та однорідних доданків, що зумовлені зовнішнім полем:

$$\begin{aligned}
&\eta_{q1}^{(1)z} = \langle\sigma_{q1}\rangle = -\eta^{(1)}e^{i\mathbf{k}^z\mathbf{a}_q} + \eta^{(1)z},\ \eta_{q2}^{(1)z} = \langle\sigma_{q2}\rangle = \eta^{(1)}e^{i\mathbf{k}^z\mathbf{a}_q} + \eta^{(1)z},\\
&\eta_{q3}^{(1)z} = \langle\sigma_{q3}\rangle = \eta^{(1)}e^{i\mathbf{k}^z\mathbf{a}_q} + \eta^{(1)z},\ \eta_{q4}^{(1)z} = \langle\sigma_{q4}\rangle = -\eta^{(1)}e^{i\mathbf{k}^z\mathbf{a}_q} + \eta^{(1)z}.
\end{aligned} \tag{2.3}$$

У (2.2) використані такі позначення:

$$\nu_a(\mathbf{k}^z) = \nu_a^0(\mathbf{k}^z) + \sum_i \psi_{ai}(\mathbf{k}^z)\varepsilon_i,$$

$$\nu_c(0) = \nu_c^0(0) + \sum_i \psi_{ci}(0)\varepsilon_i,$$

а

$$\nu_a^0(\mathbf{k}^z) = \frac{1}{4}[J_{11}(\mathbf{k}^z) - J_{13}(\mathbf{k}^z)], \quad \nu_c^0(0) = \frac{1}{4}[J_{11}(0) + 2J_{12}(0) + J_{13}(0)],$$

$$\psi_{ai}(\mathbf{k}^z) = \frac{1}{4}[\psi_{11}(\mathbf{k}^z) - \psi_{13}(\mathbf{k}^z)],\ \nu_{ci}(0) = \frac{1}{4}[\psi_{11}(0) + 2\psi_{12}(0) + \psi_{13}(0)],$$

$$\begin{aligned}
J_{ff'}(\mathbf{k}^z) &= \sum_{\mathbf{a}_q - \mathbf{a}_{q'}} J_{ff'}(qq')e^{-i\mathbf{k}^z(\mathbf{a}_q - \mathbf{a}_{q'})},\\
\psi_{ff'}(\mathbf{k}^z) &= \sum_{\mathbf{a}_q - \mathbf{a}_{q'}} \psi_{ff'}(qq')e^{-i\mathbf{k}^z(\mathbf{a}_q - \mathbf{a}_{q'})}.
\end{aligned} \tag{2.4}$$

Тут $e^{i\mathbf{k}^z\mathbf{a}_q} = \pm 1$, ψ_6 – деформаційний потенціал, $\mu = e\delta$ – дипольний момент дейтронного зв'язку, δ – відстань між двома можливими положеннями дейтрона на зв'язку. В (2.1) $\bar{v} = \frac{v}{k_B}$, де v – об'єм елементарної комірки. В (2.2) далекодія $J_{ff'}(qq')$ розкладена в ряд за деформаціями ε_i, обмежуючись лінійними доданками:

$$J_{ff'}(qq') = \tilde{J}_{ff'}^0(qq') + \sum_i \psi_{ff'}(qq')\varepsilon_i.$$

Зупинимось тепер на гамільтоніані $\hat{H}_{\text{к.в.}}(6)$. При прикладанні механічної напруги σ_6 і при наявності деформацій ε_i, ε_6 розщеплюються енергії конфігурацій дейтронів. У табл. 1 наведені всі можливі в даному випадку конфігурації дейтронів, які оточують тетраедри PO_4, та їх енергії.

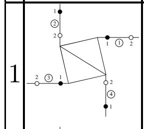
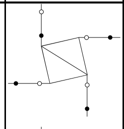
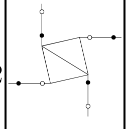
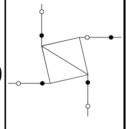
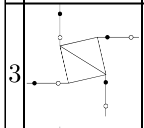
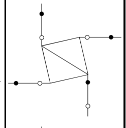
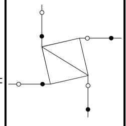
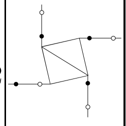
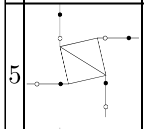
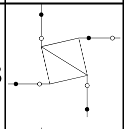
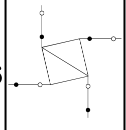
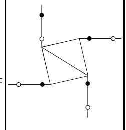
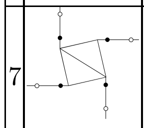
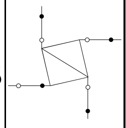
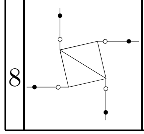
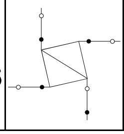
Співставляючи кожній конфігурації оператор чотиричастинкової конфігурації $s_1s_2s_3s_4$ $\hat{N}_i^A(\mathbf{q})$, отримуємо гамільтоніан конфігураційних взаємодій у такому вигляді:

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{\text{к.в.}}(6) &= \sum_{q=1}^{N}\sum_{i=1}^{16} E_{i6}[\hat{N}_i^A(q) + \hat{N}_i^B(q)] = \\
&= \sum_q \Bigg\{ \left(-\frac{1}{8}\delta_{s6}\varepsilon_6 + \frac{1}{4}\delta_{16}\varepsilon_6\right)(\sigma_{q1} + \sigma_{q2} + \sigma_{q3} + \sigma_{q4}) + \\
&+ \left(-\frac{1}{8}\delta_{s6}\varepsilon_6 - \frac{1}{4}\delta_{16}\varepsilon_6\right)(\sigma_{q1}\sigma_{q2}\sigma_{q3} + \sigma_{q1}\sigma_{q2}\sigma_{q4} + \\
&+ \sigma_{q1}\sigma_{q3}\sigma_{q4} + \sigma_{q2}\sigma_{q3}\sigma_{q4}) + (V_a + \delta_{a6}\varepsilon_6)\left(\frac{\sigma_{q1}}{2}\frac{\sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2}\frac{\sigma_{q4}}{2}\right) + \\
&\qquad + (V_a - \delta_{a6}\varepsilon_6)\left(\frac{\sigma_{q2}}{2}\frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q4}}{2}\frac{\sigma_{q1}}{2}\right) + \\
&+ U_a\left(\frac{\sigma_{q1}}{2}\frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2}\frac{\sigma_{q4}}{2}\right) + \Phi_a\frac{\sigma_{q1}}{2}\frac{\sigma_{q2}}{2}\frac{\sigma_{q3}}{2}\frac{\sigma_{q4}}{2}\Bigg\} + \sum_{q=1}^{N}\sum_{i=1}^{16} E_{i6}\hat{N}_i^B(\mathbf{q}),
\end{aligned} \tag{2.5}$$

де використані такі позначення:

$$V_a = \frac{1}{2}\varepsilon' - \frac{1}{2}w_1', \qquad U_a = \frac{1}{2}\varepsilon' + \frac{1}{2}w_1', \qquad \Phi_a = 2\varepsilon' - 8w' + 2w_1'.$$

Табл. 1. Енергії конфігурацій дейтронів поблизу тетраедра PO_4 кристалу типу $NH_4H_2PO_4$

i		$\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4$	E_{i6}	i		$\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4$	E_{i6}
1		$++++$	$\varepsilon_s^0+\bar\delta_{s1}\varepsilon_1+\bar\delta_{s2}\varepsilon_2+$ $+\bar\delta_{s3}\varepsilon_3-\delta_{s6}\varepsilon_6$	9		$---+$	$\varepsilon_1^0+\bar\delta_{11}\varepsilon_1+$ $+\bar\delta_{12}\varepsilon_2+$ $+\bar\delta_{13}\varepsilon_3-$ $-\delta_{16}\varepsilon_6$
2		$----$	$\varepsilon_s^0+\bar\delta_{s1}\varepsilon_1+\bar\delta_{s2}\varepsilon_2+$ $+\bar\delta_{s3}\varepsilon_3+\delta_{s6}\varepsilon_6$	10		$--+-$	
3		$+-+-$	$\varepsilon_0^0+\bar\delta_{01}\varepsilon_1+\bar\delta_{02}\varepsilon_2+$ $+\bar\delta_{03}\varepsilon_3$	11		$-+--$	
4		$-+-+$		12		$+---$	
5		$++--$	$\varepsilon_a^0+\bar\delta_{a1}\varepsilon_1+\bar\delta_{a2}\varepsilon_2+$ $+\bar\delta_{a3}\varepsilon_3-\bar\delta_{a6}\varepsilon_6$	13		$++-+$	$\varepsilon_1^0+\bar\delta_{11}\varepsilon_1+$ $+\bar\delta_{12}\varepsilon_2+$ $+\bar\delta_{13}\varepsilon_3+$ $+\delta_{16}\varepsilon_6$
6		$--++$		14		$+++-$	
7		$-++-$	$\varepsilon_a^0+\bar\delta_{a1}\varepsilon_1+\bar\delta_{a2}\varepsilon_2+$ $+\bar\delta_{a3}\varepsilon_3+\delta_{a6}\varepsilon_6$	15		$-+++$	
8		$+--+$		16		$+-++$	

Тут

$$\varepsilon' = \varepsilon_s - \varepsilon_a = \varepsilon^{'0} + \sum_i \delta_{si}\varepsilon_i, \qquad \delta_{si} = \bar\delta_{si} - \bar\delta_{ai};$$

$$w' = \varepsilon_1 - \varepsilon_a = w^{'0} + \sum_i \delta_{1i}\varepsilon_i, \qquad \delta_{1i} = \bar\delta_{1i} - \bar\delta_{ai};$$

$$w'_1 = \varepsilon_0 - \varepsilon_a = w_1^{'0} + \sum_i \delta_{0i}\varepsilon_i, \qquad \delta_{0i} = \bar\delta_{0i} - \bar\delta_{ai},$$

де ε_s, ε_a, ε_1, ε_0 – конфігураційні енергії дейтронів біля тетраедра PO_4, а ε', w', w'_1 – антисегнетоелектричні енергії розширеної моделі Слетера-Такагі [39]

Статистичні і динамічні властивості ДАСОФ будемо розглядати, обмежуючись наближенням чотиричастинкового кластера. Чотиричастинковий кластерний гамільтоніан дейтронів на зв'язках, що оточують тетраедри PO_4, при врахуванні деформацій ε_i, ε_6 та електричного поля E_3 має такий вигляд:

$$\begin{aligned}
\hat H_{q(4)} = & \left(-\frac{1}{8}\delta_{s6}\varepsilon_6 + \frac{1}{4}\delta_{16}\varepsilon_6\right)(\sigma_{q1}+\sigma_{q2}+\sigma_{q3}+\sigma_{q4}) + \\
& + \left(-\frac{1}{8}\delta_{s6}\varepsilon_6 - \frac{1}{4}\delta_{16}\varepsilon_6\right)(\sigma_{q1}\sigma_{q2}\sigma_{q3} + \sigma_{q1}\sigma_{q2}\sigma_{q4} + \\
& + \sigma_{q1}\sigma_{q3}\sigma_{q4} + \sigma_{q2}\sigma_{q3}\sigma_{q4}) + (V_a + \delta_{a6}\varepsilon_6)\left(\frac{\sigma_{q1}}{2}\frac{\sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2}\frac{\sigma_{q4}}{2}\right) + \\
& + (V_a - \delta_{a6}\varepsilon_6)\left(\frac{\sigma_{q2}}{2}\frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q4}}{2}\frac{\sigma_{q1}}{2}\right) + \\
& + U_a\left(\frac{\sigma_{q1}}{2}\frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2}\frac{\sigma_{q4}}{2}\right) + \Phi_a\frac{\sigma_{q1}}{2}\frac{\sigma_{q2}}{2}\frac{\sigma_{q3}}{2}\frac{\sigma_{q4}}{2} - \\
& - \frac{1}{2\beta}x_q(-\sigma_{q1}+\sigma_{q2}+\sigma_{q3}-\sigma_{q4}) - \frac{1}{2\beta}z(\sigma_{q1}+\sigma_{q2}+\sigma_{q3}+\sigma_{q4}),
\end{aligned} \tag{2.6}$$

де

$$x_q = \beta\left[-\Delta_a e^{i\mathbf{k}^z\mathbf{a}_q} + 2\nu_a(\mathbf{k}^z)\eta^{(1)}e^{i\mathbf{k}^z\mathbf{a}_q}\right],$$

$$z = \beta\left[-\Delta_c + 2\nu_c(0)\eta^{(1)z} - 2\psi_6\varepsilon_6 + \mu_3 E_3\right],$$

а $\mu_3 = \mu_{13} = \mu_{23} = \mu_{33} = \mu_{43}$. Одночастинкові гамільтоніани дейтронів в ДАСОФ мають такий вигляд:

$$\begin{aligned}
\hat H_{q1}(6) &= \frac{\bar x_q}{2\beta}\sigma_{q1} + \frac{\bar z}{2\beta}\sigma_{q1}, \quad \hat H_{q2}(6) = \frac{\bar x_q}{2\beta}\sigma_{q2} + \frac{\bar z}{2\beta}\sigma_{q2}, \\
\hat H_{q3}(6) &= \frac{\bar x_q}{2\beta}\sigma_{q3} + \frac{\bar z}{2\beta}\sigma_{q3}, \quad \hat H_{q4}(6) = \frac{\bar x_q}{2\beta}\sigma_{q4} + \frac{\bar z}{2\beta}\sigma_{q4},
\end{aligned} \tag{2.7}$$

де $\bar{x}_q = -\beta\Delta_a e^{i\mathbf{k}^z\mathbf{a}_q} + \bar{x}_q$, $\bar{z} = -\Delta_c + z$.

У кластерному наближенні ефективні поля Δ_a і Δ_c, які створюються сусідніми поза межами кластера зв'язками, визначаються з умови самоузгодження: середнє значення псевдоспіна $\langle\sigma_{qf}\rangle$ не повинно залежати від того, за яким розподілом Гіббса (з чотиричастинковим або одночастинковим гамільтоніаном) воно розраховано. Тобто,

$$Sp\{\sigma_{qf}\rho_q^{(4)}\} = Sp\{\sigma_{qf}\rho_{qf}\}, \tag{2.8}$$

де

$$\rho_q^{(4)} = \frac{e^{-\beta\hat{H}_{q4}(6)}}{Spe^{-\beta\hat{H}_{q4}(6)}}, \quad \rho_{qf} = \frac{e^{-\beta\hat{H}_{qf}(6)}}{Spe^{-\beta\hat{H}_{qf}(6)}}$$

Розрахуємо на основі (2.8) унарні функції розподілу дейтронів і виключимо параметри Δ_a і Δ_c на основі умов самоузгодження:

$$\langle\sigma_{q1}\rangle = \frac{1}{D_6}\left\{aa_s\,\mathrm{sh}(2z+\beta\delta_{s6}\varepsilon_6) - \frac{1}{a_6}\,\mathrm{sh}\,2x_q - 2bb_1\,\mathrm{sh}(x_q - z + \beta\delta_{16}\varepsilon_6)\right\},$$
$$\langle\sigma_{q2}\rangle = \frac{1}{D_6}\left\{aa_s\,\mathrm{sh}(2z+\beta\delta_{s6}\varepsilon_6) + \frac{1}{a_6}\,\mathrm{sh}\,2x_q + 2bb_1\,\mathrm{sh}(x_q + z - \beta\delta_{16}\varepsilon_6)\right\},$$
$$\langle\sigma_{q3}\rangle = \frac{1}{D_6}\left\{aa_s\,\mathrm{sh}(2z+\beta\delta_{s6}\varepsilon_6) + \frac{1}{a_6}\,\mathrm{sh}\,2x_q + 2bb_1\,\mathrm{sh}(x_q + z - \beta\delta_{16}\varepsilon_6)\right\},$$
$$\langle\sigma_{q4}\rangle = \frac{1}{D_6}\left\{aa_s\,\mathrm{sh}(2z+\beta\delta_{s6}\varepsilon_6) - \frac{1}{a_6}\,\mathrm{sh}\,2x_q - 2bb_1\,\mathrm{sh}(x_q - z + \beta\delta_{16}\varepsilon_6)\right\},$$
$$D_6 = aa_s\,\mathrm{ch}(2z + \beta\delta_{s6}\varepsilon_6) + \frac{1}{a_6}\,\mathrm{ch}\,2x_q + a_6 + dd_0 + \tag{2.9}$$
$$+2bb_1[\mathrm{ch}(x_q + z - \beta\delta_{16}\varepsilon_6) + \mathrm{ch}(x_q - z + \beta\delta_{16}\varepsilon_6)].$$

Тут використані такі позначення:

$$a = e^{-\beta\varepsilon'^0}, \quad a_s = e^{-\beta\sum\limits_i\delta_{si}\varepsilon_i}, \quad b = e^{-\beta w'^0}, \quad b_1 = e^{-\beta\sum\limits_i\delta_{1i}\varepsilon_i},$$
$$d = e^{-\beta w_1'^0}, \quad d_0 = e^{-\beta\sum\limits_i\delta_{0i}\varepsilon_i}, \quad a_6 = e^{-\beta\delta_{a6}\varepsilon_6},$$
$$z = \frac{1}{4}\ln\frac{(1+\eta^{(1)z})^2 - \eta^{(1)2}}{(1-\eta^{(1)})^2 - \eta^{(1)2}} + \beta[\nu_c^0(0) + \sum_i\psi_{ci}(0)\varepsilon_i]\eta^{(1)z} -$$
$$-\beta\psi_6\varepsilon_6 + \frac{\beta\mu_3}{2}E_3,$$
$$x_q = \frac{1}{4}\ln\frac{(1+\eta^{(1)}e^{i\mathbf{k}^z\mathbf{a}_q})^2 - (\eta^{(1)z})^2}{(1-\eta^{(1)}e^{i\mathbf{k}^z\mathbf{a}_q})^2 - (\eta^{(1)z})^2} + \beta[\nu_a^0(\mathbf{k}^z) + \sum_i\psi_{ai}(\mathbf{k}^z)\varepsilon_i]\eta^{(1)}e^{i\mathbf{k}^z\mathbf{a}_q}.$$

Якщо до кристала не прикладено зовнішніх полів ($E_3 = 0$) і відсутні зовнішні напруги, то

$$\eta^{(1)} = -\langle\sigma_1\rangle = \langle\sigma_2\rangle = \langle\sigma_3\rangle = -\langle\sigma_4\rangle = \frac{1}{D_0}(\mathrm{sh}\,2x + 2bb_1\,\mathrm{sh}\,x), \tag{2.10}$$

де

$$D_0 = aa_s + \mathrm{ch}\,2x + dd_0 + 4bb_1\,\mathrm{ch}\,x + 1,$$
$$x = \frac{1}{2}\ln\frac{1+\eta^{(1)}}{1-\eta^{(1)}} + \beta\nu_a(\mathbf{k}^z)\eta^{(1)}.$$

Враховуючи співвідношення (2.3), з виразів (2.10) отримуємо унарні функції дейтронів, що зв'язані з електричним полем E_3:

$$\eta^{(1)z} = \frac{1}{D_6}\{aa_s\,\mathrm{sh}(2z + \beta\delta_{s6}\varepsilon_6) + 2bb_1\,\mathrm{sh}(z - \beta\delta_{16}\varepsilon_6)\,\mathrm{ch}\,x\} = \frac{m_6}{D_6},$$

а

$$\eta^{(1)}e^{i\mathbf{k}^z\mathbf{a}_q} = \frac{1}{D_6}\left\{\frac{1}{a_6}\,\mathrm{sh}\,2x_q + 2bb_1\,\mathrm{sh}\,x_q\,\mathrm{ch}(z - \beta\delta_{16}\varepsilon_6)\right\}.$$

3. Діелектричні, п'єзоелектричні та пружні властивості ДАСОФ за наявності механічної напруги σ_6

П'єзоелектричні, діелектричні і пружні властивості ДАСОФ, що зв'язані з електричним полем E_3 і деформацією ε_6, будемо розглядати, використовуючи термодинамічний потенціал в розрахунку на одну примітивну комірку, який у наближенні чотиричастинкового кластера отримано в такому вигляді:

$$g(6) = \frac{\bar{v}}{2}c_{66}^{E0}\varepsilon_6^2 + \bar{v}\frac{1}{2}\sum_{ij}c_{ij}^{E0}\varepsilon_i\varepsilon_j - \bar{v}e_{36}^0\varepsilon_6E_3 + \frac{\bar{v}}{2}\chi_{33}^{\varepsilon 0}E_3^2 + 2T\ln 2 -$$
$$-2(\tilde{w}'^0 + \sum_i\tilde{\delta}_{1i}\varepsilon_i) + (\tilde{\varepsilon}'^0 + \sum_i\tilde{\delta}_{si}\varepsilon_i) + 2\nu_a(\mathbf{k}^z)\eta^{(1)2} + 2\nu_c(0)(\eta^{(1)z})^2 -$$
$$-T\ln[1 - (\eta^{(1)2} - 2\eta^{(1)}e^{i\mathbf{k}^z\mathbf{a}_q}\eta^{(1)z} + (\eta^{(1)z})^2)] - \tag{3.1}$$
$$-T\ln[1 - (\eta^{(1)2} + 2\eta^{(1)}e^{i\mathbf{k}^z\mathbf{a}_q}\eta^{(1)z} + (\eta^{(1)z})^2] - 2T\ln D_6 - \bar{v}\sigma_6\varepsilon_6.$$

З умов термодинамічної рівноваги

$$\frac{1}{\bar{v}}\left(\frac{\partial g(6)}{\partial\varepsilon_i}\right)_{E_3,P} = 0, \quad \frac{1}{\bar{v}}\left(\frac{\partial g(6)}{\partial\varepsilon_6}\right)_{E_3} = 0, \quad \frac{1}{\bar{v}}\left(\frac{\partial g(6)}{\partial E_3}\right)_{\sigma_6} = -P_3 \tag{3.2}$$

отримуємо (в границі $w_1' \to \infty$) рівняння для деформацій ε_i, ε_6 та поляризації P_3:

$$0 = c_{11}^{E0}\varepsilon_1 + c_{12}^{E0}\varepsilon_2 + c_{13}^{E0}\varepsilon_3 + \frac{\tilde{\delta}_{s1}}{\bar{v}}\left(1+\frac{2N_s}{D_6}\right) - \frac{2\tilde{\delta}_{11}}{\bar{v}}\left(1-\frac{2N_1 \operatorname{ch} x_q}{D_6}\right) - -\frac{2}{\bar{v}}\tilde{\psi}_{a1}(\mathbf{k}^z)\eta^{(1)2} - \frac{2}{\bar{v}}\tilde{\psi}_{c1}(0)(\eta^{(1)z})^2; \tag{3.3}$$

$$0 = c_{12}^{E0}\varepsilon_1 + c_{22}^{E0}\varepsilon_2 + c_{23}^{E0}\varepsilon_3 + \frac{\tilde{\delta}_{s2}}{\bar{v}}\left(1+\frac{2N_s}{D_6}\right) - \frac{2\tilde{\delta}_{12}}{\bar{v}}\left(1-\frac{2N_1 \operatorname{ch} x_q}{D_6}\right) - -\frac{2}{\bar{v}}\tilde{\psi}_{a2}(\mathbf{k}^z)\eta^{(1)2} - \frac{2}{\bar{v}}\tilde{\psi}_{c2}(0)(\eta^{(1)z})^2;$$

$$0 = c_{13}^{E0}\varepsilon_1 + c_{23}^{E0}\varepsilon_2 + c_{33}^{E0}\varepsilon_3 + \frac{\tilde{\delta}_{s3}}{\bar{v}}\left(1+\frac{2N_s}{D_6}\right) - \frac{2\tilde{\delta}_{13}}{\bar{v}}\left(1-\frac{2N_1 \operatorname{ch} x_q}{D_6}\right) - -\frac{2}{\bar{v}}\tilde{\psi}_{a3}(\mathbf{k}^z)\eta^{(1)2} - \frac{2}{\bar{v}}\tilde{\psi}_{c3}(0)(\eta^{(1)z})^2,$$

$$\sigma_6 = c_{66}^{E0}\varepsilon_6 - e_{36}^0 E_3 - \frac{2}{\bar{v}}\tilde{\delta}_{s6}\frac{N_{s6}}{D_6} + \frac{2}{\bar{v}}\tilde{\delta}_{16}\frac{N_{16}\operatorname{ch} x_q}{D_6} + \frac{2}{\bar{v}}\tilde{\delta}_{a6}\frac{N_{a6}}{D_6} + \frac{4}{\bar{v}}\tilde{\psi}_6\eta^{(1)z},$$

$$P_3 = e_{36}^0\varepsilon_6 + \chi_{33}^{\varepsilon 0}E_3 + 2\frac{\mu_3}{v}\frac{m_6}{D_6}. \tag{3.4}$$

Тут використані такі позначення:

$$N_s = aa_s \operatorname{ch}(2z + \beta\delta_{s6}\varepsilon_6), \quad N_1 = bb_1 \operatorname{ch}(z - \beta\delta_{16}\varepsilon_6),$$

$$N_{s6} = aa_s \operatorname{sh}(2z+\beta\delta_{s6}\varepsilon_6), N_{16} = 4bb_1 \operatorname{sh}(z-\beta\delta_{16}\varepsilon_6), N_{a6} = a_6 - \frac{\operatorname{ch} 2x_q}{a_6}.$$

В ролі початкового стану кристалу виберемо стан, що при температурі $T = T_N + 0$ відповідає нульовій деформації ($\varepsilon_i = 0, \varepsilon_6 = 0$) при нульовому тиску і відсутності зовнішнього поля. Тоді з рівнянь (3.8) знаходимо зв'язок між параметрами $\tilde{\delta}_{si}$ і $\tilde{\delta}_{1i}$

$$\tilde{\delta}_{1i}^{+} = \tilde{\delta}_{si}^{+}\frac{2 + 3e^{-\frac{\tilde{\varepsilon}'^0}{T_N}} + 4e^{-\frac{\tilde{w}'^0}{T_N}}}{4 + 2e^{-\frac{\tilde{\varepsilon}'^0}{T_N}}}. \tag{3.5}$$

При переході в антисегнетоелектричну фазу в напрямі осі c виникає деформація стиску, що дорівнює $\varepsilon_3^{T_N} = -8 \cdot 10^{-3}$, а в напрямі осей a і b деформації розтягу $\varepsilon_1^{T_N} = 2,7 \cdot 10^{-3}$ і $\varepsilon_2^{T_N} = 4 \cdot 10^{-3}$ [2]. Тому із системи (3.3) при $T = T_N - 0$, відсутності зовнішнього поля

E_3 отримуємо наступні рівняння:

$$0 = c_{i1}^{E0}\varepsilon_1^{T_N} + c_{i2}^{E0}\varepsilon_2^{T_N} + c_{i3}^{E0}\varepsilon_3^{T_N} - \frac{2}{\bar{v}}\tilde{\psi}_{ci}(\mathbf{k}^z)(\eta_{T_N}^{(1)})^z + + \frac{1}{\bar{v}[\operatorname{ch} 2x_{T_N} + 4e^{-\frac{1}{T_N}(\tilde{w}'^0 + \sum_i \tilde{\delta}_{1i}\varepsilon_i^{T_N})}\operatorname{ch} x_{T_N} + e^{-\frac{1}{T_N}(\tilde{\varepsilon}'^0 + \sum_i \tilde{\delta}_{si}\varepsilon_i^{T_N})} + 1]} \times$$
$$\times \Bigg\{ \tilde{\delta}_{si}[\operatorname{ch} 2x_{T_N} + 4e^{-\frac{1}{T_N}(\tilde{w}'^0 + \sum_i \tilde{\delta}_{1i}\varepsilon_i^{T_N})}\operatorname{ch} x_{T_N} + 3e^{-\frac{1}{T_N}(\tilde{\varepsilon}'^0 + \sum_i \tilde{\delta}_{si}\varepsilon_i^{T_N})} + +1] - \tilde{\delta}_{1i}\left[\operatorname{ch} 2x_{T_N} + e^{-\frac{1}{T_N}(\varepsilon'^0 + \sum_i \tilde{\delta}_{si}\varepsilon_i^{T_N})} + 1\right]\Bigg\}. \tag{3.6}$$

Щоб при $\sigma_6 = 0$ виконувалась умова $\varepsilon_6 = 0$, необхідно, щоб $1 - \operatorname{ch} 2x = 0$. Дослідимо тепер пружні властивості ДАСОФ, що зв'язані з дейтронним впорядкуванням. Матриця сталих пружності для антисегнетоелектричної фази має такий вигляд:

$$\begin{pmatrix} c_{11}^E & c_{12}^E & c_{13}^E & 0 & 0 & 0 \\ c_{12}^E & c_{22}^E & c_{23}^E & 0 & 0 & 0 \\ c_{13}^E & c_{23}^E & c_{33}^E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44}^E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{55}^E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66}^E \end{pmatrix}.$$

Зі співвідношень (3.3) отримуємо вирази для ізотермічних пружних сталих при постійному електричному полі при $E_3 = 0$ і $\sigma_6 = 0$:

$$c_{ij}^E = c_{ij}^{E0} - -\frac{4}{\bar{v}[D - 2(\varkappa_1 + \varkappa_2)\varphi_a^\eta]T}\Big\{\psi_{ai}(\mathbf{k}^z)\psi_{aj}(\mathbf{k}^z)2(\varkappa_1 + \varkappa_2)\eta^{(1)2} + +\psi_{ai}(\mathbf{k}^z)(-2\delta_{1j}r_1 + \delta_{sj}r_s)\eta^{(1)} + \psi_{aj}(\mathbf{k}^z)(-2\delta_{1i}r_1 + \delta_{si}r_s)\eta^{(1)}\Big\} - -\frac{4\varphi_a^\eta}{\bar{v}D[D - 2(\varkappa_1 + \varkappa_2)\varphi_a^\eta]T}(-2\delta_{1i}r_1 + \delta_{si}r_s)(-2\delta_{1j}r_1 + \delta_{sj}r_s) - -\frac{2}{\bar{v}D^2T}(\tilde{\delta}_{1i}4bb_1 \operatorname{ch} x + \tilde{\delta}_{si}aa_s)(\tilde{\delta}_{1j}4bb_1 \operatorname{ch} x + \tilde{\delta}_{sj}aa_s) + +\frac{2}{\bar{v}DT}(\tilde{\delta}_{1i}\tilde{\delta}_{1j}4bb_1 \operatorname{ch} x + \tilde{\delta}_{si}\tilde{\delta}_{sj}aa_s), \tag{3.7}$$

$$c_{66}^E = c_{66}^{E0} + \frac{8\psi_6}{v}\frac{\beta(-\psi_6\varkappa_6 + f_6)}{D - 2\varkappa_6\varphi_c^\eta} - \frac{4\beta\varphi_c^\eta f_6^2}{vD(D - 2\varkappa_6\varphi_c^\eta)} - -\frac{2}{\bar{v}DT}(\tilde{\delta}_{16}^2 4bb_1 \operatorname{ch} x + \tilde{\delta}_{s6}^2 aa_s + \tilde{\delta}_{a6}^2 2\operatorname{ch}^2 x). \tag{3.8}$$

Тут використані такі позначення:

$$
\begin{aligned}
\varphi_a^\eta &= \frac{1}{1-\eta^{(1)2}} + \beta[\nu_a^0(\mathbf{k}^z) + \sum_i \psi_{ai}(\mathbf{k}^z)\varepsilon_i],\\
\varphi_c^\eta &= \frac{1}{1-\eta^{(1)2}} + \beta[\nu_c^0(0) + \sum_i \psi_{ci}(0)\varepsilon_i],\\
\varkappa_1 &= bb_1(\operatorname{ch} x - 2\eta^{(1)} \operatorname{sh} x), \quad \varkappa_2 = \operatorname{ch} 2x - \eta^{(1)} \operatorname{sh} 2x,\\
r_1 &= bb_1(\operatorname{sh} x - 2\eta^{(1)} \operatorname{ch} x), \quad r_s = \eta^{(1)} aa_s,\\
\varkappa_6 &= bb_1 \operatorname{ch} x + aa_s, \qquad f_6 = \delta_{s6} aa_s - \delta_{16} 2bb_1 \operatorname{ch} x.
\end{aligned}
\tag{3.9}
$$

У параелектричній фазі

$$
c_{ij}^E = c_{ij}^{E0} - \tag{3.10}
$$

$$
-\frac{2}{\bar v D_+^2 T}\{2(\tilde\delta_{1i}\tilde\delta_{1j}4b + \tilde\delta_{si}\tilde\delta_{sj}a) + (\tilde\delta_{1i}-\tilde\delta_{si})(\tilde\delta_{1j}-\tilde\delta_{sj})4ba\},
$$

$$
\begin{aligned}
D_+ &= 2 + a + 4b,\\
c_{66}^E &= c_{66}^{E0} + \frac{8\tilde\psi_6}{\bar v}\frac{-\tilde\psi_6(a+b) + \tilde\delta_{s6}a - 2\tilde\delta_{16}b}{(2-a+2b)T - 2\tilde\nu_c(0)(a+b)} -\\
&-\frac{4}{\bar v}\frac{[1+1/T\tilde\nu_c(0)](\delta_{s6}a - 2\tilde\delta_{16}b)^2}{(2+a+4b)[(2-a+2b)T - 2\tilde\nu_c(0)(a+b)]} -\\
&-\frac{2}{\bar v T}\frac{\tilde\delta_{s6}^2 a + \tilde\delta_{16}^2 4b + 2\tilde\delta_{a6}^2}{2+a+4b}.
\end{aligned}
\tag{3.11}
$$

Дейтерований дигідрофосфат амонію в параелектричній фазі належить до тетрагонально-скаленоедричного класу $\bar 4 \cdot m$ тетрагональної системи і володіє п'єзоелектричними властивостями. Матриця коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги для цього класу кристалів має вигляд

$$
\begin{pmatrix}
0 & 0 & 0 & e_{14} & 0 & 0\\
0 & 0 & 0 & 0 & e_{14} & 0\\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e_{36}
\end{pmatrix}.
$$

Симетрія сукупності доменів одної осі антиполяризації в цьому кристалі $2:2$, а всього кристалу, що розбитий на домени, знову $\bar 4 \cdot m$.

В рамках запропонованої моделі можна розрахувати ізотермічний коефіцієнт п'єзоелектричної напруги e_{36}. В антисегнетоелектричній фазі п'єзомодуль e_{36} при $E_3 = 0$ і $\sigma_6 = 0$ має такий вигляд:

$$
e_{36} = e_{36}^0 + +2\frac{\mu_3}{v}\frac{1}{T}\frac{-2\varkappa_6 + f_6}{D - 2\varkappa_6\varphi_c^\eta}. \tag{3.12}
$$

В параелектричній фазі це співвідношення набуває такого вигляду:

$$
e_{36} = e_{36}^0 + 2\frac{\mu_3}{v}\frac{1}{T}\frac{-2\psi_6(a+b) + \tilde\delta_{s6}a - 2\tilde\delta_{16}b}{-a+2+2b-2\beta\tilde\nu_c^0(0)(a+b)}. \tag{3.13}
$$

Розрахуємо тепер ізотермічну статичну діелектричну сприйнятливість ДАСОФ уздовж c-осі у випадку механічно затиснутого кристалу при $E_3 = 0$ і $\sigma_6 = 0$:

$$
\chi_{33}^\varepsilon = \chi_{33}^{\varepsilon 0} + \bar v \frac{\mu_3^2}{v^2}\frac{1}{T}\frac{2\varkappa_6}{D - 2\varkappa_6\varphi_c^\eta}, \tag{3.14}
$$

а при $T > T_N$

$$
\chi_{33}^\varepsilon = \chi_{33}^{\varepsilon 0} + \bar v \frac{\mu_3^2}{v^2}\frac{1}{T}\frac{2(a+b)}{2-a+2b-\frac{2}{T}\tilde\nu_c^0(0)(a+b)}.
$$

Обмежуючись у співвідношеннях (3.4) лінійними членами, можна отримати такі системи рівнянь:

$$
\begin{aligned}
&c_{11}^E s_{11}^E + c_{12}^E s_{12}^E + c_{13}^E s_{13}^E = 1, &&c_{11}^E s_{12}^E + c_{12}^E s_{22}^E + c_{13}^E s_{23}^E = 0,\\
&c_{12}^E s_{11}^E + c_{22}^E s_{12}^E + c_{23}^E s_{13}^E = 0, &&c_{12}^E s_{12}^E + c_{22}^E s_{22}^E + c_{23}^E s_{23}^E = 1,\\
&c_{13}^E s_{11}^E + c_{23}^E s_{12}^E + c_{33}^E s_{13}^E = 0, &&c_{13}^E s_{12}^E + c_{23}^E s_{22}^E + c_{33}^E s_{23}^E = 0,\\
&c_{11}^E s_{13}^E + c_{12}^E s_{23}^E + c_{13}^E s_{33}^E = 0, &&s_{66}^E = \frac{1}{c_{66}^E},\\
&c_{12}^E s_{13}^E + c_{22}^E s_{23}^E + c_{23}^E s_{33}^E = 0,\\
&c_{13}^E s_{13}^E + c_{23}^E s_{23}^E + c_{33}^E s_{33}^E = 1.
\end{aligned}
\tag{3.15}
$$

Звідси отримуємо ізотермічні податливості при постійному полі:

$$
\begin{aligned}
&s_{11}^E = \frac{1}{\Delta}\begin{vmatrix} c_{22}^E & c_{23}^E\\ c_{23}^E & c_{33}^E\end{vmatrix}, \quad s_{12}^E = -\frac{1}{\Delta}\begin{vmatrix} c_{12}^E & c_{13}^E\\ c_{23}^E & c_{33}^E\end{vmatrix}, \quad s_{13}^E = \frac{1}{\Delta}\begin{vmatrix} c_{12}^E & c_{13}^E\\ c_{22}^E & c_{23}^E\end{vmatrix},\\
&s_{22}^E = \frac{1}{\Delta}\begin{vmatrix} c_{11}^E & c_{13}^E\\ c_{13}^E & c_{33}^E\end{vmatrix}, \quad s_{23}^E = -\frac{1}{\Delta}\begin{vmatrix} c_{11}^E & c_{13}^E\\ c_{12}^E & c_{23}^E\end{vmatrix}, \quad s_{33}^E = \frac{1}{\Delta}\begin{vmatrix} c_{11}^E & c_{12}^E\\ c_{12}^E & c_{22}^E\end{vmatrix},\\
&\Delta = \begin{vmatrix} c_{11}^E & c_{12}^E & c_{13}^E\\ c_{12}^E & c_{22}^E & c_{23}^E\\ c_{13}^E & c_{23}^E & c_{33}^E\end{vmatrix}.
\end{aligned}
\tag{3.16}
$$

Використовуючи вирази (3.4) і (3.5) та відомі співвідношення між пружними, діелектричними і п'єзоелектричними характеристиками ДАСОФ, отримуємо ізотермічну сталу п'єзоелектричної напруги h_{36}:

$$
h_{36} = \frac{e_{36}}{\chi_{33}^\varepsilon};
$$

ізотермічну пружну сталу при сталій поляризації c_{66}^{P}:

$$c_{66}^{P} = c_{66}^{E} + e_{36}h_{36};$$

ізотермічний коефіцієнт п'єзоелектричної деформації d_{36}:

$$d_{36} = \frac{e_{36}}{c_{66}^{E}};$$

ізотермічну сталу п'єзоелектричної деформації g_{36}:

$$g_{36} = \frac{h_{36}}{c_{66}^{P}}; \tag{3.17}$$

ізотермічну діелектричну сприйнятливість при $\sigma = const$:

$$\chi_{33}^{\sigma} = \chi_{33}^{\varepsilon} + e_{36}d_{36}.$$

4. Квадратичні пружні, п'єзоелектричні характеристики $ND_4D_2PO_4$ і коефіцієнти електрострикції

При розгляді ефектів другого порядку в кристалі затравочну частину гамільтоніану (4.1) виберемо в такому вигляді:

$$H^0 = H_{13}^0 + H_{23}^0,$$

де

$$H_{23}^0 = N\left\{\frac{\bar{v}}{3}\sum_{ijl=1}^{3} c_{ijl}^{E0}\varepsilon_i\varepsilon_j\varepsilon_l + \bar{v}\sum_{i=1}^{3} c_{66i}^{E0}\varepsilon_6^2\varepsilon_i - \right.$$
$$\left. -2\bar{v}\sum_{i=1}^{3} e_{36i}^0 E_3\varepsilon_6\varepsilon_i - 2\bar{v}\sum_{i=1}^{3} H_{i33}^0\varepsilon_i E_3^2\right\},$$

а c_{ijl}^{E0}, c_{66}^{E0} – "затравочні" квадратичні пружні сталі, e_{36i}^0 – "затравочні" квадратичні коефіцієнти п'єзоелектричної напруги, H_{i3}^0 – "затравочні" коефіцієнти електрострикції.

Розрахуємо тепер квадратичні пружні сталі. В антисегнетоелектричній фазі вирази для c_{ijl}^{E} і c_{66l}^{E} досить складні і тому наведемо лише результати розрахунку в параелектричній фазі:

$$c_{ijl}^{E} = \left(\frac{\partial c_{ij}}{\partial \varepsilon_l}\right)_{E_3} = c_{ijl}^{E0} + \frac{1}{\bar{v}D_+T^2}\left(\tilde{\delta}_{1i}\tilde{\delta}_{1j}\tilde{\delta}_{1l}4b + \tilde{\delta}_{si}\tilde{\delta}_{sj}\tilde{\delta}_{sl}a\right) -$$

$$-\frac{1}{\bar{v}D_+^2T^2}\left[\left(\tilde{\delta}_{1i}4b + \tilde{\delta}_{si}a\right)\left(\tilde{\delta}_{1j}\tilde{\delta}_{1l}4b + \tilde{\delta}_{sj}\tilde{\delta}_{sl}a\right) + \right.$$
$$+\left(\tilde{\delta}_{1j}4b + \tilde{\delta}_{sj}a\right)\left(\tilde{\delta}_{1i}\tilde{\delta}_{1l}4b + \tilde{\delta}_{si}\tilde{\delta}_{sl}a\right) + \tag{4.1}$$
$$\left. +\left(\tilde{\delta}_{1l}4b + \tilde{\delta}_{sl}a\right)\left(\tilde{\delta}_{1i}\tilde{\delta}_{1j}4b + \tilde{\delta}_{si}\tilde{\delta}_{sj}a\right)\right] +$$
$$+\frac{2}{\bar{v}D_+^3T^3}\left(\tilde{\delta}_{1i}4b + \tilde{\delta}_{si}a\right)\left(\tilde{\delta}_{1j}4b + \tilde{\delta}_{sj}a\right)\left(\tilde{\delta}_{1l}4b + \tilde{\delta}_{sl}a\right),$$

$$c_{66i}^{E} = \left(\frac{\partial \sigma_{66}}{\partial \varepsilon_i}\right)_{E_3} = c_{66i}^{E0} +$$
$$+\frac{8}{\bar{v}T^2[2 - a + 2b - 2\beta\nu_c^0(0)(a+b)]^2}\left\{-2\tilde{\psi}_6^2\tilde{\psi}_{ci}(0)(a+b)^2 + \right.$$
$$+\tilde{\psi}_6^2\left[2\left(\tilde{\delta}_{si}a + \tilde{\delta}_{1i}b\right) + \left(\tilde{\delta}_{si} - \tilde{\delta}_{1i}\right)3ab\right] +$$
$$+2\tilde{\psi}_6\tilde{\psi}_{ci}(0)\left(\tilde{\delta}_{s6} - \tilde{\delta}_{16}2b\right)(a+b) +$$
$$+2\tilde{\psi}_6\beta\nu_c^0(0)\left(\tilde{\delta}_{s6} + 2\tilde{\delta}_{16}\right)\left(\tilde{\delta}_{si} - \tilde{\delta}_{1i}\right)ab -$$
$$-\tilde{\psi}_6\left[\left(\tilde{\delta}_{s6}\tilde{\delta}_{si}2a - \tilde{\delta}_{16}\tilde{\delta}_{1i}2b\right) + \left(\tilde{\delta}_{s6} - \tilde{\delta}_{16}\right)\left(\tilde{\delta}_{si} - \tilde{\delta}_{1i}\right)2ab\right] -$$
$$\left. -\tilde{\psi}_{ci}(0)\frac{1}{2}\left(\tilde{\delta}_{s6}a - \tilde{\delta}_{16}2b\right)^2\right\} + \tag{4.2}$$
$$+\frac{8}{\bar{v}T^2(2+a+4b)\left[(2-a+2b) - 2\beta\nu_c^0(0)(a+b)\right]}\times$$
$$\times\left[1 + \beta\nu_c^0(0)\right]\left(\tilde{\delta}_{s6}a - \tilde{\delta}_{16}2b\right)\left(\tilde{\delta}_{s6}a - \tilde{\delta}_{16}\tilde{\delta}_{1i}b\right) -$$
$$-\frac{8}{\bar{v}T^2(2+a+4b)^2\left[(2-a+2b) - 2\beta\nu_c^0(0)(a+b)\right]^2}\times$$
$$\times\beta\nu_c^0(0)[1 + \beta\nu_c^0(0)]\left(\tilde{\delta}_{s6}a\tilde{\delta}_{16}2b\right)^2\times$$
$$\times\left\{\tilde{\delta}_{si}a(2 + 2a + 5b) + \tilde{\delta}_{1i}b(2 + 5a + 8b)\right\} -$$
$$-\frac{4}{\bar{v}T^2(2+a+4b)^2\left[(2-a+2b) - 2\beta\nu_c^0(0)(a+b)\right]^2}\times$$
$$\times\left[1 + \beta\nu_c^0(0)\right]\left(\tilde{\delta}_{s6}a - \tilde{\delta}_{16}2b\right)^2\times$$
$$\times\left\{\tilde{\delta}_{si}a(a+b) - \tilde{\delta}_{1i}2b(6 - a + 8b)\right\} +$$

$$+\frac{4}{\bar{v}T^2(2+a+4b)^2}\left\{\left[\left(\tilde{\delta}_{s6}^2-\tilde{\delta}_{a6}^2\right)\tilde{\delta}_{si}a+\left(\tilde{\delta}_{16}^2-\tilde{\delta}_{a6}^2\right)\tilde{\delta}_{1i}4b\right]+\right.$$
$$\left.+\left(\tilde{\delta}_{s6}^2-\tilde{\delta}_{16}^2\right)\left(\tilde{\delta}_{si}-\tilde{\delta}_{1i}\right)2ab\right\}.$$

Використовуючи вираз (3.13), можна розрахувати квадратичний коефіцієнт п'єзоелектричної напруги e_{36i} недеформованого кристалу:

$$\begin{aligned}
e_{36i} &= e_{36i}^0+\frac{\mu_3}{v}\frac{1}{T^2\Big[(2-a+2b)-2\beta\nu_c^0(0)(a+b)\Big]^2}\times\\
&\times\Big\{-4\tilde{\psi}_6\tilde{\psi}_{6i}(0)(a+b)^2+\\
&+2\tilde{\psi}_6\Big[\Big(\tilde{\delta}_{si}2a+\tilde{\delta}_{1i}2b\Big)+\Big(\tilde{\delta}_{si}-\tilde{\delta}_{1i}\Big)3ab\Big]+\\
&+2\tilde{\psi}_{6i}(0)\Big(\tilde{\delta}_{s6}-\tilde{\delta}_{16}2b\Big)(a+b)+\\
&+2\beta\nu_c^0(0)\Big(\tilde{\delta}_{s6}+2\tilde{\delta}_{16}\Big)\Big(\tilde{\delta}_{si}-\tilde{\delta}_{1i}\Big)ab-\\
&-\Big[\Big(\tilde{\delta}_{s6}\tilde{\delta}_{si}2a-\tilde{\delta}_{16}\tilde{\delta}_{1i}2b\Big)+\Big(\tilde{\delta}_{s6}-\tilde{\delta}_{16}\Big)\Big(\tilde{\delta}_{si}-\tilde{\delta}_{1i}\Big)2ab\Big]\Big\}.
\end{aligned}\tag{4.3}$$

На основі співвідношення (3.14) можна розрахувати коефіцієнт електрострикції

$$\begin{aligned}
H_{i33} &= \frac{1}{2}\left(\frac{\partial\chi_{33}^\varepsilon}{\partial\varepsilon_i}\right)=H_{i33}^0+\\
&+\bar{v}\frac{\mu_3^2}{v^2}\frac{1}{T^2\Big[(2-a+2b)-2\beta\nu_c^0(0)(a+b)\Big]^2}\Big\{2\tilde{\psi}_{ci}(0)(a+b)^2-\\
&-2\Big(\tilde{\delta}_{si}a+\tilde{\delta}_{1i}b\Big)-3ab\Big(\tilde{\delta}_{si}-\tilde{\delta}_{1i}\Big)\Big\},\\
H_{133} &= H_{233}.
\end{aligned}\tag{4.4}$$

Між коефіцієнтами (3.11)-(3.17) і (4.1)-(4.4) існують певні співвідношення, які можна знайти шляхом підстановок. У результаті легко отримати наступні вирази:

$$e_{3i6i}=c_{66i}^E d_{36}+\sum_{j=1}^3 c_{ij}^E c_{66}^E d_{3j6j},$$

$$d_{3i6i}=s_{66i}^E e_{36}+\sum_{j=1}^3 s_{ij}^E s_{66}^E e_{3j6j},$$

$$\begin{aligned}
h_{3i6i} &= c_{66i}^P g_{36}+\sum_{j=1}^3 c_{ij}^P c_{66}^P g_{3j6j},\\
g_{3i6i} &= s_{66i}^P h_{36}+\sum_{j=1}^3 s_{ij}^P s_{66}^P h_{3j6j},\\
c_{66i}^P &= c_{66i}^E+e_{36}h_{3i6i}+h_{36}e_{3i6i},\\
s_{66i}^P &= s_{66i}^E-d_{36}g_{3i6i}-g_{36}d_{3i6i},\\
e_{3i6i} &= \chi_{33}^\varepsilon h_{3i6i}+h_{36}H_{i3}=\chi_{33}^\varepsilon(h_{3i6i}+e_{36}G_{i3}),\\
d_{3i6i} &= \chi_{33}^\sigma g_{3i6i}+g_{36}R_{i3}=\chi_{33}^\sigma(g_{3i6i}+d_{36}Q_{i3}),\\
h_{3i6i} &= k_{33}^\varepsilon e_{3i6i}-e_{36}G_{i3}=k_{33}^\varepsilon(e_{3i6i}-h_{36}H_{i3}),\\
g_{3i6i} &= k_{33}^\sigma d_{3i6i}-d_{36}Q_{i3}=k_{33}^\sigma(d_{3i6i}-g_{36}R_{i3}),\\
G_{i3} &= -g_{36}h_{3i6i}+\sum_{j=1}^3 c_{ij}^P(Q_{i3}-h_{36}g_{3j6j})=\Big(k_{33}^\varepsilon\Big)^2H_{i3},\\
Q_{i3} &= h_{36}g_{3i6i}+\sum_{j=1}^3 s_{ij}^P(G_{i3}+g_{36}h_{3j6j})=\Big(k_{33}^\sigma\Big)^2R_{i3},\\
H_{i3} &= -d_{36}e_{3i6i}+\sum_{j=1}^3 c_{ij}^E(R_{i3}-e_{36}d_{3j6j})=\Big(\chi_{33}^\varepsilon\Big)^2G_{i3},\\
R_{i3} &= e_{36}d_{3i6i}+\sum_{j=1}^3 s_{ij}^E(H_{i3}+d_{36}e_{3j6j})=\Big(\chi_{33}^\sigma\Big)^2Q_{i3}.
\end{aligned}\tag{4.5}$$

5. Динамічна проникність ДАСОФ при прикладанні електричного поля E_3

Динамічні характеристики ДАСОФ будемо досліджувати, використовуючи динамічну модель антисегнетоактивних ортофосфатів, що грунтується на ідеях стохастичної моделі Глаубера [49], в рамках якої часова залежність функцій розподілу дейтронів описується рівнянням

$$-\alpha\frac{d}{dt}\langle\prod_f\sigma_{qf}\rangle=\sum_{f'}\langle\prod_f\sigma_{qf}\Big[1-\sigma_{qf'}\tanh\frac{\beta}{2}\varepsilon_{qf}^z\Big]\rangle,\tag{5.1}$$

де α – стала, що має розмірність часу та ефективно визначає часову шкалу динамічних процесів; ε_{qf}^z – локальне поле при наявності поля E_3, що діє на дейтрон f-го зв'язку в q-ій комірці. Для полів ε_{qf}^z на основі гамільтоніану (2.6) можна отримати такі співвідношення:

$$
\begin{aligned}
&\tanh\frac{\beta}{2}\varepsilon^z_{q1} = \tanh\Bigg\{-\frac{\beta}{4}(V_a+\delta_{a6}\varepsilon_6)\sigma_{q2} - \frac{\beta}{4}(V_a-\delta_{a6}\varepsilon_6)\sigma_{q4} - \\
&-\frac{\beta}{4}U_a\sigma_{q3} - \frac{\beta}{16}\Phi_a\sigma_{q2}\sigma_{q3}\sigma_{q4} - \\
&-\frac{\beta}{4}\left(-\frac{\delta_{s6}\varepsilon_6}{2} - \delta_{16}\varepsilon_6\right)(\sigma_{q2}\sigma_{q3}+\sigma_{q3}\sigma_{q4}+\sigma_{q2}\sigma_{q4}) - \\
&-\frac{\beta}{4}\left(-\frac{\delta_{s6}\varepsilon_6}{2} + \delta_{16}\varepsilon_6\right) - \frac{1}{2}z_{q14}\Bigg\}, \\
&\tanh\frac{\beta}{2}\varepsilon^z_{q2} = \tanh\Bigg\{-\frac{\beta}{4}(V_a+\delta_{a6}\varepsilon_6)\sigma_{q1} - \frac{\beta}{4}(V_a-\delta_{a6}\varepsilon_6)\sigma_{q3} - \\
&-\frac{\beta}{4}U_a\sigma_{q4} - \frac{\beta}{16}\Phi_a\sigma_{q1}\sigma_{q3}\sigma_{q4} - \\
&-\frac{\beta}{4}\left(-\frac{\delta_{s6}\varepsilon_6}{2} - \delta_{16}\varepsilon_6\right)(\sigma_{q1}\sigma_{q4}+\sigma_{q3}\sigma_{q4}+\sigma_{q1}\sigma_{q3}) - \\
&-\frac{\beta}{4}\left(-\frac{\delta_{s6}\varepsilon_6}{2} + \delta_{16}\varepsilon_6\right) + \frac{1}{2}z_{q23}\Bigg\}, \qquad (5.2)\\
&\tanh\frac{\beta}{2}\varepsilon^z_{q3} = \tanh\Bigg\{-\frac{\beta}{4}(V_a+\delta_{a6}\varepsilon_6)\sigma_{q4} - \frac{\beta}{4}(V_a-\delta_{a6}\varepsilon_6)\sigma_{q2} - \\
&-\frac{\beta}{4}U_a\sigma_{q1} - \frac{\beta}{16}\Phi_a\sigma_{q1}\sigma_{q2}\sigma_{q4} - \\
&-\frac{\beta}{4}\left(-\frac{\delta_{s6}\varepsilon_6}{2} - \delta_{16}\varepsilon_6\right)(\sigma_{q1}\sigma_{q2}+\sigma_{q1}\sigma_{q4}+\sigma_{q2}\sigma_{q4}) - \\
&-\frac{\beta}{4}\left(-\frac{\delta_{s6}\varepsilon_6}{2} + \delta_{16}\varepsilon_6\right) + \frac{1}{2}z_{q23}\Bigg\}, \\
&\tanh\frac{\beta}{2}\varepsilon^z_{q4} = \tanh\Bigg\{-\frac{\beta}{4}(V_a+\delta_{a6}\varepsilon_6)\sigma_{q3} - \frac{\beta}{4}(V_a-\delta_{a6}\varepsilon_6)\sigma_{q1} - \\
&-\frac{\beta}{4}U_a\sigma_{q2} - \frac{\beta}{16}\Phi_a\sigma_{q1}\sigma_{q2}\sigma_{q4} - \\
&-\frac{\beta}{4}\left(-\frac{\delta_{s6}\varepsilon_6}{2} - \delta_{16}\varepsilon_6\right)(\sigma_{q1}\sigma_{q2}+\sigma_{q2}\sigma_{q3}+\sigma_{q1}\sigma_{q3}) - \\
&-\frac{\beta}{4}\left(-\frac{\delta_{s6}\varepsilon_6}{2} + \delta_{16}\varepsilon_6\right) - \frac{1}{2}z_{q14}\Bigg\},
\end{aligned}
$$

де

$$z_{q14} = -x_q + z, \qquad z_{q23} = x_q + z.$$

Праві сторони в (5.2) можна записати у такому вигляді:

$$
\begin{aligned}
&\tanh\frac{\beta}{2}\varepsilon^z_{q1} = P^z_{q14}\sigma_{q3} + Q^z_{q141}\sigma_{q2} + Q^z_{q142}\sigma_{q4} + R^z_{q14}\sigma_{q2}\sigma_{q3}\sigma_{q4} + \\
&+M^z_{q141}\sigma_{q2}\sigma_{q3} + M^z_{q142}\sigma_{q3}\sigma_{q4} + N^z_{q14}\sigma_{q2}\sigma_{q4} + L^z_{q14}, \\
&\tanh\frac{\beta}{2}\varepsilon^z_{q2} = P^z_{q23}\sigma_{q4} + Q^z_{q231}\sigma_{q1} + Q^z_{q232}\sigma_{q3} + R^z_{q23}\sigma_{q1}\sigma_{q3}\sigma_{q4} + \\
&+M^z_{q231}\sigma_{q4}\sigma_{q1} + M^z_{q232}\sigma_{q3}\sigma_{q4} + N^z_{q23}\sigma_{q1}\sigma_{q3} + L^z_{q23}, \qquad (5.3)\\
&\tanh\frac{\beta}{2}\varepsilon^z_{q3} = P^z_{q23}\sigma_{q1} + Q^z_{q231}\sigma_{q4} + Q^z_{q232}\sigma_{q2} + R^z_{q23}\sigma_{q1}\sigma_{q2}\sigma_{q4} + \\
&+M^z_{q231}\sigma_{q1}\sigma_{q4} + M^z_{q232}\sigma_{q1}\sigma_{q2} + N^z_{q23}\sigma_{q2}\sigma_{q4} + L^z_{q23}, \\
&\tanh\frac{\beta}{2}\varepsilon^z_{q4} = P^z_{q14}\sigma_{q2} + Q^z_{q241}\sigma_{q3} + Q^z_{q142}\sigma_{q1} + R^z_{q14}\sigma_{q1}\sigma_{q2}\sigma_{q4} + \\
&+M^z_{q141}\sigma_{q2}\sigma_{q3} + M^z_{q142}\sigma_{q1}\sigma_{q2} + N^z_{q14}\sigma_{q1}\sigma_{q3} + L^z_{q14}.
\end{aligned}
$$

Прирівнюючи праві сторони виразів (5.2) і (5.3) і враховуючи, що $\sigma_{qf} = \pm 1$, знаходимо вирази для коефіцієнтів P^z_{q14}, …, L^z_{q14}:

$$
\begin{aligned}
P^z_{q\substack{14\\23}} &= \frac{1}{8}\Big(l^z_{q1\substack{14\\23}} - l^z_{q2\substack{14\\23}} + n^z_{q1\substack{14\\23}} - n^z_{q2\substack{14\\23}} + \\
&\quad +m^z_{q1\substack{14\\23}} - m^z_{q2\substack{14\\23}} + m^z_{q3\substack{14\\23}} - m^z_{q4\substack{14\\23}}\Big), \\
Q^z_{q\substack{14\\23}1} &= \frac{1}{8}\Big(l^z_{q1\substack{14\\23}} - l^z_{q2\substack{14\\23}} - n^z_{q1\substack{14\\23}} + n^z_{q2\substack{14\\23}} + \\
&\quad +m^z_{q1\substack{14\\23}} + m^z_{q2\substack{14\\23}} - m^z_{q3\substack{14\\23}} - m^z_{q4\substack{14\\23}}\Big), \\
Q^z_{q\substack{14\\23}2} &= \frac{1}{8}\Big(l^z_{q1\substack{14\\23}} - l^z_{q2\substack{14\\23}} - n^z_{q1\substack{14\\23}} + n^z_{q2\substack{14\\23}} - \\
&\quad -m^z_{q1\substack{14\\23}} - m^z_{q2\substack{14\\23}} + m^z_{q3\substack{14\\23}} + m^z_{q4\substack{14\\23}}\Big), \\
R^z_{q\substack{14\\23}} &= \frac{1}{8}\Big(l^z_{q1\substack{14\\23}} - l^z_{q2\substack{14\\23}} + n^z_{q1\substack{14\\23}} + n^z_{q2\substack{14\\23}} - \\
&\quad -m^z_{q1\substack{14\\23}} + m^z_{q2\substack{14\\23}} - m^z_{q3\substack{14\\23}} + m^z_{q4\substack{14\\23}}\Big), \qquad (5.4)\\
M^z_{q\substack{14\\23}1} &= \frac{1}{8}\Big(l^z_{q1\substack{14\\23}} + l^z_{q2\substack{14\\23}} - n^z_{q1\substack{14\\23}} - n^z_{q2\substack{14\\23}} + \\
&\quad +m^z_{q1\substack{14\\23}} - m^z_{q2\substack{14\\23}} - m^z_{q3\substack{14\\23}} + m^z_{q4\substack{14\\23}}\Big), \\
M^z_{q\substack{14\\23}2} &= \frac{1}{8}\Big(l^z_{q1\substack{14\\23}} + l^z_{q2\substack{14\\23}} - n^z_{q1\substack{14\\23}} - n^z_{q2\substack{14\\23}} - \\
&\quad -m^z_{q1\substack{14\\23}} + m^z_{q2\substack{14\\23}} + m^z_{q3\substack{14\\23}} - m^z_{q4\substack{14\\23}}\Big),
\end{aligned}
$$

$$N^z_{q{}^{14}_{23}} = \frac{1}{8}\Big(l^z_{q1{}^{14}_{23}} + l^z_{q2{}^{14}_{23}} + n^z_{q1{}^{14}_{23}} + n^z_{q2{}^{14}_{23}} -$$
$$-m^z_{q1{}^{14}_{23}} - m^z_{q2{}^{14}_{23}} - m^z_{q3{}^{14}_{23}} - m^z_{q4{}^{14}_{23}}\Big),$$
$$L^z_{q{}^{14}_{23}} = \frac{1}{8}\Big(l^z_{q1{}^{14}_{23}} + l^z_{q2{}^{14}_{23}} + n^z_{q1{}^{14}_{23}} + n^z_{q2{}^{14}_{23}} +$$
$$+m^z_{q1{}^{14}_{23}} + m^z_{q2{}^{14}_{23}} + m^z_{q3{}^{14}_{23}} + m^z_{q4{}^{14}_{23}}\Big),$$

де використані такі позначення

$$\begin{aligned}
l^z_{q{}^{1}_{2}{}^{14}_{23}} &= \tanh\frac{\beta}{2}\left[\mp(\varepsilon'-\omega') + (\delta_{s6}+\delta_{16})\varepsilon_6 + \frac{1}{\beta}z_{q{}^{14}_{23}}\right],\\
n^z_{q{}^{1}_{2}{}^{14}_{23}} &= \tanh\frac{\beta}{2}\left[\mp(\omega'-\omega'_1) - \delta_{16}\varepsilon_6 + \frac{1}{\beta}z_{q{}^{14}_{23}}\right],\\
m^z_{q{}^{1}_{4}{}^{14}_{23}} &= \tanh\frac{\beta}{2}\left[\mp\omega' - (\pm\delta_{a6}+\delta_{16})\varepsilon_6 + \frac{1}{\beta}z_{q{}^{14}_{23}}\right],\\
m^z_{q{}^{3}_{2}{}^{14}_{23}} &= \tanh\frac{\beta}{2}\left[\mp\omega' - (\mp\delta_{a6}+\delta_{16})\varepsilon_6 + \frac{1}{\beta}z_{q{}^{14}_{23}}\right].
\end{aligned} \tag{5.5}$$

При прикладанні до кристалів ДАСОФ електричного поля E_3 вздовж c-осі функціям розподілу властива така симетрія:

$$\begin{aligned}
&\eta^{(1)z}_{q14} = \langle\sigma_{q1}\rangle = \langle\sigma_{q4}\rangle, \quad \eta^{(1)z}_{q23} = \langle\sigma_{q2}\rangle = \langle\sigma_{q3}\rangle,\\
&\eta^{(3)z}_{q14} = \langle\sigma_{q2}\sigma_{q3}\sigma_{q4}\rangle = \langle\sigma_{q1}\sigma_{q2}\sigma_{q3}\rangle, \quad \eta^{(3)z}_{q23} = \langle\sigma_{q1}\sigma_{q3}\sigma_{q4}\rangle = \langle\sigma_{q1}\sigma_{q2}\sigma_{q4}\rangle,\\
&\eta^{(2)z}_{q14} = \langle\sigma_{q1}\sigma_{q4}\rangle, \qquad \eta^{(2)z}_{q23} = \langle\sigma_{q2}\sigma_{q3}\rangle,\\
&\eta^{(2)z}_{q2} = -\langle\sigma_{q1}\sigma_{q2}\rangle = -\langle\sigma_{q3}\sigma_{q4}\rangle,\\
&\eta^{(2)z}_{q3} = -\langle\sigma_{q1}\sigma_{q3}\rangle = -\langle\sigma_{q2}\sigma_{q4}\rangle.
\end{aligned} \tag{5.6}$$

Підставляючи співвідношення (5.3) в систему рівнянь (5.1)і беручи до уваги симетрію функцій розподілу (5.6), отримуємо систему рівнянь для залежних від часу функцій розподілу дейтронів ДАСОФ

при наявності поля E_3:

$$\frac{d}{dt}\begin{pmatrix}\eta^{(1)z}_{q14}\\ \eta^{(1)z}_{q23}\\ \eta^{(3)z}_{q14}\\ \eta^{(3)z}_{q23}\\ \eta^{(2)z}_{q14}\\ \eta^{(2)z}_{q23}\\ \eta^{(2)z}_{q2}\\ \eta^{(2)z}_{q3}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\bar c_{q11} & \bar c_{q12} & \dots & \bar c_{q18}\\ \bar c_{q21} & \bar c_{q22} & \dots & \bar c_{q28}\\ \bar c_{q31} & \bar c_{q32} & \dots & \bar c_{q38}\\ \bar c_{q41} & \bar c_{q42} & \dots & \bar c_{q48}\\ \bar c_{q51} & \bar c_{q52} & \dots & \bar c_{q58}\\ \bar c_{q61} & \bar c_{q62} & \dots & \bar c_{q68}\\ \bar c_{q71} & \bar c_{q72} & \dots & \bar c_{q78}\\ \bar c_{q81} & \bar c_{q82} & \dots & \bar c_{q88}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\eta^{(1)z}_{q14}\\ \eta^{(1)z}_{q23}\\ \eta^{(3)z}_{q14}\\ \eta^{(3)z}_{q24}\\ \eta^{(2)z}_{q14}\\ \eta^{(2)z}_{q23}\\ \eta^{(2)z}_{q2}\\ \eta^{(2)z}_{q3}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\bar c_{q1}\\ \bar c_{q2}\\ \bar c_{q3}\\ \bar c_{q4}\\ \bar c_{q5}\\ \bar c_{q6}\\ \bar c_{q7}\\ \bar c_{q8}\end{pmatrix}. \tag{5.7}$$

Тут використані наступні позначення:

$$\begin{aligned}
&\bar c_{q11} = -\frac{1}{\alpha}(1 - Q^z_{q142}), \quad \bar c_{q12} = \frac{1}{\alpha}(P^z_{q14} + Q^z_{q14}),\\
&\bar c_{q13} = \frac{1}{\alpha}R^z_{q14}, \quad \bar c_{q14} = 0,\\
&\bar c_{q15} = 0, \quad \bar c_{q17} = \frac{1}{\alpha}M^z_{q142}, \quad \bar c_{q16} = \frac{1}{\alpha}M^z_{q141}, \quad \bar c_{q18} = -\frac{1}{\alpha}N_{q14},\\
&\bar c_{q21} = \frac{1}{\alpha}(P^z_{q23} + Q^z_{q231}), \quad \bar c_{q22} = -\frac{1}{\alpha}(1 - Q^z_{q232}),\\
&\bar c_{q23} = 0, \quad \bar c_{q24} = \frac{1}{\alpha}R^z_{q23},\\
&\bar c_{q27} = \frac{1}{\alpha}M^z_{q232}, \quad \bar c_{q26} = 0, \quad \bar c_{q25} = \frac{1}{\alpha}M^z_{q231}, \quad \bar c_{q28} = \frac{1}{\alpha}N_{q23},\\
&\bar c_{q31} = \frac{1}{\alpha}(R^z_{q14} + 2Q^z_{q232} + 2R^z_{q23}),\\
&\bar c_{q32} = \frac{1}{\alpha}(P^z_{q14} + Q^z_{q14} + P^z_{q23} + Q^z_{q231}),\\
&\bar c_{q33} = -\frac{1}{\alpha}(3 - Q^z_{q142}), \quad \bar c_{q34} = \frac{1}{\alpha}(P^z_{q23} + Q^z_{q231}),\\
&\bar c_{q35} = \frac{1}{\alpha}(N^z_{q23} + M^z_{q232}), \quad \bar c_{q36} = \frac{1}{\alpha}L^z_{q14},\\
&\bar c_{q37} = \frac{1}{\alpha}(N^z_{q14} + M^z_{q231} + L^z_{q23}), \quad \bar c_{q38} = \frac{1}{\alpha}(M^z_{q142} + M^z_{q231} + L^z_{q23}),\\
&\bar c_{q41} = \frac{1}{\alpha}(P^z_{q14} + Q^z_{q141} + P^z_{q231} + Q^z_{q231}),\\
&\bar c_{q42} = \frac{1}{\alpha}(2Q^z_{q142} + 2R^z_{q14} + R^z_{q23}),\\
&\bar c_{q43} = \frac{1}{\alpha}(P^z_{q14} + Q^z_{q141}), \quad \bar c_{q44} = -\frac{1}{\alpha}(3 - Q^z_{q232}),
\end{aligned}$$

$$\bar{c}_{q45} = \frac{1}{\alpha}L^z_{q23}, \quad \bar{c}_{q46} = \frac{1}{\alpha}(N^z_{q142} + M^z_{q142}),$$
$$\bar{c}_{q47} = \frac{1}{\alpha}(M^z_{q141} + L^z_{q14} + N^z_{q23}), \quad \bar{c}_{q48} = \frac{1}{\alpha}(M^z_{q141} + L^z_{q14} + N^z_{q231}),$$
$$\bar{c}_{q51} = \frac{1}{\alpha}2L^z_{q14}, \quad \bar{c}_{q52} = \frac{1}{\alpha}(2N^z_{q14} + 2M^z_{q142}),$$
$$\bar{c}_{q53} = \frac{2}{\alpha}M^z_{q141}, \quad \bar{c}_{q54} = 0, \tag{5.8}$$
$$\bar{c}_{q55} = -\frac{1}{\alpha}2, \quad \bar{c}_{q56} = \frac{1}{\alpha}2R^z_{q14}, \quad \bar{c}_{q57} = \frac{1}{\alpha}2P^z_{q4}, \quad \bar{c}_{q58} = \frac{1}{\alpha}2Q^z_{q141},$$
$$\bar{c}_{q61} = \frac{1}{\alpha}(2N^z_{q23} + 2M^z_{q232}), \quad \bar{c}_{q62} = \frac{1}{\alpha}2L^z_{q23},$$
$$\bar{c}_{q63} = 0, \quad \bar{c}_{q64} = \frac{1}{\alpha}2M^z_{q232},$$
$$\bar{c}_{q65} = \frac{1}{\alpha}2R^z_{q23}, \quad \bar{c}_{q66} = -\frac{2}{\alpha}, \quad \bar{c}_{q67} = \frac{1}{\alpha}2P^z_{q23}, \quad \bar{c}_{q68} = \frac{1}{\alpha}2Q^z_{q231},$$
$$\bar{c}_{q71} = \frac{1}{\alpha}(N^z_{q14} + M^z_{q231} + L^z_{q23}), \quad \bar{c}_{q72} = \frac{2}{\alpha}(M^z_{q141} + L^z_{q14} + N^z_{q23}),$$
$$\bar{c}_{q73} = \frac{1}{\alpha}M^z_{q142}, \quad \bar{c}_{q74} = \frac{1}{\alpha}M^z_{q232}, \quad \bar{c}_{q75} = \frac{1}{\alpha}P^z_{q23}, \quad \bar{c}_{q76} = \frac{1}{\alpha}P^z_{q14},$$
$$\bar{c}_{q77} = -\frac{1}{\alpha}(2 - R^z_{q14} - R^z_{q23}), \quad \bar{c}_{q78} = \frac{1}{\alpha}(Q^z_{q142} + Q^z_{q232}),$$
$$\bar{c}_{q81} = \frac{1}{\alpha}(M^z_{q14} + M^z_{q23} + L^z_{q23}), \quad \bar{c}_{q82} = \frac{1}{\alpha}(M^z_{q14} + L^z_{q14} + M^z_{q23}),$$
$$\bar{c}_{q83} = \frac{1}{\alpha}N^z_{q14}, \quad \bar{c}_{q84} = \frac{1}{\alpha}N^z_{q23}, \quad \bar{c}_{q85} = \frac{1}{\alpha}Q^z_{q23}, \quad \bar{c}_{q86} = \frac{1}{\alpha}Q^z_{q14},$$
$$\bar{c}_{q87} = \frac{1}{\alpha}(Q^z_{q14} + Q^z_{q23}), \quad \bar{c}_{q88} = -\frac{1}{\alpha}(2 - R^z_{q14} - R^z_{q23}),$$
$$\bar{c}_{q1} = \frac{1}{\alpha}L^z_{q14}, \quad \bar{c}_{q2} = \frac{1}{\alpha}L^z_{q23},$$
$$\bar{c}_{q3} = \frac{1}{\alpha}(M^z_{q141} + N^z_{q23} + M^z_{q232}), \quad \bar{c}_{q4} = \frac{1}{\alpha}(N^z_{q14} + M^z_{q142} + M^z_{q231}),$$
$$\bar{c}_{q5} = \frac{1}{\alpha}(Q^z_{q142} + Q^z_{q232}), \quad \bar{c}_{q6} = \frac{1}{\alpha}2Q^z_{q232},$$
$$\bar{c}_{q7} = \frac{1}{\alpha}(Q^z_{q141} + Q^z_{q231}), \quad \bar{c}_{q8} = \frac{1}{\alpha}(P^z_{q14} + P^z_{q23}).$$

В одночастинковому наближенні

$$\frac{d}{dt}\eta^{(1)z}_{q14} = -\frac{1}{\alpha}\eta^{(1)z}_{q14} + \frac{1}{\alpha}\tanh\frac{1}{2}\bar{z}_{q14}, \quad \frac{d}{dt}\eta^{(1)z}_{q23} = -\frac{1}{\alpha}\eta^{(1)z}_{q23} + \frac{1}{\alpha}\tanh\frac{1}{2}\bar{z}_{q23}. \tag{5.9}$$

Вважаючи кристал механічно вільним, представимо функції розподілу, ефективні поля і деформацію ε_6 у вигляді суми двох доданків: рівноважних функцій і їх відхилень від стану рівноваги. Для простоти розгляду динамічних характеристик діагональні деформації ε_i вважатимемо незалежними від часу. Отже,

$$\begin{aligned}
&\eta^{(1)z}_{q{14 \atop 23}} = \mp\eta^{(1)}_q + \eta^{(1)z}_t, \quad \eta^{(3)z}_{q{14 \atop 23}} = \mp\eta^{(3)}_q + \eta^{(3)z}_t,\\
&\eta^{(2)z}_{q14} = \eta^{(2)}_1 - \eta^{(2)z}_{qt}, \quad \eta^{(2)z}_{q12} = \eta^{(2)}_1 + \eta^{(2)z}_{qt},\\
&\eta^{(2)z}_{q2} = -\eta^{(2)}_2, \quad \eta^{(2)z}_{q3} = -\eta^{(2)}_3,\\
&\varepsilon_6 = \varepsilon_{6t}, \quad E_3 = E_{3t},\\
&z_{q14} = -x_q + z_t - 2\beta\psi_6\varepsilon_{6t}, \quad z_{q23} = x_q + z_t - 2\beta\psi_6\varepsilon_{6t},
\end{aligned} \tag{5.10}$$

де

$$\begin{aligned}
x_q &= -\beta\Delta_{qa} + 2\beta\nu_a(\mathbf{k}^z)\eta^{(1)}_q,\\
z_q &= -\beta\Delta_{ct} + 2\beta\nu_c(0)\eta^{(1)z}_t + \beta\mu_3 E_{3t}.
\end{aligned}$$

Розраховані статистичні функції розподілу при $E_3 = 0$ і $\sigma_6 = 0$ мають наступний вигляд:

$$\begin{aligned}
&\eta^{(1)} = \frac{1}{D_0}(\sinh 2x + 2bb_1\sinh x), \quad \eta^{(3)} = \frac{1}{D_0}(\sinh 2x - 2bb_1\sinh x),\\
&\eta^{(2)}_1 = \frac{1}{D_0}(\cosh 2x - 1 + aa_3 + dd_0), \ \eta^{(2)}_2 = \frac{1}{D_0}(\cosh 2x - 1 - aa_3 + dd_0),\\
&\eta^{(2)}_3 = \frac{1}{D_0}(\cosh 2x - 1 + aa_3 - dd_0).
\end{aligned}$$

Розкладемо коефіцієнти (5.4) в ряди за часозалежними доданками, отримаємо такі співвідношення:

$$\begin{aligned}
&P^z_{q{14 \atop 23}} = P^{(0)} \mp \frac{z_t}{2}P^{(1)}_q \mp\\
&\mp\Big(-\beta\psi_6 P^{(1)}_q + \beta\delta_{s6}P^{(1)}_{qs} + \beta\delta_{16}P^{(1)}_{q1}\Big)\varepsilon_{6t},\\
&Q^z_{q{14 \atop 23}1} = Q^{(0)} \mp \frac{z_t}{2}Q^{(1)}_q \mp\\
&\mp\Big(-\beta\psi_6 Q^{(1)}_q + \beta\delta_{s6}P^{(1)}_{qs} - \beta\delta_{a6}Q^{(1)}_{qa} + \beta\delta_{16}Q^{(1)}_{q1}\Big)\varepsilon_{6t},\\
&Q^z_{q{14 \atop 23}2} = Q^{(0)} \mp \frac{z_t}{2}Q^{(1)}_q \mp\\
&\mp\Big(-\beta\psi_6 Q^{(1)}_q + \beta\delta_{s6}P^{(1)}_{qs} + \beta\delta_{a6}Q^{(1)}_{qa} + \beta\delta_{16}Q^{(1)}_{q1}\Big)\varepsilon_{6t},\\
&R^z_{q{14 \atop 23}} = R^{(0)} \mp \frac{z_t}{2}R^{(1)}_q \mp \Big(-\beta\psi_6 R^{(1)}_q + \beta\delta_{s6}R^{(1)}_{qs} + \beta\delta_{16}R^{(1)}_{q1}\Big)\varepsilon_{6t},
\end{aligned} \tag{5.11}$$

$$
\begin{aligned}
N^{z}_{q^{14}_{23}} &= \mp N^{(0)}_q + \frac{z_t}{2}N^{(1)} + \Big(-\beta\psi_6 N^{(1)} + \beta\delta_{s6}L^{(1)}_s + \beta\delta_{16}N^{(1)}_1\Big)\varepsilon_{6t},\\
M^{z}_{q^{14}_{23}1} &= \mp M^{(0)}_q + \frac{z_t}{2}M^{(1)} +\\
&+\Big(-\beta\psi_6 M^{(1)} + \beta\delta_{s6}L^{(1)}_s - \beta\delta_{a6}M^{(1)}_a + \beta\delta_{16}M^{(1)}_1\Big)\varepsilon_{6t},\\
M^{z}_{q^{14}_{23}2} &= \mp M^{(0)}_q + \frac{z_t}{2}M^{(1)} +\\
&+\Big(-\beta\psi_6 M^{(1)} + \beta\delta_{s6}L^{(1)}_s + \beta\delta_{a6}M^{(1)}_a + \beta\delta_{16}M^{(1)}_1\Big)\varepsilon_{6t},\\
L^{z}_{q^{14}_{23}} &= \mp L^{(0)}_q + \frac{z_t}{2}L^{(1)} + \Big(-\beta\psi_6 L^{(1)} + \beta\delta_{s6}L^{(1)}_s + \beta\delta_{16}L^{(1)}_1\Big)\varepsilon_{6t}.
\end{aligned}
$$

Тут використані такі позначення:

$$
\begin{aligned}
P^{(0)} &= l^{(0)}_- + n^{(0)}_- + 2m^{(0)}_-, \quad N^{(0)}_q = l^{(0)}_{q+} + n^{(0)}_{q+} - 2m^{(0)}_{q+},\\
Q^{(0)} &= l^{(0)}_- - n^{(0)}_-, \quad M^{(0)}_q = l^{(0)}_{q+} - n^{(0)}_{q+},\\
R^{(0)} &= l^{(0)}_- + n^{(0)}_- 22m^{(0)}_-, \quad L^{(0)}_q = l^{(0)}_{q+} + n^{(0)}_{q+} + 2m^{(0)}_{q+},\\
P^{(1)}_q &= l^{(1)}_{q-} + n^{(1)}_{q-} + 2m^{(1)}_{q-}, \quad N^{(1)} = l^{(1)}_+ + n^{(1)}_+ - 2m^{(1)}_+,\\
Q^{(1)}_q &= l^{(1)}_{q-} - n^{(1)}_{q-}, \quad M^{(1)} = l^{(1)}_+ - n^{(1)}_+,\\
R^{(1)}_q &= l^{(1)}_{q-} + n^{(1)}_{q-} - 2m^{(1)}_{q-}, \quad L^{(1)} = l^{(1)}_+ + n^{(1)}_+ + 2m^{(1)}_+,\\
P^{(1)}_{qs} &= \frac{1}{2}l^{(1)}_{q-}, \quad L^{(1)}_s = \frac{1}{2}l^{(1)}_+,\\
M^{(1)}_{qa} &= m^{(1)}_{q-}, \quad Q^{(1)}_a = m^{(1)}_+,\\
P^{(1)}_{q1} &= \frac{1}{2}l^{(1)}_{q-} - n^{(1)}_{q-} - 2m^{(1)}_{q-}, \quad N^{(1)}_1 = \frac{1}{2}\Big(l^{(1)}_+ - n^{(1)}_+ + 2m^{(1)}_+\Big),\\
Q^{(1)}_{q1} &= \frac{1}{2}\Big(l^{(1)}_{q-} + n^{(1)}_{q-}\Big), \quad M^{(1)}_1 = \frac{1}{2}\Big(l^{(1)}_+ + n^{(1)}_+\Big),\\
R^{(1)}_{q1} &= \frac{1}{2}\Big(l^{(1)}_{q-} - n^{(1)}_{q-} + 2m^{(1)}_{q-}\Big), \quad L^{(1)}_1 = \frac{1}{2}\Big(l^{(1)}_+ - n^{(1)}_+ - 2m^{(1)}_+\Big),
\end{aligned}
$$

а

$$
\begin{aligned}
l^{(0)}_{q\mp} &= \frac{1}{8}\left\{\tanh\frac{\beta}{2}\left[-(\varepsilon'-\omega') + \frac{1}{\beta}x_q\right] \mp \tanh\frac{\beta}{2}\left[(\varepsilon'-\omega') + \frac{1}{\beta}x_q\right]\right\},\\
n^{(0)}_{q\mp} &= \frac{1}{8}\left\{\tanh\frac{\beta}{2}\left[-(\omega'-\omega'_1) + \frac{1}{\beta}x_q\right] \mp \tanh\frac{\beta}{2}\left[(\omega'-\omega'_1) + \frac{1}{\beta}x_q\right]\right\},\\
m^{(0)}_{q\mp} &= \frac{1}{8}\left\{\tanh\frac{\beta}{2}\left[-\omega' + \frac{1}{\beta}x_q\right] \mp \tanh\frac{\beta}{2}\left[\omega' + \frac{1}{\beta}x_q\right]\right\},\\
l^{(1)}_{q\mp} &= \frac{1}{8}\left\{\cosh^{-2}\frac{\beta}{2}\left[-(\varepsilon'-\omega') + \frac{1}{\beta}x_q\right] \mp \cosh^{-2}\frac{\beta}{2}\left[(\varepsilon'-\omega') + \frac{1}{\beta}x_q\right]\right\},
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
n^{(1)}_{q\mp} &= \frac{1}{8}\left\{\cosh^{-2}\frac{\beta}{2}\left[-(\omega'-\omega'_1) + \frac{1}{\beta}x_q\right] \mp \cosh^{-2}\frac{\beta}{2}\left[(\omega'-\omega'_1) + \frac{1}{\beta}x_q\right]\right\},\\
m^{(1)}_{q\mp} &= \frac{1}{8}\left\{\cosh^{-2}\frac{\beta}{2}\left[-\omega' + \frac{1}{\beta}x_q\right] \mp \cosh^{-2}\frac{\beta}{2}\left[\omega' + \frac{1}{\beta}x_q\right]\right\}.
\end{aligned}
$$

Підставляючи співвідношення (5.10) і (5.12) в системи рівнянь (5.7) і (5.9) і виключаючи Δ_{ct}, отримуємо систему рівнянь для часозалежних функцій розподілу механічно вільного кристалу у такому вигляді:

$$
\begin{aligned}
\frac{d}{dt}\begin{pmatrix}\eta^{(1)z}_t\\ \eta^{(3)z}_t\\ \eta^{(2)z}_{qt}\end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} c_{011} & c_{012} & c_{q13}\\ c_{021} & c_{022} & c_{q23}\\ c_{q31} & c_{q32} & c_{033}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\eta^{(1)z}_t\\ \eta^{(3)z}_t\\ \eta^{(2)z}_{qt}\end{pmatrix} - \\
&-\frac{\beta\mu_3}{2}E_{3t}\begin{pmatrix}c_{01}\\ c_{02}\\ c_{q3}\end{pmatrix} + \beta\psi_6\varepsilon_{6t}\begin{pmatrix}c_{01}\\ c_{02}\\ c_{q3}\end{pmatrix} - \beta\delta_{s6}\varepsilon_{6t}\begin{pmatrix}c_{0s1}\\ c_{0s2}\\ c_{qs3}\end{pmatrix} + \\
&+\beta\delta_{a6}\varepsilon_{6t}\begin{pmatrix}c_{0a1}\\ c_{0a2}\\ c_{qa3}\end{pmatrix} - \beta\delta_{16}\varepsilon_{6t}\begin{pmatrix}c_{061}\\ c_{062}\\ c_{q63}\end{pmatrix}.
\end{aligned}
\tag{5.12}
$$

Коефіцієнти системи (5.12) мають такий вигляд:

$$
\begin{aligned}
c_{011} &= \frac{1}{\alpha}\Big[\Big(-1 + 2Q^{(0)} + P^{(0)}\Big) + \beta\nu_c(0)X^{(1)} - K^{(1)}_0\Phi_3\Big],\\
c_{012} &= \frac{1}{\alpha}\Big[R^{(0)} - K^{(1)}_0 R^{(0)}\Big],\\
c_{q13} &= \frac{1}{\alpha}\Big[-M^{(0)}_q + K^{(1)}_0 M^{(0)}_q\Big], \quad c_{01} = \frac{1}{\alpha}K^{(1)}_0\varphi,\\
c_{021} &= \frac{1}{\alpha}\Big[\Big(2P^{(0)} + 4Q^{(0)} + 3R^{(0)}\Big) + \beta\nu_c(0)X^{(1)} - K^{(3)}_0\Phi_3\Big],\\
c_{022} &= \frac{1}{\alpha}\Big[\Big(-3 + P^{(0)} + 2Q^{(0)}\Big) - K^{(3)}_0 R^{(0)}\Big],\\
c_{q23} &= \frac{1}{\alpha}\Big[-\Big(N^{(0)}_q + M^{(0)}_q + L^{(0)}_q\Big) + K^{(3)}_0 M^{(0)}_q\Big], \quad c_{02} = \frac{1}{\alpha}K^{(3)}_0\varphi,\\
c_{q31} &= \frac{1}{\alpha}\Big[2\Big(N^{(0)}_q + M^{(0)}_q + L^{(0)}_q\Big) + \beta\nu_c(0)X^{(2)}_q - K^{(2)}_q\Phi_3\Big],\\
c_{q32} &= \frac{1}{\alpha}\Big[2M^{(0)}_q - K^{(2)}_q R^{(0)}\Big],\\
c_{033} &= \frac{1}{\alpha}\Big[-2(1 + R^{(0)}) + K^{(2)}_q M^{(0)}_q\Big], \quad c_{q3} = \frac{1}{\alpha}K^{(2)}_1\varphi,\\
c_{0s1} &= \frac{1}{\alpha}\Big[K^{(1)}_0 X^{(1)}_s - X^{(1)}_s\Big], \quad c_{0s2} = \frac{1}{\alpha}\Big[K^{(3)}_0 X^{(1)}_s - X^{(3)}_s\Big],
\end{aligned}
$$

$$c_{qs3} = \frac{1}{\alpha}\Big[K_q^{(2)}X_s^{(1)} - X_{qs}^{(2)}\Big],$$
$$c_{0a1} = \frac{1}{\alpha}\Big[K_0^{(1)}X_a^{(1)} - X_a^{(1)}\Big], \quad c_{0a2} = \frac{1}{\alpha}\Big[K_0^{(3)}X_a^{(1)} - X_a^{(3)}\Big],$$
$$c_{qa3} = \frac{1}{\alpha}\Big[K_q^{(2)}X_a^{(1)} - X_{qa}^{(2)}\Big],$$
$$c_{061} = \frac{1}{\alpha}\Big[K_0^{(1)}X_1^{(1)} - X_1^{(1)}\Big], \quad c_{062} = \frac{1}{\alpha}\Big[K_0^{(3)}X_1^{(1)} - X_1^{(3)}\Big],$$
$$c_{q63} = \frac{1}{\alpha}\Big[K_q^{(2)}X_1^{(1)} - X_{q1}^{(2)}\Big],$$

де

$$K_0^{(1)} = X^{(1)}\Big(X^{(1)} - 2\varphi\Big)^{-1}, \quad K_0^{(3)} = X^{(3)}\Big(X^{(3)} - 2\varphi\Big)^{-1},$$
$$K_q^{(2)} = X_q^{(2)}\Big(X_q^{(2)} - 2\varphi\Big)^{-1},$$
$$\Phi_3 = P^{(0)} + 2Q^{(0)} - \beta\nu_c(0)\Big(X^{(1)} - \varphi\Big), \quad \varphi = \cosh^2\left(\frac{1}{2}\ln\frac{1+\eta^{(1)}}{1-\eta^{(1)}}\right),$$
$$X^{(1)} = -P_q^{(1)}\eta_q^{(1)} + R_q^{(1)}\eta_q^{(3)} + M^{(1)}\eta_1^{(2)} - M^{(1)}\eta_2^{(2)} - N^{(1)}\eta_3^{(2)} + L^{(1)},$$
$$X^{(3)} = -\Big(2Q_q^{(1)} + R_q^{(1)}\Big)\eta_q^{(1)} + \Big(P_q^{(1)} + 2Q_q^{(1)}\Big)\eta_q^{(3)} +$$
$$+\Big(N^{(1)} + M^{(1)} + L^{(1)}\Big)\eta_1^{(2)} - \Big(N^{(1)} + M^{(1)} + L^{(1)}\Big)\eta_2^{(2)} -$$
$$-\Big(2M^{(1)} + L^{(1)}\Big)\eta_3^{(2)} + N^{(1)} + 2M^{(1)},$$
$$X_q^{(2)} = -2\Big(N^{(1)} + M^{(1)} - L^{(1)}\Big)\eta_q^{(1)} + 2M^{(1)}\eta_q^{(3)} +$$
$$+2R_q^{(1)}\eta_1^{(2)} - 2P_q^{(1)}\eta_2^{(2)} - 2Q_q^{(1)}\eta_3^{(2)} + 2Q_q^{(1)}.$$
$$X_s^{(1)} = -P_{qs}^{(1)}\eta_q^{(1)} + P_{qs}^{(1)}\eta_q^{(3)} + L_s^{(1)}\eta_1^{(2)} - L_s^{(1)}\eta_2^{(2)} - L_s^{(1)}\eta_3^{(2)} + L_s^{(1)},$$
$$X_s^{(3)} = 3X_s^{(1)},$$
$$X_{qs}^{(2)} = 2\Big(-L_s^{(1)}\eta_q^{(1)} + L_s^{(1)}\eta_q^{(3)} + P_{qs}^{(1)}\eta_1^{(2)} - P_{qs}^{(1)}\eta_2^{(2)} - P_{qs}^{(1)}\eta_3^{(2)} + P_{qs}^{(1)}\Big),$$
$$X_a^{(1)} = -X_a^{(3)} = 2Q_{qa}^{(1)}\eta_q^{(1)} - M_a^{(1)}\eta_1^{(2)} - M_a^{(1)}\eta_2^{(2)},$$
$$X_{qa}^{(2)} = 2\Big(M_a^{(1)}\eta_q^{(1)} + M_a^{(1)}\eta_q^{(3)} - Q_{qa}^{(1)}\eta_3^{(2)} + Q_{qa}^{(1)}\Big),$$
$$X_1^{(1)} = -P_{q1}^{(1)}\eta_q^{(1)} + R_{q1}^{(1)}\eta_q^{(3)} + M_1^{(1)}\eta_1^{(2)} - M_1^{(1)}\eta_2^{(2)} - N_1^{(1)}\eta_3^{(2)} + L_1^{(1)},$$
$$X_1^{(3)} = -\Big(2Q_{q1}^{(1)} + R_{q1}^{(1)}\Big)\eta_q^{(1)} + \Big(P_{q1}^{(1)} + 2Q_{q1}^{(1)}\Big)\eta_q^{(3)} +$$
$$+\Big(N_1^{(1)} + M_1^{(1)} + L_1^{(1)}\Big)\eta_1^{(2)} -$$

$$-\Big(N_1^{(1)} + M_1^{(1)} + L_1^{(1)}\Big)\eta_2^{(2)} - \Big(2M_1^{(1)} + L_1^{(1)}\Big)\eta_3^{(2)} + \Big(N_1^{(1)} + 2M_1^{(1)}\Big),$$
$$X_{q1}^{(2)} = -2\Big(N_1^{(1)} + M_1^{(1)} - L_1^{(1)}\Big)\eta_q^{(1)} + 2M_1^{(1)}\eta_q^{(3)} +$$
$$+2R_{q1}^{(1)}\eta_1^{(2)} - 2P_q^{(1)}\eta_2^{(2)} - 2Q_{q1}^{(1)}\eta_3^{(2)} + 2Q_{q1}^{(1)}.$$

Якщо кристал механічно затиснутий, то $\varepsilon_{6t} = 0$, з системи (5.12) отримуємо систему рівнянь для механічно затиснутого кристалу:

$$\frac{d}{dt}\begin{pmatrix} \eta_t^{(1)z} \\ \eta_t^{(3)z} \\ \eta_{qt}^{(2)z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{011} & c_{012} & c_{q13} \\ c_{021} & c_{022} & c_{q23} \\ c_{q31} & c_{q32} & c_{033} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \eta_t^{(1)z} \\ \eta_t^{(3)z} \\ \eta_{qt}^{(2)z} \end{pmatrix} - \frac{\beta\mu_3}{2}E_{3t}\begin{pmatrix} c_{01} \\ c_{02} \\ c_{q3} \end{pmatrix}. \tag{5.13}$$

Розв'язуючи систему рівнянь (5.13), отримуємо залежну від часу унарну функцію розподілу в такому вигляді:

$$\eta_t^{(1)z} = \sum_{i=1}^{3} c_i^z \exp\left(-\frac{t}{\tau_i^z}\right) + \frac{\mu_3 E_{3t}}{2k_BT}\frac{r}{(i\omega)^3 + (i\omega)^2 r_1 + (i\omega)r_2 + r_0}, \tag{5.14}$$

де c_i^z – постійні коефіцієнти, $\tau_i^z = -1/q_i^z$ – часи релаксації, а q_i^z – корені характеристичного рівняння:

$$(q^z)^3 + r_2(q^z)^2 + r_1(q^z) + r_0 = 0. \tag{5.15}$$

У (5.14) використані наступні позначення:

$$r = -[(i\omega)^2 r^{(2)} + i\omega r^{(1)} + r^{(0)}], \quad r_2 = -(c_{011} + c_{022} + c_{033}),$$
$$r_1 = \begin{vmatrix} c_{011} & c_{012} \\ c_{021} & c_{022} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} c_{011} & c_{q13} \\ c_{q31} & c_{033} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} c_{022} & c_{q23} \\ c_{q32} & c_{033} \end{vmatrix},$$
$$r_2 = -\begin{vmatrix} c_{011} & c_{012} & c_{q13} \\ c_{021} & c_{022} & c_{q23} \\ c_{q31} & c_{q32} & c_{033} \end{vmatrix},$$
$$r^{(2)} = c_{01}, \quad r^{(1)} = \begin{vmatrix} c_{012} & c_{01} \\ c_{022} & c_{02} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} c_{q13} & c_{01} \\ c_{033} & c_{q3} \end{vmatrix},$$
$$r^{(0)} = \begin{vmatrix} c_{012} & c_{q13} & c_{01} \\ c_{022} & c_{q23} & c_{02} \\ c_{q32} & c_{033} & c_{q3} \end{vmatrix}.$$

З виразу (5.14) знаходимо поздовжню динамічну діелектричну сприйнятливість механічно затиснутого кристалу ДАСОФ:

$$\chi_{33}^{\varepsilon}(\omega, T) = 2\frac{\mu_3}{v}\lim_{E_3(t)\to 0}\frac{d\eta_t^{(1)z}}{dE_{3t}} = \frac{\mu_3^2}{vk_B}\frac{1}{T}\frac{r}{(i\omega)^3 + (i\omega)^2 r_2 + i\omega r_1 + r_0} =$$

$$= \frac{\mu_3^2}{vk_B}\frac{1}{T}\frac{\tau_1^z\tau_2^z\tau_3^z r}{(1+i\omega\tau_1^z)(1+i\omega\tau_2^z)(1+i\omega\tau_3^z)} = \sum_{i=1}^{3}\frac{\chi_3(i)}{1+i\omega\tau_i^z}. \qquad (5.16)$$

Відповідно, дійсна і уявна частини поздовжньої діелектричної проникності мають такий вигляд:

$$\varepsilon_{33}^{\varepsilon'}(\omega,T) = \varepsilon_{\infty 3} + \sum_{i=1}^{3}\frac{4\pi\chi_3(i)}{1+(\omega\tau_i^z)^2}, \quad \varepsilon_{33}^{\varepsilon''}(\omega,T) = \sum_{i=1}^{3}\frac{4\pi\chi_3(i)\omega\tau_i^z}{1+(\omega\tau_i^z)^2}. \qquad (5.17)$$

У параелектричній фазі

$$\varepsilon_{33}^{\varepsilon'}(\omega,T) = \varepsilon_{\infty 3} + \sum_{i=1}^{2}\frac{4\pi\chi_3(i)}{1+(\omega\tau_i^{z+})^2}, \quad \varepsilon_{33}^{\varepsilon''}(\omega,T) = \sum_{i=1}^{2}\frac{4\pi\chi_3(i)\omega\tau_i^z}{1+(\omega\tau_i^{z+})^2}, \qquad (5.18)$$

де

$$\chi_3(1) = \frac{\mu_3^2}{vk_B}\frac{1}{T}\frac{\tau_1^{z+}\tau_2^{z+}}{\tau_2^{z+}-\tau_1^{z+}}\left(-k^{z(1)}+\tau_1^{z+}k^{z(0)}\right),$$
$$\chi_3(2) = \frac{\mu_3^2}{vk_B}\frac{1}{T}\frac{\tau_1^{z+}\tau_2^{z+}}{\tau_2^{z+}-\tau_1^{z+}}\left(k^{z(1)}-\tau_2^{z+}k^{z(0)}\right); \qquad (5.19)$$

а часи релаксації визначаються такими виразами:

$$\left(\tau_{1,2}^{z+}\right)^{-1} = \frac{1}{2}\left\{-k_1^z \pm \sqrt{(k_1^z)^2-4k_0^z}\right\}, \qquad (5.20)$$

причому

$$k_1^z = -(c_{011}^+ + c_{022}^+),\ k_0^z = \begin{vmatrix} c_{011}^+ & c_{012}^+ \\ c_{021}^+ & c_{022}^+ \end{vmatrix},\ k^{z(1)} = -c_{01}^+,\ k_0^z = -\begin{vmatrix} c_{012}^+ & c_{01}^+ \\ c_{022}^+ & c_{02}^+ \end{vmatrix}.$$

Вирішальний внесок у дисперсію $\varepsilon_{33}^{\varepsilon}(\omega T)$ дає перша релаксаційна мода ($\chi_3(1) \gg \chi_3(i)$) і дисперсія комплексної діелектричної проникності ДАСОФ близька до дебаєвської.

Розглянемо коливання тонкої квадратної пластинки кристалу ДАСОФ, вирізаної у площині [001], зі сторонами завдовжки l, під дією зовнішнього змінного електричного поля $E_{3t} = E_3 e^{i\omega_E t}$. Таке зовнішнє поле, окрім зсувної деформації ε_6 індукує в системі ще й діагональні компоненти тензора деформації ε_i. Однак для простоти розгляду динамічних характеристик діагональними деформаціями будемо нехтувати.

Зсувна деформація ε_6 визначається зміщеннями $u_x = u_1$ і $u_y = u_2$, тобто

$$\varepsilon_6 = \varepsilon_{xy} = \frac{\partial u_1}{\partial y} + \frac{\partial u_2}{\partial x}.$$

Тому класичні рівняння руху елементарного об'єму кристалу, які описують динаміку деформаційних процесів у ДАСОФ, мають такий вигляд:

$$\rho\frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} = \frac{\partial\sigma_6}{\partial y}, \quad \rho\frac{\partial^2 u_2}{\partial t^2} = \frac{\partial\sigma_6}{\partial x}, \qquad (5.21)$$

де $\rho = 1,804$ г/см^3 – густина кристалу $NH_4H_2PO_4$.

Враховуючи вираз (3.4), маємо

$$\rho\frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} = c_{66}^{E0}\frac{\partial\varepsilon_6}{\partial y} + \frac{4\tilde\psi_6}{\bar v}\frac{\partial\eta_t^{(1)z}}{\partial y} +$$
$$+\frac{2\tilde\delta_{a6}}{\bar v}\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{M_{a6}}{D_6}\right) - \frac{2\tilde\delta_{s6}}{\bar v}\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{N_{s6}}{D_6}\right) + \frac{2\tilde\delta_{16}}{\bar v}\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{N_{16}\cosh x}{D_6}\right),$$
$$\rho\frac{\partial^2 u_2}{\partial t^2} = c_{66}^{E0}\frac{\partial\varepsilon_6}{\partial x} + \frac{4\tilde\psi_6}{\bar v}\frac{\partial\eta_t^{(1)z}}{\partial x} + \qquad (5.22)$$
$$+\frac{2\tilde\delta_{a6}}{\bar v}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{N_{a6}}{D_6}\right) - \frac{2\tilde\delta_{s6}}{\bar v}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{N_{s6}}{D_6}\right) + \frac{2\tilde\delta_{16}}{\bar v}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{N_{16}\cosh x}{D_6}\right).$$

Оскільки

$$\varepsilon_6 = \varepsilon_{6t} = \frac{\partial u_{1t}}{\partial y} + \frac{\partial u_{2t}}{\partial x},$$

то

$$\rho\frac{\partial^2 u_{1t}}{\partial t^2} = c_{16}\frac{\partial\varepsilon_{6t}}{\partial y} + c_{26}\frac{\partial\eta_t^{(1)z}}{\partial y},$$
$$\rho\frac{\partial^2 u_{2t}}{\partial t^2} = c_{16}\frac{\partial\varepsilon_{6t}}{\partial x} + c_{26}\frac{\partial\eta_t^{(1)z}}{\partial x}, \qquad (5.23)$$

де використані такі позначення:

$$c_{16} = c_{66}^{E0} + \frac{4\beta\tilde\psi_6}{\bar v D_0}f_6 - \frac{2}{\bar v D_0 T}\left[\tilde\delta_{s6}^2 a a_s + \tilde\delta_{16}4bb_1 + \tilde\delta_{a6}^2(1+\cosh 2x)\right],$$
$$c_{26} = \frac{4}{\bar v}\left(\tilde\psi_6 - \frac{\psi_c^\eta}{D_0}f_6\right). \qquad (5.24)$$

Розв'язки систем (5.12) і (5.23) шукаємо у вигляді гармонічних хвиль:

$$\eta_t^{(1)z} = \eta_E^{(1)}(x,y)e^{i\omega t}, \quad \eta_t^{(3)z} = \eta_E^{(3)}(x,y)e^{i\omega t},$$

$$\eta_t^{(2)z} = \eta_E^{(2)}(x,y)e^{i\omega t}, \quad \varepsilon_{6t} = \varepsilon_{6E}(x,y)e^{i\omega t}, \tag{5.25}$$
$$u_{1t} = u_{1E}(y)e^{i\omega t}, \quad u_{2t} = u_{2E}(x)e^{i\omega t}.$$

Розв'язуючи систему рівнянь (5.12) з врахуванням (5.25), знаходимо, що

$$\eta_E^{(1)}(x,y) = \frac{\beta\mu_3}{2}F^{(1)}(\omega)E_3 + \tag{5.26}$$
$$+\Big[-\beta\psi_6 F^{(1)}(\omega) - \beta\delta_{s6}F_s^{(1)}(\omega) - \beta\delta_{a6}F_{a6}^{(1)}(\omega) + \beta\delta_{16}F_1^{(1)}(\omega)\Big]\varepsilon_{6E}(x,y),$$

де

$$F^{(1)}(\omega) = \frac{(i\omega)^2 r^{(2)} + (i\omega)r^{(1)} + r^{(0)}}{(i\omega)^3 + (i\omega)^2 r_2 + (i\omega)r_1 + r_0},$$
$$F_s^{(1)}(\omega) = \frac{(i\omega)^2 r_s^{(2)} + (i\omega)r_s^{(1)} + r_s^{(0)}}{(i\omega)^3 + (i\omega)^2 r_2 + (i\omega)r_1 + r_0},$$
$$F_a^{(1)}(\omega) = \frac{(i\omega)^2 r_a^{(2)} + (i\omega)r_a^{(1)} + r_a^{(0)}}{(i\omega)^3 + (i\omega)^2 r_2 + (i\omega)r_1 + r_0}, \tag{5.27}$$
$$F_1^{(1)}(\omega) = \frac{(i\omega)^2 r_1^{(2)} + (i\omega)r_1^{(1)} + r_1^{(0)}}{(i\omega)^3 + (i\omega)^2 r_2 + (i\omega)r_1 + r_0}.$$

Тут використані такі позначення:

$$r_s^{(2)} = c_{0s1}, \quad r_s^{(1)} = \begin{vmatrix} c_{012} & c_{0s1} \\ c_{022} & c_{0s2} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} c_{q13} & c_{0s1} \\ c_{033} & c_{qs3} \end{vmatrix},$$
$$r_s^{(0)} = \begin{vmatrix} c_{012} & c_{q13} & c_{0s1} \\ c_{022} & c_{q23} & c_{0s2} \\ c_{q32} & c_{033} & c_{qs3} \end{vmatrix},$$
$$r_a^{(2)} = c_{0a1}, \quad r_a^{(1)} = \begin{vmatrix} c_{012} & c_{0a1} \\ c_{022} & c_{0a2} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} c_{q13} & c_{0a1} \\ c_{033} & c_{qa3} \end{vmatrix},$$
$$r_a^{(0)} = \begin{vmatrix} c_{012} & c_{q13} & c_{0a1} \\ c_{022} & c_{q23} & c_{0a2} \\ c_{q32} & c_{033} & c_{qa3} \end{vmatrix},$$
$$r_1^{(2)} = c_{011}, \quad r_1^{(1)} = \begin{vmatrix} c_{012} & c_{011} \\ c_{022} & c_{012} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} c_{q13} & c_{011} \\ c_{033} & c_{q13} \end{vmatrix},$$
$$r_1^{(0)} = \begin{vmatrix} c_{012} & c_{q13} & c_{011} \\ c_{022} & c_{q23} & c_{012} \\ c_{q32} & c_{033} & c_{q12} \end{vmatrix}.$$

Враховуючи вирази (5.23) і (5.26), отримуємо такі хвильові рівняння для u_{1E} і u_{2E}:

$$\frac{\partial^2 u_{1E}}{\partial t^2} + k_{6E}u_{1E} = 0, \quad \frac{\partial^2 u_{2E}}{\partial t^2} + k_{6E}u_{2E} = 0, \tag{5.28}$$

де хвильове число

$$k_{6E} = \frac{\omega\sqrt{\rho}}{\sqrt{c_{66}^E(\omega)}},$$

а

$$c_{66}^E(\omega) = c_{66}^{E0} +$$
$$+\frac{4\beta\tilde{\psi}_6}{\bar{v}D_0}\Big[-2\psi_6 F^{(1)}(\omega) + \delta_{s6}F_s^{(1)}(\omega) + \delta_{16}F_1^{(1)}(\omega) - \delta_{a6}F_a^{(1)}(\omega)\Big] -$$
$$-\frac{4\varphi_c^\eta f_6}{\bar{v}D_0}\beta\Big[-2\psi_6 F^{(1)}(\omega) + \delta_{s6}F_s^{(1)}(\omega) + \delta_{16}F_1^{(1)}(\omega) - \delta_{a6}F_a^{(1)}(\omega)\Big] +$$
$$+\frac{4\beta\tilde{\psi}_6}{\bar{v}D_0}f_6 - \frac{2}{\bar{v}D_0 T}\Big[\tilde{\delta}_{s6}^2 a a_s + \tilde{\delta}_{16}^2 4bb_1 + \tilde{\delta}_{a6}^2(1+\cosh 2x)\Big].$$

Розв'язки рівнянь (5.28) шукаємо у такому вигляді:

$$u_{1E} = A_{1E}\cos k_{6E}y + B_{1E}\sin k_{6E}y, \ u_{2E} = A_{2E}\cos k_{6E}x + B_{2E}\sin k_{6E}x.$$

В результаті

$$\varepsilon_{6E}(x,y) = k_{6E}[-(A_{1E}\cos k_{6E}y + A_{2E}\cos k_{6E}x) +$$
$$+(B_{1E}\sin k_{6E}y + B_{2E}\sin k_{6E}x)]. \tag{5.29}$$

Граничні умови задаємо в наступному вигляді:

$$\varepsilon_{6E}(0,0) = \varepsilon_{6E}(l,l) = \varepsilon_{6E}(0,l) = \varepsilon_{6E}(l,0) = \varepsilon_{0E}. \tag{5.30}$$

Використовуючи вирази (3.4) і (5.27), знаходимо, що

$$\varepsilon_{0E} = \frac{e_{36}(\omega)}{c_{66}^E(\omega)}E_3, \tag{5.31}$$

де

$$e_{36}(\omega) = e_{36}^0 + \frac{\beta\mu_3}{v}\Big[-2\psi_6 F^{(1)}(\omega) + \delta_{s6}F_s^{(1)}(\omega) - \delta_{a6}F_a^{(1)}(\omega) + \delta_{16}F_1^{(1)}(\omega)\Big]. \tag{5.32}$$

Враховуючи граничні умови (5.31) із (5.29), отримуємо, що

$$\varepsilon_{6E}(x,y) = \frac{\varepsilon_{0E}}{2}\Big[-\frac{\cos k_{6E}l - 1}{\sin k_{6E}l}(\sin k_{6E}y + \sin k_{6E}x) + $$
$$+(\cos k_{6E}y + \cos k_{6E}x)\Big]. \tag{5.33}$$

Використовуючи вираз, який зв'язує поляризацію P_3 з параметром порядку $\eta^{(1)}$ та деформацією ε_6, а також співвідношення (5.27), знаходимо, що

$$P_3(x,y,t) = P_{3E}(x,y)e^{i\omega t}, \tag{5.34}$$

де

$$P_{3E}(x,y) = e_{36}(\omega)\varepsilon_{6E}(x,y) + \chi_{33}^{\varepsilon}(\omega)E_3,$$

а

$$\chi_{33}^{\varepsilon}(\omega) = \chi_{33}^{\varepsilon 0} + \frac{\beta\mu_3^2}{v}F^{(1)}(\omega).$$

Поздовжня діелектрична динамічна сприйнятливість механічно вільного кристалу може бути розрахована, використовуючи таке співвідношення:

$$\chi_{33}^{\sigma}(\omega) = \frac{1}{l^2}\frac{\partial}{\partial E_3}\int_0^l\int_0^l P_{3E}(x,y)dxdy. \tag{5.35}$$

Оскільки

$$\frac{1}{l^2}\int_0^l\int_0^l dxdy\varepsilon_{6E}(x,y) = \frac{2\varepsilon_{0E}}{k_{6E}}\tanh\frac{k_{6E}l}{2} = \frac{\varepsilon_{0E}}{R(\omega)}, \tag{5.36}$$

де

$$R_6(\omega) = \frac{2}{k_{6E}l}\tanh\frac{k_{6E}l}{2}.$$

В результаті, для $\chi_{33}^{\sigma}(\omega)$ отримуємо

$$\chi_{33}^{\sigma}(\omega) = \chi_{33}^{\varepsilon}(\omega) + \frac{1}{R_6(\omega)}\frac{e_{36}^2(\omega)}{c_{66}^E(\omega)}. \tag{5.37}$$

Слід відзначити, що при $\omega \to \infty$ $R_6(\omega) \to \infty$ і $\chi_{33}^{\sigma}(\omega) \to \chi_{33}^{\varepsilon}(\omega)$.

6. Поглинання і швидкість ультразвуку в кристалах $ND_4D_2PO_4$

Дослідимо особливості проходження через кристал $ND_4D_2PO_4$ ультразвукової хвилі, довжина якої набагато менша від лінійних розмірів зразка. При цьому всі динамічні змінні, а саме параметр порядку, елементарні зміщення залежать лише від координати напрямку поширення хвилі. Якщо тонкі бруски кристалу вирізані вздовж напрямку [001], то вздовж бруска поширюється поперечна ультразвукова хвиля, яка поляризована вздовж [010]. Серед похідних $\frac{\partial u_i}{\partial x_j}$ відмінною від нуля є лише $\frac{\partial u_2}{\partial x}$, і тому замість рівнянь (5.12) і (5.23) можна записати наступні рівняння:

$$\frac{d}{dt}\begin{pmatrix}\eta_t^{(1)z}\\ \eta_t^{(3)z}\\ \eta_{qt}^{(2)z}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}c_{011} & c_{012} & c_{q13}\\ c_{021} & c_{022} & c_{q23}\\ c_{q31} & c_{q32} & c_{033}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\eta_t^{(1)z}\\ \eta_t^{(3)z}\\ \eta_{qt}^{(2)z}\end{pmatrix} +$$
$$+\beta\psi_6\varepsilon_{6t}\begin{pmatrix}c_{01}\\ c_{02}\\ c_{q3}\end{pmatrix} - \beta\delta_{s6}\varepsilon_{6t}\begin{pmatrix}c_{0s1}\\ c_{0s2}\\ c_{qs3}\end{pmatrix} +$$
$$+\beta\delta_{a6}\varepsilon_{6t}\begin{pmatrix}c_{0a1}\\ c_{0a2}\\ c_{qa3}\end{pmatrix} - \beta\delta_{16}\varepsilon_{6t}\begin{pmatrix}c_{011}\\ c_{012}\\ c_{q13}\end{pmatrix},$$
$$\rho\frac{\partial^2 u_{2t}}{\partial t^2} = c_{16}\frac{\partial\varepsilon_{6t}}{\partial x} + c_{26}\frac{\partial\eta_t^{(1)z}}{\partial x}. \tag{6.1}$$

Розв'язуючи систему рівнянь (6.1), отримуємо хвильове число, що збігається зі знайденим вище, а саме:

$$k_6 = \frac{\omega\sqrt{\rho}}{\sqrt{c_{66}^E(\omega)}}. \tag{6.2}$$

Використовуючи вираз (6.2), можна розрахувати швидкість ультразвукової хвилі

$$v_{66}(\omega) = \frac{\omega}{\mathrm{Re}|k_6|} = \mathrm{Re}\frac{\sqrt{c_{66}^E(\omega)}}{\sqrt{\rho}} \tag{6.3}$$

і внесок квазіспінової системи у коефіцієнт поглинання звуку:

$$\alpha_6(\omega) = \alpha_{06} - \mathrm{Im}|k_6| = \alpha_{06} - \mathrm{Im}\left|\frac{(\omega)\sqrt{\rho}}{\sqrt{c_{66}^E(\omega)}}\right|, \tag{6.4}$$

де α_{06} – сталий, частотно і температурно незалежний доданок, який описує внесок інших механізмів у поглинання, що спостерігається на експерименті.

7. Порівняння результатів числових розрахунків з експериментальними даними

Перейдемо тепер до аналізу результатів числових розрахунків поздовжніх діелектричних, п'єзоелектричних та пружних характеристик кристалів $NH_4H_2PO_4$ та $ND_4D_2PO_4$ і порівняємо їх з відповідними експериментальними даними для цих кристалів. Відзначимо, що розвинена в попередніх розділах теорія, строго кажучи, справедлива для кристалів типу $ND_4D_2PO_4$. Встановлений експериментальним шляхом релаксаційний характер дисперсії $\varepsilon_{33}^*(\omega,T)$ [53, 58] у цих кристалах, слідуючи [40]- [42], швидше за все пов'язаний з ефектом пригнічення тунелювання короткосяжними взаємодіями. У зв'язку з цим ефектом тунелювання протонів на водневих зв'язках в кристалах типу $NH_4H_2PO_4$ надалі будемо нехтувати. Оскільки більшість експериментальних досліджень виконані лише у випадку параелектричної фази, то і числові розрахунки відповідних характеристик проведемо лише для температур $T > T_N$.

Для кількісної оцінки в параелектричній фазі температурних залежностей фізичних характеристик кристалів $NH_4H_2PO_4$ і $ND_4D_2PO_4$, розрахованих на основі запропонованої моделі, необхідно задати значення таких параметрів:

- енергій протонних і дейтронних конфігурацій $\varepsilon_H'^0$, $w_H'^0$, $w_{1H}'^0$, $\varepsilon_D'^0$, $w_D'^0$, $w_{1D}'^0$;

- параметрів далекосяжної взаємодії $\nu_{CH}^0(0)$ і $\nu_{CD}^0(0)$;

- деформаційних потенціалів ψ_6, δ_{s6}, δ_{16}, δ_{a6}, δ_{1i};

- ефективних дипольних моментів μ_{3H} і μ_{3D};

- "затравочних" статичної діелектричної сприйнятливості $\chi_{33}^{\varepsilon 0}$, коефіцієнта п'єзоелектричної напруги e_{36}^0, пружних сталих c_{66}^{E0}, c_{ij}^{E0};

- параметрів α_H, α_D, що визначають часову шкалу релаксаційних процесів у цих кристалах.

При розрахунках значення об'єму примітивної комірки v кристалу $NH_4H_2PO_4$ взято рівним 0,2110$\cdot 10^{-21}$ см^3 [61], а $ND_4D_2PO_4$ – $v =$ 0,213$\cdot 10^{-21}$ см^3 [10].

Для визначення перерахованих вище параметрів ми використали температурні залежності фізичних характеристик кристалів ADP і DADP, які отримані експериментально. Зокрема, для ADP $\varepsilon_{33}^\sigma(0,T)$ [35,62], $\varepsilon_{33}^*(\omega,T)$ [58], $d_{36}(T)$ [35], $s_{66}^{E,P}(T)$ [35], $s_{ij}^E(T)$ [35], а для DADP

$\varepsilon_{33}^\sigma(0,T)$ [9], $\varepsilon_{33}^*(\omega,T)$ [58], $d_{36}(T)$ [9], $s_{66}^E(T)$ [9], s_{ij}^E [9]. Крім цього, використовуючи формули, що пов'язують діелектричні, п'єзоелектричні і пружні характеристики ADP і DADP, в роботі розраховані на основі даних робіт [9, 35] температурні залежності $c_{66}^E = \frac{1}{s_{66}^E}$, $e_{36} = \frac{d_{36}}{s_{66}^E}$, $\varepsilon_{33}^\varepsilon = \varepsilon_{33}^\sigma - 4\pi\frac{d_{36}^2}{s_{66}^E}$, $h_{36} = \frac{d_{36}}{\chi_{33}^\sigma s_{66}^E - d_{36}^2}$, $c_{66}^P = c_{66}^E + e_{36}h_{36}$, $g_{36} = \frac{h_{36}}{c_{66}^P}$.

Використовуючи експериментальні дані для $\varepsilon_{33}^\sigma(0,T)$–$\varepsilon_{33}^{0\sigma}$, $\varepsilon_{33}'^{\varepsilon}(\omega,T)$–$\varepsilon_{33}^{0\varepsilon}$ і T_N, були визначені параметри ε'^0, w'^0, $\nu_c^0(0)$, при яких значення μ_3 є слабо залежним від температури. Далі, приймаючи до уваги експериментальні дані для $\varepsilon_{33}^*(\omega,T)$, визначено значення параметра α, який виявився слабо залежним від температури: $\alpha = [P + R(\Delta T - 14)]\cdot 10^{-14}$ $(\Delta T = T - T_N)$. Енергія $w_1'^0$, яка відповідає двом протонним конфігураціям – жодного протона і чотири біля кисневого тетраедра – є значно більшою за енергії ε'^0 і w'^0. Тому ми надалі приймаємо $w_1'^0 = \infty$ $(d = 0)$.

"Затравочні" величини $\chi_{33}^{\varepsilon 0}$, e_{36}^0, $c_{66}^{E0} = \frac{1}{s_{66}^{E0}}$ визначаються з умови найкращого узгодження теорії з відповідними експериментальними даними у температурних областях, які значно віддалені від температури переходу T_N.

Для вибору оптимального набору деформаційних параметрів ψ_6, δ_{s6}, δ_{a6}, δ_{16} проведено грунтовне дослідження їх впливу на температурні залежності розрахованих п'єзоелектричних характеристик d_{36}, e_{36}, h_{36}, g_{36} і пружної сталої c_{66}^E. В результаті отримано такий набір деформаційних потенціалів, при якому температурні залежності розрахованих на основі теорії d_{36}, e_{36}, h_{36}, g_{36} добре узгоджуються з відповідними експериментальними даними [9, 35].

Деформаційні параметри δ_{1i} і визначені на основі рівняння (3.5), а параметри δ_{si} знаходимо із умови "прив'язки" теоретичних результатів для c_{ij}^E із відповідними експериментальними даними.

Отриманий таким чином оптимальний набір параметрів для ADP і DADP наведено в табл.2.

Відзначимо, що використовуючи співвідношення $\varepsilon = -\varepsilon'$ і $w = w' - \varepsilon$, отримуємо практично такі ж значення енергій протонних і дейтронних конфігурацій для ADP і DADP як і в роботі [63].

Перейдемо тепер до обговорення результатів розрахунку фізичних характеристик кристалів ADP і DADP на основі запропонованої теорії, використовуючи отримані параметри теорії, і порівняння отриманих результатів з наявними експериментальними даними.

На рис.4a і 4b, відповідно, наведено температурні залежності розрахованих поздовжніх статичних діелектричних проникностей меха-

Табл. 2. Набори оптимальних модельних параметрів для кристалів ADP і DADP

	T_N, (K)	$\frac{\varepsilon'^0}{k_B}$, (K)	$\frac{w'^0}{k_B}$, (K)	$\frac{\nu_c^0}{k_B}$, (K)	$\mu_3, 10^{-18}$, (esn$\cdot$ cm)	$\chi_{33}^{0\varepsilon}$	P, (s)	R, (s/k)
ADP	148	20	490,0	-10,00	2,10	0,23	0,38	0,0090
DADP	240	78,8	715,4	-17,35	2,75	0,34	6,72	0,0090

	$\frac{\psi_6}{k_B}$, (K)	$\frac{\delta_{s6}}{k_B}$, (K)	$\frac{\delta_{a6}}{k_B}$, (K)	$\frac{\delta_{16}}{k_B}$, (K)	$c_{66}^0 \cdot 10^{-10}$ (dyn/cm^2)	e_{36}^0 (esu/cm^2)
ADP	-160	1400	100	-300	7.9	10000
DADP	-200	2000	200	-100	7.6	28000

	$\frac{\delta_{s1}}{k_B}$, (K)	$\frac{\delta_{s2}}{k_B}$, (K)	$\frac{\delta_{s3}}{k_B}$, (K)	$c_{11}^0 \cdot 10^{-10}$, (dyn/cm^2)	$c_{12}^0 \cdot 10^{-10}$ (dyn/cm^2)	$c_{13}^0 \cdot 10^{-10}$ (dyn/cm^2)	$c_{33}^0 \cdot 10^{-10}$ (dyn/cm^2)
ADP	100	100	100	78	-22	14.5	30.5

нічно вільного і затиснутого кристалів ADP і DADP разом з наявними для них експериментальними даними. На рис.4а і на наступних, які стосуються кристалу ADP, штриховими лініями наведено температурні залежності характеристик, які розраховані на основі теорії, в якій враховано тунелювання [46]. Як видно, отримано добрий опис запропонованою теорією експериментальних даних. Статична діелектрична проникність затиснутого і вільного кристалів ADP і DADP в точці переходу набувають скінченного значення і є слабо спадними функціями температури. Проникність $\varepsilon_{33}^{\sigma}$ вільного кристалу на $\sim 18\%$ більша за проникність $\varepsilon_{33}^{\varepsilon}$ затиснутого кристалу, і ця різниця практично не змінюється з ростом температури.

Відзначимо, що у випадку кристалу KH_2PO_4 при наближенні в параелектричній фазі до температури T_c величина $\varepsilon_{33}^{\sigma}(0)$ зростає за гіперболічним законом, досягаючи при $T = T_c$ дуже великих значень. Різниця між значеннями $\varepsilon_{33}^{\sigma}(0)$ і $\varepsilon_{33}^{\varepsilon}(0)$ швидко зменшується при збільшенні температури.

На основі аналізу даних, отриманих Мезоном [35], Нагаміа [7] встановив, що температурну залежність оберненої діелектричної сприйнятливості $\chi_{33}^{-1}(0)$ кристалу ADP у високотемпературній фазі можна апроксимувати за допомогою закону Кюрі-Вейсса з від'ємним значенням температури Кюрі-Вейсса:

$$(\chi_{33}^{\sigma}(0))^{-1} = 0,48 + \frac{214}{T - (-17)}.$$

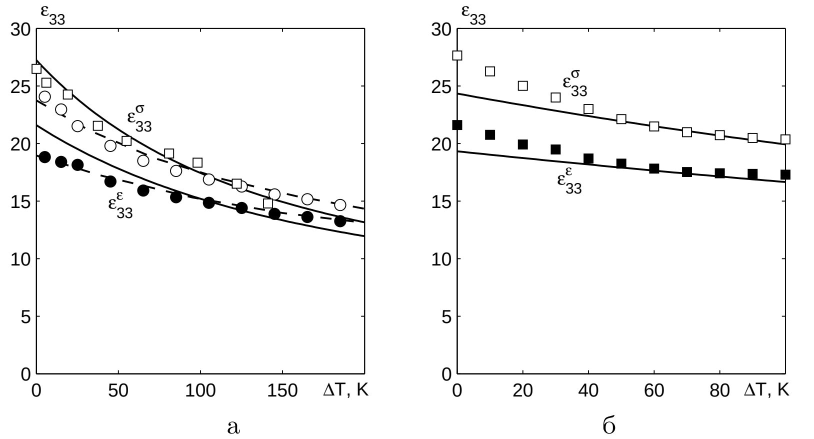


Рис. 4. Температурна залежність статичних діелектричних проникностей затиснутого $(\varepsilon_{33}^{\varepsilon})^{-1}$ •, [35] і вільного $(\varepsilon_{33}^{\sigma})^{-1}$ ∘ [35], ▫ [62] кристалу $NH_4H_2PO_4$ (а); затиснутого ▪ , [9] і вільного ▫ , [9] кристалу $N(H_{0.02}D_{0.98})_4(H_{0.02}D_{0.98})_2PO_4$ (b).

Розраховані температурні залежності коефіцієнтів п'єзоелектричної деформації d_{36} і коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{36} кристалів ADP і DADP, а також дані відповідних експериментів, наведені на рис.5 і 6, відповідно. Отримано добрий кількісний опис на основі розвиненої теорії експериментальних даних для d_{36} і перерахованих результатів для e_{36}. При температурі $T = T_N$ коефіцієнти d_{36} і e_{36} набувають скінчених значень, а при збільшенні температури зменшуються.

Коефіцієнти же d_{36} і e_{36} кристалу KH_2PO_4 при $T = T_c$ мають значення, які приблизно на порядок більші, ніж відповідні значення кристалу ADP і з ростом температури зменшуються значно швидше, ніж коефіцієнти d_{36} і e_{36} кристалу ADP [64].

На рис.7 і 8 наведено температурні залежності константи п'єзоелектричної напруги h_{36} і деформації g_{36}, відповідно, кристалів ADP і DADP. Експериментальні дані добре описуються запропонованою теорією. При збільшенні температури константи h_{36} і g_{36} практично не змінюються.

Слабо залежними від температури є і константи h_{36} і g_{36} кристалу KH_2PO_4, причому їх значення приблизно втричі менші від значень h_{36} і e_{36} кристалу ADP. Відзначимо, що хоча діелектричні

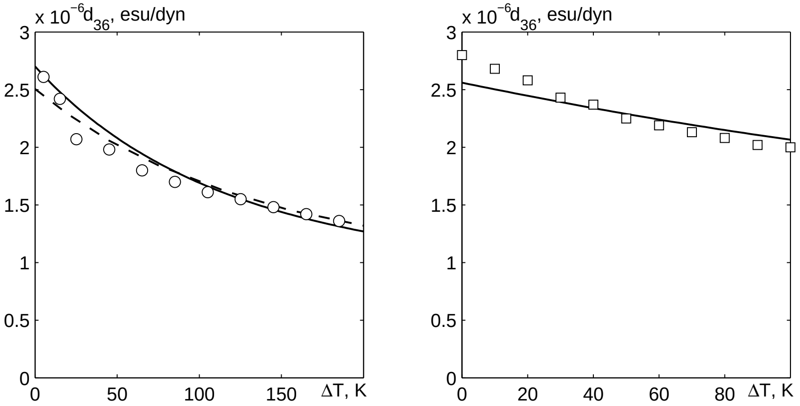


Рис. 5. Температурна залежність коефіцієнта п'єзоелектричної деформації d_{36} кристалів $NH_4H_2PO_4$ ○, [35]; $N(H_{0.02}D_{0.98})_4(H_{0.02}D_{0.98})_2PO_4$ □, [9].

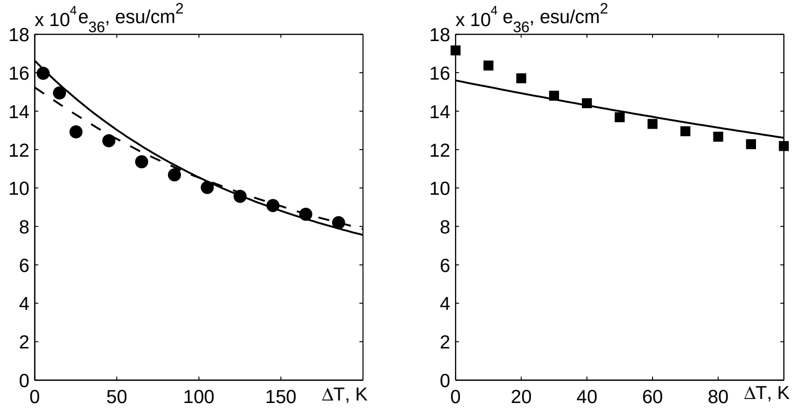


Рис. 6. Температурна залежність коефіцієнта п'єзоелектричної напруги e_{36} кристалів $NH_4H_2PO_4$ ●, [35]; $N(H_{0.02}D_{0.98})_4(H_{0.02}D_{0.98})_2PO_4$ ■, [9].

проникності кристалів ADP і DADP вздовж c-осі відносно невеликі, але константи п'єзоелектричної напруги і деформації по цьому напрямку є досить значними.

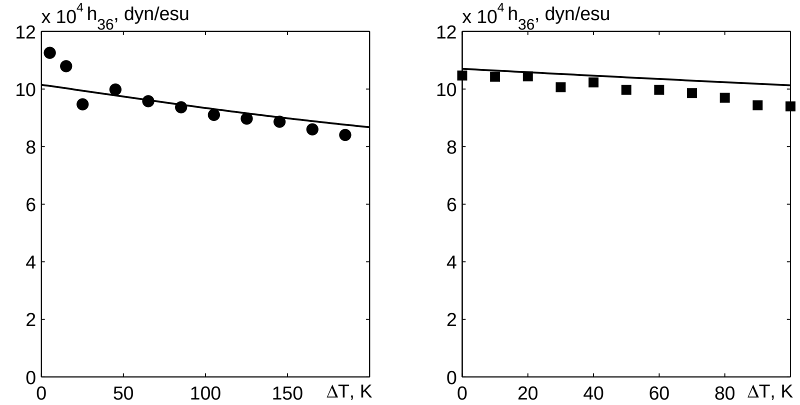


Рис. 7. Температурна залежність константи п'єзоелектричної напруги h_{36} кристалів $NH_4H_2PO_4$ ●, [35]; $N(H_{0.02}D_{0.98})_4(H_{0.02}D_{0.98})_2PO_4$ ■, [9].

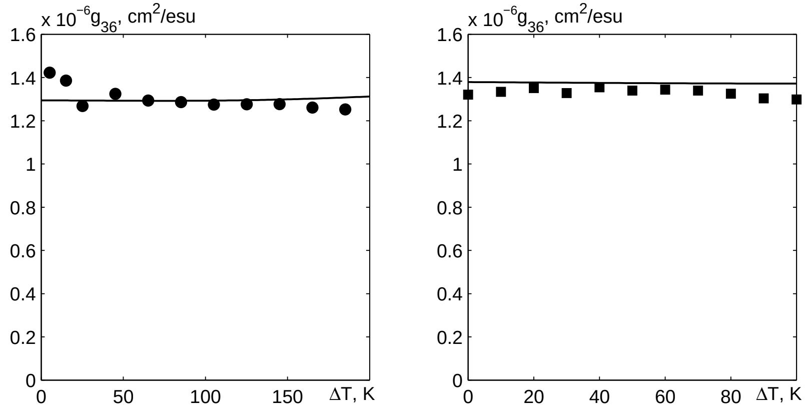


Рис. 8. Температурна залежність константи п'єзоелектричної деформації g_{36} кристалів $NH_4H_2PO_4$ ●, [35]; $N(H_{0.02}D_{0.98})_4(H_{0.02}D_{0.98})_2PO_4$ ■, [9].

Температурні залежності ізотермічних пружних сталих c_{66}^E і c_{66}^P кристалів ADP (а) і DADP (б), які розраховані на основі мікротеорії, добре кількісно узгоджуються з даними експериментів (рис.9).

Пружні сталі c_{66}^{E} кристалів ADP і DADP на відміну від KH_2PO_4 при $T = T_N$ приймають скінчені значення і є слабо залежними від температури

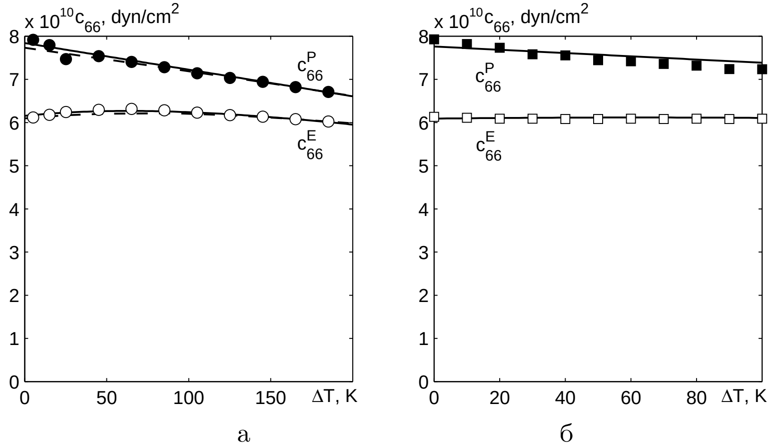


Рис. 9. Температурна залежність пружних сталих c_{66}^{E} •, [35] і c_{66}^{P} ○ [35] кристалу $NH_4H_2PO_4$; c_{66}^{E} ■ , [9] і c_{66}^{P} □ , [9] кристалу $N(H_{0.02}D_{0.98})_4(H_{0.02}D_{0.98})_2PO_4$.

На рис.10 наведено розраховані температурні залежності пружних сталих c_{ij} кристалів ADP і DADP і відповідні експериментальні дані, які, як видно, задовільно узгоджуються з результатами теорії.

Теоретичні та експериментальні результати для температурних залежностей дійсних та уявних частин комплексних діелектричних проникностей $\varepsilon_{33}^{*}(\omega, T)$ при різних частотах наведені для кристалу ADP на рис.11, а для кристалу DADP – на рис.12. Як видно, експериментальні дані робіт [53, 58] кількісно добре описуються запропонованою теорією. При температурі фазового переходу дійсна та уявна частини проникності $\varepsilon_{33}^{*}(\omega, T)$ кристалу ADP набувають максимального, але скінченого значення при всіх частотах. При збільшенні ΔT величини $\varepsilon_{33}^{'*}(\omega, T)$ і $\varepsilon_{33}^{''*}(\omega, T)$ незначно зменшуються в усьому інтервалі частот.

У температурному ході $\varepsilon_{33}^{'*}(\omega, T)$ і $\varepsilon_{33}^{''*}(\omega, T)$ кристалу DADP при частотах менших дисперсійних при $T = T_N$ спостерігається максимум, а при більших – неглибокий мінімум. При збільшенні ΔT на дисперсійних частотах значення $\varepsilon_{33}^{'*}(\omega, T)$ і $\varepsilon_{33}^{''*}(\omega, T)$ зростають, до-

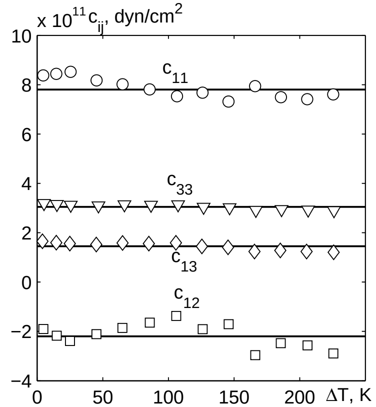


Рис. 10. Температурна залежність пружних сталих c_{ij} кристалу $NH_4H_2PO_4$.

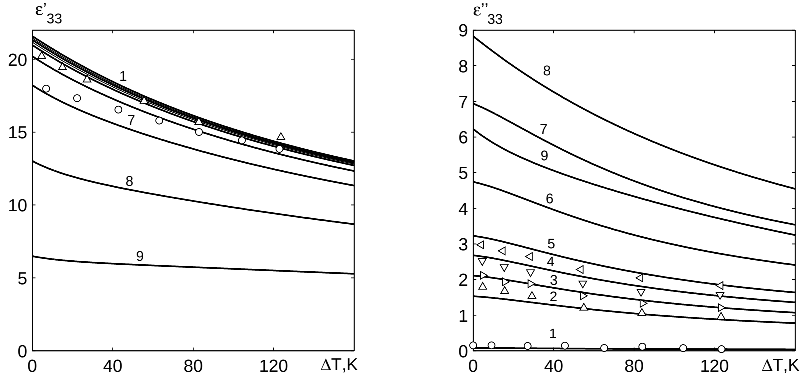


Рис. 11. Температурна залежність ε_{33}' і ε_{33}'' $NH_4H_2PO_4$ при різних частотах ν (ГГц): 9.2 – 1, ○ [29]; 180.0 – 2, △ [58]; 249.9 – 3, ▷ [58]; 320.1 – 4, ▽ [58]; 390.0 – 5, ◁ [58]; 600.0 – 6; 1000.0 – 7; 2000.0 – 8; 5000.0 – 9. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

сягаючи максимуму, який переміщається в область більших ΔT при рості частоти.

Частотні залежності $\varepsilon_{33}^{*}(\omega, T)$, які отримані на основі мікротеорії, а також дані експерименту наведено для ADP на рис.13, а для

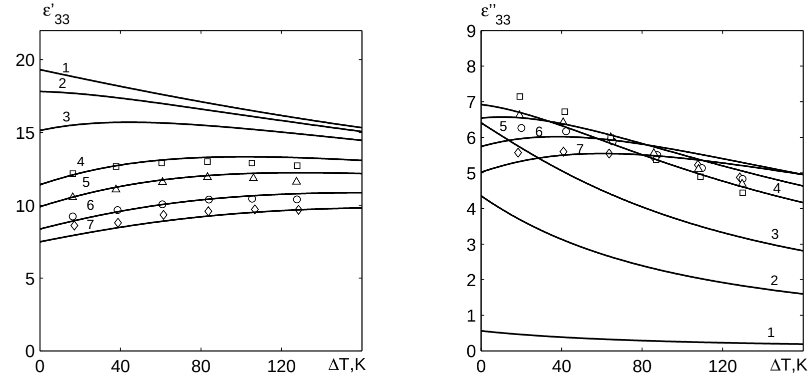


Рис. 12. Температурна залежність ε'_{33} і ε''_{33} $N(H_{0.02}D_{0.98})_4(H_{0.02}D_{0.98})_2PO_4$ при різних частотах ν (ГГц): 9.2 – 1; 80.0 – 2; 150.0 – 3; 262.0 – 4, □ [53, 58]; 330.0 – 5 △ [53, 58]; 437.0 – 6 ○ [53, 58]; 540.0 – 7 ◇ [53, 58]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

DADP – на рис.14. Отримано добрий кількісний опис розвиненою теорією експериментальних даних. Відзначимо, що експериментально отримані частотні залежності $\varepsilon^*_{33}(\omega, T)$ для DADP відповідають області дисперсії, а для ADP – додисперсійній області. При $\Delta T = 0$ K дисперсійна частота проникності для ADP дорівнює 2062 ГГц, а для DADP – 228,5 ГГц. При збільшенні температури ΔT частота дисперсії $\varepsilon^*_{33}(\omega, T)$ кристалу DADP незначно зростає, а для ADP – не змінюється.

Проаналізуємо тепер температурні і частотні залежності розрахованих динамічних характеристик механічно вільних кристалів ADP і DADP, які вирізані у вигляді тонкої квадратної пластинки зі сторонами $l = 1$ мм у площині [0,0,1]. Для числових розрахунків у цьому випадку треба задати значення тих же параметрів теорії, які були використані при описі статичної і динамічної діелектричної проникності механічно затиснутого кристалу і п'єзоелектричних коефіцієнтів та констант.

Ми, на жаль, не можемо провести кількісного порівняння теоретично отриманих температурних і частотних динамічних характеристик механічно вільного кристалу в області п'єзоелектричного резонансу із експериментальними даними, оскільки нам не відомі такі дослідження.

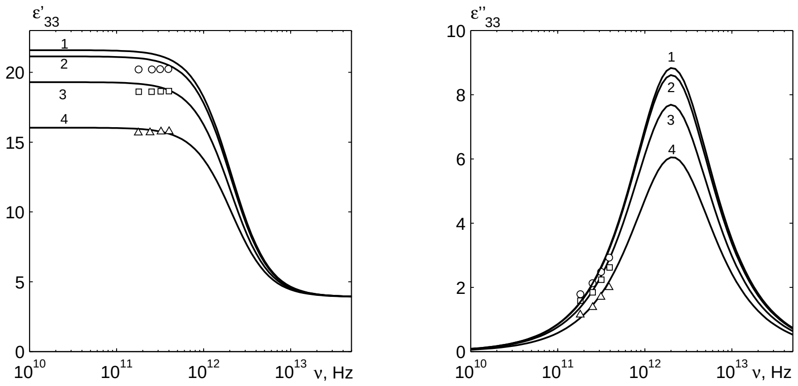


Рис. 13. Частотна залежність ε'_{33} і ε''_{33} $NH_4H_2PO_4$ при різних температурах ΔT(K) [58]: 0.0 – 1; 5.0 – 2, ○ ; 28.0 – 3, □ ; 82.0 – 4, △ . Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

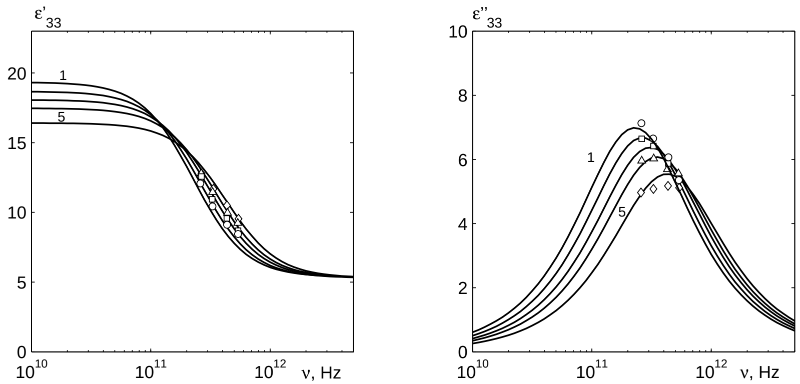


Рис. 14. Частотна залежність ε'_{33} і ε''_{33} $N(H_{0.02}D_{0.98})_4(H_{0.02}D_{0.98})_2PO_4$ при різних температурах ΔT(K) [53, 58]: 0.0 – 1; 19.0 – 2, ○ ; 41.0 – 3, □ ; 64.0 – 4, △ ; 108.0 – 5, ◇ . Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

З рівняння для резонансних частот

$$\nu_n = \frac{2n+1}{2l}\sqrt{\frac{c^E_{66}}{\rho}}$$

для $NH_4H_2PO_4$ і $n = 1$ отримуємо значення резонансної частоти $\nu_1 \approx 0.92793$ МГц при $\Delta T = 28$ K.

В залежності від співвідношення між частотою ν в області п'єзоелектричного резонансу і температурою ΔT в температурному ході дійсної та уявної частин діелектричної проникності механічно вільних кристалів ADP і DADP спостерігається один (рис.15), два (рис.16) та більше резонансних піків.

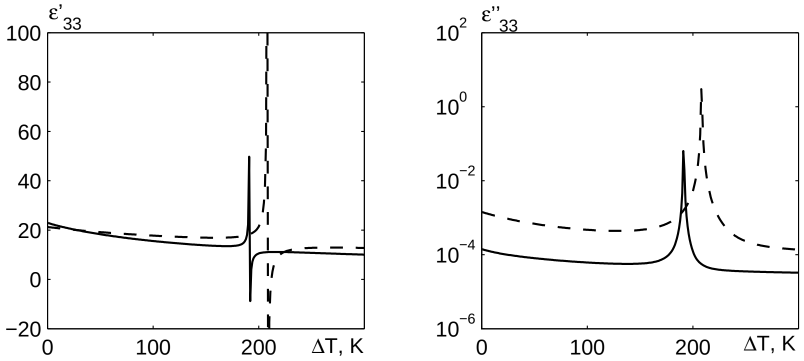


Рис. 15. Температурні залежності дійсної та уявної частини діелектричної проникності вільних кристалів $NH_4H_2PO_4$ (суцільна лінія) і $N(H_{0.02}D_{0.98})_4(H_{0.02}D_{0.98})_2PO_4$ (штрихова лінія) при частоті 10МГц.

На рис.17 для ADP при $\Delta T = 28$ K і на рис.18 для DADP при $\Delta T = 64$ K представлено розраховані частотні залежності дійсної та уявної частин діелектричної проникності $\varepsilon^*_{33}(\omega, T)$ і отримані експериментальні результати [58]. В області частот $10^6 - 10^8$ Гц має місце дисперсія резонансного типу. При $\nu \to 0$ отримуємо статичну діелектричну проникність вільного кристалу. Штрихова лінія відповідає низькочастотному ходу проникності затиснутого кристалу. Вище від резонансних частот проникність вільного кристалу відповідає проникності кристалу, затиснутого високочастотним полем, і вона має релаксаційний характер.

Розрахована частотна залежність дійсної та уявної частин динамічної п'єзоелектричної напруги $e^*_{36}(\omega, T)$ кристалів ADP (1) при $\Delta T = 28$ K і DADP (2) при $\Delta T = 64$ K наведена на рис.19, а динамічної пружної сталої $c^{E*}_{66}(\omega, T)$ – на рис.20. При частотах менших 10^{11} Гц значення дійсних частин e'_{36} і $c^{E'}_{66}$ є незмінним, а при збільшенні частоти до 10^{13} Гц величина ε'_{36} зменшується, а $c^{E'}_{66}$ збільшує-

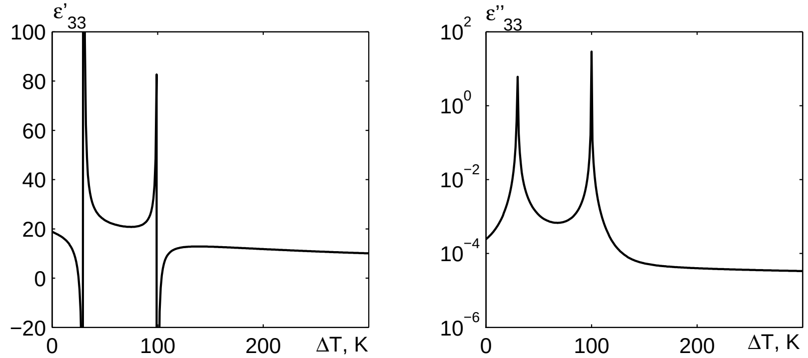


Рис. 16. Температурні залежності дійсної та уявної частини діелектричної проникності вільного кристалу $NH_4H_2PO_4$ при частоті 10.21МГц.

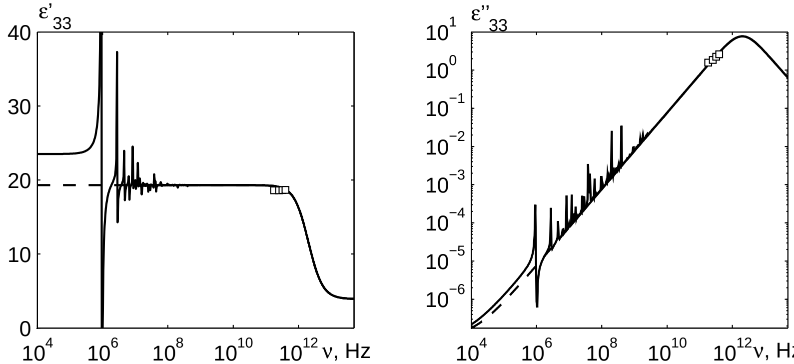


Рис. 17. Частотні залежності дійсної та уявної частини діелектричної проникності вільного і затиснутого кристалу (штрихова лінія) $NH_4H_2PO_4$ при $\Delta T = 28$ K, □ – [58].

ться. В інтервалі частот $10^{11} - 10^{13}$ Гц значення e''_{36} і $c^{E''}_{66}$ зростають, досягаючи максимуму, а потім зменшуються.

Температурна залежність коефіцієнта поглинання звуку α_6 кристалів ADP і DADP при різних частотах ν наведена на рис.21, а частотна залежність – на рис.22. При $T = T_N$ коефіцієнт поглинання звуку α_6 є скінченним і при збільшенні температури незначно

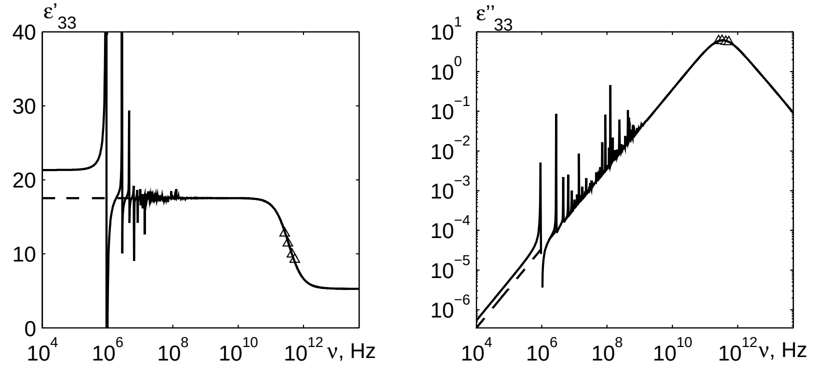
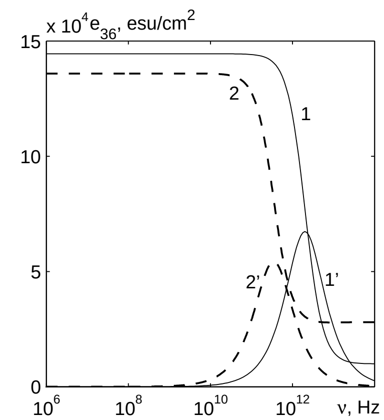


Рис. 18. Частотні залежності дійсної та уявної частини діелектричної проникності вільного і затиснутого кристалу (штрихова лінія) $N(H_{0.02}D_{0.98})_4(H_{0.02}D_{0.98})_2PO_4$ при $\Delta T = 64$ K, $\triangle$ – [53, 58].



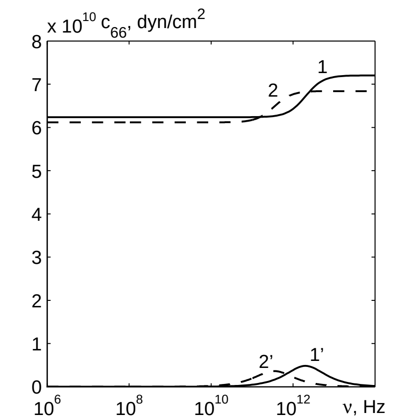
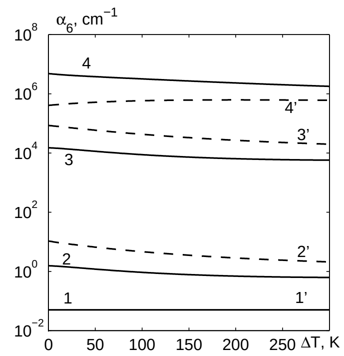


Рис. 19. Частотні залежності дійсної та уявної частини $e^T_{36}(\omega, T)$ кристалів $NH_4H_2PO_4$ при ΔT=28K (1,1') і $N(H_{0.02}D_{0.98})_4(H_{0.02}D_{0.98})_2PO_4$ при ΔT=64K (2,2').

Рис. 20. Частотні залежності дійсної та уявної частини c^T_{66} кристалів $NH_4H_2PO_4$ при ΔT=28K (1,1') і $N(H_{0.02}D_{0.98})_4(H_{0.02}D_{0.98})_2PO_4$ при ΔT=64K (2,2').

зменшується. При частотах до 10^8Гц коефіцієнт поглинання звуку α_6 є малим і при подальшому зростанні частоти до 10^{11}Гц α_6 швидко зростає і виходить на насичення при ще вищих частотах. Значення α_6 при насиченні настільки великі, що це означає відсутність поширення звуку. В кристалах типу KH_2PO_4 при температурах близьких до $T = T_c$ коефіцієнт поглинання різко зростає і при збільшенні ΔT величина α_6 швидко зменшується.



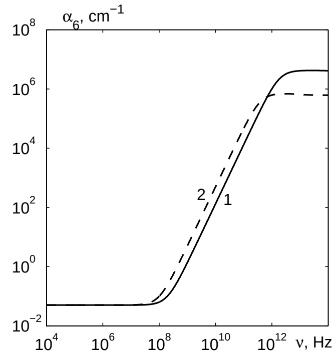


Рис. 21. Температурна залежність коефіцієнта поглинання звуку α_6 кристалів $NH_4H_2PO_4$ (1,2,3,4) і $N(H_{0.02}D_{0.98})_4(H_{0.02}D_{0.98})_2PO_4$ (1',2',3',4') на різних частотах ν, Гц: 1,1' – 10^6, 2,2' – 10^9, 3,3' – 10^{11}, 4,4' – 10^{13} і DADP при тих же частотах.

Рис. 22. Частотна залежність коефіцієнта поглинання звуку α_6 кристалів $NH_4H_2PO_4$ (1) і $N(H_{0.02}D_{0.98})_4(H_{0.02}D_{0.98})_2PO_4$ (2) при температурах ΔT=28K і 64K відповідно.

На рис.23 зображено розраховану температурну залежність швидкості звуку v_{66} для кристалів ADP(a) і DADP(b), а на рис.24 – частотну залежність v_{66}.

При зміні температури швидкість звуку не змінюється. В усьому частотному діапазоні швидкість звуку є сталою, за винятком частот, де спостерігається дисперсія діелектричної проникності затиснутого кристалу, при збільшенні яких швидкість звуку v_{66} різко зростає і виходить на насичення.

На рис.25 наведені розраховані температурні залежності квадратичних коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{36i} і коефіцієнтів електрострикції H_{i33} кристалів ADP. Оскільки коли, на жаль, не відомі експериментальні дані для цих кристалів, то розрахунки, проведені

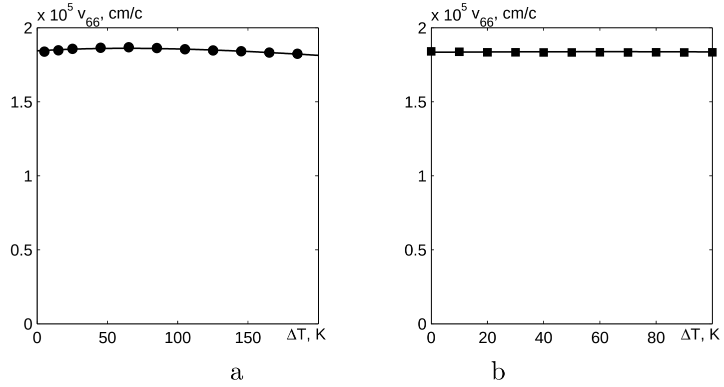


Рис. 23. Температурна залежність швидкості звуку кристалів $NH_4H_2PO_4$ (a) і $N(H_{0.02}D_{0.98})_4(H_{0.02}D_{0.98})_2PO_4$ (b). ● , ■ – розраховані на основі формул $v_{66} = \frac{\sqrt{c_{44}^E}}{\sqrt{\rho}}$ [9, 35].

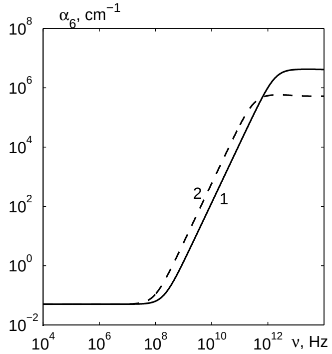


Рис. 24. Частотна залежність швидкості звуку кристалів $NH_4H_2PO_4$ (1) і $N(H_{0.02}D_{0.98})_4(H_{0.02}D_{0.98})_2PO_4$ (2).

для різних значень параметрів теорії і вияснено вплив цих параметрів на значення e_{36i} і H_{i33}. Зокрема, при зміні величини ψ_{ci} значення e_{36i} і H_{i33} міняються слабо, збільшення параметра δ_{si} приводить до зростання значень e_{36i} і H_{i33}. Таким чином, при наявності експериментальних даних для e_{36i} і H_{i33} можна, сподіваємось, вибрати певні значення параметрів теорії, отримати такий температурний хід

e_{36i} і H_{i33}, який би узгодився з експериментальним.

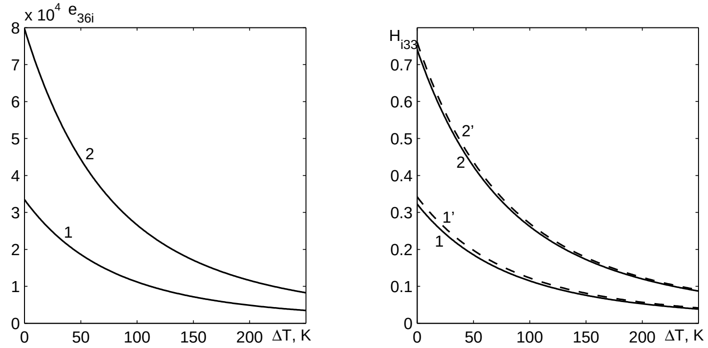


Рис. 25. Температурні залежності квадратичного коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{36i} при δ_{si}=-42K (1) і -100K (2), а також коефіцієнтів електрострикції H_{i33} при таких параметрах теорії: 1 – ψ_{ci}=3K, δ_{si}=-42K; 1' – ψ_{ci}=6K, δ_{si}=-42K; 2 – ψ_{ci}=3K, δ_{si}=-100K; 2' – ψ_{ci}=6K, δ_{si}=-100K в кристалі $NH_4H_2PO_4$.

Експериментальне дослідження електрострикційних коефіцієнтів Q_{133} і $Q_{211} + Q_{311}$ в кристалі ADP проведено в роботі [65].

8. Заключні зауваження

У даній роботі на основі модифікованої моделі протонного впорядкування сегнетоактивних сполук сім'ї KH_2PO_4 з врахуванням лінійного за деформацією ε_6 внеску в енергію протонної системи без врахування тунелювання в наближенні чотиричастинкового кластера розвинена теорія термодинамічних і поздовжніх діелектричних, пружних та динамічних властивостей антисегнетоелектриків типу $ND_4D_2PO_4$. Розраховано також квадратичні п'єзоелектричні і пружні характеристики, коефіцієнти електрострикції, а також швидкість та коефіцієнт поглинання звуку в цих кристалах. Проведено грунтовний числовий аналіз залежності розрахованих фізичних характеристик від параметрів теорії і деформаційних потенціалів антисегнетоелектриків $ND_4D_2PO_4$ і $NH_4H_2PO_4$. Знайдено оптимальні набори цих параметрів і "затравочні" характеристики для кристалів, що досліджуються. Вони дали можливість на належному рівні описати наявні для $ND_4D_2PO_4$ і $NH_4H_2PO_4$ відповідні експериментальні дані.

Отримані в даній роботі результати для ADP детально порівнюються з аналогічними результатами роботи [64] для сегнетоелектрика KH_2PO_4.

Література

1. Ueda.R. Crystal structure of ammonium dihydrogen phosphate $NH_4H_2PO_4$ // J.Phys.Soc.Japan. 1948. - V.3, №4.-P.328-333.
2. Keeling R.O. Jr., Pepinsky R. An X-ray diffraction study on the transition in $NH_4H_2PO_4$ at 148 K // Z. Kristallographie. - 1955. - Vol. 106, №3. - P. 236-285.
3. Tenzer L., Frazer B.C., Pepinsky R. A neutron structure analysis of tetragonal $NH_4H_2PO_4$ // Acta crystallogr. - 1958. - Vol. 11. - P. 505-509.
4. Wood E.A., Merz W.J., Matthias B.T. Polimorphism of $ND_4D_2PO_4$ // Phys. Rev. -1952. - Vol. 87, №3. - P. 544.
5. Matsushita E., Matsubara T. The role of hydrogen bonds in antiferroelectricity of $NH_4H_2PO_4$ // J. Phys. Soc. Jpn. - 1987. - Vol. 56, №1. - P. 200-207.
6. Busch G. // Helv. Phys. Acta. - 1938. - V.2, №3.
7. Nagamiya T. On the theory of the dielectric piezoelektric, and elastic properties of $NH_4H_2PO_4$ // Prog. Theor. Phys. - 1952. - Vol. 7, №3. - P. 275-284.
8. Ломова Л.Г., Сонин А.С. О спонтанной поляризации антисегнетоэлектрика дигидрофосфата аммония // Физ. твердого тела. - 1968. - Т.10, №5. - С 1565-1566.
9. Mason W.P., Mattias B.T. The piezoelectric, dielectric and elastic properties at $ND_4D_2PO_4$ (deuterated ADP) // Phys. Rev. - 1952. - Vol. 88, №3. - P. 477-479.
10. Кенциг В. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. - М.: ИЛ, 1960. - 234 с.
11. Желудев И.С. Физика кристаллических диэлектриков. - М.: Наука, 1968. - 463 с.
12. Желудев И.С. Основы сегнетоэлектричества. - М.: Атомиздат, 1973. - 472 с.
13. Амин М., Струков Б.А. Влияние дейтерирования на теплоемкость кристаллов $NH_4H_2PO_4$ (ADP) // Физ. твердого тела. 1970. -Т.12, №7. - С. 2035-2038.
14. Hewat A.W. Location of hydrogen atoms in ADP by neutron powder profile refinement // Nature (London). - 1973. - Vol. 246. - P. 90-91.
15. Арефьев И.М., Бажулин П.А., Желудев И.С. Длинноволновые инфракрасные спектры пропускания $NH_4H_2PO_4$ // Физ.твердого тела. - 1965. - Т.7, №9. - С. 2834-2836.
16. Wiener (Arnear) E., Levin S., Pelah J. Antiferroelectrlc transitions in $NH_4H_2PO_4$ and $NH_4H_2AsO_4$ studied by infrared absorption // J.Chem.Phys. - 1970. - V.52, №6.-P.2891-2900.
17. Kawamura T., Mitsuishi A., Yashinaga H. Far-infrared spectra of KH_2PO_4 and $NH_4H_2PO_4$ // J.Phys.Soc.Japan. - 1970.- V. 28, Suppl. - P. 227-229.
18. Kawamura T., Mitsuishi A. Raman and far-infrared spectra of KH_2PO_4 and $NH_4H_2PO_4$ // Technol. Rep. Osaka Univ. - 1973. - V. 23, №1123. - P- 365-384.
19. Арефьев И.М., Бажулин П.А. Исследование температурной зависи мости низкочастотных спектров комбинационного рассеяния крис таллов KH_2PO_4 и $NH_4H_2PO_4$ // Физ.твердого тела. - 1965. - Т.7, №2. - С. 407-413.
20. Broberg T.W., She C.Y., Wall L.S., Edwards D.F. Longwavelength polarization fluctuations in antiferroelectric $NH_4H_2PO_4$ // Phys.Rev.B. - 1972. - V.6, №9.- P. 3332-3336.
21. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. - М.: Мир, 1981. - 736 с.
22. Стасюк І.В., Левицький Р.Р. До теорії антисегнетоэлектриків з водневими зв'язками // В кн.: Фізична електроніка. Львів: Вид-во Львів. ун-ту. - 1970. - Вып. 2. - С. 3-12.
23. Левицкий Р.Р., Сороков С.И. Динамика простой модели антисегнетоэлектрика с водородными связями. - Киев, 1977. - 43с. - (Препр. / АН УССР. Ин-т теор.физ.; ИТФ-77-53Р).
24. Левицкий Р.Р., Сороков С.И. Динамика простой модели антисегнетоэлектрика с переходом типа порядок-беспорядок. I. Формулировка диаграммного метода // Укр. физ.журн. - 1979. - Т.24, №12. - С. 1814-1821.
25. Левицкий Р.Р., Сороков С.И. Динамика простой модели антисегнетоэлектрика с переходом типа порядок-беспорядок. II. Корреляционные функции и поляризационные волны // Укр. физ.журн. - 1980. - Т.25, №1. - С. 10-17.
26. Стасюк И.В., Левицкий Р.Р. Динамическая теория фазового перехода в антисегнетоэлектриках типа $NH_4H_2PO_4$. - Киев, 1970. - 15с. - (Препр. / АН УССР. Ин-т теор.физ.; ИТФ-70-68Р).
27. Стасюк И.В., Левицкий Р.Р. Динамическая теория антисегне-

тоэлектриков с водородными связями типа $NH_4H_2PO_4$ // Изв. АН СССР, сер.физ. - 1971. - Т.35, №9. - С. 1775-1778.
28. Левицкий Р.Р. Некоторые вопросы динамической теории сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков с водородными связями. Канд. дис., Львов, 1971, 169с.
29. Kaminov I.P. Microwave dielectric properties of $NH_4H_2PO_4$, KH_2AsO_4 and partially deuterated KH_2PO_4 // Phys. Rev. -1965, Vol. 138, №5A. - p. 1539-1543.
30. Meister H., Skalyo J., Frazer B.C., Shirane G. Lattice-dynamical aspects of antiferroelectric phase transition in $ND_4D_2PO_4$ // Phys. Rev. - 1969. - Vol. 184, №2. -P. 550-595.
31. Slater J.C. Theory of the transition in KH_2PO_4 // J. Chem. Phys. - 1941. - Vol. 9, №1. - P. 16-33.
32. Ishibashi Y., Ohya S., Takagi Y. A theory of the phase transition in ADP // J. Phys. Soc. Jpn. - 1972. - Vol. 33, №6. - P. 1545-1550.
33. Lamotte B., Gaillard J., Constantinescu O. ESR identification of Slater configurations and of exchande of the $(AsO_4)^{4-}$ radical in irradiated ferroelectric KH_2AsO_4 and KD_2AsO_4 and antiferroelectric $NH_4H_2AsO_4$ and $ND_4D_2AsO_4$ // J. Chem. Phys. - 1972. - Vol. 57, №8. - P. 3319-3329.
34. Ishibashi Y., Ohya S., Takagi Y. Note on the phase transition in $NH_4H_2AsO_4$ // J. Phys. Soc. Jpn. - 1974. - Vol. 37, №4. - P. 1035-1037.
35. Мэзон У. Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультраакустике. - М.: ИЛ, 1952. - 447 с.
36. Lemin D.J., O'Reilly D.E., Tsang T. Nuclear and electron paramagnetic resonance studies of antiferroelectric ammonium dihydrogen phosphate // Phys.Rev. - 1968.-V.167, №2.- P. 445-449.
37. Dalal N.S., McDowell G.A. Detection by electron paramagnetic resonmce of the proton-lattice coupled mode in KH_2AsO_4, KD_2AsO_4 and $NH_4H_2PO_4$ ferroelectrics and antiferroelectrics // Phys.Rev.B. - 1972. - V.5, №3- - P. 1074-1077.
38. Samara G.A. The hydrogen bond in ferroelectricity and the role of high pressure research // Ferroelectrics. - 1978. - V. 20. - P. 87-96.
39. Левицкий Р.Р., Кориневский Н.А., Стасюк И.В. Теория протонного упорядочения в сегнето- и антисегнетоэлектриках типа ортофосфатов // Укр.физ.журн. - 1974. -Т.19, №8. - С.1289-1297.
40. Levitsky R.R., Korinevsky N.A., Stasjuk I.V. Distribution function and thermodynamical properties of KD_2PO_4, and $ND_4D_2PO_4$ type crystals // Phys. Stat. Sol. b. - 1978. - Vol. 88, №1. - P. 51-63.
41. Levitskii R.R., Stasyuk I.V., Korinevsky H.A. Dynamics of ferroactive crystals of orthophosphate type // Ferroelectrics. - 1978. - Vol. 21. - P. 481-483.

42. Кориневский Н.А., Левицкий Р.Р. Динамическая теория ортофосфатов в кластерном приближении // Теорет. и мат. физика. - 1980. - Т. 42, №3. - С. 416-429.
43. Havlin S., Litov E., Sompolinsky H. Unified model for the transverse electric susceptibility in KH_2PO_4 and $NH_4H_2PO_4$ - type crystals // Phys. Rev. B. -1976. - Vol. 14, №3. -P.1297-1302.
44. Benerjee S., Nath D., Chaudhuri B.K. Green's-function theory phase transitions in H-bonded antiferroelectric $NH_4H_2PO_4$, $ND_4D_2PO_4$ and $NH_4H_2AsO_4$ crystals with a pseudospin model // Phys. Rev. B. - 1981. - Vol. 24, №11. - P. 6469-6479.
45. Levitskii R.R., Lisnii B.M., Baran O.R. Thermodynamics and dielektric properties of the $NH_4H_2PO_4$ type antiferroelectrics // Condens. Matter Phys. - 2002. - Vol. 5, №3. - P. 553-577.
46. Левицький Р.Р., Лісний Б.М. Теорія п'єзоелектричних, пружних та діелектричних властивостей кристалів сім'ї KH_2PO_4 при деформації u_6. Фазовий перехід та п'єзоефект в кристалі KH_2PO_4 // Журн. фіз. досл. - 2003. - Т. 7, №4. - С. 431-448.
47. Блинц Р., Жекш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки. - М.: Мир, 1975. - 398 с.
48. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р. К теории релаксационных явлений в ортофосфатах. Метод уравнений Блоха. - Киев, 1982. - 42 с. - (Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физ.; ИТФ-82-8Р).
49. Glauber J. Time-dependent statistics of the Ising model // J. Math. Phys. - 1963. - Vol. 4, №2. - P. 294-307.
50. Levitsky R.R., Zachek I.R., Varanitsky Vol. I. Relaxation dynamics of dueterated ferroelectric compounds with hydrogen bonds of orthophosphate type. - Kiev, 1979. - P.45. - (Prepr. / Acad. Sci. Ukr. SSR. Inst. Theor. Phys.; ITP-79-11E).
51. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р. Релаксационная динамика в дейтерированных ортофосфатах вдоль несегнетоэлектрической оси. - Киев, 1980. - 39 с. - (Препр. / АН УССР. Ин-т теор. фиэ.; ИТФ-80-105Р).
52. Левицкий Р.Р., Миц Е.В., Зачек И.Р. Динамика и некоторые термодинамические свойства антисегнетоэлектриков типа $ND_4D_2PO_4$. - Киев, 1982. - 40 с. - (Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физ.; ИТФ-81-137Р).
53. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Миц Е.В., Волков А.А., Козлов Г.В., Лебедев С.П. Продольная и поперечная релаксация в $ND_4D_2PO_4$. - Киев, 1982. - 30 с. - (Препр. / АН УССР. Ин-т

теор.физ.; ИТФ-82-2Р).

54. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Миц Е.В. К теории релаксационных явлений в дейтерированных антисегнетоэлёктрических ортофосфатах. - Киев, 1983. - 24 с.- (Препр. / АН УССР. Ин-т теор.физ.; ИТФ-83-138Р).
55. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Миц Е.В., Волков А.А., Козлов Г.В., Лебедев СП. Релаксационные явления в антисегнетоэлектриках с водородными связями типа ортофосфатов // В сб. Физика многочастичных систем. Киев:Наукова думка, 1983, вып.4. - С.72-84.
56. Левицький Р.Р., Зачек І.Р., Миц Є.В., Моїна А.П. Релаксаційні явища і термодинамічні властивості антисегнетоелектриків з водневими зв'язками типу ортофосфатів // Фізичний збірник. Львів: НТШ, 1998. - 3. - С. 417-446.
57. Волков А.А., Козлов Г.В., Лебедев СП. Низкочастотные про тонные моды в антисегнетоэлектрическом кристалле $NH_4H_2PO_4$ // Физ. твердого тела. - 1980. - Т.22, №10. - С.3064-3068.
58. Kozlov G.V., Lebedev S.P., Prokhorov A.M., Volkov A.A. Investigation of ferroelectric excitations in hydrogen-bond crystals using the method of submillimeter spectroscopy // J.Phys.Soc.Japan. - 1980. - Vol. 49, Suppl. - P. 188-190.
59. Левицький Р.Р., Зачек І.Р., Моїна А.П. Вплив зовнішнього тиску на фазовий перехід та фізичні вла стивості антисеґнетоелектриків типу DADP // Журн. фіз. досліджень. - 1997. - Vol.1, №4. - С 577-588.
60. Levitskii R.R., Moina A.P. The influence of hydrostatic pressure on DADP-type antiferroelectrics // Condens. Matter Phys. - 1998. - Vol.1, №2(14). - P. 365-382.
61. Fukami T. X-ray Study of crystal structure of $ND_4D_2PO_4$ in the antiferroelectric phase // J. Phys. Soc. Jpn. - 1988. - Vol. 57, №4. - P. 1287-1290.
62. Matthias B., Merz W., Scherrer P. Das seignetteelektrische Gitter vom KH_2PO_4 -Typus und das Verhalten der NH_4 - Rotationsumwandlung bei (NH_4, T1)H_2PO4 -Mischkristallen // Helv. Phys. Acta. - 1947. - Vol. 20. - P. 273-306.
63. Левицький Р.Р., Зачек І.Р., Вдович А.С. Термодинаміка та динамічні властивості сегнетоактивних сполук сім'ї KH_2PO_4. Уніфікована модель. - Львів, 2008. - 150 с. (Препр. / НАН України. ІФКС; ICMP-08-04U).
64. Левицький Р.Р., Зачек І.Р., Вдович А.С. Поздовжні діелектричні, п'єзоелектричні, пружні, динамічні та теплові властивості сегнетоелектриків типу KH_2PO_4. - Львів, 2006. - 117 с. (Препр. / НАН України. Ін-т фіз. конденс. систем; ICMP-06-08U).
65. Грушка К. Об измерении коэффициентов электрострикции в кристаллах дигидрофосфата аммония (ADP) // Кристаллография. - 1965. - т.10, вып.3. - с.428-429.