Національна академія наук України

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP–97–24U

Р.Р.Левицький, С.І.Сороков, А.П.Моїна

РІВНЯННЯ ОРНШТЕЙНА-ЦЕРНІКЕ ДЛЯ ПАРНИХ ($\boldsymbol{q}$, ω_n)–ЗАЛЕЖНИХ КОРЕЛЯЦІЙНИХ ФУНКЦІЙ ПРОТОНІВ В КРИСТАЛАХ KDP I ADP

ЛЬВІВ

УДК: 533, 536
PACS: 77.84.Fa

Рівняння Орнштейна-Церніке для парних ($\boldsymbol{q}$, ω_n)-залежних кореляційних функцій протонів в кристалах KDP і ADP

Р.Р.Левицький, С.І.Сороков, А.П.Моїна

Анотація. В наближенні молекулярного поля за далекосяжними взаємодіями (базисна система) та чотиричастинкового кластера за короткосяжними взаємодіями знайдено рівняння типу Орнштейна-Церніке для ($\boldsymbol{q}$, ω_n)-залежних парних кореляційних функцій протонів в сегнето- і антисегнетоелектричних кристалах типу KH_2PO_4 і $NH_4H_2PO_4$, модельні гамільтоніани яких при врахуванні тунельних ефектів містять некомутуючі спінові оператори. Розглянуто також частинний випадок дейтерованих кристалів, для яких знайдено вирази для діелектричних сприйнятливостей.

Equation of Ornstein-Zernike type for ($\boldsymbol{q}$, ω_n)-dependent proton pair correlation functions in KDP and ADP crystals.

R.R.Levitskii, S.I.Sorokov, A.P.Moina

Abstract. An equation of Ornstein-Zernike type for ($\boldsymbol{q}$, ω_n)-dependent pair proton correlation functions of ferroelectrics and antiferroelectric of KH_2PO_4 and $NH_4H_2PO_4$ type crystals is derived in the mean field approximation in the longe-range interactions (the reference system) and the four-particle approximation in the short-range correlations. We take into account the tunneling effects; therefore, the model Hamiltonians contain non-commuting spin operators. Deuterated crystals are also considered, for which expressions for dielectric susceptibilities are found.

Подається в Condensed Matter Physics
Submitted to Condensed Matter Physics

1. Вступ

Однією з проблем, які виникають при побудові статистичної теорії багаточастинкових систем, в яких присутні як короткосяжні, так і далекосяжні взаємодії (наприклад сегнетоелектричні кристали з водневими зв'язками та низькорозмірні магнетики), є створення такого підходу, який б дозволяв застосовувати різну математичну техніку для опису різного типу взаємодій. Так, для класичних систем, далекосяжні взаємодії описують у фазовому просторі коллективних змінних, а короткосяжні – у просторі індивідуальних координат, – система з корокосяжними взаємодіями відіграє роль базису для загальної системи [1–3].

Ідея виділення базисної системи використана в методиці опису систем з різного типу взаємодіями [4–7], що грунтується на розрахунку функціонала вільної енергії з базисним врахуванням короткосяжної взаємодії. В роботах [4,5] досліджено розклад функціоналів вільної енергії та температурних кумулянтних функцій Гріна по оберненому радіусу далекосяжних взаємодій. Вперше для квантових спінових систем проведено повне сумування звідних діаграм для функціонала вільної енергії і некомпактних діаграм для функціоналів температурних кумулянтних функцій Гріна. Отримані тут загальні вирази для термодинамічних та динамічних характеристик систем містять термодинамічні і кореляційні функці базисної системи.

Найбільш повний опис базисної системи зі суттєвими короткосяжними кореляціями може бути отриманий в рамках метода кластерних розвинень. Методика розрахунку характеристик базисної системи в наближеннях двочастинкового та чотиричастинкового кластера для ізінгівських моделей (гамільтоніани яких містять лише комутуючі оператори) з різними значеннями спіна, зокрема парних $\boldsymbol{q}$-залежних кореляційних функцій, для яких були виведені рівняння типу Орнштейна-Церніке, наведена в роботах [8,9]. В [10] ця методика була поширена на випадок моделей деформованих сегнетоелектричних і антисегнетоелектричних кристалів типу DKDP і DADP.

Динамічні моделі сегнетоелектричних кристалів з водневими зв'язками в кластерному наближенні з врахуванням тунелювання розглядали в роботах [11–14]. Було показано, що в кластерному наближенні динамічні властивості цих кристалів суттєво визначаються ефективним параметром тунелювання, перенормованим короткосяжними взаємодіями. Однак, вирази для динамічних при $\boldsymbol{q}=0$ і $\omega_m = 0$ і статичних характеристик, отримані в цих роботах являються неузгодженими. Це пов'язано з тим, що динамічні властивості систем досліджували на основі метода двочасових функцій Гріна, рівняння для яких відносно далекосяжних взаємодій розчеплювали в наближенні Тяблікова. При цьому внутрікластерні функції Гріна базисної системи виявились зв'язаними лише далекосяжними взаємодіями, а короткосяжні кореляції при такому розгляді не враховуються.

В роботах [6,7] вперше запропоновано послідовне формулювання методу кластерних розвинень для базисних квантових систем, а також методика, яка дозволяє в рамках кластерного наближення отримати для кумулянтної функції Гріна рівняння типу Орнштейна-Церніке. В явному вигляді знайдено і розв'язано в наближенні двочастинкового кластера рівняння для парної функції Гріна. В роботі [15], на основі цього методу розраховані і досліджені термодинамічні і статичні характеристики моделі Ізінга в поперечному полі з короткосяжними і далекосяжними взаємодіями.

В даній роботі цей метод буде поширено на динамічні моделі сегнетоелектричних і антисегнетоелектричних кристалів з водневими зв'язками типу KH_2PO_4, що розглядаються в наближенні чотричастинкового кластера. Буде знайдено рівняння типу Орнштейна-Церніке для $(\boldsymbol{q}, \omega_n)$-залежних парних кореляційних функцій (кумулянтних температурних функцій Гріна) протонів в недейтерованих кристалах типу KDP і ADP.

2. Формулювання кластерного підходу.

Ми розглядаємо систему протонів, що тунелюють на водневих зв'язках в кристалі KH_2PO_4. Примітивна комірка цього кристала складається з двох тетраедрів PO_4 з чотирма водневими зв'язками, що підходять до одного з них. Водневі зв'язки, які підходять до іншого тетраедра, належать чотирьом найближчим структурним елементам, що його оточують. Гамільтоніан протонної підсистеми кристала, до якого прикладене зовнішнє електричне поле E_i, напрямлене вздовж однієї з кристалографічних осей, має такий вигляд

$$H = -\sum_{qf} \Gamma_{qf} \frac{\sigma^x_{qf}}{2} - \sum_{qf} h^i_{qf} \frac{\sigma^z_{qf}}{2} + H_{\text{short}}(\sigma^z_{qf}) - \\ - \frac{1}{2} \sum_{qq'} \sum_{ff'} J_{ff'}(qq') \frac{\sigma^z_{qf}}{2} \frac{\sigma^z_{q'f'}}{2}, \tag{2.1}$$

де $h^i_{qf} = \mu^i_{qf} E_i$, доданок

$$H_{\text{short}} = \left\{ \frac{1}{2} \sum_{ff'} V_{ff'} \frac{\sigma^z_{q_f f}}{2} \frac{\sigma^z_{q_{f'} f'}}{2} + \Phi \frac{\sigma^z_{q_1 1}}{2} \frac{\sigma^z_{q_2 2}}{2} \frac{\sigma^z_{q_3 3}}{2} \frac{\sigma^z_{q_4 4}}{2} \right\} \times \tag{2.2}$$

$$\times \sum_{\substack{q_1, q_2 \\ q_3, q_4}} \{ \delta_{\mathbf{R}_{q_1}, \mathbf{R}_{q_2}} \delta_{\mathbf{R}_{q_1}, \mathbf{R}_{q_3}} \delta_{\mathbf{R}_{q_1}, \mathbf{R}_{q_4}} + \delta_{\mathbf{R}_{q_1}+\mathbf{r}_2, \mathbf{R}_{q_2}} \delta_{\mathbf{R}_{q_1}+\mathbf{r}_3, \mathbf{R}_{q_3}} \delta_{\mathbf{R}_{q_1}+\mathbf{r}_4, \mathbf{R}_{q_4}} \}$$

описує короткосяжні конфігураційні взаємодії між протонами поблизу даного тетраедра; $\mathbf{r}_f$ – радіус-вектор відносного положення водневого зв'язка; σ^x_{qf} і σ^z_{qf} компоненти спіна $\boldsymbol{\sigma}_{qf}$. Два власних значення компоненти $\sigma^z_{qf} = \pm 1$ приписуються двом рівноважним положенням протона на f-му зв'язку в q-ій комірці.

$$V_{11} = V_{22} = V_{33} = V_{44} = V, \quad V_{13} = V_{24} = U.$$

Для сегнетоелектричних кристалів типу KH_2PO_4:

$$V = -w_1/2, \quad U = -\varepsilon + w_1/2, \quad \Phi = 4\varepsilon - 8w + 2w_1;$$
$$\varepsilon = \varepsilon_a - \varepsilon_s, \quad w = \varepsilon_1 - \varepsilon_s, \quad w_1 = \varepsilon_0 - \varepsilon_s,$$

$\varepsilon = \varepsilon_a - \varepsilon_s$, $w = \varepsilon_1 - \varepsilon_s$, $w_1 = \varepsilon_0 - \varepsilon_s$, ε_s, ε_a, ε_1, ε_0 – енергії верхніх (нижніх), бічних, однократно та двократно іонізованих протонних конфігурацій, відповідно, причому найнижчою вважається ε_s.
Для антисегнетоелектричних кристалів типу $NH_4H_2PO_4$

$$V = (\varepsilon - w_1)/2, \quad U = (\varepsilon + w_1)/2, \quad \Phi = 2\varepsilon - 8w + 2w_1;$$
$$\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_a, \quad w = \varepsilon_1 - \varepsilon_a, \quad w_1 = \varepsilon_0 - \varepsilon_a,$$

$\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_a$, $w = \varepsilon_1 - \varepsilon_a$, $w_1 = \varepsilon_0 - \varepsilon_a$, найнижчою вважається енергія бічних конфігурацій ε_a.

Константи Γ_{qf} представляють собою інтеграли тунелювання протонів між двома мінімумами подвійної потенціальної ями водневого зв'язка. Величини Γ_{qf} і h^i_{qf} вважаємо неоднорідними – залежними від номерів комірки та вузла.

Далекосяжні міжпротонні взаємодії $J_{ff'}(qq')$(диполь-дипольні та непрямі через коливання гратки) враховуємо в наближенні молекулярного поля. Це приводить до виникнення полів

$$\varkappa_{qf} = \sum_{q'f'} J_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma^z_{q'f'} \rangle^H}{2} + h^i_{qf} \tag{2.3}$$

створені далекосяжними взаємодіями та зовнішніми електричними полями E_i. Гамільтоніан (2.1) може бути записаний у вигляді

$$H = \frac{1}{2} \sum_{qq'} \sum_{ff'} J_{ff'}(qq') \frac{\langle \sigma^z_{qf} \rangle}{2} \frac{\langle \sigma^z_{q'f'} \rangle}{2} + H', \tag{2.4}$$

$$H' = -\sum_{qf} \sum_{\alpha} \varkappa^\alpha_{qf} \frac{\sigma^\alpha_{qf}}{2} + H_{\text{short}}(\sigma^z_{qf}) + \sum_{qf} \sum_{\alpha} \varepsilon^\alpha_{qf} \frac{\sigma^\alpha_{qf}}{2}, \tag{2.5}$$

де $\alpha = x, y, z$, $\varkappa^\alpha_{qf} = (\Gamma_{qf}, 0, \varkappa_{qf})$. Ми ввели допоміжне неоднорідне поле ε^α_{qf}, яке в кінцевих виразах покладемо рівним нулю.

Визначимо функціонал вільної енергії системи таким чином

$$\mathcal{F}_H\{\varepsilon\} = \ln \mathrm{Sp}\ \mathrm{e}^{-\beta H} = \ln \mathrm{Sp}\ \mathrm{e}^{-\beta H_\varepsilon}\ \mathrm{T}_\tau \exp\Big[-\int_0^\beta d\tau H(\tau) \Big], \tag{2.6}$$

де

$$A(\tau) = \mathrm{e}^{\tau H_\varepsilon} A \mathrm{e}^{-\tau H_\varepsilon}, \quad H_\varepsilon = \sum_{qf} \sum_{\alpha} \varepsilon^\alpha_{qf} \frac{\sigma^\alpha_{qf}}{2}.$$

Подальші розрахунки будемо проводити в кластерному наближенні. Розіб'ємо гратку псевдоспінів на чотиричастинкові кластери, вершини яких вибираємо в центрах водневих зв'язків. Через ${}^{f_2}\Delta^{\alpha_1}_{q_1 f_1}$ позначимо ефективне поле, що діє на спін $\sigma^{\alpha_1}_{q_1 f_1}$ з боку вузла $q_2 f_2$. Здійснимо тотожнє перетворення:

$$H' = -\sum_{qf} \sum_{\alpha} \frac{\tilde{z}^\alpha_{qf}}{\beta} \frac{\sigma^\alpha_{qf}}{2} + H_{\text{short}}(\sigma^z_{qf}) - \sum_{qf} \sum_{f'} \sum_{\alpha} {}^{f'}\tilde{\Delta}^\alpha_{qf} \frac{\sigma^\alpha_{qf}}{2} \equiv$$
$$\equiv \sum_{qf} H^{(1)}_{qf}(\tau) + \sum_{R} U_R(\tau),$$

де H' – гамільтоніан т. зв. базисної системи,

$$H^{(1)}_{qf} = -\sum_{\alpha} \frac{\tilde{z}^\alpha_{qf}}{\beta} \frac{\sigma^\alpha_{Rf}}{2}; \tag{2.7}$$

$$U_R = V \left[\frac{\sigma^z_{R1}}{2} \frac{\sigma^z_{R2}}{2} + \frac{\sigma^z_{R2}}{2} \frac{\sigma^z_{R3}}{2} + \frac{\sigma^z_{R3}}{2} \frac{\sigma^z_{R4}}{2} + \frac{\sigma^z_{R4}}{2} \frac{\sigma^z_{R1}}{2} \right] + \tag{2.8}$$
$$+ U \left[\frac{\sigma^z_{R1}}{2} \frac{\sigma^z_{R3}}{2} + \frac{\sigma^z_{R2}}{2} \frac{\sigma^z_{R4}}{2} \right] + \Phi \frac{\sigma^z_{R1}}{2} \frac{\sigma^z_{R2}}{2} \frac{\sigma^z_{R3}}{2} \frac{\sigma^z_{R4}}{2} -$$
$$- \sum_{f \in R} \sum_{f' \in \pi_f \in R} \sum_{\alpha} \frac{{}^{f'}\Delta^\alpha_{Rf}}{\beta} \frac{\sigma^\alpha_{Rf}}{2}.$$

У виразі для H' ми перейшли від сумування по вузлах гратки до сумування по кластерах R. Надалі мається на увазі, що кластери R, R' належать комірці q, кластери R_1, R'_1 належать комірці q_1 і т. д., π_f означає сукупність найближчих сусідів вузла f,

$$\tilde{z}^{\alpha}_{qf} = \beta[\varkappa^{\alpha}_{qf} - \sum_{f'\in\pi_f} {}^{f'}\Delta q f^{\alpha}].$$

Визначимо твірний функціонал базисної системи як

$$\mathcal{F}_{\rm ref}\{\varepsilon\} = \ln \mathrm{Sp} e^{-\beta H_\varepsilon} \mathrm{T}_\tau\{\exp[-\int_0^\beta \sum_{qf} H^{(1)}_{qf}(\tau)d\tau] \times$$
$$\times \mathrm{T}_{\tau_1}\exp[-\int_0^\beta \sum_R U_R(\tau_1)d\tau_1]\}, \qquad (2.9)$$

відповідно, функціонал вільної енергії загальної системи може бути записаний у вигляді

$$\mathcal{F}\{\varepsilon\} = \mathcal{F}_{\rm ref}\{\varepsilon\} - \frac{\beta}{2}\sum_{qq'}\sum_{ff'} J_{ff'}(qq')\frac{\langle\sigma^z_{qf}\rangle^H}{2}\frac{\langle\sigma^z_{q'f'}\rangle^H}{2}. \qquad (2.10)$$

Нашою метою є розрахувати кореляційні функції (кумулянтні середні добутків спінових операторів, зокрема, двочастинкових), які пов'язані з твірним функціоналом загальної системи як

$$\langle \mathrm{T}_\tau \sigma^{\alpha_1}_{q_1f_1}(\tau_1)\dots\sigma^{\alpha_n}_{q_nf_n}(\tau_n)\rangle^H_c = \left(\frac{2}{\beta}\right)^n \frac{\delta}{\delta h^{\alpha_1}_{q_1f_1}(\tau_1)}\dots\frac{\delta\mathcal{F}\{\varepsilon\}}{\delta h^{\alpha_n}_{q_nf_n}(\tau_n)}, \qquad (2.11)$$

відповідно, кореляційні функції базисної системи

$$\langle \mathrm{T}_\tau \sigma^{\alpha_1}_{q_1f_1}(\tau_1)\dots\sigma^{\alpha_n}_{q_nf_n}(\tau_n)\rangle^c = \left(\frac{2}{\beta}\right)^n \frac{\delta}{\delta \varkappa^{\alpha_1}_{q_1f_1}(\tau_1)}\dots\frac{\delta\mathcal{F}_{\rm ref}\{\varepsilon\}}{\delta \varkappa^{\alpha_n}_{q_nf_n}(\tau_n)}, \qquad (2.12)$$

З (2.9)-(2.12) слідує, що одночастинкові кореляційні функції базисної та загальної систем співпадають $\langle\sigma^{\alpha}_{qf}(\tau)\rangle^H = \langle\sigma^{\alpha}_{qf}(\tau)\rangle$, а для парних кореляційних функцій має місце таке співвідношення

$$\langle \mathrm{T}_\tau \sigma^{\alpha_1}_{q_1f_1}(\tau_1)\sigma^{\alpha_2}_{q_2f_2}(\tau_2)\rangle^H_c = \sum_{q_3f_3}\int d\tau_3 \langle \mathrm{T}_\tau \sigma^{\alpha_1}_{q_1f_1}(\tau_1)\sigma^{\alpha_3}_{q_3f_3}(\tau_3)\rangle^c \times$$
$$\times\Big[\delta_{q_3q_2}\delta_{f_3f_2}\delta(\tau_2-\tau_3) - \qquad (2.13)$$
$$-\frac{\beta}{4}\sum_{q_4f_4}\int d\tau_4 J_{f_3f_4}(q_3q_4)\langle \mathrm{T}_\tau \sigma^{\alpha_4}_{q_4f_4}(\tau_4)\sigma^{\alpha_2}_{q_2f_2}(\tau_2)\rangle^c\Big]^{-1}.$$

Введемо позначення

$$\langle(\dots)\rangle_0 \equiv \frac{\mathrm{Sp} e^{-\beta H_\varepsilon}\mathrm{T}_\tau\{\exp[-\int_0^\beta \sum_{qf} H^{(1)}_{qf}(\tau)d\tau \ \mathrm{T}(\dots)]\}}{\mathrm{Sp} e^{-\beta H_\varepsilon}\mathrm{T}_\tau\exp[-\int_0^\beta \sum_{qf} H^{(1)}_{qf}(\tau)d\tau]},$$

$$F^{(1)}_{qf} \equiv \ln \mathrm{Sp} e^{-\beta H_\varepsilon}\mathrm{T}_\tau\exp[-\int_0^\beta \sum_{qf} H^{(1)}_{qf}(\tau)d\tau].$$

Тоді

$$\mathcal{F}\{\varepsilon\} = \sum_{qf} F^{(1)}_{qf} + \ln\left\langle \mathrm{T}_\tau\exp[-\int_0^\beta \sum_R U_R(\tau)d\tau]\right\rangle_0. \qquad (2.14)$$

Обмежимося першим порядком кластерного наближення, тобто

$$\ln\left\langle \mathrm{T}_\tau\exp[-\int_0^\beta \sum_R U_R(\tau)d\tau]\right\rangle_0 \simeq \sum_R \ln\left\langle \mathrm{T}\tau\exp[-\int_0^\beta U_R(\tau)d\tau]\right\rangle_0,$$

тоді для функціоналу вільної енергії матимемо такий вираз

$$\mathcal{F}\{\varepsilon\} = \sum_R \ln \mathrm{Sp} e^{-\beta H_\varepsilon}\mathrm{T}\exp\left[-\int_0^\beta H^{(4)}_R(\tau)d\tau\right] - \sum_{qf} F^{(1)}_{qf} =$$
$$= \sum_R F^{(4)}_R - \sum_{qf} F^{(1)}_{qf}, \qquad (2.15)$$

де

$$H^{(4)}_R = V\left[\frac{\sigma^z_{R1}}{2}\frac{\sigma^z_{R2}}{2} + \frac{\sigma^z_{R2}}{2}\frac{\sigma^z_{R3}}{2} + \frac{\sigma^z_{R3}}{2}\frac{\sigma^z_{R4}}{2} + \frac{\sigma^z_{R4}}{2}\frac{\sigma^z_{R1}}{2}\right] +$$
$$+ U\left[\frac{\sigma^z_{R1}}{2}\frac{\sigma^z_{R3}}{2} + \frac{\sigma^z_{R2}}{2}\frac{\sigma^z_{R4}}{2}\right] + \Phi\frac{\sigma^z_{R1}}{2}\frac{\sigma^z_{R2}}{2}\frac{\sigma^z_{R3}}{2}\frac{\sigma^z_{R4}}{2} -$$
$$-\sum_{f\in R}\sum_\alpha \frac{z^\alpha_{Rf}}{\beta}\frac{\sigma^\alpha_{Rf}}{2} \qquad (2.16)$$

– чотиричастинковий кластерний гамільтоніан. Ми використали той факт, що, оскільки кожен вузол даної гратки належить двом кластерам, то

$$\sum_{qf}(\dots) = \frac{1}{2}\sum_R\sum_{f\in R}(\dots).$$

Ефективні поля z_{Rf} рівні

$$z^{\alpha}_{Rf} = \beta \left[\varkappa^{\alpha}_{Rf} - \sum_{f'\in\pi_f \notin R} {}^{f'}\Delta^{\alpha}_{Rf} \right] = \beta[\varkappa^{\alpha}_{Rf} - \Delta^{\alpha}_{Rf}], \qquad (2.17)$$

сума містить ефективні поля, що створені найближчими сусідами, які не входять в кластер R; для гратки, що розглядається Δ^{α}_{Rf} це ефективне поле, створене одним сусіднім кластером R', що також містить вузол Rf. Зауважимо, що

$$\tilde{z}^{\alpha}_{Rf} = \beta \left[\varkappa^{\alpha}_{Rf} - \sum_{f'\in\pi_f} {}^{f'}\Delta^{\alpha}_{Rf} \right] = \beta[\varkappa^{\alpha}_{Rf} - \Delta^{\alpha}_{R'f} - \Delta^{\alpha}_{Rf}], \qquad (2.18)$$

поле $\Delta^{\alpha}_{R'f}$ створюється спінами, що належать кластеру R.

З умови мінімуму функціоналу вільної енергії по Δ^{α}_{Rf}

$$\frac{\partial \mathcal{F}\{\varepsilon\}}{\partial \Delta^{\alpha}_{Rf}} = 0 \qquad (2.19)$$

слідує, що

$$\frac{\partial F^{(4)}_R}{\partial \varkappa^{\alpha}_{Rf}(\tau)} = \beta \frac{\partial F^{(4)}_R}{\partial z^{\alpha}_{Rf}(\tau)} = \frac{\partial F^{(1)}_{Rf}}{\partial \varkappa^{\alpha}_{Rf}(\tau)} = \frac{\partial F^{(1)}_{qf}}{\partial \tilde{z}^{\alpha}_{Rf}(\tau)}; \qquad (2.20)$$
$$\frac{\partial F^{(4)}_{R'}}{\partial \varkappa^{\alpha}_{Rf}(\tau)} = \frac{\partial F^{(1)}_{R'f}}{\partial \varkappa^{\alpha}_{Rf}(\tau)},$$

і

$$\langle \mathrm{T}_\tau \sigma^{\alpha}_{Rf}(\tau)\rangle = \frac{2}{\beta}\frac{\partial F^{(4)}_R}{\partial \varkappa^{\alpha}_{Rf}(\tau)} = \frac{2}{\beta}\frac{\partial F^{(1)}_{R'f}}{\partial \varkappa^{\alpha}_{Rf}(\tau)} \qquad (2.21)$$

(при умові, що вузол f належить кластерам R і R'), тобто, середні значення квазіспінів, розраховані з одночастинковим гамільтоніаном $H^{(1)}_{qf}$ (2.7) і з чотиричастинковим $H^{(4)}_R$ (2.16), повинні співпадати. Співвідношення (2.21) утворюють систему рівнянь для визначення параметрів самоузгодження Δ^{α}_{Rf}.

В однорідной системі (за відсутності зовнішнього електричного поля та при $\varepsilon^{\alpha}_{qf} \to 0$)

<u>KDP</u>

$$z^f_\alpha \equiv z^{\alpha}_{R1} = z^{\alpha}_{R2} = z^{\alpha}_{R3} = z^{\alpha}_{R4} = z^{\alpha}_{R'1} = z^{\alpha}_{R'2} = z^{\alpha}_{R'3} = z^{\alpha}_{R'4},$$

$$z^f_x = \beta[-\Delta^x + \Gamma], \quad z^f_z = \beta[-\Delta^z + \nu_c(0)\eta^{(1)}_z], \qquad (2.22)$$

<u>ADP</u>

$$z^a_{R\alpha} = -z^{\alpha}_{R1} = z^{\alpha}_{R2} = z^{\alpha}_{R3} = -z^{\alpha}_{R4},$$
$$z^a_x = \beta[-\Delta^x + \Gamma], \quad z^a_z = \beta[-\Delta_R + \nu_a(\mathbf{k}_Z)\eta^{(1)}_{Rz}] = z^a_{R'},$$

де

$$\nu_a(\mathbf{k}) = \frac{1}{4}[J_{11}(\mathbf{k}) - J_{13}(\mathbf{k})], \quad \nu_c(0) = \frac{1}{4}[J_{11}(0) + 2J_{12}(0) + J_{13}(0)],$$
$$J_{ff'}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}_q - \mathbf{R}_{q'}} J_{ff'}(qq')\mathrm{e}^{-\mathbf{k}(\mathbf{R}_q - \mathbf{R}_{q'})},$$

($\mathbf{k}_Z = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)/2$, $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ – базисні вектори оберненої гратки; середні $\eta^{(1)}_\alpha = \langle \sigma^{\alpha}_{Rf}\rangle$ є рівними для кластерів R і R' та задовільняють наступним співвідношенням

<u>KDP</u>

$$\eta^{(1)}_\alpha = \eta^{(1)}_{R1\alpha} = \eta^{(1)}_{R2\alpha} = \eta^{(1)}_{R3\alpha} = \eta^{(1)}_{R4\alpha} =$$
$$= \eta^{(1)}_{R'1\alpha} = \eta^{(1)}_{R'2\alpha} = \eta^{(1)}_{R'3\alpha} = \eta^{(1)}_{R'4\alpha},$$

<u>ADP</u> (2.23)

$$\eta^{(1)}_{R\alpha} = -\eta^{(1)}_{R1\alpha} = \eta^{(1)}_{R2\alpha} = \eta^{(1)}_{R3\alpha} = -\eta^{(1)}_{R4\alpha} = \eta^{(1)}_{R'\alpha},$$
$$\eta^{(1)}_{Rz} = \eta^{(1)}\mathrm{e}^{i\mathbf{k}_Z\mathbf{R}_q} = \eta^{(1)}_{R'z};$$

множник $\mathrm{e}^{i\mathbf{k}_Z\mathbf{R}_q} = \pm 1$ відповідає двом підграткам антисегнетоелектричного кристала ADP.

3. Рівняння для кореляційних функцій

Нашою метою є виведення замкнутої системи рівнянь для парних кумулянтних функцій розподілу, які визначаються співвідношеннями

$$b^{\alpha_1\alpha_2}_{R_1f_1,R_2f_2}(\tau_1\tau_2) \equiv \langle \mathrm{T}_\tau \sigma^{\alpha_1}_{R_1f_1}(\tau_1)\sigma^{\alpha_2}_{R_2f_2}(\tau_2)\rangle^c =$$
$$= \frac{4}{\beta^2}\frac{\delta^2\mathcal{F}}{\delta\varkappa^{\alpha_1}_{R_1f_1}(\tau_1)\delta\varkappa^{\alpha_2}_{R_2f_2}(\tau_2)}. \qquad (3.1)$$

Диференціюючи вираз для одночастинкової кореляційної функції (2.21)

$$b^{\alpha_1}_{R_1f_1}(\tau_1) = \langle \mathrm{T}_\tau \sigma^{\alpha_1}_{R_1f_1}(\tau_1)\rangle = 2\frac{\partial F^{(4)}_{R_1}}{\partial z^{\alpha_1}_{R_1f_1}(\tau_1)} = 2\frac{\partial F^{(1)}_{R_1f_1}}{\partial \tilde{z}^{\alpha_1}_{R_1f_1}(\tau_1)}$$

по $\varkappa^{\alpha_2}_{R_2 f_2}(\tau_2)$, отримуємо, що

$$\langle \mathrm{T}_\tau \sigma^{\alpha_1}_{R_1 f_1}(\tau_1)\sigma^{\alpha_2}_{R_2 f_2}(\tau_2)\rangle^c = \tag{3.2}$$

$$= \frac{4}{\beta}\sum_\gamma \int d\tau_2^{'} \frac{\partial^2 F^{(1)}_{R_1 f_1}}{\partial \tilde{z}^{\alpha_1}_{R_1 f_1}(\tau_1)\partial \tilde{z}^{\gamma}_{R_1 f_1}(\tau_2^{'})}\frac{\partial \tilde{z}^{\gamma}_{R_1 f_1}(\tau_2^{'})}{\partial \varkappa^{\alpha_2}_{R_2 f_2}(\tau_2)} =$$

$$= \frac{4}{\beta}\sum_\gamma \int d\tau_2' \sum_{g\in R_1} \frac{\partial^2 F^{(4)}_{Rf}}{\partial z^{\alpha_1}_{R_1 f_1}(\tau_1)\partial z^{\gamma}_{R_1 f_2'}(\tau_2^{'})}\frac{\partial z^{\gamma}_{R_1 g}(\tau_2^{'})}{\partial \varkappa^{\alpha_2}_{R_2 f_2}(\tau_2)},$$

сумування в (3.2) проводиться по вісх вузлах кластера R_1. Введемо такі позначення

$$\widehat{F}^{(1)}_{f_1 f_2}(R_1) \to \Big(F^{(1)}_{f_1 f_2}(R_1)\Big)_{\substack{\alpha_1\tau_1\\ \alpha_2\tau_2}} \equiv 4\frac{\partial^2 F^{(1)}_{R_1 f_1}}{\partial \tilde{z}^{\alpha_1}_{R_1 f_1}(\tau_1)\partial \tilde{z}^{\alpha_2}_{R_1 f_1}(\tau_2)}\delta_{f_1 f_2},$$

$$\widehat{F}^{(4)}_{f_1 f_2}(R_1) \to \Big(F^{(4)} f_1 f_2(R_1)\Big)_{\substack{\alpha_1\tau_1\\ \alpha_2\tau_2}} \equiv 4\frac{\partial^2 F^{(4)}_{R_1}}{\partial z^{\alpha_1}_{R_1 f_1}(\tau_1)\partial z^{\alpha_2}_{R_1 f_2}(\tau_2)} =$$

$$= \langle \mathrm{T}_\tau \sigma^{\alpha_1}_{R_1 f_1}(\tau_1)\sigma^{\alpha_2}_{R_2 f_2}(\tau_2)\rangle,$$

$$\widehat{P}_{f_1 f_2}(R_1) = \Big[\widehat{F}^{(4)}(R_1)\Big]^{-1}_{f_1 f_2},$$

$$\widehat{z}'_{f_1 f_2}(R_1 R_2) \to (z_{f_1 f_2}(R_1 R_2))_{\substack{\alpha_1\tau_1\\ \alpha_2\tau_2}} \equiv \frac{1}{\beta}\frac{\partial \tilde{z}^{\alpha_1}_{R_1 f_1}(\tau_1)}{\partial \varkappa^{\alpha_2}_{R_2 f_2}(\tau_2)},$$

$$\widehat{\Delta}_{f_1 f_2}(R_1 R_2) \to (\Delta_{f_1 f_2}(R_1 R_2))_{\substack{\alpha_1\tau_1\\ \alpha_2\tau_2}} \equiv \frac{\partial \Delta^{\alpha_1}_{R_1 f_1}(\tau_1)}{\partial \varkappa^{\alpha_2}_{R_2 f_2}(\tau_2)},$$

$$\hat{I} = I_{\substack{\alpha_1\tau_1\\ \alpha_2\tau_2}} = \delta_{\alpha_1\alpha_2}\delta(\tau_1-\tau_2),$$

Тоді, згідно з (2.17) і (2.18),

$$\frac{1}{\beta}\frac{\partial z^{\alpha_1}_{R_1 f_1}(\tau_1)}{\partial \varkappa^{\alpha_2}_{R_1 f_2}(\tau_2)} = (z_{f_1 f_2}(R_1 R_2))_{\substack{\alpha_1\tau_1\\ \alpha_2\tau_2}} + (\Delta_{f_1 f_2}(R_1 R_2))_{\substack{\alpha_1\tau_1\\ \alpha_2\tau_2}}. \tag{3.3}$$

Рівняння (3.2) може тепер бути переписане у вигляді

$$\sum_{g\in R_1}[\widehat{I}\delta_{f_1 g} - \widehat{P}_{f_1 g}(R_1)\widehat{F}^{(1)}_{f_1 f_1}(R_1)]\widehat{z}'_{g f_2}(R_1 R_2) = -\widehat{\Delta}'_{f_1 f_2}(R_1 R_2). \tag{3.4}$$

Аналогічне співвідношення можна записати і для кластера $R_1^{'}$, що також містить вузол f_1:

$$\sum_{g\in R_1'}[\widehat{I}\delta_{f_1 g} - \widehat{P}_{f_1 g}(R_1')\widehat{F}^{(1)}_{f_1 f_1}(R_1')]\widehat{z}'_{g f_2}(R_1' R_2) = -\widehat{\Delta}'_{f_1 f_2}(R_1' R_2). \tag{3.5}$$

Повернемося тепер до однорідних систем, для яких мають місце співвідношення (2.22) і (2.23), а матриці $\widehat{P}_{f_1 f_2}(R_1)$ і $\widehat{P}_{f_1 f_2}(R_1')$ співпадають. Додаючи рівняння (3.4) і (3.5), та беручи до уваги співвідношення

$$\widehat{b}_{f_1 f_2}(R_1 R_2) = \widehat{F}^{(1)}_{f_1 f_1}(R_1)\widehat{z}'_{f_1 f_2}(R_1 R_2),$$

яке слідує з (3.2), і той факт, що

$$-[\widehat{\Delta}'_{f_1 f_2}(R_1 R_2) + \widehat{\Delta}'_{f_1 f_1}(R_1' R_2)] =$$

$$= \widehat{z}'_{f_1 f_2}(R_1 R_2) - \widehat{I}(\delta_{R_1 R_2} + \delta_{R_1' R_2})\delta_{f_1 f_2},$$

(f_1 – спільний вузол кластерів R_1 і R_1'), отримуємо таке рівняння

$$-\delta_{f_1 f_2}(\delta_{R_1 R_2} + \delta_{R_1' R_2})\widehat{I} = \tag{3.6}$$

$$= \sum_{R=R_1,R_1'}\sum_{g\in R}{}' \Big(\delta_{f_1 g}\widehat{I}\Big\{\Big[\widehat{F}^{(1)}_{f_1 f_1}(R)\Big]^{-1} - \widehat{P}_{f_1 f_1}(R)\Big\} - \widehat{P}_{f_1 g}(R)\Big)\widehat{b}_{g f_2}(RR_2)$$

(штрих біля суми означає, що доданок з $f_2^{'} = f_1$, враховується лише один раз). Здійснюючи Фур'є перетворення за індексами τ

$$\hat{A}(\omega_n) = \int_0^\beta d(\tau_1-\tau_2)\hat{A}(\tau_1,\tau_2)\exp[i\omega_n(\tau_1-\tau_2)],$$

де $\omega_n = 2\pi n/\beta$, $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \infty$ та базисними векторами комірок $\mathbf{R}$

$$A(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{R}} \mathrm{e}^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}}A(\mathbf{R}), \quad B(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{R}_1-\mathbf{R}_2} \mathrm{e}^{-i\mathbf{q}(\mathbf{R}_1-\mathbf{R}_2)}B(\mathbf{R}_1,\mathbf{R}_2),$$

остаточно, отримуємо,

$$-\delta_{\alpha_1\alpha_2}\delta_{f_1 f_2} = \tag{3.7}$$

$$= \sum_{g=1}^{4}\sum_{\alpha}\Big[\delta_{\alpha_1\alpha_2}\delta_{f_1 f_2}[F^{(1)}(\omega_n)]^{-1}_{\substack{f_1 f_2\\ \alpha_1\alpha_2}} - P(\mathbf{q},\omega_n)_{\substack{f_1 g\\ \alpha_1\alpha}}\Big] b^{\alpha\alpha_2}_{g f_2}(\mathbf{q},\omega_n)$$

де

$$b^{\alpha_1\alpha_2}_{f_1 f_2}(\mathbf{q},\omega_n) =$$

$$= \sum_{\mathbf{R}_1-\mathbf{R}_2}\mathrm{e}^{-i\mathbf{q}(\mathbf{R}_1-\mathbf{R}_2)}\int d(\tau_1-\tau_2)\mathrm{e}^{i\omega_n(\tau_1-\tau_2)}\langle \mathrm{T}_\tau \sigma^{\alpha_1}_{R_1 f_1}(\tau_1)\sigma^{\alpha_2}_{R_2 f_2}(\tau_2)\rangle^c$$

– Фур'є-образ парної кумулянтної кореляційної функції.

Знайдемо матрицю $\hat{P}$. Відомо, що в однорідному випадку матриці $\widehat{F}^{(4)}_{f_1 f_2}(R_1)$ володіють такою симетрією

$$
\begin{array}{cc}
\underline{\text{KDP}} & \underline{\text{ADP}} \\
\begin{pmatrix}
\widehat{F}^f_0 & \widehat{F}^f_1 & \widehat{F}^f_2 & \widehat{F}^f_1 \\
\widehat{F}^f_1 & \widehat{F}^f_0 & \widehat{F}^f_1 & \widehat{F}^f_2 \\
\widehat{F}^f_2 & \widehat{F}^f_1 & \widehat{F}^f_0 & \widehat{F}^f_1 \\
\widehat{F}^f_1 & \widehat{F}^f_2 & \widehat{F}^f_1 & \widehat{F}^f_0
\end{pmatrix}
&
\begin{pmatrix}
\widehat{F}^a_0 & \widehat{F}^a_1 & \widehat{F}^a_2 & \widehat{F}^a_3 \\
\widehat{F}^a_1 & \widehat{F}^a_0 & \widehat{F}^a_3 & \widehat{F}^a_2 \\
\widehat{F}^a_2 & \widehat{F}^a_3 & \widehat{F}^a_0 & \widehat{F}^a_1 \\
\widehat{F}^3_1 & \widehat{F}^a_2 & \widehat{F}^a_1 & \widehat{F}^a_0
\end{pmatrix}
\end{array},
$$

де

$$
\begin{aligned}
F^{f,a}_0 \binom{\alpha_2\tau_2}{\alpha_1\tau_1} &= \langle \mathrm{T}_\tau \sigma^{\alpha_1}_g(\tau_1)\sigma^{\alpha_2}_g(\tau_2)\rangle^c, \\
F^f_1 \binom{\alpha_2\tau_2}{\alpha_1\tau_1} &= \langle \mathrm{T}_\tau \sigma^{\alpha_1}_1(\tau_1)\sigma^{\alpha_2}_2(\tau_2)\rangle^c = \langle \mathrm{T}_\tau \sigma^{\alpha_1}_2(\tau_1)\sigma^{\alpha_2}_3(\tau_2)\rangle^c = \\
&= \langle \mathrm{T}_\tau \sigma^{\alpha_1}_3(\tau_1)\sigma^{\alpha_2}_4(\tau_2)\rangle^c = \langle \mathrm{T}_\tau \sigma^{\alpha_1}_4(\tau_1)\sigma^{\alpha_2}_1(\tau_2)\rangle^c, \\
F^f_2 \binom{\alpha_2\tau_2}{\alpha_1\tau_1} &= \langle \mathrm{T}_\tau \sigma^{\alpha_1}_1(\tau_1)\sigma^{\alpha_2}_3(\tau_2)\rangle^c = \langle \mathrm{T}_\tau \sigma^{\alpha_1}_2(\tau_1)\sigma^{\alpha_2}_4(\tau_2)\rangle^c; \\
F^a_1 \binom{\alpha_2\tau_2}{\alpha_1\tau_1} &= \langle \mathrm{T}_\tau \sigma^{\alpha_1}_1(\tau_1)\sigma^{\alpha_2}_4(\tau_2)\rangle^c = \langle \mathrm{T}_\tau \sigma^{\alpha_1}_2(\tau_1)\sigma^{\alpha_2}_3(\tau_2)\rangle^c \\
F^a_2 \binom{\alpha_2\tau_2}{\alpha_1\tau_1} &= \langle \mathrm{T}_\tau \sigma^{\alpha_1}_1(\tau_1)\sigma^{\alpha_2}_2(\tau_2)\rangle^c = \langle \mathrm{T}_\tau \sigma^{\alpha_1}_3(\tau_1)\sigma^{\alpha_2}_4(\tau_2)\rangle^c, \\
F^a_3 \binom{\alpha_2\tau_2}{\alpha_1\tau_1} &= \langle \mathrm{T}_\tau \sigma^{\alpha_1}_1(\tau_1)\sigma^{\alpha_2}_3(\tau_2)\rangle^c = \langle \mathrm{T}_\tau \sigma^{\alpha_1}_2(\tau_1)\sigma^{\alpha_2}_4(\tau_2)\rangle^c.
\end{aligned}
$$

Щоб знайти елементи матриці $\hat{P}$, оберненої до $\widehat{F}^{(4)}$, скористаємося формулою Фробеніуса, згідно якої, якщо

$$
\hat{F} = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix},
$$

де A, B, C, D – деякі оператори, то

$$
\widehat{F}^{-1} = \begin{pmatrix} A^{-1} + A^{-1}BH^{-1}CA^{-1} & -A^{-1}HA^{-1} \\ -H^{-1}CA^{-1} & AH{-}1 \end{pmatrix},
$$

де $H^{-1} = D - CA^{-1}B$. В нашому випадку

$\underline{\text{KDP}}$

$$
A = D = \begin{pmatrix} \hat{F}^f_0 & \hat{F}^f_1 \\ \hat{F}^f_1 & \hat{F}^f_0 \end{pmatrix}; \qquad B = C = \begin{pmatrix} \hat{F}^f_2 & \hat{F}^f_1 \\ \hat{F}^f_1 & \hat{F}^f_2 \end{pmatrix};
$$

$\underline{\text{ADP}}$

$$
A = D = \begin{pmatrix} \hat{F}^a_0 & \hat{F}^f_1 \\ \hat{F}^a_1 & \hat{F}^a_0 \end{pmatrix}; \qquad B = C = \begin{pmatrix} \hat{F}^q_2 & \hat{F}^a_3 \\ \hat{F}^a_3 & \hat{F}^a_2 \end{pmatrix},
$$

причому $[A,B]{=}0$, і

$$
\widehat{F}^{-1} = \begin{pmatrix} A(A^2-B^2)^{-1} & -B(A^2-B^2)^{-1} \\ -B(A^2-B^2)^{-1} & A(A^2-B^2)^{-1} \end{pmatrix}.
$$

Для знаходження $(A^2-B^2)^{-1} = (A+B)^{-1}(A-B)^{-1}$ знову використовуємо формулою Фробеніуса. Остаточно, отримуємо

$$
\begin{array}{cc}
\underline{\text{KDP}} & \underline{\text{ADP}} \\
\hat{P}^f = \begin{pmatrix}
\widehat{P}^f_0 & \widehat{P}^f_1 & \widehat{P}^f_2 & \widehat{P}^f_1 \\
\widehat{P}^f_1 & \widehat{P}^f_0 & \widehat{P}^f_1 & \widehat{P}^f_2 \\
\widehat{P}^f_2 & \widehat{P}^f_1 & \widehat{P}^f_0 & \widehat{P}^f_1 \\
\widehat{P}^f_1 & \widehat{P}^f_2 & \widehat{P}^f_1 & \widehat{P}^f_0
\end{pmatrix},
&
\hat{P}^a = \begin{pmatrix}
\widehat{P}^a_0 & \widehat{P}^a_1 & \widehat{P}^a_2 & \widehat{P}^a_3 \\
\widehat{P}^a_1 & \widehat{P}^a_0 & \widehat{P}^a_3 & \widehat{P}^a_2 \\
\widehat{P}^a_2 & \widehat{P}^a_3 & \widehat{P}^a_0 & \widehat{P}^a_1 \\
\widehat{P}^3_1 & \widehat{P}^a_2 & \widehat{P}^a_1 & \widehat{P}^a_0
\end{pmatrix},
\end{array}
$$

де

$$
\widehat{P}^s_i = \frac{1}{2}(\widehat{F}^f_0 - \widehat{F}^f_2)^{-1}\widetilde{P}^f_i \left[(\widehat{F}^f_0 + \widehat{F}^f_2)(2\widehat{F}^f_1)^{-1}(\widehat{F}^f_0 + \widehat{F}^f_2) - 2\widehat{F}^f_1\right]^{-1}, \tag{3.8}
$$

$$
\begin{aligned}
\widetilde{P}^f_0 &= \widehat{F}^f_0(\widehat{F}^f_1)^{-1}(\widehat{F}^f_0 + \widehat{F}^f_2) - 2\widehat{F}^f_1, \\
\widetilde{P}^f_1 &= -(\widehat{F}^f_0 - \widehat{F}^f_2), \\
\widetilde{P}^f_2 &= \widehat{F}^f_2(\widehat{F}^f_1)^{-1}(\widehat{F}^f_0 + \widehat{F}^f_2) - 2\widehat{F}^f_1;
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\widehat{P}^a_i = {} & \left[(\widehat{F}^a_1 - \widehat{F}^a_3)(\widehat{F}^a_0 - \widehat{F}^a_2)^{-1}(\widehat{F}^a_1 - \widehat{F}^a_3) - (\widehat{F}^a_0 - \widehat{F}^a_2)\right]^{-1} \times \\
& \times \widetilde{P}^a_i \left[(\widehat{F}^a_0 + \widehat{F}^a_2)(\widehat{F}^a_1 + \widehat{F}^a_3)^{-1}(\widehat{F}^a_0 + \widehat{F}^a_2) - (\widehat{F}^a_1 + \widehat{F}^a_3)\right]^{-1},
\end{aligned} \tag{3.9}
$$

$$
\begin{aligned}
\widetilde{P}^a_0 &= \widehat{F}^a_1 + \widehat{N}\widehat{F}^a_1 \widehat{-} \widehat{F}^a_0 \widehat{M} - \widehat{N}\widehat{F}^a_0 \\
\widetilde{P}^a_1 &= \widehat{F}^a_0 + \widehat{N}\widehat{F}^a_0 \widehat{-} \widehat{F}^a_1 \widehat{M} - \widehat{N}\widehat{F}^a_1 \\
\widetilde{P}^a_2 &= -\widehat{F}^a_3 + \widehat{N}\widehat{F}^a_3 \widehat{+} \widehat{F}^a_2 \widehat{M} + \widehat{N}\widehat{F}^a_2 \\
\widetilde{P}^a_3 &= -\widehat{F}^a_2 + \widehat{N}\widehat{F}^a_2 \widehat{+} \widehat{F}^a_3 \widehat{M} + \widehat{N}\widehat{F}^a_3 \\
\widehat{M} &= (\widehat{F}^a_1 + \widehat{F}^a_3)^{-1}(\widehat{F}^a_0 + \widehat{F}^a_2); \quad \widehat{N} = (\widehat{F}^a_0 - \widehat{F}^a_3)(\widehat{F}^a_0 - \widehat{F}^a_2)^{-1}.
\end{aligned}
$$

4. Випадок дейтерованих кристалів

Розглянемо випадок повністю дейтерованих кристалів DKDP і DADP, коли можна знехтувати тунельними ефектами ($\Gamma \to 0$). Тоді одночастинкові $H^{(1)}_{qf}$ і чотиричастинкові $H^{(4)}_R$ кластерні гамільтоніани, а також H_ε містять лише комутуючі оператори σ^z_{qf}, для яких тепер

$$\exp(-\tau H_\varepsilon)\sigma^z_{qf}\exp(\tau H_\varepsilon) = \sigma^z_{qf},$$

і мають такий вигляд:

$$H^{(1)}_{qf} = -\frac{\tilde{z}^z_{qf}}{\beta}\frac{\sigma^z_{Rf}}{2};$$

$$H^{(4)}_R = V\left[\frac{\sigma^z_{R1}}{2}\frac{\sigma^z_{R2}}{2} + \frac{\sigma^z_{R2}}{2}\frac{\sigma^z_{R3}}{2} + \frac{\sigma^z_{R3}}{2}\frac{\sigma^z_{R4}}{2} + \frac{\sigma^z_{R4}}{2}\frac{\sigma^z_{R1}}{2}\right] +$$

$$+U\left[\frac{\sigma^z_{R1}}{2}\frac{\sigma^z_{R3}}{2} + \frac{\sigma^z_{R2}}{2}\frac{\sigma^z_{R4}}{2}\right] + \Phi\frac{\sigma^z_{R1}}{2}\frac{\sigma^z_{R2}}{2}\frac{\sigma^z_{R3}}{2}\frac{\sigma^z_{R4}}{2} - \sum_{f\in R}\frac{z^z_{Rf}}{\beta}\frac{\sigma^z_{Rf}}{2}.$$

Рівняння для визначення невідомих полів Δ^z_{qf} (2.21) в однорідному випадку, коли мають місце співвідношення (2.22) і (2.23) ($\alpha = z$), можуть бути розв'язані явно, при цьому отримуються такі вирази для полів z^f і z^a:

<u>DKDP</u>

$$z^f = \frac{1}{2}\ln\frac{1+\eta^{(1)}_z}{1-\eta^{(1)}_z} + \beta\nu_c(0)\eta^{(1)}_z; \tag{4.1}$$

<u>DADP</u>

$$z^a_R = z^a \mathrm{e}^{i\mathbf{k}_Z\mathbf{R}_q} = \Big[\frac{1}{2}\ln\frac{1+\eta^{(1)}_z}{1-\eta^{(1)}_z} + \beta\nu_a(\mathbf{k}_Z)\eta^{(1)}_z\Big]\mathrm{e}^{i\mathbf{k}_Z\mathbf{R}_q}.$$

Внутрікластерні парні кореляційні функції також можна розрахувати явно

<u>DKDP</u>

$$\eta^{(1)}_z = \frac{\operatorname{sh}2z^f + 2b\operatorname{sh}z^f}{D^f}, \tag{4.2}$$

$$\eta^{(2)} = \langle\sigma^z_{R1}\sigma^z_{R2}\rangle = \langle\sigma^z_{R2}\sigma^z_{R3}\rangle = \langle\sigma^z_{R3}\sigma^z_{R4}\rangle = \langle\sigma^z_{R4}\sigma^z_{R1}\rangle =$$

$$= \frac{\operatorname{ch}2z^f - d}{D^f},$$

$$\eta^{(2)'} = \langle\sigma^z_{R1}\sigma^z_{R3}\rangle = \langle\sigma^z_{R2}\sigma^z_{R4}\rangle = \frac{\operatorname{ch}2z^f - 2a + d}{D^f};$$

<u>DADP</u>

$$\eta^{(1)}_R = \frac{\operatorname{sh}2z^a_R + 2b\operatorname{sh}z^a_R}{D^a}, \tag{4.3}$$

$$\eta^{(2)} = \langle\sigma^z_{R1}\sigma^z_{R4}\rangle = \langle\sigma^z_{R2}\sigma^z_{R3}\rangle = \frac{a - d + \operatorname{ch}z^a_R - 1}{D^a},$$

$$\eta^{(2)'} = -\langle\sigma^z_{R1}\sigma^z_{R2}\rangle = -\langle\sigma^z_{R3}\sigma^z_{R4}\rangle = \frac{-a + d + \operatorname{ch}z^a_R - 1}{D^a},$$

$$\eta^{(2)''} = -\langle\sigma^z_{R1}\sigma^z_{R3}\rangle = -\langle\sigma^z_{R2}\sigma^z_{R4}\rangle = \frac{-a - d + \operatorname{ch}z^a_R + 1}{D^a},$$

$$a = \exp[-\beta\varepsilon];\quad b = \exp[-\beta w];\quad d = \exp[-\beta w_1];$$

$$D^f = \operatorname{ch}2z^f + 4b\operatorname{ch}z^f + 2a + d;$$

$$D^a = \operatorname{ch}2z^a + 4b\operatorname{ch}z^a + a + d + 1.$$

Розрахунок **q**-залежних парних кореляційних функцій аналогічний до наведеного в розділі 2, при умові, що $\alpha_1 = \alpha_2 = z$; індекси τ слід опустити. Для $b_{f_1f_2}(\boldsymbol{q})$ отримано таке рівнняння

$$-\delta_{f_1f_2} = \sum_{g=1}^{4}\left\{\frac{\delta_{f_1g}}{F^{f,a}_0} - P^{f,a}_{f_1g}(\boldsymbol{q})\right\}b_{gf_2}(\boldsymbol{q}), \tag{4.4}$$

де елементи матриці

$$P^{f,a}(\boldsymbol{q}) = \begin{pmatrix} 2P^{f,a}_0 & P^{f,a}_1(\boldsymbol{q}) & P^{f,a}_2(\boldsymbol{q}) & P^{f,a}_3(\mathbf{q}) \\ P^{f,a}_1(\boldsymbol{q}) & 2P^{f,a}_0 & P^{f,a}_4(\boldsymbol{q}) & P^{f,a}_5(\boldsymbol{q}) \\ P^{f,a}_2(\boldsymbol{q}) & P^{f,a}_4(\boldsymbol{q}) & 2P^{f,a}_0 & P^{f,a}_6(\boldsymbol{q}) \\ P^{f,a}_3(\boldsymbol{q}) & P^{f,a}_5(\boldsymbol{q}) & P^{f,a}_6(\boldsymbol{q}) & 2P^{f,a}_0 \end{pmatrix};$$

$$P^{f,a}_0 = \frac{1}{1-(\eta^{(1)})^2},$$

$$P^{f,a}_1(\boldsymbol{q}) = 2P^{f,a}_1\cos\frac{q_x+q_y+q_z}{4},\quad P^{f,a}_2(\boldsymbol{q}) = 2P^{f,a}_2\cos\frac{q_x}{2},$$

$$P^{f}_3(\boldsymbol{q}) = 2P^{f}_1\cos\frac{q_x-q_y+q_z}{4},\quad P^{a}_3(\boldsymbol{q}) = 2P^{a}_3\cos\frac{q_x-q_y+q_z}{4},$$

$$P^{f}_4(\boldsymbol{q}) = 2P^{f}_1\cos\frac{q_x-q_y-q_z}{4},\quad P^{a}_4(\boldsymbol{q}) = 2P^{a}_3\cos\frac{q_x-q_y-q_z}{4},$$

$$P^{f,a}_5(\boldsymbol{q}) = 2P^{f,a}_2\cos\frac{q_y}{2},\quad P^{f,a}_6(\boldsymbol{q}) = 2P^{f,a}_1\cos\frac{q_x+q_y-q_z}{4},$$

є скалярними величинами, q_x, q_y, q_z – проекції безрозмірного хвильового вектора на базисні вектори тетрагональної елементарної комірки, а

$$P^f_0 = \frac{F^f_0(F^f_0+F^f_2) - 2(F^f_1)^2}{(F^f_0-F^f_2)((F^f_0+F^f_2)^2 - 4(F^f_1)^2)},$$

$$P_1^f = \frac{F_1^f}{(F_0^f+F_2^f)^2-4(F_1^f)^2},$$
$$P_2^f = \frac{2(F_1^f)^2-F_2^f(F_0^f+F_2^f)}{(F_0^f-F_2^f)((F_0^f+F_2^f)^2-4(F_1^f)^2)},$$
$$P_0^a = F_1^aQ_1+F_0^aQ_2, \quad P_1^a = F_0^aQ_1+F_1^aQ_2,$$
$$P_2^a = -F_3^aQ_1-F_2^aQ_2, \quad P_3^a = -F_2^aQ_1-F_3^aQ_2$$

– вирази, в які переходять (3.8) і (3.9),

$$Q_1 = \frac{2(F_0^aF_1^a-F_2^aF_3^a)}{[(F_1^a-F_3^a)^2-(F_0^a-F_2^a)^2][(F_0^a+F_3^a)^2-(F_1^a+F_3^a)^2]},$$
$$Q_2 = \frac{(F_2^a)^2-(F_0^a)^2+(F_3^a)^2-(F_1^a)^2}{[(F_1^a-F_3^a)^2-(F_0^a-F_2^a)^2][(F_0^a+F_3^a)^2-(F_1^a+F_3^a)^2]},$$

$F_i^{f,a}$ - внутрікластерні кумулянтні кореляційні функції

DKDP

$$F_0^f = 1-(\eta_z^{(1)})^2, \quad F_1^f = \eta^{(2)}-(\eta_z^{(1)})^2, \quad F_2^f = \eta^{(2)'}-(\eta_z^{(1)})^2,$$

DADP

$$F_0^a = 1-(\eta_{Rz}^{(1)})^2, \quad F_1^a = \eta^{(2)}-(\eta_{Rz}^{(1)})^2,$$
$$F_2^a = -\eta^{(2)'}+(\eta_{Rz}^{(1)})^2, \quad F_3^a = -\eta^{(2)''}+(\eta_{Rz}^{(1)})^2.$$

Отримане рівняння для парної кореляційної функції $b_{f_1f_2}(\boldsymbol{q})$ базисної системи дає можливість розрахувати також і кореляційну функцію загальної системи $b^H_{f_1f_2}(\boldsymbol{q})$, пов'язану з нею співвідношеннями (2.13), а відтак і компоненти $\boldsymbol{q}$-залежної статичної діелектричної сприйнятливості кристалів. Необхідно знайти:

$$\chi_{ij}(\boldsymbol{q},T,p) = \frac{\beta}{4v}\sum_{ff'}\mu_f^i\mu_{f'}^j b^H_{ff'}(\boldsymbol{q}), \tag{4.5}$$

де

$$\mu_1 = \mu_3^1 = -\mu_1^1, \quad \mu_2^1 = \mu_4^1 = 0,$$
$$\mu_2 = \mu_2^2 = -\mu_4^2, \quad \mu_1^2 = \mu_3^2 = 0,$$
$$\mu_3 = \mu_1^3 = \mu_2^3 = \mu_3^3 = \mu_4^3,$$

– ефективні дипольні моменти елементарної комірки, а

$$\hat b^H(\boldsymbol{q}) = \left\{\hat b^{-1}(\boldsymbol{q}) - \frac{\beta}{4}\hat J(\boldsymbol{q})\right\}^{-1}$$

у використаному наближенні молекулярного поля за далекосяжними взаємодіями. За допомогою власних функцій $W_{f\mu}(\boldsymbol{q})$ і власних значень $b_\mu(\boldsymbol{q})$ матриці $\hat b^H(\boldsymbol{q})$, отримуємо такі вирази для поперечної і поздовжної діагональних компонент тензора діелектричної сприйнятливості:

$$\chi_1(\boldsymbol{q},T,p) = \frac{\beta\mu_1^2}{v}\sum_\mu b_\mu(\boldsymbol{q})\left[\,W_{1\mu}(\boldsymbol{q}) - W_{3\mu}(\boldsymbol{q})\right]^2;$$
$$\chi_2(\boldsymbol{q},T,p) = \frac{\beta\mu_2^2}{v}\sum_\mu b_\mu(\boldsymbol{q})\left[\,W_{2\mu}(\boldsymbol{q}) - W_{4\mu}(\boldsymbol{q})\right]^2;$$
$$\chi_3(\boldsymbol{q},T,p) = \frac{\beta\mu_3^2}{v}\sum_\mu b_\mu(\boldsymbol{q})[\sum_f W_{f\mu}(\boldsymbol{q})]^2.$$

Ситуація суттєво спрощується, коли матриці $\hat P(\boldsymbol{q})$ (а тим самим і $\hat b^{-1}(\boldsymbol{q})$) та $\hat J(\boldsymbol{q})$ мають одну і ту ж симетрію. Тоді

$$b_\mu(\boldsymbol{q}) = \frac{1}{\tilde P_\mu(\boldsymbol{q}) - [1-(\eta_z^{(1)})^2]^{-1} - \beta\nu_\mu(\boldsymbol{q})/4},$$

$\tilde P_\mu(\boldsymbol{q})$, $\nu_\mu(\boldsymbol{q})$ – власні значення матриць $\hat P(\boldsymbol{q})$ і $\hat J(\boldsymbol{q})$, відповідно.

Надалі будемо розглядати лише випадок $\boldsymbol{q}=0$. Слід зауважити, що внаслідок неаналітичності компонент матриці $J(\boldsymbol{q})$ при $q\to 0$, значення сприйнятливостей в центрі зони Бріллюена залежать від напрямку, вздовж якого відбувається перехід $q\to 0$ (наприклад, $\boldsymbol{q}=(0,0,q_z\to 0)$ і $\boldsymbol{q}=(q_x\to 0, q_y\to 0, 0)$.

Якщо знехтувати неаналітичністю $J(\boldsymbol{q})$, то

$$W(0) = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{pmatrix}$$

- спільна система власних векторів матриць $\hat J(\boldsymbol{q})$ та $\hat P(\boldsymbol{q})$, а

$$\nu_{1,3}(0) = J_{11}(0)+J_{13}(0)\pm 2J_{12}(0); \quad \frac{\nu_1(0)}{4} = \nu_c(0);$$
$$\nu_{2,4}(0) = J_{11}(0)-J_{13}(0); \quad \frac{\nu_2(0)}{4} = \nu_a(0);$$
$$\tilde P^f_{1,3}(0) = 2(P_0^f \pm 2P_1^f + P_2^f), \quad \tilde P^a_{1,3}(0) = 2(P_0^a + P_2^a \pm (P_1^a+P_3^a)),$$
$$\tilde P^f_{2,4}(0) = 2(P_0^f - P_2^f), \quad \tilde P^a_{2,4}(0) = 2(P_0^a - P_2^a \pm (P_1^a-P_3^a))$$

– їх власні значення. Звідси отримуємо такі вирази для статичних сприйнятливостей кристалів:

DKDP

$$\chi_{1,2}(0,T,p) = \frac{\beta\mu_{1,2}^2}{v}\frac{2\varkappa_3}{D^f - 2\varkappa_3\varphi_1^\eta},$$
$$\chi_3(0,T,p) = \frac{\beta\mu_3^2}{v}\frac{2\varkappa_2}{D^f - 2\varphi_3^\eta\varkappa_2}; \tag{4.6}$$

DADP

$$\chi_{1,2}(0,T,p) = \frac{\beta\mu_{1,2}^2}{2v}\left[\frac{2\varkappa_1}{D^a - 2\varkappa_1\varphi_1^\eta} + \frac{2\varkappa_2}{D^a - 2\varkappa_2\varphi_1^\eta}\right],$$
$$\chi_3(0,T,p) = \frac{\beta\mu_3^2}{v}\frac{2\varkappa_3}{D^a - 2\varkappa_3\varphi_3^\eta}; \tag{4.7}$$

Ми ввели позначення:

$$\varkappa_1 = 1 + b\,\mathrm{ch}\,z,\ \varkappa_2 = \mathrm{ch}\,2z + b\,\mathrm{ch}\,z - [\eta^{(1)z}]^2 D,\ \varkappa_3 = a + b\,\mathrm{ch}\,z,$$

і

$$\varphi_1^\eta = \frac{1}{1-[\eta^{(1)z}]^2} + \beta\nu_a(0), \quad \varphi_3^\eta = \frac{1}{1-[\eta^{(1)z}]^2} + \beta\nu_c.(0)$$

Можна також розрахувати і діелектричну проникливість кристалів, яка спостерігається експериментально:

$$\varepsilon_i(0,T,p) = \varepsilon_{i\infty} + 4\pi\chi_i(0,T,p). \tag{4.8}$$

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

Література

1. Юхновский И.Р. Применение коллективных переменных и учет короткодействующих сил в теории заряженных частиц. // ЖЭТФ, 1958, т. 34, вып.2, с. 379-389.
2. Юхновский И.Р. К статистической теории конденсированных систем с дальнодействующими и короткодействующими взаимодействиями. / Препринт, ИТФ-79-133Р, Киев, 1979, 34с.
3. Юхновский И.Р., Головко М.Ф. Статистическая теория классических равновесных систем. – Киев, Наукова думка, 1980, 372с.

4. Юхновский И.Р., Левицкий Р.Р., Сороков С.И. Теория квазиспиновых систем с базисным учетом короткодействующих взаимодействий. Разложение по обратному радиусу дальнодействующего взаимодействивия. / Препринт, ИТФ-86-132Р, Киев, 1986, 48с.
5. Юхновский И.Р., Сороков С.И., Левицкий Р.Р. Теория квазиспиновых систем с базисным учетом короткодействующих взаимодействий. Суммирование приводимых диаграмм. / Препринт, ИТФ-86-154Р, Киев, 1986, 48с.
6. Юхновский И.Р., Левицкий Р.Р., Сороков С.И. Термодинамика и функции распределения модели Изинга. Приближение двухчастичного кластера. / Препринт, ИТФ-86-142Р, Киев, 1986, 33с.
7. Левицкий Р.Р., Сороков С.И. Теория квазиспиновых систем с базисным учетом короткодействующих взаимодействий в приближении двухчастичного кластера. Применение к модели Гейзенберга. / Препринт, ИТФ-87-28Р, Киев, 1987, 44с.
8. Levitskii R.R., Sorokov S.I. Investigations of the Ising-type models within cluster approach. // Cond. Matt. Phys., No 3, p. 79-115.
9.
10. Moina A. $\boldsymbol{q}$-dependent correlation functions and dielectric permittivities of DKDP and DADP type crystals. Influence of external pressure. // Cond. Matt. Phys., No 10, p. 93-113.
11. Стасюк И.В., Левицкий Р.Р., Кориневский Н.А. Динамика протонов в соединениях типа KDP в кластерном приближении. / Препринт, ИТФ-75-121Р, Киев, 1975, 24с.
12. Stasjuk I.V., Levitsky R.R., Korinevsky N.A. Collective variables of protons in compounds of KH_2PO_4 type. The cluster approximation. // Phys. Stat. Sol. (b), 1979, vol. 91, No 2, p.541-550.
13. Levitsky R.R., Stasjuk I.V., Korinevsky N.A. Dynamics of ferroactive crystals of orthophosphate type. // Ferroelectrics, 1978, vol. 21, p. 481-483.
14. Кориневский Н.А., Левицкий Р.Р. Динамическая теория ортофосфатов в кластерном приближении. // ТМФ, 1980, т.42, No 3, с.416-429.
15. Левицкий Р.Р., Сороков С.И. Динамика и термодинамические свойства модели Изинга в поперечном поле. Приближение двухастичного кластера. / Препринт, ИТФ-88-34Р, Киев, 1988, 48с.

Роман Романович Левицький
Сергій Іванович Сороков
Алла Пилипівна Моїна

Рівняння Орнштейна-Церніке для парних ($\boldsymbol{q}$, ω_n)-залежних кореляційних функцій протонів в кристалах KDP і ADP

Роботу отримано 17 листопада 1997 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу теорії модельних спінових систем

Виготовлено при ІФКС НАН України