

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-05-13U

Р.Р.Левицький, А.Я.Андрусик

ДОСЛІДЖЕННЯ КРИСТАЛІВ $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, RbHSO_4 ,
 NH_4HSO_4 В РАМКАХ МОДЕЛІ МІЦУЇ ІЗ ВРАХУВАННЯМ
ТУНЕЛЮВАННЯ

ЛЬВІВ

УДК: 536; 538.95

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

Дослідження кристалів $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, RbHSO_4 ,
 NH_4HSO_4 в рамках моделі Міцуї із врахуванням тунелювання

Р.Р.Левицький, А.Я.Андрусик

Анотація. В даній роботі було досліджено фазові переходи в кристалах $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, RbHSO_4 , NH_4HSO_4 в рамках моделі Міцуї із врахуванням тунелювання. Для зазначених кристалів було запропоновано процедуру одержання оптимального набору модельних параметрів теорії. На основі одержаних параметрів було розраховано фізичні характеристики досліджуваних кристалів і порівняно їх із експериментальними. Із результату порівняння зроблено певні висновки щодо адекватності моделі досліджуваним кристалам.

Investigation of the crystals $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, RbHSO_4 , NH_4HSO_4 within the framework of the Mitsui model taking into account the tunnelling effects

R.R.Levitskii, A.Ya.Andrusyk

Abstract. This research studies phase transition in crystals $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, RbHSO_4 , NH_4HSO_4 within the framework of the Mitsui model taking into account tunnelling effects. The procedure for receiving the optimal set of model theory parameters was proposed for the above mentioned crystals. Physical characteristics of researched crystals were calculated on the base of received parameters and thus compared to the experimental ones. Basing on the result of comparison certain conclusions related to the model conformity with researched crystals were made.

Подається в Журнал Фізичних Досліджень
Submitted to Journal of Physical Studies

© Інститут фізики конденсованих систем 2005
Institute for Condensed Matter Physics 2005

Вступ

Сегнетоактивні кристали типу лад-безлад з асиметричним двомінімним потенціалом володіють цілим рядом незвичайних властивостей. Особливий інтерес серед них представляють такі сполуки, як $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (сегнетова сіль або Rs), $\text{NaNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (амонієва сіль), RbHSO_4 , NH_4HSO_4 та $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$.

Сегнетова сіль, структура якої та існуючі на даний час уявлення про можливий механізм фазових переходів у ній описані в [1,2], представляє собою подвійний тартрат натрію-калію $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Найбільш характерною особливістю Rs є наявність у неї двох точок Кюрі. Кристалічна структура сегнетоелектричної фази, що існує в Rs в інтервалі температур від $T_{c1} = 255$ К до $T_{c2} = 297$ К (у дейтерованому кристалі (dRs) $T_{c1} = 251$ К, а $T_{c2} = 308$ К), є моноклінною і належить до просторової групи $C_2^2 - P2_1$. В низькотемпературній та високотемпературній параелектричній фазах Rs описується ромбічною просторовою групою $D_2^3 - P2_12_12_1$. Фазові переходи в Rs та dRs є переходами другого роду. Спонтанна поляризація сегнетової солі напрямлена вздовж a -осі і супроводжується спонтанною деформацією ε_4 . Елементарна комірка містить чотири формульні одиниці. Характерною рисою цих кристалів є наявність в них нескінченних спіральних ланцюжків водневих зв'язків O-H...O між молекулами кристалізаційної води та аніонів кисню.

Згідно загальноприйнятого погляду на фізику фазових переходів у сегнетовій солі, який базується на структурних даних Фрейзера *et al.* [3], фазові переходи у сегнетовій солі є типу порядок-безпорядок. Спонтанна поляризація пов'язується із обертальним рухом гідроксильних груп комплексів тартрату OH_5 між двома положеннями рівноваги (див. [1,2]). Елементарна комірка містить чотири диполі; двомінімний потенціал, в якому рухаються диполі є асиметричний. Ці диполі формують дві взаємопроникаючі підгратки з локальними потенціалами, що є дзеркальними відображеннями один одного. В результаті, навіть якщо в кожній підгратці диполі є повністю упорядковані (ненульова підграткова поляризація) сумарна поляризація буде рівною нулю. Насправді ситуація є складнішою і механізм фазових переходів у сегнетовій солі все ще залишається до кінця незрозумілим. Нещодавно отримані результати по нейтронному розсіянню свідчать, що гідроксильні групи OH_5 не здійснюють ніякого орієнтаційного руху і в результаті відіграють малу роль у фазовому переході, принаймні для дейтерованої сегнетової солі [4,5]. Більше того, експериментальні дані наводять на думку, що фазовий перехід

у сегнетовій солі є типу зміщення [6,7], або змішаного типу (лад-безлад і типу зміщення) [8,9]. Згідно експериментів по рентгеновському розсіянню [10], спонтанна поляризація у сегнетовій солі виникає внаслідок одночасного зміщення молекул тартрату і молекул води в оточенні іонів K та Na. Нещодавно Hlinka *et al.* [11], базуючись на своїх даних по дифракції рентгеновських променів, прийшли до висновку, що відповідальними за фазові переходи у сегнетовій солі, як і за спонтанну поляризацію є упорядкування груп OH_9 і OH_{10} , зв'язаних коливними зміщеннями груп OH_8 . Отже досі чітко не встановлено, які саме структурні групи кристалу Rs відіграють роль елементів, що упорядковуються.

Найуспішніша мікроскопічна модель для пояснення незвичайних властивостей сегнетової солі була запропонована Міцуї у 1958 році [12]. Ця модель виходить з уявлень про те, що елементи структури, які впорядковуються в Rs, рухаються в асиметричних двомінімних потенціальних ямах. Було знайдено значення параметрів ефективних взаємодій, які дозволили описати в рамках даної моделі в наближенні молекулярного поля (НМП) ряд фізичних характеристик сегнетової солі. Пізніше [13,14] модель Міцуї була сформульована в термінах псевдоспінових операторів. Ця модель та її модифікації широко використовувались для розрахунку фізичних характеристик Rs, dRs, RbHSO_4 , NH_4HSO_4 та інших матеріалів. Зокрема, в роботах [14–16] в НМП були розраховані і досліджені певні термодинамічні характеристики моделі Міцуї. При цьому в [15,16] було враховано і ефекти тунелювання структурних елементів, які впорядковуються в цих кристалах. Релаксаційні явища в сегнетоактивних сполуках, які описуються моделлю Міцуї, вивчались в роботах [14,17]. У [14] на основі стохастичної моделі Глаубера [18], а в [17] в рамках методу рівнянь Блоха [19] в НМП були розраховані часи релаксації для dRs та Rs, відповідно. Слід зауважити, що у згаданих вище роботах основна увага була зосереджена лише на з'ясуванні можливості опису моделлю Міцуї експериментальних даних для вибраних фізичних характеристик Rs і dRs. При цьому з параметрами теорії, що забезпечували добру згоду теорії з експериментом для цих характеристик інші фізичні характеристики цими авторами розраховані не були. А це не дало можливості відповісти впевнено та ствердно на питання щодо адекватності моделі Міцуї кристалам Rs та dRs. Адже при наявності кількох підгоночних параметрів теорії, які входять в отримані в [14–16] вирази для фізичних характеристик Rs і dRs, значно простіше досягти доброї згоди теоретичних результатів з експериментальними, коли розраховувати лише вибрані характе-

ристики цих кристалів.

Слід також відзначити, що в роботі [15] було також вказано на необхідність більш ґрунтовного дослідження фазових переходів для моделі Міцуї. Автором цієї роботи наведено діаграму областей сегнетофази, але, на жаль, ця діаграма отримана без врахування тунелювання і є доволі приблизною.

Для дослідження кристалів RbHSO_4 та NH_4HSO_4 модель Міцуї була використана в роботах [20–22]. Відзначимо, що в цих кристалах фазові переходи пов'язані з упорядкуванням груп SO_4 при чому одна з двох сульфатних груп завжди є повністю упорядкована, а друга має два положення рівноваги і знаходиться у асиметричному двомінімумному потенціалі. (див. [20]).

В НМП та наближенні двочастинкового кластера були розраховані термодинамічні характеристики цієї моделі, а також проведено детальний аналіз на основі отриманих результатів відповідних експериментальних даних. Загалом отримано задовільний опис запропонованою теорією відповідних експериментальних даних для RbHSO_4 . У той же час авторами роботи [22] було показано, що в рамках НМП на основі моделі Міцуї неможливо описати низькотемпературний фазовий перехід першого роду в NH_4HSO_4 . Водночас же у роботі [21] температурний хід спонтанної поляризації в NH_4HSO_4 було описано, припустивши, що параметр, пов'язаний із взаємодією диполів в межах однієї підґратки є лінійно залежним від температури і до того ж стає від'ємним при температурах нижчих за температуру низькотемпературного фазового переходу першого роду. Від'ємне значення взаємодії структурних елементів, що впорядковуються може бути обумовлене ефективною взаємодією цих структурних елементів через коливання ґратки [24]. Від'ємність параметра внутрішньоґраткової взаємодії авторам роботи [21] була необхідна для того, щоб змінити низькотемпературний фазовий перехід з другого роду на перший. Справа в тому, що при від'ємних значеннях цього параметра стійким є антиполяризований стан в межах кожної з підґраток. Тобто відбувається розбиття кожної з підґраток на дві. При цьому сумарна поляризація стає рівною нулю. Проте як стало зрозуміло після побудови повної фазової діаграми моделі Міцуї в роботі [23], є можливість забезпечити правильну, таку, яка спостерігається для NH_4HSO_4 послідовність фазових переходів припускаючи залежність параметрів моделі від температури проте без зміни знака (а отже і без виникнення модуляції) параметра внутрішньоґраткової взаємодії. Однак на нашу думку будь-яке припущення залежності параметрів взаємодії від температури є штучним.

Дослідження, проведені авторами роботи [21] фазових переходів в кристалі NH_4HSO_4 виявило один важливий момент: наявність декількох конкуруючих взаємодій в моделі Міцуї може приводити до великої різноманітності фазових переходів при зміні температури або параметрів моделі, включаючи, наприклад, фазові переходи в модульовані фази, які спостерігаються на досліді в ряді кристалів цього типу при зміні температури, тиску або концентрації в твердих розчинах. З огляду на це побудова фазової діаграми і дослідження фазових переходів моделі Міцуї при від'ємних значеннях параметрів взаємодії представляє собою значний інтерес.

В роботах [25–28] вперше на належному рівні було досліджено проблему адекватності моделі Міцуї сегнетоактивним кристалом Rs , dRs та RbHSO_4 . В цих роботах в НМП було розраховано вільну енергію, спонтанну поляризацію, ентропію, теплоємність, поздовжню статичну діелектричну проникність, а також на основі стохастичної моделі Глаубера — часи релаксації і дійсну та уявну частини поздовжньої комплексної діелектричної проникності моделі Міцуї. На основі отриманих теоретичних результатів було детально проаналізовано наявні експериментальні результати для Rs , dRs та RbHSO_4 . Вперше на той час було знайдено параметри теорії для Rs , dRs та RbHSO_4 , що дозволили отримати задовільний опис наявних експериментальних даних для термодинамічних і динамічних характеристик цих кристалів. У той же час ще залишилися певні протиріччя між теорією та експериментом і виникали деякі сумніви щодо достовірності ряду експериментальних даних для Rs , dRs і кристалів типу RbHSO_4 , які використовувались при виборі для них мікропараметрів. У роботах [29–32] було проведено ґрунтовне дослідження фундаментальної діелектричної дисперсії в Rs , dRs , RbHSO_4 та $\text{RbH}_{0.3}\text{D}_{0.7}\text{SO}_4$, порівняння отриманих результатів з уже відомими експериментальними результатами, а також детальний теоретичний аналіз цих результатів. Внаслідок цього було досягнуто певне покращення згоди теоретичних результатів з експериментальними для Rs , dRs і особливо для RbHSO_4 , а також були отримані параметри теорії для $\text{RbH}_{0.3}\text{D}_{0.7}\text{SO}_4$, які забезпечили для цього кристалу відносно добру згоду теоретичних результатів з експериментальними для деяких його термодинамічних і динамічних характеристик.

Приймаючи до уваги представлену вище інформацію про можливі механізми фазових переходів в Rs , RbHSO_4 та NH_4HSO_4 та результати робіт [33–35] слід вказати ще і на важливий вплив на їх фізичні характеристики ефектів тунелювання структурних елементів, які в них впорядковуються [15–17], та їх взаємодію з фоно-

нами [36–38]. Для глибокого розуміння механізму фазового переходу в сегнетоактивних кристалах типу лад-безлад з асиметричним потенціалом з двома мінімумами дуже важливим є розрахунок фізичних характеристик частково дейтерованих кристалів $\text{Rs}_{1-x}\text{dRs}_x$, $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)\text{SO}_4$ та $\text{N}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_4\text{H}_{1-x}\text{D}_x\text{SO}_4$. Відзначимо, що в роботах [17, 39] ізотопічний ефект в $\text{Rs}_{1-x}\text{dRs}_x$ їх автори пов'язували лише із зміною тунелювання. В роботі [38] запропонована і досліджена узагальнена псевдоспін-фононна модель частково дейтерованого сегнетоелектрика типу лад-безлад з асиметричним потенціалом з двома мінімумами. Використовуючи процедуру розщеплення рівнянь для функцій Гріна, яка дозволяє більш послідовно, ніж у наближенні хаотичних фаз, врахувати псевдоспін-фононну взаємодію, розраховано функції Гріна, на основі яких отримано поздовжню діелектричну сприйнятливість та зв'язані псевдоспін-фононні коливання сегнетоелектриків $\text{Rs}_{1-x}\text{dRs}_x$, $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)\text{SO}_4$ та $\text{N}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_4\text{H}_{1-x}\text{D}_x\text{SO}_4$. Термодинамічні характеристики цих сполук розраховані в наближенні середнього поля. Детальний числовий аналіз отриманих в роботі [38] результатів не проводився.

Підсумовуючи спроби дослідження в згаданих вище роботах в рамках моделі Міцуї в наближенні молекулярного поля, слід наголосити, що неможливо знайти параметри теорії, які дозволили б одночасно досягнути доброї згоди теорії з експериментом для спонтанної поляризації і статичної діелектричної проникності кристалу сегнетової солі, а також неможливо для цього кристалу описати спостережувану температурну залежність часу релаксації поляризації в області фазового переходу. Для кристалу NH_4HSO_4 модель Міцуї в НМП приводить до принципового розходження теоретичних результатів з експериментальними.

Ці результати створюють певні труднощі на шляху утвердження адекватності моделі Міцуї згаданим кристалом і в наступних роботах було зроблено деякі кроки з метою подолання цих труднощів.

Передовсім в роботах [40, 41] була зауважена наявність у структурі досліджуваних кристалів ланцюжкових фрагментів структурних елементів, що впорядковуються; це найімовірніше є свідченням необхідності виходу за рамки НМП. В цих роботах запропоновано модель, що представляє собою два ланцюжки ізінгівських спінів, які рухаються в асиметричному двомінімумному потенціалі. При цьому взаємодія між ланцюжками враховувалась в НМП, а взаємодії найближчих сусідів в ланцюжках враховувались точно. В роботі [42] точно врахована ще і взаємодія між парою ланцюжків. У цих роботах показано, що послідовне врахування короткосяжних кореляцій “де-

формує” фазову діаграму (див. [15, 22]) і вивчено температурний хід поляризації та його зміни при зміні мікропараметрів моделі. Цілком природним був би розрахунок фізичних характеристик моделі Міцуї в кластерному наближенні.

В зв'язку з цим в роботах [43, 44] запропоновано оригінальний підхід для опису термодинамічних і динамічних характеристик невпорядкованих сегнетоактивних кристалів типу лад-безлад з асиметричним двомінімумним потенціалом. В наближенні двочастинкового кластера по короткосяжній взаємодії з врахуванням далекосяжної взаємодії в наближенні середнього поля розраховано термодинамічні потенціали, статичні та динамічні кореляційні функції з нерівноважним та рівноважним типами безладу. В отриманих результатах для термодинамічних та динамічних характеристик $\text{Rs}_{1-x}\text{dRs}_x$, $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)\text{SO}_4$ та $\text{N}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_4\text{H}_{1-x}\text{D}_x\text{SO}_4$ зростає число підгоночних параметрів, що в принципі створює кращі можливості для узгодження теоретичних результатів з експериментальними, зокрема для Rs , dRs , RbHSO_4 . В той же час в даному випадку, як і в НМП також неможливо досягнути одночасно доброї згоди теорії з експериментом для спонтанної поляризації та статичної діелектричної проникності, а також описати температурний хід часу релаксації поляризації в області фазового переходу в Rs та dRs .

З іншого боку, вимагає глибокого розуміння сама методика вибору параметрів теорії на основі даних експерименту. Особливо актуальним це зауваження стало після опублікування робіт [45–47], в яких при розрахунках фізичних характеристик сегнетоелектриків сім'ї KN_2PO_4 було встановлено, що при виборі модельних параметрів теорії для цього типу кристалів принципово важливу роль відіграють надійні експериментальні дані для теплоємності.

В роботах [48, 49] було здійснено спробу подолати неузгодженість теорії та експерименту для фізичних характеристик сегнетової солі врахуванням в моделі Міцуї ефектів тунелювання. В той же час модельні параметри теорії для кристалу RbHSO_4 вибирались згідно методики, розробленої в роботах [45–47], а саме акцентувалась увага на згоді теорії та експерименту для теплоємності. Врахування тунелювання при описі сегнетової солі здійснювалось включенням до моделі Міцуї із параметрами одержаними для дейтерованої сегнетової солі доданку, що відповідає за тунелювання диполів на одночастинковому потенціалі. Проте було показано, що таке врахування жодним чином не приводить до покращення згоди теорії з експериментом для поляризації та статичної діелектричної сприйнятливості. Тоді як для кристалу RbHSO_4 ніби-то було отримано хорошу згоду

теорії з експериментом для поляризації, теплоємності та оберненої діелектричної сприйнятливості. Насправді в цих роботах одержана температурна залежність теплоємності кристалу RbHSO_4 є невірною, оскільки при розрахунках помилково вважалося, що диполь формується однією молекулою RbHSO_4 , тоді як насправді формується двома (див. структурні дані роботи [50]).

В цих роботах також вперше було здійснено спробу ґрунтового дослідження впливу ефектів тунелювання на фазову діаграму моделі Міцуї. Вперше було показано, що врахування тунелювання структурних елементів, що впорядковуються, дає змогу отримати такий набір параметрів теорії, при якому система зазнає, крім фазового переходу другого роду, ще й додаткового низькотемпературного фазового переходу першого роду, що спостерігається в NH_4HSO_4 . Проте жодних спроб описати кристал NH_4HSO_4 в рамках моделі Міцуї із врахуванням тунелювання не робилося.

Практично завершене дослідження фазової діаграми моделі Міцуї у наближенні молекулярного поля як у відсутності так і при наявності тунелювання було виконане в роботі [23].

Невдачі всіх розглянутих вище робіт описати фізичні та термодинамічні характеристики сегнетової солі в рамках моделі Міцуї пов'язані, насамперед, з тим, що кристали Rs та dRs є п'єзоелектриками. Для побудови послідовної теорії цих кристалів необхідно врахувати п'єзоелектричну взаємодію елементів структури, які впорядковуються, зі зсувною деформацією ε_4 .

У зв'язку з зазначеною вище важливістю врахування п'єзоелектричного ефекту при описі фізичних властивостей кристалу Rs у роботах [51–53] традиційну модель Міцуї для опису Rs було модифіковано шляхом врахування п'єзоелектричної взаємодії елементів структури що впорядковуються зі зсувною деформацією ε_4 . Така модифікація дозволила її авторам розрахувати пружні та п'єзоелектричні характеристики для Rs і dRs, отримати для цих кристалів діелектричні проникності вільного і затиснутого кристалів та належним чином описати температурний хід часів релаксації і динамічної діелектричної проникності в околі точок Кюрі. В роботах [51, 52] показано, що при належному виборі параметрів теорії отримується добра кількісна згода теорії з експериментом для термодинамічних, динамічних, п'єзоелектричних та пружних характеристик Rs. У роботі [53] вивчено також вплив зсувної напруги σ_4 на фізичні характеристики сегнетової солі. Всі дослідження в даних роботах велись без врахування ефектів тунелювання.

Проте залишається ще одна особливість фізичної поведінки кри-

сталу Rs, яку неспроможна описати звичайна модель Міцуї, це наявність відмінної від нуля поперечної діелектричної сприйнятливості. В роботі [54] для опису поперечної діелектричної сприйнятливості було запропоновано чотирипідґраткову модель типу Міцуї (3d-модель Міцуї). Дана модель побудована із врахуванням симетричних властивостей ґратки та просторової орієнтації диполів, пов'язаних із асиметрією структурних одиниць у елементарній комірці. При відсутньому поперечному полі дана модель приводить до відомих результатів отриманих в рамках звичайної моделі Міцуї (див. [51–53]).

Окрім сегнетової солі, звичайна модель Міцуї може пояснити незвичайну концентраційну залежність сегнетоелектричних властивостей в твердих розчинах Rs з амонієвою сегнетовою сіллю ARs (яка отримується заміною іона K в Rs на амоній NH_4). З ростом концентрації x в $\text{Rs}_x\text{ARs}_{1-x}$ від $x = 0$ інтервал $T_{c2} - T_{c1}$ і максимальна поляризація зменшуються, і при $x > 0.03$ сегнетоелектричні фазові переходи зникають, хоча при T , близьких до T_{c1} , T_{c2} чистої сегнетової солі $\varepsilon(T)$ має максимум, який розмивається із подальшим зростанням x . Але при $x > 0.18$ кристал знову стає сегнетоелектричним. При цьому наявна лише одна точка Кюрі T_c , поляризація зберігається до $T = 0$, фазовий перехід є переходом першого роду, а зростання $\varepsilon(T)$ поблизу $T_c(x)$ із зростанням x стає менш вираженим. В роботі [22] зауважено, що таку незвичайну зміну властивостей можна природно зрозуміти в рамках моделі Міцуї, якщо припустити, що зміна концентрації призводить до такої ефективної зміни параметрів теорії, при якій точка параметрів на фазовій діаграмі послідовно переміщується із області з двома фазовими переходами другого роду в область в якій немає фазових переходів і з неї в область із одним фазовим переходом першого роду. Слід зауважити, що рух цієї точки не буде здійснюватись по прямій лінії, тобто в даному випадку наближення середнього кристалу буде незастосовним.

Для опису твердих розчинів сполук, кожна з яких зокрема описується моделлю Міцуї в роботах [55, 56] була побудована теорія, в рамках якої було досліджено можливу поведінку частково дейтерованої сегнетової солі. В рамках цієї теорії в роботі [56] було показано, що належним вибором параметрів взаємодії можна досягти такої зміни фізичних властивостей твердого розчину із зміною концентрації компонент, яка одержується з допомогою нелінійного руху точки параметрів по фазовій діаграмі в рамках звичайної теорії.

В роботі [57] вивчався вплив на сегнетоелектричні фазові переходи в $\text{Rs}_x\text{ARs}_{1-x}$ гідростатичного тиску p . Було знайдено, що із зростанням p область існування сегнетоелектричної фази при малих

$x < 0.03$ розширюється а при $x > 0.18$ звужується. На думку авторів цієї роботи така відмінність ставить під сумнів застосовність простої моделі Міцуї для єдиного опису різних сегнетоелектричних фазових переходів в Rs_xARs_{1-x} . Проте до того, як буде досліджено тверді розчини Rs_xARs_{1-x} в рамках послідовної теорії, побудованої в роботі [56], яка буде враховувати п'єзоелектричну взаємодію та просторову орієнтацію диполів у чистій сегнетовій солі, як це було запропоновано в роботі [54], та буде запропоновано адекватну модель для опису чистої амонієвої солі, висновки про незастосовність моделі Міцуї до опису Rs_xARs_{1-x} є передчасними.

Модель Міцуї є застосовною до вивчення деяких властивостей високотемпературних надпровідників типу $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ [58]. В цій роботі було розглянуто модель Міцуї у випадковому поздовжньому полі, зумовленому вакансіями атомів кисню. В роботі [59] пізніше досліджено рівноважні стани псевдоспін-електронної моделі з псевдоспіновою частиною гамільтоніана, яку можна звести до моделі Міцуї та отримано набір фазових діаграм, зокрема, і для випадку відсутньої псевдоспін-електронної взаємодії. Пізніше [60] було встановлено, що статсуму псевдоспін-електронної моделі (без поперечного поля та перенесення електронів) легко звести до статсуми моделі Міцуї з залежним від температури параметром асиметрії.

Після того, як в роботі [48] було виявлено, а в роботі [23] було остаточно з'ясовано можливість описати кристал із низькотемпературним першого та високотемпературним другого роду фазовими переходами в рамках моделі Міцуї із врахування тунелюванням, з'явилась необхідність дослідити застосовність моделі Міцуї, що враховує ефекти тунелювання до опису кристалу NH_4HSO_4 .

В даній роботі здійснено спробу отримати набір параметрів теорії для моделі Міцуї із тунелюванням, що задовільно описували б фізичні властивості кристалу NH_4HSO_4 . Крім того, зважаючи на той факт, що елементи упорядкування структури в кристалі сегнетової солі здійснюють скоріше орієнтаційний рух а не переміщуються, та зважаючи на те, що при дейтеруванні область існування сегнетоелектричної фази $T_{c2} - T_{c1}$ розширюється від 42K до 57K, в даній роботі було зроблено припущення про важливість ефектів тунелювання в Rs . На цій підставі ми розглядали кристал сегнетової солі в рамках моделі Міцуї із тунелюванням. В даній роботі було здійснено спробу покращити опис експериментальних даних кристалу сегнетової солі врахуванням тунелювання в моделі Міцуї. Крім того було здійснено спробу покращити врахуванням ефектів тунелювання в моделі Міцуї згоду теорії та експерименту для кристалу $RbHSO_4$.

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

Розглянемо поведінку сегнетоелектрика типу порядок-безпорядок з асиметричним двомінімумним потенціалом в якому може бути суттєвим тунелювання а також п'єзоелектричні взаємодії. Вважатимемо, що поляризація напрямлена вздовж осі x і виникає за рахунок впорядкування елементів структури в одному з двох можливих станів. Вважатимемо, що компонента тензора деформації ε_4 впливає на енергії цих станів. Саме така ситуація має місце для кристалу сегнетової солі. Досліджувана система описується гамільтоніаном типу Міцуї:

$$\begin{aligned} H = & \frac{N}{2} v c_{44}^{E0} \varepsilon_4^2 - N v e_{14}^0 E_1 \varepsilon_4 - \frac{N}{2} v \chi_{11}^{\varepsilon 0} E_1^2 - \\ & - \Omega \sum_{qf} S_{qf}^x - \frac{1}{2} \sum_{\substack{q \\ q' f'}} R_{qq'}^{ff'} S_{qf}^z S_{q'f'}^z - \\ & - \sum_{qf} \Delta_f S_{qf}^z - \sum_{qf} (\mu E_1 - 2\psi_4 \varepsilon_4) S_{qf}^z. \end{aligned} \quad (1.1)$$

У гамільтоніані (1.1) величини c_{44}^{E0} , e_{14}^0 , $\chi_{11}^{\varepsilon 0}$ — “затравочні” пружна стала, коефіцієнт п'єзоелектричної напруги і діелектрична сприйнятливість, відповідно, v — об'єм половини елементарної комірки. Четвертий доданок описує тунелювання упорядковуючого елементу структури (УЕС) у двомінімумному асиметричному потенціалі. П'ятий доданок описує пряму взаємодію між УЕС; $R_{qq'}^{11} = R_{qq'}^{22} = J_{qq'} = J_{q'q}$ — потенціал взаємодії УЕС, що належать до однакових підґраток, а $R_{qq'}^{12} = R_{qq'}^{21} = K_{qq'} = K_{q'q}$ — потенціал взаємодії УЕС, що належать до різних підґраток; індекси $f, f' = 1, 2$ нумерують підґратки. Шостий доданок описує енергію, пов'язану з асиметрією зв'язку, де Δ_f характеризує асиметрію двомінімумного потенціалу, в якому рухаються УЕС ($\Delta_1 = -\Delta_2 = \Delta$). Сьомий доданок описує взаємодію УЕС із зовнішнім полем E_1 , а також із полем, створеним за рахунок п'єзоелектричної деформації; μ — ефективний дипольний електричний момент в розрахунку на елементарну комірку.

Здійснимо тотожне перетворення квазіспінових операторів

$$\begin{aligned} S_{qf}^z &= \langle S_{qf}^z \rangle - \Delta S_{qf}^z, \\ \Delta S_{qf}^z &= S_{qf}^z - \langle S_{qf}^z \rangle, \end{aligned} \quad (1.2)$$

і введемо наступне позначення:

$$\eta_f = 2 \langle S_{qf}^z \rangle. \quad (1.3)$$

В результаті вихідний гамільтоніан (1.1) представимо у вигляді:

$$H = U + \hat{H}_0 + \Delta H \quad (1.4)$$

де

$$\begin{aligned} U &= \frac{N}{2} v c_{44}^{E0} \varepsilon_4^2 - N v e_{14}^0 E_1 \varepsilon_4 - \frac{N}{2} v \chi_{11}^{\varepsilon_0} E_1^2 + \\ &+ \frac{1}{8} \sum_{q'f'} R_{qq'}^{ff'} \eta_f \eta_{f'}, \\ H_0 &= - \sum_{qf} [\varepsilon_f S_{qf}^z + \Omega S_{qf}^x], \\ \Delta H &= - \frac{1}{2} \sum_{q'f'} R_{qq'}^{ff'} \Delta S_{qf}^z \Delta S_{q'f'}^z, \end{aligned}$$

а ε_f - локальне поле, що діє на УЕС в f - тій підґратці:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \frac{1}{2} [J_0 \eta_1 + K_0 \eta_2] + \Delta - 2\psi_4 \varepsilon_4 + \mu E_1, \\ \varepsilon_2 &= \frac{1}{2} [J_0 \eta_2 + K_0 \eta_1] - \Delta - 2\psi_4 \varepsilon_4 + \mu E_1. \end{aligned}$$

Тут

$$\begin{aligned} J_0 &= \sum_{q'} J_{qq'} = \sum_{q'} R_{qq'}^{11} = \sum_{q'} R_{qq'}^{22}, \\ K_0 &= \sum_{q'} K_{qq'} = \sum_{q'} R_{qq'}^{12} = \sum_{q'} R_{qq'}^{21} \end{aligned} \quad (1.5)$$

Надалі при вивченні термодинамічних властивостей сегнетосистем, що розглядаються, ми обмежимося наближенням молекулярного поля, тобто знехтуємо доданком ΔH у гамільтоніані (1.4). Тепер гамільтоніан запишеться у наступному вигляді:

$$\begin{aligned} H &= \frac{N}{2} v c_{44}^{E0} \varepsilon_4^2 - N v e_{14}^0 E_1 \varepsilon_4 - \frac{N}{2} v \chi_{11}^{\varepsilon_0} E_1^2 + \\ &+ \frac{1}{8} N [J_0 [\eta_1 \eta_1 + \eta_2 \eta_2] + K_0 [\eta_1 \eta_2 + \eta_2 \eta_1]] - \\ &- \sum_{qf} [\varepsilon_f S_{qf}^z + \Omega S_{qf}^x]. \end{aligned} \quad (1.6)$$

Здійснивши перетворення повороту спінових операторів

$$\begin{aligned} \tilde{S}_{qf}^z &= S_{qf}^z \cos \varphi_f + S_{qf}^x \sin \varphi_f \\ \tilde{S}_{qf}^x &= -S_{qf}^z \sin \varphi_f + S_{qf}^x \cos \varphi_f. \end{aligned}$$

гамільтоніан (1.6) приведемо до діагонального вигляду:

$$\begin{aligned} \tilde{H} &= \frac{N}{2} v c_{44}^{E0} \varepsilon_4^2 - N v e_{14}^0 E_1 \varepsilon_4 - \frac{N}{2} v \chi_{11}^{\varepsilon_0} E_1^2 + \\ &+ \frac{1}{8} N [J_0 [\eta_1 \eta_1 + \eta_2 \eta_2] + K_0 [\eta_1 \eta_2 + \eta_2 \eta_1]] - \\ &- \sum_{qf} \lambda_f \tilde{S}_{qf}^z, \end{aligned} \quad (1.7)$$

де

$$\lambda_f = \sqrt{\varepsilon_f^2 + \Omega^2}, \quad (1.8)$$

а середні значення спінових операторів розраховуватимуться наступним чином:

$$\langle \tilde{S}_{qf}^z \rangle = \frac{\text{Sp} \tilde{S}_{qf}^z e^{-\frac{\tilde{H}}{k_B T}}}{\text{Sp} e^{-\frac{\tilde{H}}{k_B T}}}, \quad (1.9)$$

де k_B — стала Больцмана.

В результаті розрахунків отримаємо систему двох рівнянь ($f = 1, 2$) для визначення величин η_f :

$$\eta_f = \frac{\varepsilon_f}{\lambda_f} \tanh \frac{\lambda_f}{2k_B T}. \quad (1.10)$$

Введемо нові змінні ξ і σ (величини ξ відіграють роль параметрів порядку):

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{1}{2} [\eta_1 + \eta_2], \\ \sigma &= \frac{1}{2} [\eta_1 - \eta_2], \end{aligned} \quad (1.11)$$

тоді система рівнянь (1.10) перепишеться у вигляді:

$$\begin{cases} \xi = \frac{1}{2} \left[\frac{\tilde{\varepsilon}_1}{\tilde{\lambda}_1} \tanh \frac{\tilde{\lambda}_1}{2T} + \frac{\tilde{\varepsilon}_2}{\tilde{\lambda}_2} \tanh \frac{\tilde{\lambda}_2}{2T} \right], \\ \sigma = \frac{1}{2} \left[\frac{\tilde{\varepsilon}_1}{\tilde{\lambda}_1} \tanh \frac{\tilde{\lambda}_1}{2T} - \frac{\tilde{\varepsilon}_2}{\tilde{\lambda}_2} \tanh \frac{\tilde{\lambda}_2}{2T} \right], \end{cases} \quad (1.12)$$

з якої величини ξ і σ визначаються при відомих T , E_1 , ε_4 . У системі рівнянь (1.12) використано наступні позначення:

$$\begin{aligned}\tilde{\lambda}_f &= \sqrt{\tilde{\varepsilon}_f^2 + \tilde{\Omega}^2}, \\ \tilde{\varepsilon}_f &= \varepsilon_f/k_B, \\ \tilde{\varepsilon}_1 &= \tilde{R}^+\xi + \tilde{R}^-\sigma + \tilde{\Delta} - 2\tilde{\psi}_4\varepsilon_4 + \tilde{\mu}E_1, \\ \tilde{\varepsilon}_2 &= \tilde{R}^+\xi - \tilde{R}^-\sigma - \tilde{\Delta} - 2\tilde{\psi}_4\varepsilon_4 + \tilde{\mu}E_1.\end{aligned}\quad (1.13)$$

Тут

$$\begin{aligned}\tilde{\Omega} &= \Omega/k_B, \quad \tilde{\Delta} = \Delta/k_B, \quad \tilde{\psi}_4 = \psi_4/k_B, \quad \tilde{\mu} = \mu/k_B, \\ \tilde{R}^\pm &= \frac{\tilde{J}_0 \pm \tilde{K}_0}{2}, \quad \tilde{J}_0 = \frac{J_0}{k_B}, \quad \tilde{K}_0 = \frac{K_0}{k_B}.\end{aligned}\quad (1.14)$$

Отримана система (1.12) є системою двох рівнянь для визначення параметра порядку ξ та величини σ .

Після заміни змінних (1.11) гамільтоніан (1.7) перепишеться наступним чином:

$$\begin{aligned}\tilde{H} &= \frac{N}{2}vc_{44}^{E_0}\varepsilon_4^2 - Nve_{14}^0E_1\varepsilon_4 - \frac{N}{2}v\chi_{11}^{\varepsilon_0}E_1^2 + \\ &+ k_B N \frac{1}{2} \left[\tilde{R}^+\xi^2 + \tilde{R}^-\sigma^2 \right] - k_B \sum_{qf} \tilde{\lambda}_f \tilde{S}_{qf}^z.\end{aligned}\quad (1.15)$$

Вираз для вільної енергії кристалу, що припадає на два квазіспіни записується наступним чином:

$$\begin{aligned}f(4) &= \frac{F(4)}{k_B N} = -\frac{T}{N} \ln Z, \\ Z &= \text{Sp} e^{-\frac{\tilde{H}}{k_B T}},\end{aligned}$$

де в якості гамільтоніана \tilde{H} береться вираз (1.15). Обчислення вільної енергії приводить до наступного результату:

$$\begin{aligned}f(4) &= \frac{1}{2}\tilde{v}c_{44}^{E_0}\varepsilon_4^2 - \tilde{v}e_{14}^0\varepsilon_4E_1 - \frac{1}{2}\tilde{v}\chi_{11}^{\varepsilon_0}E_1^2 + \\ &+ \frac{1}{2} \left[\tilde{R}^+\xi^2 + \tilde{R}^-\sigma^2 \right] - T \sum_f \ln \left(2 \cosh \frac{\tilde{\lambda}_f}{2T} \right),\end{aligned}$$

тут $\tilde{v} = \frac{v}{k_B}$. Система рівнянь (1.12) може бути одержана і з умові мінімуму вільної енергії (1.16).

З умов термодинамічної рівноваги

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

отримуємо вирази для напруги σ_4 та поляризації P_1 :

$$\sigma_4 = c_{44}^{E_0}\varepsilon_4 - e_{14}^0E_1 + \frac{2\tilde{\psi}_4}{\tilde{v}}\xi, \quad (1.16)$$

$$P_1 = e_{14}^0\varepsilon_4 + \chi_{11}^{\varepsilon_0}E_1 + \frac{\tilde{\mu}}{\tilde{v}}\xi. \quad (1.17)$$

Якщо незалежною змінною є напруга а не деформація (в даній роботі розглядається випадок $\sigma_4 = 0$), то при розв'язку системи рівнянь (1.12) необхідно виражати локальні поля не через деформацію ε_4 , а через напругу σ_4 . Скориставшись співвідношенням (1.16) можемо записати:

$$\varepsilon_4 = \frac{\sigma_4}{c_{44}^{E_0}} + \frac{e_{14}^0}{c_{44}^{E_0}}E_1 - \frac{2\tilde{\psi}_4}{\tilde{v}c_{44}^{E_0}}\xi. \quad (1.18)$$

При відсутності зовнішнього напруження та електричного поля матимемо:

$$\varepsilon_4 = -\frac{2\tilde{\psi}_4}{\tilde{v}c_{44}^{E_0}}\xi, \quad (1.19)$$

звідки на підставі того, що в сегнетоелектричній фазі $\varepsilon_4 > 0$ (якщо поляризація напрямлена в напрямку осі x : $\xi > 0$, див. (1.17)) одразу можна зробити висновок, що $\psi_4 < 0$.

Використовуючи (1.18) для локальних полів отримаємо наступні вирази:

$$\begin{aligned}\tilde{\varepsilon}_1 &= \tilde{R}'^+\xi + \tilde{R}'^-\sigma + \tilde{\Delta} + \tilde{\delta} \\ \tilde{\varepsilon}_2 &= \tilde{R}'^+\xi - \tilde{R}'^-\sigma - \tilde{\Delta} + \tilde{\delta} \\ \tilde{\delta} &= -\frac{2\tilde{\psi}_4}{c_{44}^{E_0}}\sigma_4 + \tilde{\mu}'E_1,\end{aligned}\quad (1.20)$$

де \tilde{R}'^+ та $\tilde{\mu}'$ записуються наступним чином:

$$\begin{aligned}\tilde{R}'^+ &= \tilde{R}^+ + \frac{4\tilde{\psi}_4^2}{\tilde{v}c_{44}^{E_0}} \\ \tilde{\mu}' &= \tilde{\mu} - \frac{2\tilde{\psi}_4e_{14}^0}{c_{44}^{E_0}}.\end{aligned}\quad (1.21)$$

В змінних T , σ_4 , E_1 в якості термодинамічного потенціалу зручно використовувати термодинамічний потенціал Гібса $g(4)$:

$$\begin{aligned} g(4) &= f(4) - \tilde{v}\sigma_4\varepsilon_4 = \\ &= -\frac{\tilde{v}}{2}\left[\frac{\sigma_4^2}{c_{44}^{E0}} + \chi_{11}^{\sigma_0}E_1^2 + \frac{2e_{14}^0}{c_{44}^{E0}}\sigma_4E_1\right] + \\ &+ \frac{1}{2}\left[\tilde{R}^+\xi^2 + \tilde{R}^-\sigma^2\right] - \\ &- T\sum_f \ln\left(2\cosh\frac{\tilde{\lambda}_f}{2T}\right), \end{aligned} \quad (1.22)$$

де

$$\chi_{11}^{\sigma_0} = \chi_{11}^{\varepsilon_0} + \frac{(e_{14}^0)^2}{c_{44}^{E0}}, \quad (1.23)$$

а вирази для $\tilde{\varepsilon}_f$ приведено у (1.20).

Система рівнянь (1.12) із локальними полями (1.20) може бути отримана із умови мінімуму термодинамічного потенціалу Гібса $g(4)$ (1.22).

На основі виразу (1.17) розрахуємо статичну діелектричну сприйнятливість досліджуваної системи вздовж а-осі при наявності напруж σ_4 у випадку механічно затиснутого кристалу:

$$\chi_{11}^{\varepsilon} = \left(\frac{\partial P_1}{\partial E_1}\right)_{\varepsilon_4} = \chi_{11}^{\varepsilon_0} + \frac{\tilde{\mu}}{\tilde{v}}\left(\frac{\partial \xi}{\partial E_1}\right)_{\varepsilon_4}. \quad (1.24)$$

Тут і надалі похідні беруться при постійній температурі T . Для визначення величини $\left(\frac{\partial \xi}{\partial E_1}\right)_{\varepsilon_4}$ диференціюванням системи (1.12) одержується система лінійних алгебраїчних рівнянь:

$$\begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial \xi}{\partial E_1}\right)_{\varepsilon_4} \\ \left(\frac{\partial \sigma}{\partial E_1}\right)_{\varepsilon_4} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} N_1 \\ N_2 \end{pmatrix}. \quad (1.25)$$

Тут величини A_{ij} та N_i визначаються наступним чином:

$$\begin{aligned} A_{11} &= 1 - \tilde{R}^+e_1, \\ A_{12} &= -\tilde{R}^-e_2, \\ A_{21} &= -\tilde{R}^+e_2, \\ A_{22} &= 1 - \tilde{R}^-e_1, \end{aligned} \quad (1.26)$$

$$\begin{aligned} N_1 &= \tilde{\mu}e_1, \\ N_2 &= \tilde{\mu}e_2, \end{aligned} \quad (1.27)$$

де використано такі позначення:

$$\begin{aligned} e_1 &= \frac{a_1 + a_2}{4T} + \frac{\tilde{\Omega}^2(b_1 + b_2)}{2}, \\ e_2 &= \frac{a_1 - a_2}{4T} + \frac{\tilde{\Omega}^2(b_1 - b_2)}{2}, \\ a_i &= \frac{\tilde{\varepsilon}_i^2}{\tilde{\lambda}_i^2} - \eta_i^2, \quad i = 1, 2; \\ b_i &= \frac{\eta_i}{\tilde{\varepsilon}_i\tilde{\lambda}_i^2}, \quad i = 1, 2; \end{aligned} \quad (1.28)$$

$$\eta_1 = \xi + \sigma, \quad \eta_2 = \xi - \sigma.$$

Розв'язавши систему (1.25) і підставивши результат у вираз (1.24) для сприйнятливості затиснутого кристалу остаточно можемо записати:

$$\chi_{11}^{\varepsilon} = \chi_{11}^{\varepsilon_0} + \frac{\tilde{\mu}}{\tilde{v}}\frac{N_1A_{22} - N_2A_{12}}{\Delta_{det}}, \quad (1.29)$$

де

$$\Delta_{det} = A_{11}A_{22} - A_{12}A_{21} \quad (1.30)$$

Для вільного кристалу розрахунок статичної діелектричної сприйнятливості вздовж а-осі приводить до наступного виразу:

$$\chi_{11}^{\sigma} = \left(\frac{\partial P_1}{\partial E_1}\right)_{\varepsilon_4} = \chi_{11}^{\sigma_0} + \frac{\tilde{\mu}'}{\tilde{v}}\left(\frac{\partial \xi}{\partial E_1}\right)_{\sigma_4}, \quad (1.31)$$

де $\chi_{11}^{\sigma_0}$ визначається виразом (1.23), вираз для $\tilde{\mu}'$ представлено у (1.21), а величина $\left(\frac{\partial \xi}{\partial E_1}\right)_{\sigma_4}$ визначається із системи лінійних алгебраїчних рівнянь:

$$\begin{pmatrix} A'_{11} & A'_{12} \\ A'_{21} & A'_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial \xi}{\partial E_1}\right)_{\sigma_4} \\ \left(\frac{\partial \sigma}{\partial E_1}\right)_{\sigma_4} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} N'_1 \\ N'_2 \end{pmatrix}. \quad (1.32)$$

Тут величини A'_{ij} та N'_i визначаються наступним чином:

$$\begin{aligned} A'_{11} &= 1 - \tilde{R}'^+ e_1, \\ A'_{12} &= -\tilde{R}'^- e_2, \\ A'_{21} &= -\tilde{R}'^+ e_2, \\ A'_{22} &= 1 - \tilde{R}'^- e_1, \end{aligned} \quad (1.33)$$

$$\begin{aligned} N'_1 &= \tilde{\mu}' e_1, \\ N'_2 &= \tilde{\mu}' e_2, \end{aligned} \quad (1.34)$$

де вираз для \tilde{R}'^+ представлено у (1.21).

Розв'язавши систему (1.32) і підставивши результат у вираз (1.31) для сприйнятливості вільного кристалу остаточно можемо записати:

$$\chi_{11}^\sigma = \chi_{11}^{\sigma 0} + \frac{\tilde{\mu}' N'_1 A'_{22} - N'_2 A'_{12}}{\tilde{v} \Delta'_{det}}, \quad (1.35)$$

де

$$\Delta'_{det} = A'_{11} A'_{22} - A'_{12} A'_{21}. \quad (1.36)$$

У парафазі вирази для сприйнятливостей матимуть наступний вигляд:

$$\chi_{11}^\varepsilon = \chi_{11}^{\varepsilon 0} + \frac{\tilde{\mu}'^2}{\tilde{v}} \frac{1}{T \frac{2\tilde{\varepsilon}\tilde{\lambda}^2}{\tilde{\varepsilon}^3(1-\sigma^2) + \tilde{\Omega}^2\sigma(2T-\sigma\tilde{\varepsilon})} - \tilde{R}'^+}, \quad (1.37)$$

$$\chi_{11}^\sigma = \chi_{11}^{\sigma 0} + \frac{\tilde{\mu}'^2}{\tilde{v}} \frac{1}{T \frac{2\tilde{\varepsilon}\tilde{\lambda}^2}{\tilde{\varepsilon}^3(1-\sigma^2) + \tilde{\Omega}^2\sigma(2T-\sigma\tilde{\varepsilon})} - \tilde{R}'^+}, \quad (1.38)$$

де

$$\begin{aligned} \tilde{\lambda} &= \sqrt{\tilde{\varepsilon}^2 + \tilde{\Omega}^2}, \\ \tilde{\varepsilon} &= \tilde{R}'^- \sigma + \tilde{\Delta}, \end{aligned} \quad (1.39)$$

σ визначається із розв'язку рівняння

$$\sigma = \frac{\tilde{\varepsilon}}{\tilde{\lambda}} \tanh \frac{\tilde{\lambda}}{2T}, \quad (1.40)$$

\tilde{R}'^+ , $\tilde{\mu}'$ визначаються виразами (1.21), а $\chi_{11}^{\sigma 0}$ виразом (1.23).

Температури фазових переходів у сегнетовій солі можна знайти із системи рівнянь, в якій першим рівнянням є (1.40), а друге рівняння одержується із рівності нулю знаменника виразу (1.38):

$$\begin{cases} T_c \frac{2\tilde{\varepsilon}\tilde{\lambda}^2}{\tilde{\varepsilon}^3(1-\sigma^2) + \tilde{\Omega}^2\sigma(2T_c - \sigma\tilde{\varepsilon})} - \tilde{R}'^+ = 0, \\ \sigma = \frac{\tilde{\varepsilon}}{\tilde{\lambda}} \tanh \frac{\tilde{\lambda}}{2T_c}, \end{cases} \quad (1.41)$$

де вирази для $\tilde{\varepsilon}$, $\tilde{\lambda}$ приведено у (1.39).

На основі виразу (1.17) коефіцієнт п'єзоелектричної напруги запишеться наступним чином:

$$e_{14} = \left(\frac{\partial P_1}{\partial \varepsilon_4} \right)_{E_1} = e_{14}^0 + \frac{\tilde{\mu}'}{\tilde{v}} \left(\frac{\partial \xi}{\partial \varepsilon_4} \right)_{E_1}. \quad (1.42)$$

Тут величина $\left(\frac{\partial \xi}{\partial \varepsilon_4} \right)_{E_1}$ визначається із розв'язку системи лінійних алгебраїчних рівнянь:

$$\begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial \xi}{\partial \varepsilon_4} \right)_{E_1} \\ \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon_4} \right)_{E_1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_1 \\ M_2 \end{pmatrix}, \quad (1.43)$$

де величини A_{ij} представлено у (1.26), а величини M_i наступні:

$$\begin{aligned} M_1 &= -2\tilde{\psi}_4 e_1, \\ M_2 &= -2\tilde{\psi}_4 e_2. \end{aligned} \quad (1.44)$$

Розв'язавши систему (1.43) і підставивши результат у вираз (1.42) для коефіцієнту п'єзоелектричної напруги остаточно можемо записати:

$$e_{14} = e_{14}^0 + \frac{\tilde{\mu}' M_1 A_{22} - M_2 A_{12}}{\tilde{v} \Delta_{det}}, \quad (1.45)$$

де Δ_{det} визначається виразом (1.30).

Диференціюючи вираз (1.16) для напруги σ_4 отримаємо вираз для пружної сталі при постійному полі:

$$c_{44}^E = \left(\frac{\partial \sigma_4}{\partial \varepsilon_4} \right)_{E_1} = c_{44}^{E0} + \frac{2\tilde{\psi}_4}{\tilde{v}} \left(\frac{\partial \xi}{\partial \varepsilon_4} \right)_{E_1}. \quad (1.46)$$

Скориставшись розв'язком системи (1.43) для $\left(\frac{\partial \xi}{\partial \varepsilon_4}\right)_{E_1}$ можемо записати остаточний вираз для пружної сталі при постійному полі:

$$c_{44}^E = c_{44}^{E0} + \frac{2\tilde{\psi}_4}{\tilde{v}} \frac{M_1 A_{22} - M_2 A_{12}}{\Delta_{det}}, \quad (1.47)$$

де Δ_{det} визначається виразом (1.30).

Інші фізичні характеристики моделі можна отримати із величин χ_{11}^ε , e_{14} , c_{44}^{E0} . Так стала п'єзоелектричної напруги:

$$h_{14} = - \left(\frac{\partial E_1}{\partial \varepsilon_4} \right)_{P_1} = \frac{e_{14}}{\chi_{11}^\varepsilon}; \quad (1.48)$$

пружна стала при постійній поляризації:

$$c_{44}^P = \left(\frac{\partial \sigma_4}{\partial \varepsilon_4} \right)_{P_1} = c_{44}^E + e_{14} h_{14}; \quad (1.49)$$

коефіцієнт п'єзоелектричної деформації:

$$d_{14} = \left(\frac{\partial P_1}{\partial \sigma_4} \right)_{E_1} = \frac{e_{14}}{c_{44}^E}; \quad (1.50)$$

стала п'єзоелектричної деформації:

$$g_{14} = - \left(\frac{\partial E_1}{\partial \sigma_4} \right)_{P_1} = \frac{h_{14}}{c_{44}^P}; \quad (1.51)$$

податливість при постійному полі:

$$s_{44}^E = \left(\frac{\partial \varepsilon_4}{\partial \sigma_4} \right)_{E_1} = \frac{1}{c_{44}^E}; \quad (1.52)$$

діелектрична сприйнятливність при постійній напрузі:

$$\chi_{11}^\sigma = \left(\frac{\partial P_1}{\partial E_1} \right)_{\sigma_4} = \chi_{11}^\varepsilon + e_{14} d_{14}. \quad (1.53)$$

Слід зауважити, що розрахунок статичної діелектричної сприйнятливості вздовж а-осі для вільного кристалу (при постійній напрузі) згідно формул (1.31) та (1.53) приводить до ідентичного результату.

Молярна ентропія розглядуваної моделі, що обумовлена квазіспіновою підсистемою має наступний вигляд:

$$\begin{aligned} S_4 &= -R \frac{1}{2m} \left(\frac{\partial f(4)}{\partial T} \right)_{E_1, \varepsilon_4} = \\ &= \frac{R}{2m} \left\{ \sum_f \left[\ln \left(2 \cosh \frac{\tilde{\lambda}_f}{2T} \right) - \frac{\tilde{\lambda}_f}{2T} \tanh \frac{\tilde{\lambda}_f}{2T} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (1.54)$$

де R — універсальна газова стала, m — кількість молекул (формульних одиниць), що формують один квазіспін (диполь). Для сегнетової солі $m = 1$.

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

$$\Delta C_4^{\sigma E} = T \left(\frac{\partial S_4}{\partial T} \right)_{\sigma_4, E_1}. \quad (1.55)$$

Слід зауважити, що якщо покласти $\tilde{\Omega} = 0$, то всі результати узгоджуються із отриманими раніше результатами роботи [51].

При теоретичному дослідженні кристалів RbHSO_4 та NH_4HSO_4 в рамках моделі Міцуї не потрібно враховувати п'єзоелектричні взаємодії, оскільки ці кристали не є п'єзоелектриками. Математично це означає, що в запропонованій вище моделі слід покласти $\psi_4 = 0$. Також ми припускаємо, що ефекти тунелювання в цих кристалах можуть бути суттєвими.

Представимо основні вирази для фізичних характеристик зазначених кристалів отримані в рамках моделі Міцуї із тунелюванням врахувавши при цьому, що спонтанна поляризація в них виникає вздовж осі z .

Вільна енергія f :

$$f = -\frac{1}{2} \tilde{v} \chi_{33}^0 E_3^2 + \frac{1}{2} \left[\tilde{R}^+ \xi^2 + \tilde{R}^- \sigma^2 \right] - T \sum_f \ln \left(2 \cosh \frac{\tilde{\lambda}_f}{2T} \right), \quad (1.56)$$

де χ_{33}^0 — високочастотний внесок у діелектричну сприйнятливність,

$$\begin{aligned} \tilde{\lambda}_f &= \sqrt{\tilde{\varepsilon}_f^2 + \tilde{\Omega}^2}, \quad (f = 1, 2) \\ \tilde{\varepsilon}_1 &= \tilde{R}^+ \xi + \tilde{R}^- \sigma + \tilde{\Delta} + \tilde{\mu} E_3, \\ \tilde{\varepsilon}_2 &= \tilde{R}^+ \xi - \tilde{R}^- \sigma - \tilde{\Delta} + \tilde{\mu} E_3 \end{aligned} \quad (1.57)$$

і використано позначення (1.14).

Система рівнянь для визначення параметрів порядку представлена у (1.12), де величини $\tilde{\lambda}_f$ та $\tilde{\varepsilon}_f$ слід визначати згідно формул (1.57).

Поляризація:

$$P_3 = \chi_{33}^0 E_3 + \frac{\tilde{\mu}}{\tilde{v}} \xi, \quad (1.58)$$

де $\tilde{\mu} = \mu/k_B$, $\tilde{v} = v/k_B$.

Сприйнятливість:

$$\chi_{33} = \chi_{33}^0 + \frac{\tilde{\mu}}{\tilde{v}} \frac{N_1 A_{22} - N_2 A_{12}}{A_{11} A_{22} - A_{12} A_{21}}, \quad (1.59)$$

де величини A_{11} , A_{12} , A_{21} , A_{22} , N_1 , N_2 представлено у (1.26) та (1.27) із $\tilde{\lambda}_f$ та $\tilde{\varepsilon}_f$, що визначаються згідно формул (1.57).

Ентропія представлена у (1.54), де під $\tilde{\lambda}_f$ слід розуміти вирази (1.57). Для кристалів NH_4HSO_4 та RbHSO_4 $m = 2$.

Теплоємність визначається чисельним диференціюванням ентропії:

$$\Delta C_E = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{E_1}. \quad (1.60)$$

Усі результати для термодинамічних характеристик, одержані в рамках моделі Міцуї що не враховує п'єзоелектричну взаємодію та враховує ефекти тунелювання співпадають із приведеними у роботі [15].

2. Обговорення отриманих результатів

В даній роботі досліджувалась поведінка фізичних характеристик кристалів при відсутності зовнішнього поля та відсутності напруження ($E_1 = 0$, $\sigma_4 = 0$).

Для одержання конкретних чисельних результатів для фізичних характеристик досліджуваних кристалів перш за все необхідно визначити модельні параметри теорії з якими будуть проводитись розрахунки. Процедура вибору параметрів теорії для кожного з кристалів має свої особливості і розглядатиметься окремо.

Найважливіший критерій, якому повинні задовольняти модельні параметри теорії одержані для конкретного кристалу полягає в тому, що розрахунки із запропонованим набором параметрів повинні забезпечувати таку послідовність фазових переходів, яка спостерігається на експерименті для досліджуваного кристалу. Питання про можливі фазові переходи моделі Міцуї у наближенні молекулярного поля було з'ясоване в роботі [23]. В цій роботі було побудовано повну фазову діаграму моделі Міцуї, що враховує ефекти тунелювання та досліджено її зміни при зростанні тунелювання. Врахування п'єзоелектричної взаємодії до уваги не бралось.

При побудові фазових діаграм моделі Міцуї зручно перейти до відносних параметрів ω , a , γ , t , де

$$\omega = \frac{\tilde{\Omega}}{2\tilde{R}^+}, \quad a = -\frac{\tilde{R}^-}{\tilde{R}^+}, \quad \gamma = \frac{\tilde{\Delta}}{2\tilde{R}^+}, \quad t = \frac{T}{2\tilde{R}^+}. \quad (2.1)$$

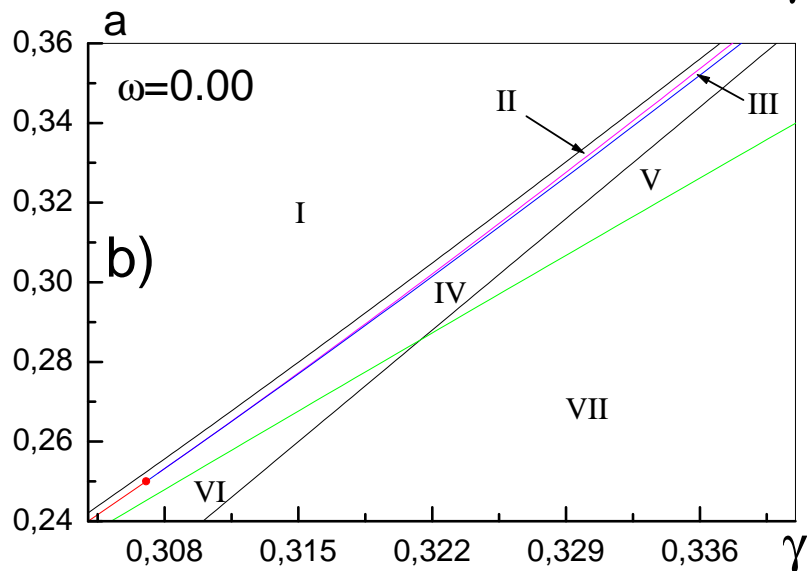
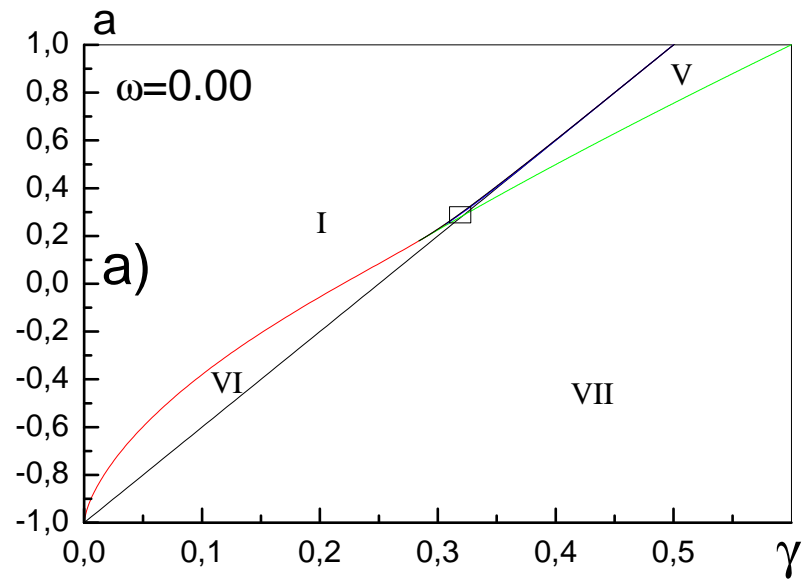
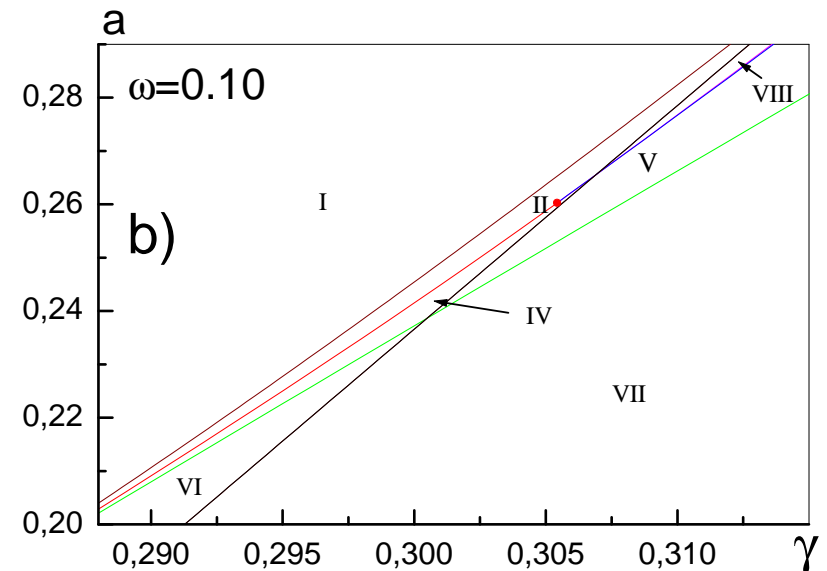
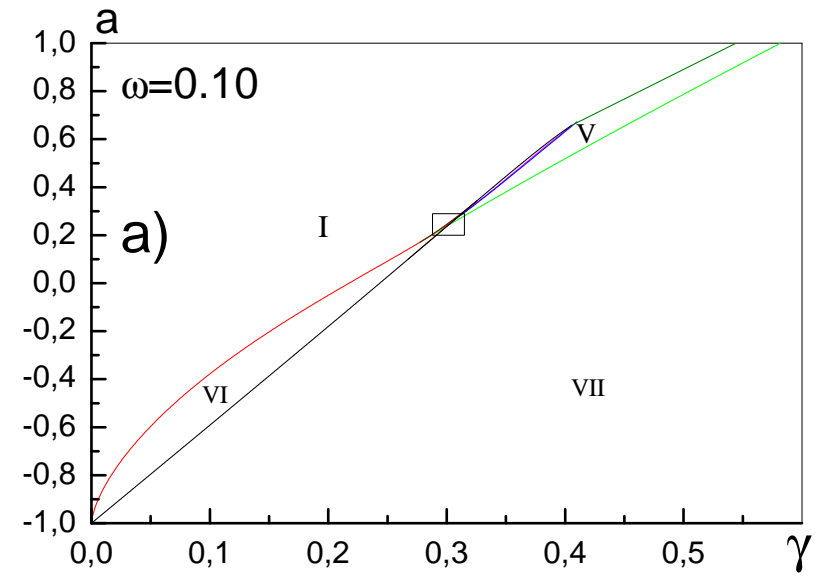
Отже вибір параметра \tilde{R}^+ при відомих ω , a , γ можна здійснюватися із умови співпадіння теоретично розрахованих температур фазових переходів із експериментальними. Наявність цих параметрів одразу дозволяє нам однозначно визначити параметри $\tilde{\Omega}$, \tilde{J}_0 , \tilde{K}_0 , $\tilde{\Delta}$.

На рисунках 1, 2 приведено фазові діаграми моделі Міцуї при нульовому тунелюванні та при тунелюванні $\omega = 0.10$. Для нульового та відмінного від нуля тунелювання показано як повну фазову діаграму, так і в збільшеному масштабі її певний участок. Кожна з областей мікропараметрів на фазових діаграмах відповідає певній послідовності фазових переходів. Ці області позначено на фазових діаграмах римськими цифрами і нижче ми приведемо які саме спостерігаються фазові переходи для кожної області при зростанні температури.

I — основний стан впорядкований; ф.п. 2-го роду із впорядкованого в невпорядкований стан; **(аналогічна послідовність фазових переходів спостерігається у RbHSO_4)**

II — основний стан впорядкований; два низькотемпературні ф.п. 1-го роду, і один ф.п. 2-го роду;

III — основний стан впорядкований; ф.п. 1-го роду (із впорядкованого в невпорядкований стан), ф.п. 2-го роду (із невпорядкованого у впорядкований стан), ф.п. 1-го роду в межах сегнетофази та ф.п. 2-го роду у невпорядкований стан;

Рис. 1. Фазова діаграма моделі Міцуї без тунелюванням: $\omega = 0.00$.Рис. 2. Фазова діаграма моделі Міцуї із тунелюванням: $\omega = 0.10$.

IV — основний стан впорядкований; один низькотемпературний ф.п. 1-го роду і два ф.п. 2-го роду;

V — основний стан неупорядкований; два ф.п. 2-го роду (**аналогічна послідовність фазових переходів спостерігається у Rs**);

VI — основний стан неупорядкований; один ф.п. 1-го роду;

VII — фазові переходи відсутні, стійким є неупорядкований стан;

VIII — основний стан неупорядкований; один низькотемпературний ф.п. перехід 1-го роду, та один ф.п. 2-го роду; (**аналогічна послідовність фазових переходів спостерігається у NH₄HSO₄**).

Окрім зазначених вище областей існують ще й інші, котрі через їх надто малі розміри практично непомітні на самій фазовій діаграмі. Приведемо послідовності фазових переходів також і у цих областях.

IX — основний стан неупорядкований; низькотемпературний ф.п. 2-го роду, ф.п. 1-го роду в межах сегнетофази і ф.п. 2-го роду;

X — основний стан впорядкований; один ф.п. 1-го роду в межах сегнетофази і один 2-го роду.

XI — основний стан впорядкований; два низькотемпературні ф.п. 1-го роду, та ф.п. 2-го роду;

XII — основний стан неупорядкований; два низькотемпературні ф.п. 1-го роду, ф.п. 2-го роду, ф.п. 1-го роду в межах сегнетофази і ф.п. 2-го роду;

XIII — основний стан неупорядкований; два низькотемпературні ф.п. 1-го і один 2-го роду;

XIV — основний стан неупорядкований; 2 ф.п. 1-го роду.

Області I – VII є на фазових діаграмах як моделі з тунелюванням так і моделі без тунелювання; області VIII – XIV спостерігаються лише на фазовій діаграмі моделі з тунелюванням.

Для кристалу сегнетової солі необхідно побудувати коректну про-

цедуру вибору десяти параметрів теорії (дипольний момент μ ми вважатимемо лінійно залежним від температури і тому він визначатиметься двома невідомими параметрами):

$$\tilde{\Omega}, \tilde{J}_0, \tilde{K}_0, \tilde{\Delta}, \tilde{\psi}_4, c_{44}^{E0}, \chi_{11}^{\varepsilon 0}, e_{14}^0, \mu(T),$$

а для кристалів RbHSO₄ та NH₄HSO₄ необхідно побудувати процедуру вибору шести параметрів теорії:

$$\tilde{\Omega}, \tilde{J}_0, \tilde{K}_0, \tilde{\Delta}, \chi_{11}^{\varepsilon 0}, \mu.$$

Розглянемо окремо для кожного з досліджуваних кристалів процедуру вибору модельних параметрів теорії, та порівняємо теоретично розраховані результати для конкретних їх фізичних характеристик одержані на основі цих параметрів із відповідними експериментальними результатами.

Rs

Перш ніж перейти до процедури вибору параметрів теорії для кристалу сегнетової солі слід зауважити, що врахування п'єзоелектричної взаємодії жодним чином не впливає на фазову діаграму. Це легко побачити проаналізувавши систему рівнянь для визначення параметрів порядку (1.12) та вирази для локальних полів у вигляді (1.20). Легко зрозуміти, фазові діаграми не змінять свого вигляду у змінних ω, a, γ, t , де

$$\omega = \frac{\tilde{\Omega}}{2\tilde{R}'^+}, \quad a = -\frac{\tilde{R}^-}{\tilde{R}'^+}, \quad \gamma = \frac{\tilde{\Delta}}{2\tilde{R}'^+}, \quad t = \frac{T}{2\tilde{R}'^+}, \quad (2.2)$$

а \tilde{R}'^+ визначається виразом (1.21).

У випадку моделі без тунелювання параметри теорії були визначені в роботі [51]. Значення цих параметрів буде приведено нижче.

Вибір конкретних параметрів теорії для випадку моделі з тунелюванням ми почнемо із припущення, що тунелювання $\omega = 0.05$. На рисунку 3 показано як повну фазову діаграму в змінних a, γ при $\omega = 0.05$ так і область, в якій спостерігається два фазових переходи другого роду. Отже шукані модельні параметри теорії при $\omega = 0.05$ повинні знаходитись виключно в цій області.

Також на цьому рисунку показано лінію, що відповідає такому відношенню температур фазових переходів T_{c1} і T_{c2} , яке спостерігається на експерименті для кристалу Rs: $T_{c1}/T_{c2} = 0.8586$ ($T_{c1} = 255$ К, $T_{c2} = 297$ К). Отже шукана точка на фазовій діаграмі, що відповідає параметрам a та γ придатним для опису фізичних властивостей сегнетової солі повинна знаходитись на зазначеній лінії.

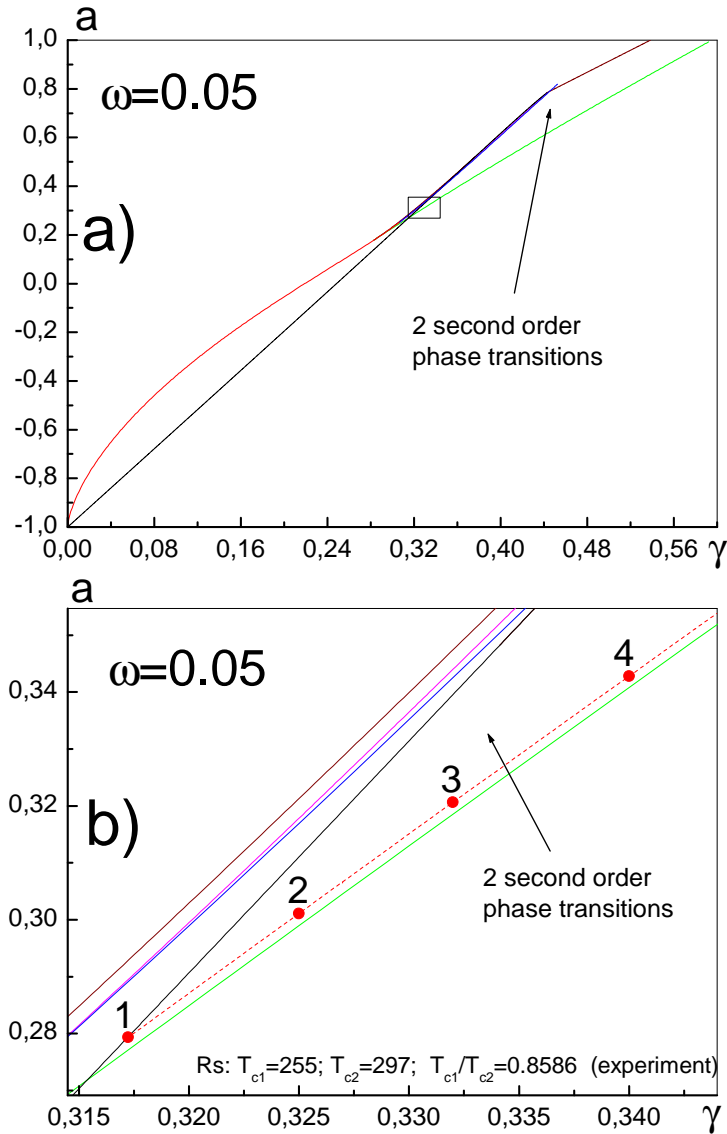


Рис. 3. Фазова діаграма моделі Міцуї із тунелюванням $\omega = 0.05$. Окремо виділено область із двома фазовими переходами другого роду. • — точки, що позначають параметри a , γ (таблиця 1) із якими виконувались обчислення.

Для кожної точки лінії фазової діаграми, що відповідає правильному відношенню температур фазових переходів для кристалу Rs параметри \tilde{R}^+ , ω (а отже і $\tilde{\Omega}$), a , γ (а отже і $\tilde{\Delta}$), визначаються однозначно і залишаються ще невідомими параметри $\tilde{\psi}_4$, c_{44}^{E0} , e_{14}^0 , $\chi_{11}^{\varepsilon0}$, $\mu(T)$. Одержавши їх можемо однозначно визначити \tilde{J}_0 , K_0 . Приведемо схему вибору цих параметрів.

Як можна бачити із (1.47) пружна стала при постійному полі c_{44}^E залежить від параметрів теорії c_{44}^{E0} та $\tilde{\psi}_4$ і не залежить від параметрів e_{14} , $\chi_{11}^{\varepsilon0}$, μ . При відомому параметрі $\tilde{\psi}_4$ параметр c_{44}^{E0} ми визначали із умови співпадіння теорії та експерименту для пружної сталої при температурі, що є приблизно серединою сегнетофази: $T = 274.188$ К, $c_{44}^E = 7.78729 \cdot 10^{-10} \text{ dyn/cm}^2$ [61].

Далі було запропоновано скористатись для визначення модельних параметрів умовою співпадіння результатів теорії та експерименту для сприйнятливості затиснутого кристалу в точках фазових переходів. Із (1.21), (1.37) та (1.41) одержимо

$$\begin{aligned}\chi_{11}^{\varepsilon}(T_{c1}) &= \chi_{11}^{\varepsilon0} + \frac{\tilde{\mu}^2(T_{c1})c_{44}^{E0}}{4\tilde{\psi}_4^2}, \\ \chi_{11}^{\varepsilon}(T_{c2}) &= \chi_{11}^{\varepsilon0} + \frac{\tilde{\mu}^2(T_{c2})c_{44}^{E0}}{4\tilde{\psi}_4^2},\end{aligned}\quad (2.3)$$

де $\chi_{11}^{\varepsilon}(T_{c1}) = 1/0.041$, $\chi_{11}^{\varepsilon}(T_{c2}) = 1/0.055$ [13]. З цих рівностей можна визначити дипольний момент через параметр $\chi_{11}^{\varepsilon0}$:

$$\begin{aligned}\tilde{\mu} &= \tilde{\mu}_2 + \frac{\tilde{\mu}_1 - \tilde{\mu}_2}{T_{c1} - T_{c2}}(T - T_{c2}), \\ \tilde{\mu}_1 &\equiv \tilde{\mu}(T_{c1}) = -2\tilde{\psi}_4 \sqrt{\frac{\chi_{11}^{\varepsilon}(T_{c1}) - \chi_{11}^{\varepsilon0}}{c_{44}^{E0}}}, \\ \tilde{\mu}_2 &\equiv \tilde{\mu}(T_{c2}) = -2\tilde{\psi}_4 \sqrt{\frac{\chi_{11}^{\varepsilon}(T_{c2}) - \chi_{11}^{\varepsilon0}}{c_{44}^{E0}}}.\end{aligned}\quad (2.4)$$

Тут взято до уваги, що $\tilde{\psi}_4 < 0$. Параметр $\chi_{11}^{\varepsilon0}$ пропонується визначити із умови згоди теорії та експерименту для діелектричної сприйнятливості затиснутого кристалу у високотемпературній парафазі (параметр e_{14}^0 жодним чином не фігурує у виразі (1.37) для χ_{11}^{ε} , а параметр \tilde{R}^+ визначається як $\tilde{R}^+ = \tilde{R}'^+ - \frac{4\tilde{\psi}_4^2}{\tilde{v}c_{44}^{E0}}$): $T_m = 313$ К, $\chi_{11}^{\varepsilon}(T_m) = 1/0.154$ [13].

Параметр e_{14}^0 пропонується визначити із умови згоди теорії та експерименту для діелектричної сприйнятливості вільного кристалу у високотемпературній парафазі: $T_l = 312.713$ К, $\chi_{11}^{\varepsilon}(T_l) = 1/0.09118$ [62].

Отже, при фіксованому тунелюванні залишається два вільних параметри: точка на лінії фазової діаграми (рисунок 3 б) та параметр $\tilde{\psi}_4$, які ми визначатимемо із умови найкращої згоди теорії та експерименту для фізичних характеристик кристалу сегнетової солі.

На лінії з фазової діаграми (рисунок 3), що відповідає правильному відношенню температур фазових переходів показано чотири точки параметрів a , γ , для яких на основі запропонованої процедури одержувались значення інших модельних параметрів та розраховувались фізичні характеристики. Параметри, що відповідають цим точкам представлено у таблиці 1.

Табл. 1. Значення параметрів a , γ , що відповідають точкам **1**, **2**, **3**, **4**, на фазовій діаграмі представлений на рисунку 3 ($\omega = 0.05$), відповідні їм значення параметра \tilde{R}'^+ , що забезпечує правильні значення температур фазових переходів та значення параметрів $\tilde{\Omega}$ та $\tilde{\Delta}$, розраховані як $\tilde{\Omega} = 2\tilde{R}'^+\omega$, $\tilde{\Delta} = 2\tilde{R}'^+\gamma$ на основі (2.2).

№	γ	a	\tilde{R}'^+ , K	$\tilde{\Omega}$, K	$\tilde{\Delta}$, K
1	0.317244	0.27935441	1134.673	113.4673	719.93640
2	0.325	0.3011116	1149.898	114.9898	747.43370
3	0.332	0.3206368	1153.760	115.3760	766.09664
4	0.340	0.3428264	1179.746	117.9746	802.22728

Для розрахунків нам необхідно знати об'єм, що припадає на два квазіспіни кристалу сегнетової солі — половину елементарної комірки. Згідно даних роботи [63] ми вважатимемо його рівним:

$$v = 5.219 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3.$$

На рисунках 4, 5, 6, 7 представлено теоретично розраховані та експериментальні фізичні характеристики сегнетової солі. Результати розрахунків, що приведено на цих рисунках отримано на основі четвертого, третього, другого та першого наборів параметрів a , γ (див. таблицю 1). Значення параметрів $\tilde{\psi}_4$ для кожного з наборів параметрів a , γ при яких виконувались розрахунки, а також всі інші розраховані згідно приведеної вище процедури параметри, із якими виконувались обчислення приведено в таблицях 2, 3, 4, 5. Як видно з рисунків 4, 5, 6, 7 при фіксованому наборі параметрів a , γ і при

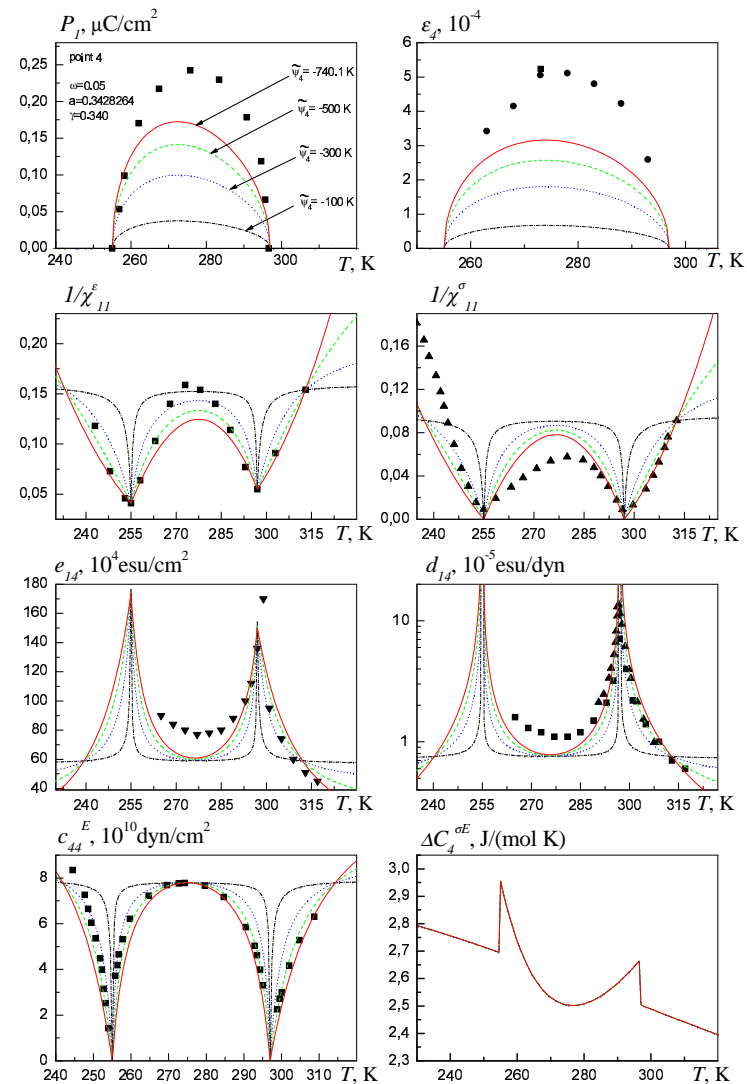


Рис. 4. Теоретичні та експериментальні фізичні характеристики сегнетової солі. Розрахунки проведено із набором 4 параметрів a , γ (див. табл. 1). Суцільна крива відповідає розрахункам, проведеним із $\tilde{\psi}_4 = -740.1$ K, штрихована — $\tilde{\psi}_4 = -500$ K, пунктирна — $\tilde{\psi}_4 = -300$ K, штрих пунктирна — $\tilde{\psi}_4 = -100$ K. Експериментальні дані $P_1(T)$: ■ — [64], $\epsilon_4(T)$: ■ — [65], ● — $P_1 d_{14}/\chi_{11}^\sigma$ [66], $1/\chi_{11}^\epsilon(T)$: ■ — [13], $1/\chi_{11}^\sigma(T)$: ▲ — [62], $e_{14}(T)$: ▼ — [67], $d_{14}(T)$: ■ — [67], ▲ — [68], c_{44}^E : ■ — [61].

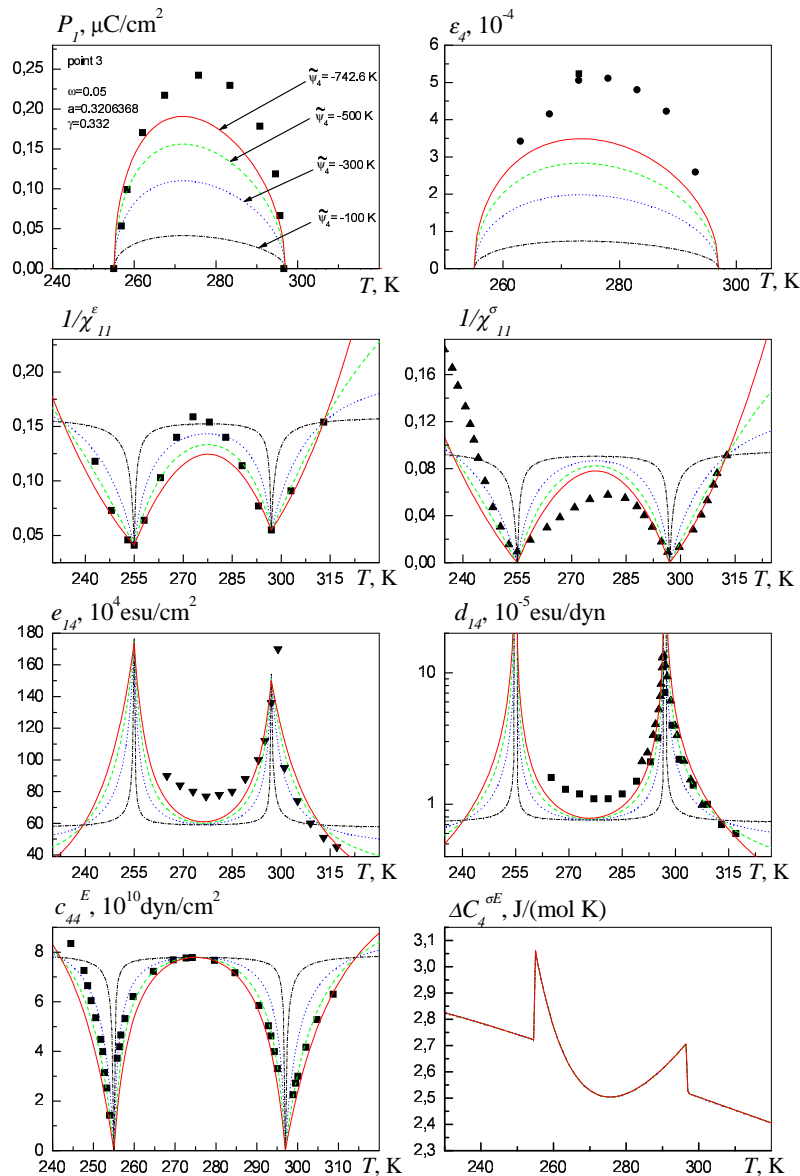


Рис. 5. Теоретичні та експериментальні фізичні характеристики сегнетової солі. Розрахунки проведено із набором **3** параметрів a , γ (див. табл. 1). Суцільна крива відповідає розрахункам, проведеним із $\psi_4 = -742.6$ K, штрихована — $\psi_4 = -500$ K, пунктирна — $\psi_4 = -300$ K, штрих пунктирна — $\psi_4 = -100$ K. Експериментальні дані ті ж, що і на рисунку 4.

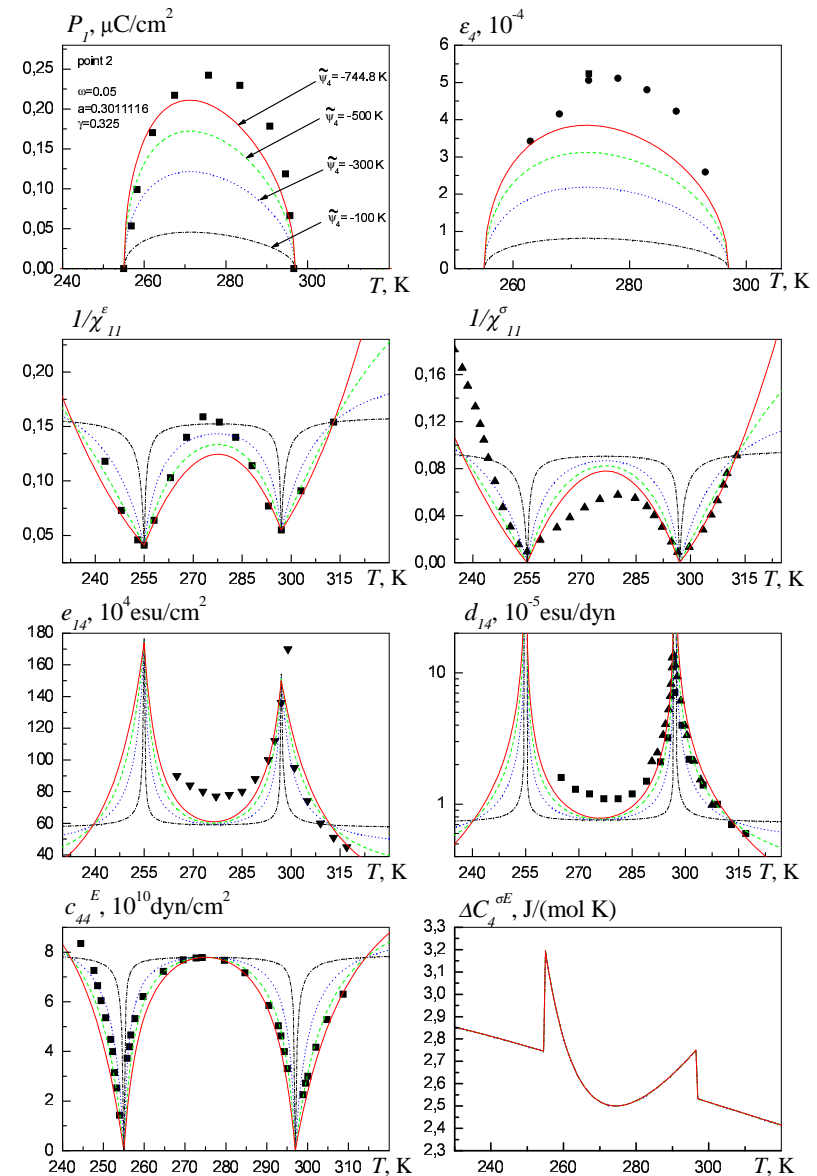


Рис. 6. Теоретичні та експериментальні фізичні характеристики сегнетової солі. Розрахунки проведено із набором **2** параметрів a , γ (див. табл. 1). Суцільна крива відповідає розрахункам, проведеним із $\psi_4 = -744.8$ K, штрихована — $\psi_4 = -500$ K, пунктирна — $\psi_4 = -300$ K, штрих пунктирна — $\psi_4 = -100$ K. Експериментальні дані ті ж, що і на рисунку 4.

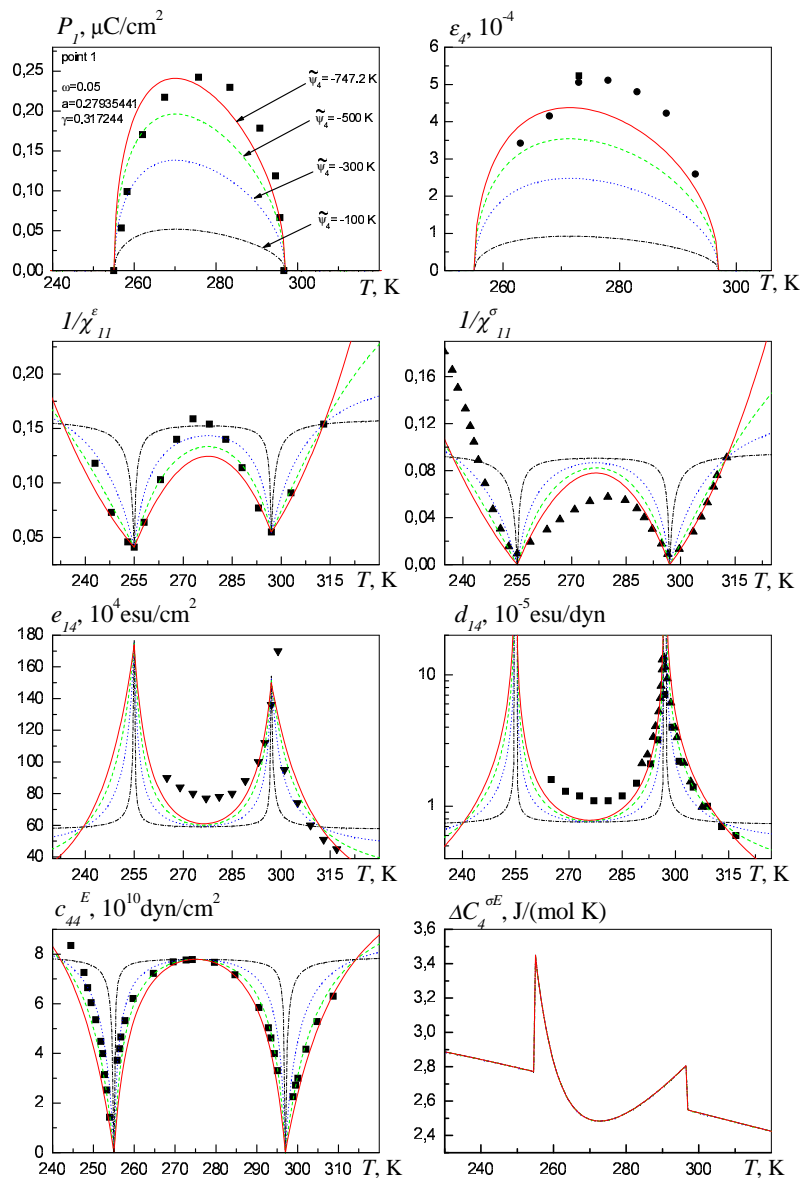


Рис. 7. Теоретичні та експериментальні фізичні характеристики сегнетової солі. Розрахунки проведено із набором **1** параметрів a , γ (див. табл. 1). Суцільна крива відповідає розрахункам, проведеним із $\psi_4 = -747.2$ К, штрихована — $\psi_4 = -500$ К, пунктирна — $\psi_4 = -300$ К, штрих пунктирна — $\psi_4 = -100$ К. Експериментальні дані ті ж, що і на рисунку 4.

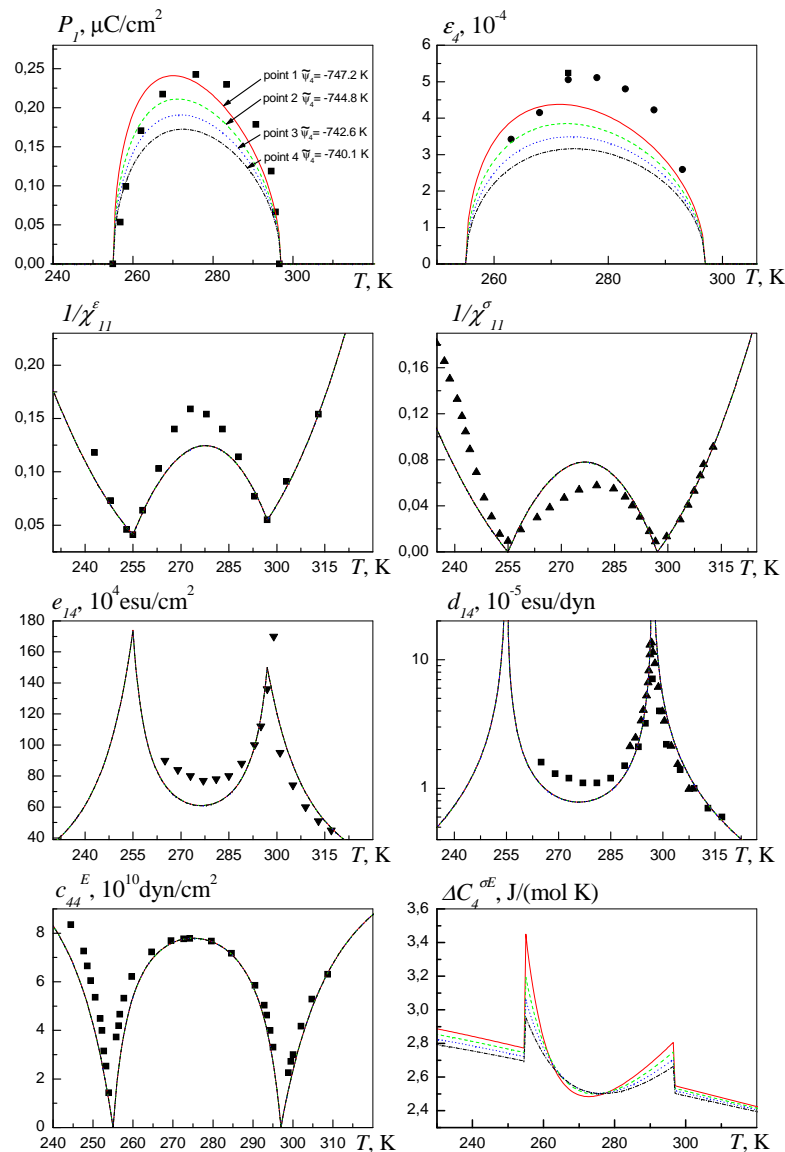


Рис. 8. Теоретичні та експериментальні фізичні характеристики сегнетової солі. Суцільна крива відповідає розрахункам, проведеним із набором **1** параметрів a , γ та $\psi_4 = -747.2$ К, штрихована — набором **2** параметрів a , γ та $\psi_4 = -744.8$ К, пунктирна — набором **3** параметрів a , γ та $\psi_4 = -742.6$ К, штрих пунктирна — набором **4** параметрів a , γ та $\psi_4 = -740.1$ К. Експериментальні дані ті ж, що і на рисунку 4.

Табл. 2. Параметри, одержані для четвертого набору параметрів a, γ .

point 4				
$\tilde{\psi}_4, \text{K}$	-100.0	-300.0	-500.0	-740.1
$c_{44}^{E0}, 10^{10} \text{dyn/cm}^2$	7.9221	8.8706	10.3630	12.4752
$e_{14}^0, 10^5 \text{esu/cm}^2$	5.7231	4.4869	2.5987	0.0000
$\chi_{11}^{\varepsilon 0}$	6.3090	5.0150	2.9910	0.1441
\tilde{J}_0, K	775.164	774.224	772.745	770.651
\tilde{K}_0, K	1584.06	1583.12	1581.64	1579.55
$\mu(T) = a + k(T - 297)$				
$a, 10^{-30} \text{Cl}\cdot\text{m}$	1.1276	3.3665	5.5759	8.1970
$k, 10^{-30} \text{Cl}\cdot\text{m}/\text{K}$	-0.00628	-0.01708	-0.02481	-0.03111

Табл. 3. Параметри теорії, одержані для третього набору параметрів a, γ .

point 3				
$\tilde{\psi}_4, \text{K}$	-100.0	-300.0	-500.0	-742.6
$c_{44}^{E0}, 10^{10} \text{dyn/cm}^2$	7.9215	8.8665	10.3543	12.4838
$e_{14}^0, 10^5 \text{esu/cm}^2$	5.7242	4.4951	2.6158	0.0000
$\chi_{11}^{\varepsilon 0}$	6.3101	5.0232	3.0089	0.1437
\tilde{J}_0, K	790.048	789.542	788.061	785.941
\tilde{K}_0, K	1536.77	1535.83	1534.35	1532.23
$\mu(T) = a + k(T - 297)$				
$a, 10^{-30} \text{Cl}\cdot\text{m}$	1.1276	3.3663	5.5749	8.2219
$k, 10^{-30} \text{Cl}\cdot\text{m}/\text{K}$	-0.00628	-0.01709	-0.02483	-0.03120

Табл. 4. Параметри теорії, одержані для другого набору параметрів a, γ .

point 2				
$\tilde{\psi}_4, \text{K}$	-100.0	-300.0	-500.0	-744.8
$c_{44}^{E0}, 10^{10} \text{dyn/cm}^2$	7.9209	8.8623	10.3454	12.4892
$e_{14}^0, 10^5 \text{esu/cm}^2$	5.7252	4.5024	2.6312	0.0000
$\chi_{11}^{\varepsilon 0}$	6.3111	5.0306	3.0251	0.1441
\tilde{J}_0, K	803.517	802.576	801.09	798.950
\tilde{K}_0, K	1496.01	1495.07	1493.59	1491.14
$\mu(T) = a + k(T - 297)$				
$a, 10^{-30} \text{Cl}\cdot\text{m}$	1.1276	3.3661	5.5743	8.2444
$k, 10^{-30} \text{Cl}\cdot\text{m}/\text{K}$	-0.00628	-0.01709	-0.02486	-0.03129

Табл. 5. Параметри теорії, одержані для першого набору параметрів a, γ .

point 1				
$\tilde{\psi}_4, \text{K}$	-100.0	-300.0	-500.0	-747.2
$c_{44}^{E0}, 10^{10} \text{dyn/cm}^2$	7.9200	8.8559	10.3316	12.4881
$e_{14}^0, 10^5 \text{esu/cm}^2$	5.7263	4.5103	2.6476	0
$\chi_{11}^{\varepsilon 0}$	6.3123	5.0390	3.0429	0.1441
\tilde{J}_0, K	817.564	816.622	815.137	812.966
\tilde{K}_0, K	1451.52	1450.57	1449.09	1446.92
$\mu(T) = a + k(T - 297)$				
$a, 10^{-30} \text{Cl}\cdot\text{m}$	1.1276	3.3663	5.5748	8.2714
$k, 10^{-30} \text{Cl}\cdot\text{m}/\text{K}$	-0.00629	-0.01711	-0.02488	-0.03139

Табл. 6. Оптимальні значення модельних параметрів теорії для кристалу сегнетової солі у випадку моделі з тунелюванням і моделі без тунелювання. Параметри при $\omega = 0.00$ отримано в роботі [51].

	$\omega = 0.0$	$\omega = 0.05$
$\tilde{\Omega}$, К	0.0	113.4673
\tilde{J}_0 , К	797.36	812.966
\tilde{K}_0 , К	1468.83	1446.92
$\tilde{\Delta}$, К	737.33	719.9464
$\tilde{\psi}_4$, К	-760.0	-747.2
c_{44}^{E0} , 10^{10} dyn/cm ²	12.8	12.4881
e_{14}^0 , 10^5 esu/cm ²	0.1	0
$\chi_{11}^{\varepsilon 0}$	0.318	0.1441
$\mu(T) = a + k(T - 297)$		
a , 10^{-30} Cl·m	8.41	8.2714
k , 10^{-30} Cl·m/K	-0.022	-0.03139

зменшенні параметра $\tilde{\psi}_4$ спонтанні поляризація та деформація краще узгоджуються із експериментальними даними, а інші фізичні характеристики залишаються практично незмінними. При обчисленні параметра e_{14}^0 згідно процедури обчислення параметрів теорії при зменшенні параметра $\tilde{\psi}_4$ параметр e_{14}^0 теж зменшується. Існує таке пограничне значення параметра $\tilde{\psi}_4$ нижче якого параметр e_{14}^0 стає від'ємним, що ми вважаємо неприйнятним. Отже для певного набору a , γ найкращої згоди теорії та експерименту буде досягатися при цьому пограничному значенні параметру $\tilde{\psi}_4$. Для точок параметрів **1**, **2**, **3**, **4** пограничні значення параметра $\tilde{\psi}_4$ були обчислені і їх значення приведено в зазначених таблицях параметрів, а фізичні характеристики, обчислені на їх основі приведені на зазначених рисунках.

На рисунку 8 ми порівняли результати, одержані для всіх точок параметрів a , γ при пограничних значеннях параметра $\tilde{\psi}_4$. Як видно

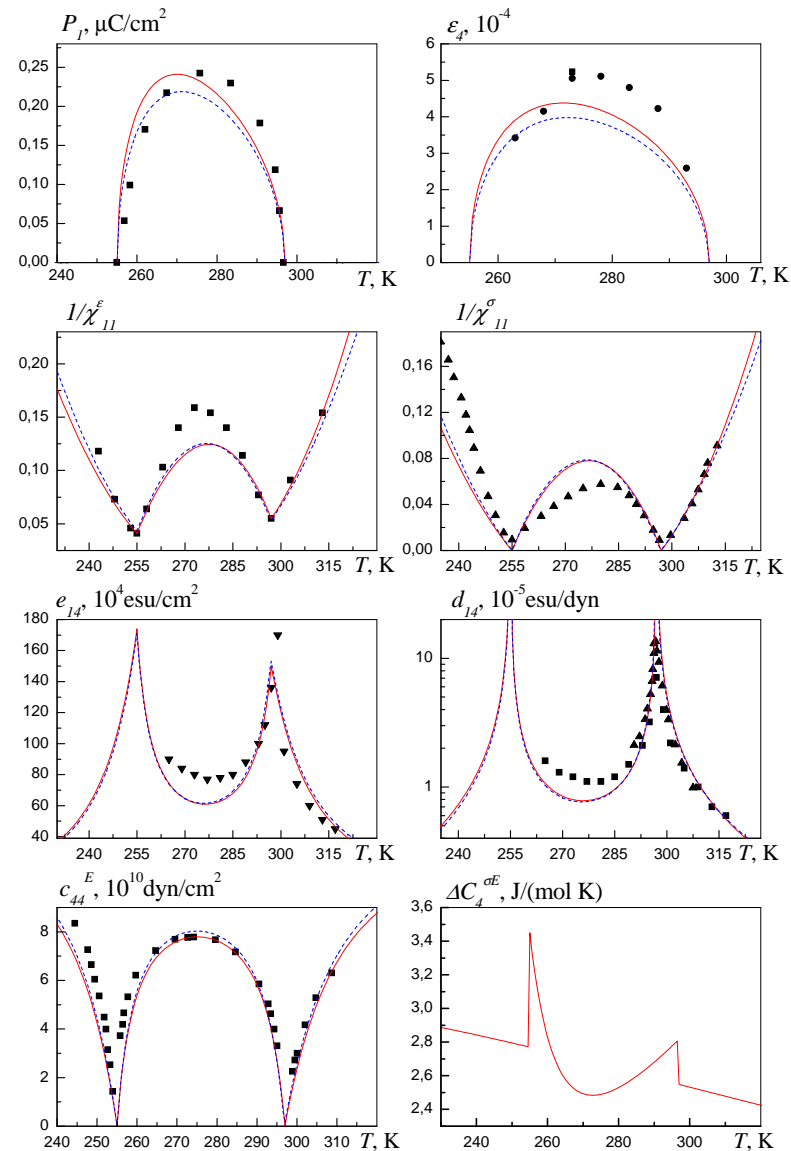


Рис. 9. Теоретичні та експериментальні фізичні характеристики сегнетової солі. Суцільна крива відповідає розрахункам, проведеним при $\omega = 0.05$ із набором **1** параметрів a , γ та $\tilde{\psi}_4 = -747.2$ К, штрихована крива відповідає розрахункам, проведеним при $\omega = 0.00$ із наборами параметрів, одержаними в роботі [51].

з рисунку залежності $1/\chi_{11}^{\varepsilon}(T)$, $1/\chi_{11}^{\sigma}(T)$, $e_{14}(T)$, $d_{14}(T)$, $c_{44}^{E0}(T)$ в цьому випадку практично ідентичні, а залежності $P_1(T)$ та $\varepsilon_4(T)$ розраховані для точки **1** (ця точка лежить на границі області фазової діаграми, де спостерігається два фазових переходи другого роду) найкраще узгоджуються із експериментом.

На рисунку 9 приведено порівняння результатів вибору оптимального набору параметрів для $\omega = 0$, результатів для $\omega = 0.05$ (точка **1**, що лежить на границі області двох фазових переходів другого роду фазової діаграми), та експериментальних даних. Як видно з рисунку згода теорії та експерименту для всіх величин окрім $P_1(T)$ та $\varepsilon_4(T)$ практично однакова, а для величин $P_1(T)$ та $\varepsilon_4(T)$ згода теорії та експерименту краща для випадку $\omega = 0.05$. Теоретичне значення максимуму для $P_1(T)$ практично співпадає із експериментальним значенням у випадку $\omega = 0.05$.

Як легко здогадатись, подальше збільшення тунелювання призведе до подальшого зростання максимуму поляризації, тому з огляду на похибку експерименту можна вважати, що отриманий набір параметрів при $\omega = 0.05$ є оптимальним.

Остаточні оптимальні набори параметрів для сегнетової солі у випадку моделей без тунелювання і з тунелюванням приведено у таблиці 6.

RbHSO₄

В даному кристалі спостерігається один фазовий перехід другого роду при температурі $T_c = 265$ К. Як згадувалось у вступі, фазовий перехід тут пов'язаний із впорядкуванням сульфатних груп, які рухаються у асиметричному двомінімумному потенціалі. Таким чином даний кристал теж описується моделлю Міцуї. Поляризація у сегнетоелектричній фазі напрямлена вздовж осі z . В роботах [20, 21, 27, 32, 48] було досліджено термодинамічні властивості кристалу RbHSO₄ в рамках моделі Міцуї, проте вибір модельних параметрів здійснювався на основі не повної і не зовсім правильної фазової діаграми, що могло спричинити деяку помилку а також не давало можливість стверджувати, що отримані модельні параметри теорії є оптимальними. Після побудови в роботі [23] повної фазової діаграми моделі Міцуї з'явилася можливість одержати оптимальний набір модельних параметрів теорії і на їх основі дати точнішу відповідь на питання про адекватність моделі Міцуї кристалу RbHSO₄. Крім того в роботі [48] при розрахунках було взято неправильне значення кількості молекул що формують один квазіспін: $m = 1$ (прави-

льне значення $m = 2$). Тому розрахунки із параметрами цієї роботи приводять до вдвічі заниженого у порівнянні із експериментом значення скачка теплоємності в точці фазового переходу.

На початку здійснимо вибір модельних параметрів теорії в рамках моделі Міцуї без тунелювання. На фазовій діаграмі моделі Міцуї в змінних a , γ необхідно виділити область параметрів, де спостерігається один фазовий перехід другого роду. Для кожної точки цієї області можна вибрати параметр \tilde{R}^+ (що одразу дозволяє однозначно визначити параметри \tilde{J}_0 , \tilde{K}_0 , $\tilde{\Delta}$), який забезпечуватиме правильне значення температури фазового переходу. Проте лише на певній лінії з даної області одержується експериментальне значення скачка теплоємності в точці фазового переходу: $\Delta C = 8.98$ J/(mol·K) [69]. Шуканий оптимальний набір модельних параметрів теорії знаходиться на зазначеній лінії.

На рисунку 10 **а**) показано фазову діаграму моделі Міцуї без тунелювання, на фазовій діаграмі показано область параметрів де спостерігається один фазовий перехід другого роду, в зазначеній області приведено точки параметрів, для яких теоретичне значення скачка теплоємності в точці фазового переходу співпадає із експериментальним.

На основі одержаних наборів параметрів було розраховано температурні залежності поляризації, теплоємності та оберненої діелектричної проникності. При розрахунках ми скористалися значенням об'єму, що припадає на два квазіспіни, згідно роботи [70] рівним

$$v = 4.2104 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3.$$

Дипольний момент у сегнетофазі визначався двома способами: із умови співпадіння теорії та експерименту для поляризації при $T = 172.948$ К (ми позначатимемо його μ_P) і з умови співпадіння теорії та експерименту для константи Кюрі-Вейса у сегнетофазі (позначатимемо μ_ε). Високочастотний внесок у діелектричну проникність у сегнетофазі визначався із умови співпадіння теорії та експерименту для оберненої діелектричної проникності при $T = 263.758$ К (тут брався дипольний момент той, котрий забезпечує співпадіння теоретичної та експериментальної констант Кюрі-Вейса в сегнетофазі). Дипольний момент у парафазі визначався із умови співпадіння теорії та експерименту для константи Кюрі-Вейса у парафазі при значенні парафазного високочастотного внеску рівним нулю. Експериментальні дані роботи [71] свідчать, що високочастотний внесок у діелектричну проникність у парафазі рівний нулю.

Експериментальні значення констант Кюрі-Вейса у сегнетофазі і

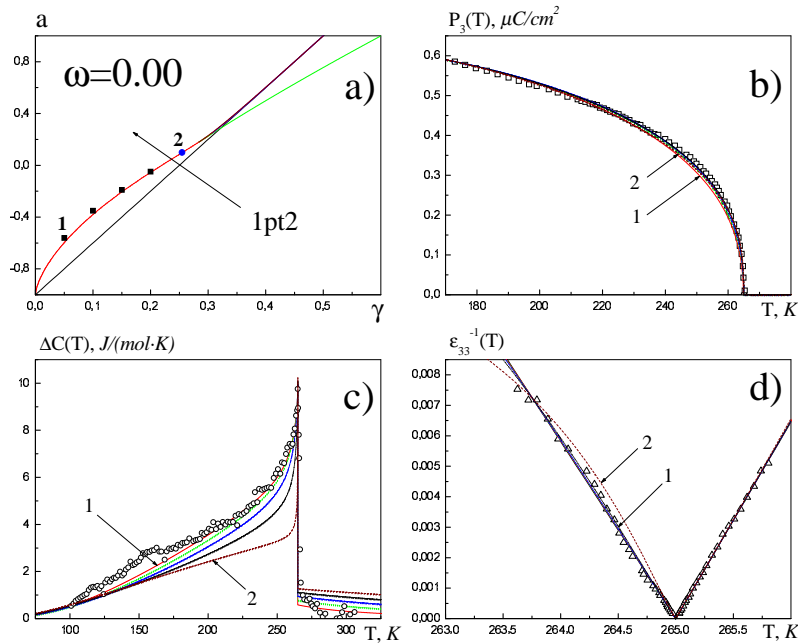


Рис. 10. **a)**: Фазова діаграма моделі Міцуї при $\omega = 0.00$. На фазовій діаграмі показано область параметрів із одним фазим переходом другого роду. \blacksquare, \bullet — точки параметрів, для яких скачок теплоємності в точці фазового переходу відповідає експеримент: $\Delta C = 8.98 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ [69]. **2** позначає точку параметрів, для якої $\mu_P \simeq \mu_\epsilon$. **b), c), d)**: залежності поляризації, теплоємності та поздовжньої проникності від температури. Суцільна лінія позначає результат, отриманий для точки **1**, штрихова — для точки **2**. Точки позначають експериментальні дані: \square — [71] \circ — [69], Δ — [71].

парафазі відповідно рівні: $C_{T < T_c} = 172 \text{ K}$, $C_{T > T_c} = 155 \text{ K}$ [71]. Всі параметри для точок **1** і **2** позначених на фазовій діаграмі 10 **a)** приведено у таблиці 7.

На рисунку 10 **b), c), d)** представлено порівняння теоретично розрахованих на основі моделі Міцуї без тунелювання залежностей поляризації, теплоємності та поздовжньої діелектричної проникності від температури із експериментальними. Теоретичні розрахунки проводились на основі параметрів a , γ , що зображені точками на фазовій діаграмі 10 **a)**. Решта параметрів визначались згідно процедури, описаної вище. Суцільна і штрихова лінії позначають результати, одержані відповідно для наборів **1** і **2** параметрів a , γ (точки **1** і

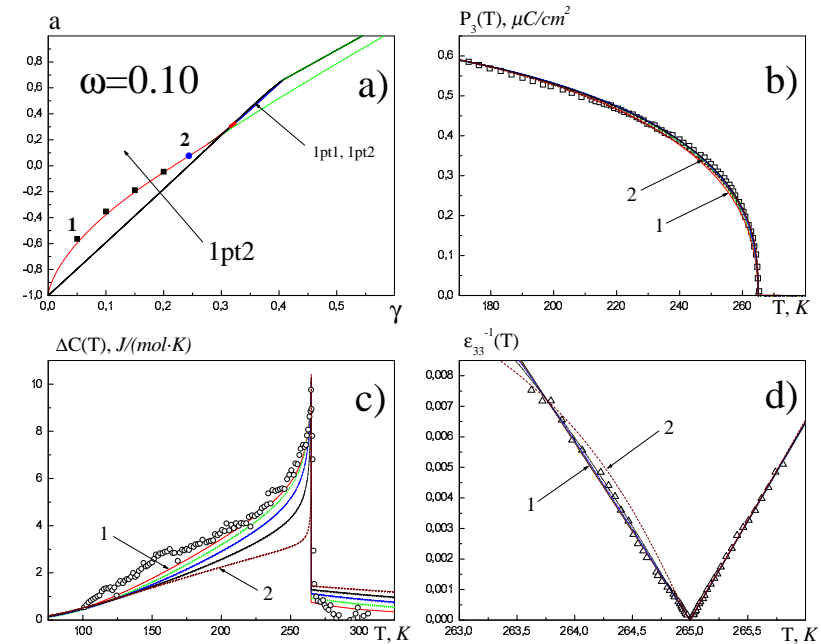


Рис. 11. **a)**: Фазова діаграма та всі розрахунки стосуються випадку $\omega = 0.10$. Решта аналогічне підпису до рисунку 10.

2 на фазовій діаграмі 10 **a)**. Проміжні криві позначають результати, одержані для проміжних між **1** і **2** наборів параметрів зображених на фазовій діаграмі.

Параметри a і γ , що відповідають точці **2** на фазовій діаграмі вибирались таким чином, щоби сегнетоелектричні дипольні моменти розраховані із поляризації та діелектричної проникності практично співпадали.

Як видно з рисунку для поляризації отримується практично ідеальна згода теорії з експериментом для всіх наборів параметрів. Для теплоємності найкраща згода досягається для набору **1** і найгірша для набору **2**. Тут слід зауважити, що ми порівнюємо результати розрахунків не з експериментом для повної теплоємності, а з вкладом упорядковуючих елементів структури у повну теплоємність, який ми визначаємо як різницю повною теплоємності та ґраткової. Для ґраткової теплоємності ми припускаємо лінійну залежність та припускаємо, що при температурах, далеких від точки фазового переходу вона співпадає із повною теплоємністю. Діелектрична проникність у сег-

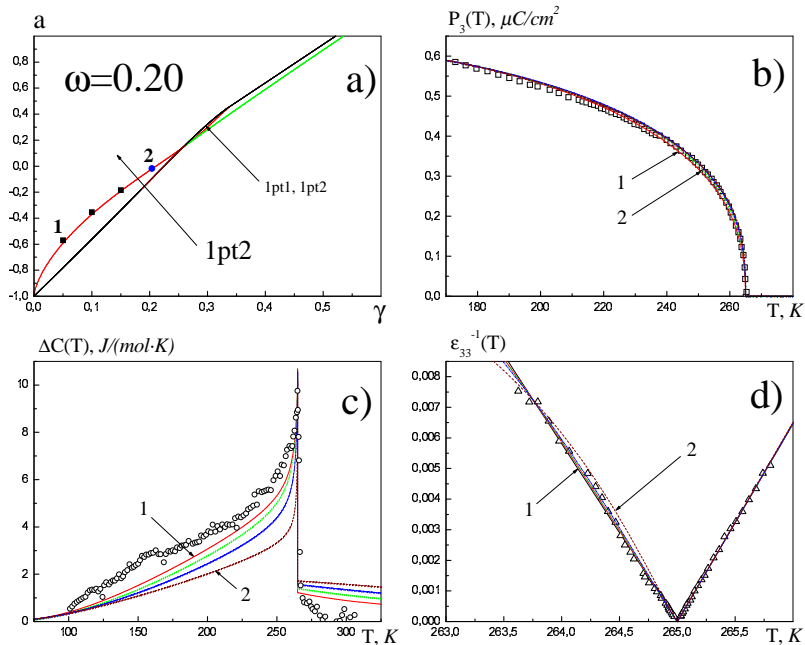


Рис. 12. а): Фазова діаграма та всі розрахунки стосуються випадку $\omega = 0.20$. Решта аналогічне підпису до рисунку 10.

нетофазі і парафазі розраховувалась із тими значеннями дипольного моменту, котрі забезпечують співпадіння теоретичної та експериментальної констант Кюрі-Вейса. Теоретично розрахована діелектрична проникність для всіх, наборів параметрів (окрім набору **2**) практично ідеально узгоджується із експериментом.

На рисунках 11 і 12 приведено аналогічні результати розрахунків при значеннях тунелювання $\omega = 0.10$, $\omega = 0.20$. Всі висновки, одержані при тунелюванні $\omega = 0.00$ мають місце і тут. Всі параметри для точок **1** і **2** позначених на фазових діаграмах 11 а) та 12 а) приведено у таблицях 7, 8.

Оскільки згода для всіх фізичних характеристик експерименту та теорії для параметрів **1** при всіх тунелюваннях є найкращою, ми вважатимемо, що адекватно кристал $RbHSO_4$ описує саме один з цих наборів параметрів — при якомусь певному тунелюванні. При якому саме ще слід визначити. Для цього проаналізуємо параметри, приведені у таблицях 7 та 8.

Порівнюючи параметри, розраховані для набору **1** при значен-

Табл. 7. Параметри отримані для **1** і **2** наборів a , γ при тунелюваннях $\omega = 0.00$, $\omega = 0.10$ для кристалу $RbHSO_4$.

$\omega = 0.00$:

Параметри точки 1:

$$\gamma = 0.05; a = -0.56055$$

$$\tilde{\Omega} = 0.00 \text{ K}$$

$$\tilde{J}_0 = 883.278 \text{ K}$$

$$\tilde{K}_0 = 248.731 \text{ K}$$

$$\tilde{\Delta} = 56.6005 \text{ K}$$

$$P_{sat} = 0.658 \mu Cl/cm^2$$

Параметри точки 2:

$$\gamma = 0.255; a = 0.09853$$

$$\tilde{\Omega} = 0.00 \text{ K}$$

$$\tilde{J}_0 = 800.630 \text{ K}$$

$$\tilde{K}_0 = 975.643 \text{ K}$$

$$\tilde{\Delta} = 452.950 \text{ K}$$

$$P_{sat} = 0.672 \mu Cl/cm^2$$

$T < T_c$:

$$\mu_P = 2.770 \cdot 10^{-30} Cl \cdot m$$

$$\mu_\epsilon = 5.160 \cdot 10^{-30} Cl \cdot m$$

$$\epsilon_\infty = 13.73; C = 172K$$

$$\mu_P = 2.829 \cdot 10^{-30} Cl \cdot m$$

$$\mu_\epsilon = 2.849 \cdot 10^{-30} Cl \cdot m$$

$$\epsilon_\infty = 61.4; C = 172K$$

$T > T_c$:

$$\mu_\epsilon = 3.461 \cdot 10^{-30} Cl \cdot m$$

$$\epsilon_\infty = 0.00; C = 155K$$

$$\mu_\epsilon = 1.886 \cdot 10^{-30} Cl \cdot m$$

$$\epsilon_\infty = 0.00; C = 155K$$

$\omega = 0.10$:

Параметри точки 1:

$$\gamma = 0.05; a = -0.56381$$

$$\tilde{\Omega} = 115.2 \text{ K}$$

$$\tilde{J}_0 = 901.098 \text{ K}$$

$$\tilde{K}_0 = 251.340 \text{ K}$$

$$\tilde{\Delta} = 57.622 \text{ K}$$

$$P_{sat} = 0.656 \mu Cl/cm^2$$

Параметри точки 2:

$$\gamma = 0.244; a = 0.07555$$

$$\tilde{\Omega} = 177.9 \text{ K}$$

$$\tilde{J}_0 = 822.292 \text{ K}$$

$$\tilde{K}_0 = 956.705 \text{ K}$$

$$\tilde{\Delta} = 434.075 \text{ K}$$

$$P_{sat} = 0.669 \mu Cl/cm^2$$

$T < T_c$:

$$\mu_P = 2.821 \cdot 10^{-30} Cl \cdot m$$

$$\mu_\epsilon = 5.076 \cdot 10^{-30} Cl \cdot m$$

$$\epsilon_\infty = 15.71; C = 172K$$

$$\mu_P = 2.947 \cdot 10^{-30} Cl \cdot m$$

$$\mu_\epsilon = 2.948 \cdot 10^{-30} Cl \cdot m$$

$$\epsilon_\infty = 59.23; C = 172K$$

$T > T_c$:

$$\mu_\epsilon = 3.405 \cdot 10^{-30} Cl \cdot m$$

$$\epsilon_\infty = 0.00; C = 155K$$

$$\mu_\epsilon = 1.955 \cdot 10^{-30} Cl \cdot m$$

$$\epsilon_\infty = 0.00; C = 155K$$

Табл. 8. Параметри отримані для **1** і **2** наборів a , γ при тунелюванні $\omega = 0.20$ для кристалу RbHSO_4 .

$$\omega = 0.20 :$$

Параметри точки 1:	Параметри точки 2:
$\gamma = 0.05$; $a = -0.57016$	$\gamma = 0.204$; $a = -0.019377$
$\tilde{\Omega} = 244.2$ K	$\tilde{\Omega} = 350.7$ K
$\tilde{J}_0 = 958.781$ K	$\tilde{J}_0 = 893.651$ K
$\tilde{K}_0 = 262.468$ K	$\tilde{K}_0 = 859.677$ K
$\tilde{\Delta} = 61.0625$ K	$\tilde{\Delta} = 357.679$ K
$P_{sat} = 0.651 \mu\text{Cl}/\text{cm}^2$	$P_{sat} = 0.655 \mu\text{Cl}/\text{cm}^2$

T < T_c:

$\mu_P = 3.000 \cdot 10^{-30} \text{Cl} \cdot \text{m}$	$\mu_P = 3.268 \cdot 10^{-30} \text{Cl} \cdot \text{m}$
$\mu_\varepsilon = 4.823 \cdot 10^{-30} \text{Cl} \cdot \text{m}$	$\mu_\varepsilon = 3.268 \cdot 10^{-30} \text{Cl} \cdot \text{m}$
$\varepsilon_\infty = 22.45$; $C = 172\text{K}$	$\varepsilon_\infty = 52.89$; $C = 172\text{K}$

T > T_c:

$\mu_\varepsilon = 3.234 \cdot 10^{-30} \text{Cl} \cdot \text{m}$	$\mu_\varepsilon = 2.177 \cdot 10^{-30} \text{Cl} \cdot \text{m}$
$\varepsilon_\infty = 0.00$; $C = 155\text{K}$	$\varepsilon_\infty = 0.00$; $C = 155\text{K}$

нях тунелювання $\omega = 0.00$, $\omega = 0.10$, $\omega = 0.20$, можна побачити, що одержані значення для поляризації насичення ($0.65 \mu\text{Cl}/\text{cm}^2 < P_{3sat} < 0.66 \mu\text{Cl}/\text{cm}^2$ узгоджуються із експериментальним значенням $0.67 \mu\text{Cl}/\text{cm}^2$, одержаним в роботі [72]. Ми не приймаємо до уваги результат роботи [20] для поляризації насичення $P_{3sat} = 0.45 \mu\text{Cl}/\text{cm}^2$, оскільки він суперечить даним роботи [71] ($P_{3sat} > 0.58 \mu\text{Cl}/\text{cm}^2$), які ми вважаємо надійними.

Найкращим набором модельних параметрів теорії в нашому підході можна вважати той, для котрого найменше будуть відрізнятися дипольні моменти розраховані по поляризації та по проникності. Приведемо відношення цих величин, розраховані при різних тунелюваннях:

$$\omega = 0.00 : \quad \frac{\mu_P}{\mu_\varepsilon} = 0.537$$

$$\omega = 0.10 : \quad \frac{\mu_P}{\mu_\varepsilon} = 0.556$$

$$\omega = 0.20 : \quad \frac{\mu_P}{\mu_\varepsilon} = 0.622.$$

Як видно з розрахунків, відношення найближче до одиниці досягається при найбільшому тунелюванні. Проте можна зауважити, що із збільшенням тунелювання покращення є слабким. Цей факт, в силу того, що нами було використано наближення молекулярного поля, яке є не дуже надійним, не дозволяє нам стверджувати, що збільшення тунелювання призводить до якого-небудь покращення згоди теорії та експерименту. Крім того із структурних даних відомо, що упорядковуючими елементами структури у кристала RbHSO_4 є важкі комплекси SO_4 , а отже параметр тунелювання не може бути великим також і з фізичних міркувань. Отже в рамках моделі Міцуї не можна знайти оптимального набору параметрів, який би найкраще описував би згоду всіх теоретично розрахованих фізичних характеристик із експериментом.

На завершення для порівняння приведемо a , γ параметри теорії отримані в даній роботі та отримані в інших роботах при нульовому тунелюванні.

Табл. 9. Набори параметрів для RbHSO_4 отримані в різних роботах.

No	Робота:	\tilde{J}_0 , K	\tilde{K}_0 , K	$\tilde{\Delta}$, K	a	γ
1	дана робота	883.278	248.731	56.6005	-0.56055	0.05
2	[20]	784	616	245	-0.12	0.175
3	[21]	228	1040	468	0.64	0.369
4	[32]	777.2	616	244	-0.116	0.175
5	[27]	784	616	244	-0.12	0.174
6	[48]	780.9	880.64	398.8	0.06	0.24

На рисунку 13 показано взаємне розміщення на фазовій діаграмі наборів a , γ , одержаних в різних роботах. Позначення **1**, **2**, **3**, **4** відповідають аналогічно пронумерованим параметрам у таблиці 9.

NH_4HSO_4

В даному кристалі спостерігається два фазових переходи: низькотемпературний першого роду із парафази у сегнетофазу при температурі $T_{c1} = 159.3$ K та високотемпературний із сегнетофази у парафазу другого роду при температурі $T_{c2} = 270.97$ K [73]. Фазовий перехід тут теж пов'язаний із впорядкуванням сульфатних груп, які

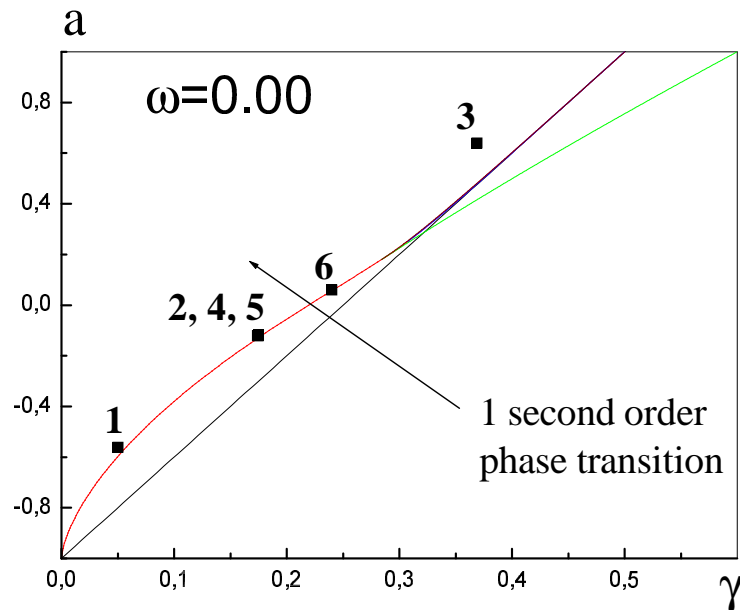


Рис. 13. Набори параметрів a , γ , одержані для опису RbHSO_4 в різних роботах. Позначення **1**, **2**, **3**, **4** відповідають аналогічно пронумерованим параметрам у таблиці 9.

рухаються у асиметричному двомінімумному потенціалі, тому цей кристал можна описувати в рамках моделі Міцуї. Поляризація у сегнетоелектричній фазі напрямлена вздовж осі z .

Як було згадано у вступі, в роботах [21, 73] опис фізичних властивостей цього кристалу вівся в рамках чотирипідграткової моделі Міцуї без врахування тунелювання із припущенням температурної залежності параметрів теорії. Лише припустивши залежність від температури параметра $\tilde{J}_0 = \tilde{J}_0(T)$ авторам вдалося отримати правильну для NH_4HSO_4 послідовність фазових переходів.

Як було вперше зауважено в роботі [48] а потім детально досліджено в роботі [23] при розгляді звичайної двопідграткової моделі Міцуї із тунелюванням існує така область параметрів a , γ на фазовій діаграмі, в якій спостерігається правильна (низькотемпературний першого і високотемпературний другого роду) послідовність фазових переходів. При розгляді двопідграткової моделі Міцуї без тунелювання такої області не існує. Нашою метою є дослідити можливість опису кристалу NH_4HSO_4 в рамках моделі Міцуї з тунелю-

ванням та знайти оптимальний для опису фізичних характеристик даного кристалу набір модельних параметрів.

На початку здійснимо вибір модельних параметрів теорії в рамках моделі Міцуї із тунелюванням $\omega = 0.10$. На фазовій діаграмі 11 **a**) показано, що область із одним фазовими переходом першого та одним другого роду є дуже вузькою; з цього рисунку видно лише її приблизне розташування. На рисунку 14 **a**) детально показано область фазової діаграми із низькотемпературним першого та високотемпературним другого роду фазовими переходами. В цій області показано лінію та точки параметрів на ній, для яких має місце відношення температур фазових переходів саме таке, як спостерігається на експерименті. Для кожної з цих точок можна вибрати таке значення параметра \tilde{R}^+ , що самі температури фазових переходів будуть такими, як спостерігається на експерименті. Ми проводили розрахунок фізичних характеристик для точок, позначених на фазовій діаграмі як **1**, **5**, **8**.

Дипольний момент у сегнетоелектричній (його ми позначатимемо $\mu_{(T < T_{c2})}$) та високотемпературній параелектричній (його ми позначатимемо $\mu_{(T > T_{c2})}$) фазах розраховувався із згоди теорії та експерименту [73] для оберненої проникності в околі високотемпературного фазового переходу. Низькотемпературний парафазний дипольний момент брався рівним сегнетофазному. Високочастотний внесок у діелектричну проникливість приймався рівним експериментальному. У сегнетофазі: $\epsilon_\infty = 16$ [20, 74]. У високотемпературній парафазі згідно даних експериментальних робіт високочастотний внесок у діелектричну проникливість є близьким до сегнетофазного і ми приймали його теж рівним 16. У низькотемпературній парафазі згідно даних роботи [74] приймалося $\epsilon_\infty = 8$.

Маючи дипольний момент у сегнетоелектричній фазі поляризацію насичення ми розраховували згідно виразу

$$P_{sat} = \frac{\mu_{(T < T_{c2})}}{v} \xi_{max},$$

де ξ_{max} — максимальне значення параметра ξ , якого він досягає при зміні температури, а v — об'єм, що припадає на два квазіспіни, який згідно даних роботи [75] рівний

$$v = 4.203 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3.$$

На рисунку 14 **b**) представлено теоретично розраховані із різними наборами параметрів температурні залежності відношення поляризації до поляризації насичення та порівняно їх з експериментом.

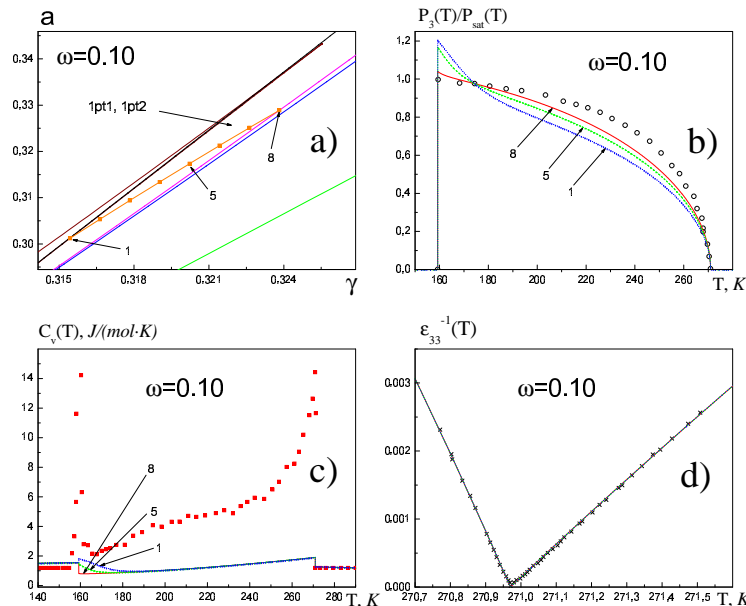


Рис. 14. **a)**: Фазова діаграма моделі Міцуї при тунелюванні $\omega = 0.10$; на фазовій діаграмі виділено область із низькотемпературним першого та високотемпературним другого роду фазовими переходами. В цій області приведено лінію та точки на ній, що забезпечують правильне відношення температур фазових переходів, яке має місце для кристалу NH_4HSO_4 . **b)**, **c)**, **d)**: фізичні характеристики кристалу NH_4HSO_4 розраховані в рамках моделі Міцуї із тунелюванням $\omega = 0.10$. Суцільна лінія позначає результати розрахунків, одержані для точки **8** фазової діаграми, штрихова — результати, одержані для точки **5**, пунктирна — результати, одержані для точки **1**. Експериментальні дані: \circ — [73], \blacksquare — [69], \times — [73].

Насправді дані експерименту тут ми трактуємо не як $P_3/P_{sat}(T)$ а як $P_3(T)/P_3(T = 174.4493 \text{ K}) \cdot 0.975895$. Саме таким чином розраховувались приведені на рисунку теоретичні результати. На графіку дані позначено як $P_3/P_{sat}(T)$ тому, що відповідні експериментальні дані так позначено в роботі [73]. Як видно з рисунку найкраще згода теорії та експерименту досягається для набору параметрів **8**.

На рисунку 14 **c)** представлено теоретично розраховані із різними наборами параметрів температурні залежності теплоємності упорядкованих елементів структури та порівняно їх з експериментальними даними. Експериментальні дані для теплоємності упорядкованих елементів структури одержувались відніманням від експеримен-

ту для повної теплоємності граткової теплоємності. Для граткової теплоємності припускалась гладка залежність від температури навіть в околі точок фазових переходів та припускалось, що вона близька до повної теплоємності при температурах, далеких від точок фазових переходів. Як видно з рисунку, для всіх наборів параметрів не досягається скільки-небудь доброї згоди теорії та експерименту.

На рисунку 14 **d)** представлено теоретично розраховані із різними наборами параметрів температурні залежності оберненої діелектричної проникності та порівняно їх з експериментальними даними в околі T_{c2} . Як видно з рисунку для всіх наборів параметрів досягається ідеальна згода теорії та експерименту.

На рисунку 15 представлено теоретично розраховані в широкому температурному діапазоні із наборами параметрів **1**, **5**, **8** температурні залежності оберненої діелектричної проникності кристалу NH_4HSO_4 . Як видно з рисунку, для наборів **1**, **5** в сегнетофазі в околі T_{c1} одержується аномальна поведінка оберненої діелектричної проникності із від'ємною константою Кюри-Вейса. Ця аномальність може бути пов'язана із незадовільністю наближення молекулярного поля в околі температури фазового переходу. В таблиці 10 для порівняння приведено параметри теорії, одержані для точок **1**, **5**, **8**. Як видно з таблиці, від точки параметрів **1** до точки **8** поляризація насичення спадає, хоча для точки **1** вона є значно менша за експериментальні дані: $P_{sat} = 0.3815 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (теорія), $P_{sat} = 0.81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (експеримент), в той час як скачок теплоємності в точці високотемпературного фазового переходу T_{c2} хоча й зростає від $0.6243 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ до $0.6458 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, проте все одно залишається в двадцять разів меншим за експериментальне значення $13.24 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ [69]. Отже при тунелюванні $\omega = 0.10$ не вдається досягти скільки-небудь хорошої згоди теорії та експериментальних даних.

Наступним кроком ми провели аналогічні дослідження із меншим $\omega = 0.08$ та із більшим значеннями тунелювання $\omega = 0.20$.

Ми не приводимо рисунку із фазовою діаграмою, розрахованими та експериментальними фізичними характеристиками для випадку $\omega = 0.08$, оскільки результати є дуже подібні до отриманих при тунелюванні $\omega = 0.10$. Приведемо лише таблицю із одержаними при тунелюванні $\omega = 0.08$ параметрами теорії.

Як видно з таблиці 11 згода теорії та експерименту при тунелюванні $\omega = 0.08$ аналогічна випадку $\omega = 0.10$. Для всіх точок параметрів a , γ поляризація насичення значно менша за експериментальну і для всіх точок параметрів теоретично розраховане значення скачка теплоємності в точці T_{c2} приблизно в двадцять разів менше за

Табл. 10. Параметри із якими проводились розрахунки фізичних характеристик кристалу NH_4HSO_4 . Точки параметрів **1**, **5**, **8** відповідають точкам **1**, **5**, **8** із фазової діаграми приведеної на рисунку 14 а).

$$\omega = 0.10$$

Параметри отримані для точки 1:

$$\gamma = 0.315431433, \quad a = 0.301228647$$

$$\Omega = 187.34 \text{ K}$$

$$\tilde{J}_0 = 654.541 \text{ K}, \quad \tilde{K}_0 = 1218.86 \text{ K}, \quad \tilde{\Delta} = 590.931 \text{ K}$$

$$\mu_{(T < T_{c2})} = 2.6630 \cdot 10^{-30} \text{ Cl} \cdot \text{m}$$

$$\mu_{(T > T_{c2})} = 2.9373 \cdot 10^{-30} \text{ Cl} \cdot \text{m}$$

$$P_{sat} = 0.3815 \mu\text{Cl}/\text{cm}^2 \quad (P_{sat \text{ expperiment}} = 0.81 \mu\text{Cl}/\text{cm}^2 [20, 73])$$

$$\Delta C_v = 0.6243 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \quad (\Delta C_v \text{ experiment} = 13.24 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) [69]).$$

Параметри отримані для точки 5:

$$\gamma = 0.32022477, \quad a = 0.3173582179$$

$$\Omega = 186.75 \text{ K}$$

$$\tilde{J}_0 = 637.416 \text{ K}, \quad \tilde{K}_0 = 1230.08 \text{ K}, \quad \tilde{\Delta} = 598.019 \text{ K}$$

$$\mu_{(T < T_{c2})} = 2.7246 \cdot 10^{-30} \text{ Cl} \cdot \text{m}$$

$$\mu_{(T > T_{c2})} = 3.0044 \cdot 10^{-30} \text{ Cl} \cdot \text{m}$$

$$P_{sat} = 0.3461 \mu\text{Cl}/\text{cm}^2 \quad (P_{sat \text{ experiment}} = 0.81 \mu\text{Cl}/\text{cm}^2 [20, 73])$$

$$\Delta C_v = 0.6435 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \quad (\Delta C_v \text{ experiment} = 13.24 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) [69]).$$

Параметри отримані для точки 8:

$$\gamma = 0.323819775, \quad a = 0.3288935030$$

$$\Omega = 186.75 \text{ K}$$

$$\tilde{J}_0 = 626.639 \text{ K}, \quad \tilde{K}_0 = 1240.84 \text{ K}, \quad \tilde{\Delta} = 604.727 \text{ K}$$

$$\mu_{(T < T_{c2})} = 2.7525 \cdot 10^{-30} \text{ Cl} \cdot \text{m}$$

$$\mu_{(T > T_{c2})} = 3.0389 \cdot 10^{-30} \text{ Cl} \cdot \text{m}$$

$$P_{sat} = 0.2925 \mu\text{Cl}/\text{cm}^2 \quad (P_{sat \text{ experiment}} = 0.81 \mu\text{Cl}/\text{cm}^2 [20, 73])$$

$$\Delta C_v = 0.6458 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \quad (\Delta C_v \text{ experiment} = 13.24 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) [69]).$$

Табл. 11. Параметри із якими проводились розрахунки при тунелюванні $\omega = 0.08$ фізичних характеристик кристалу NH_4HSO_4 .

$$\omega = 0.08$$

Параметри отримані для точки 1:

$$\gamma = 0.32463453433, \quad a = 0.32581983398$$

$$\Omega = 148.25 \text{ K}$$

$$\tilde{J}_0 = 624.669 \text{ K}, \quad \tilde{K}_0 = 1228.45 \text{ K}, \quad \tilde{\Delta} = 601.587 \text{ K}$$

$$\mu_{(T < T_{c2})} = 2.7700 \cdot 10^{-30} \text{ Cl} \cdot \text{m}$$

$$\mu_{(T > T_{c2})} = 3.0565 \cdot 10^{-30} \text{ Cl} \cdot \text{m}$$

$$P_{sat} = 0.3580 \mu\text{Cl}/\text{cm}^2 \quad (P_{sat \text{ expperiment}} = 0.81 \mu\text{Cl}/\text{cm}^2 [20, 73])$$

$$\Delta C_v = 0.6746 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \quad (\Delta C_v \text{ experiment} = 13.24 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) [69]).$$

Параметри отримані для точки 5:

$$\gamma = 0.3259792524, \quad a = 0.3301582784$$

$$\Omega = 148.22 \text{ K}$$

$$\tilde{J}_0 = 620.506 \text{ K}, \quad \tilde{K}_0 = 1232.19 \text{ K}, \quad \tilde{\Delta} = 603.940 \text{ K}$$

$$\mu_{(T < T_{c2})} = 2.7852 \cdot 10^{-30} \text{ Cl} \cdot \text{m}$$

$$\mu_{(T > T_{c2})} = 3.0694 \cdot 10^{-30} \text{ Cl} \cdot \text{m}$$

$$P_{sat} = 0.3411 \mu\text{Cl}/\text{cm}^2 \quad (P_{sat \text{ experiment}} = 0.81 \mu\text{Cl}/\text{cm}^2 [20, 73])$$

$$\Delta C_v = 0.6768 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \quad (\Delta C_v \text{ experiment} = 13.24 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) [69]).$$

Параметри отримані для точки 8:

$$\gamma = 0.32698779091, \quad a = 0.33335716797$$

$$\Omega = 148.22 \text{ K}$$

$$\tilde{J}_0 = 617.564 \text{ K}, \quad \tilde{K}_0 = 1235.19 \text{ K}, \quad \tilde{\Delta} = 605.829 \text{ K}$$

$$\mu_{(T < T_{c2})} = 2.7901 \cdot 10^{-30} \text{ Cl} \cdot \text{m}$$

$$\mu_{(T > T_{c2})} = 3.0801 \cdot 10^{-30} \text{ Cl} \cdot \text{m}$$

$$P_{sat} = 0.3233 \mu\text{Cl}/\text{cm}^2 \quad (P_{sat \text{ experiment}} = 0.81 \mu\text{Cl}/\text{cm}^2 [20, 73])$$

$$\Delta C_v = 0.6774 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \quad (\Delta C_v \text{ experiment} = 13.24 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) [69]).$$

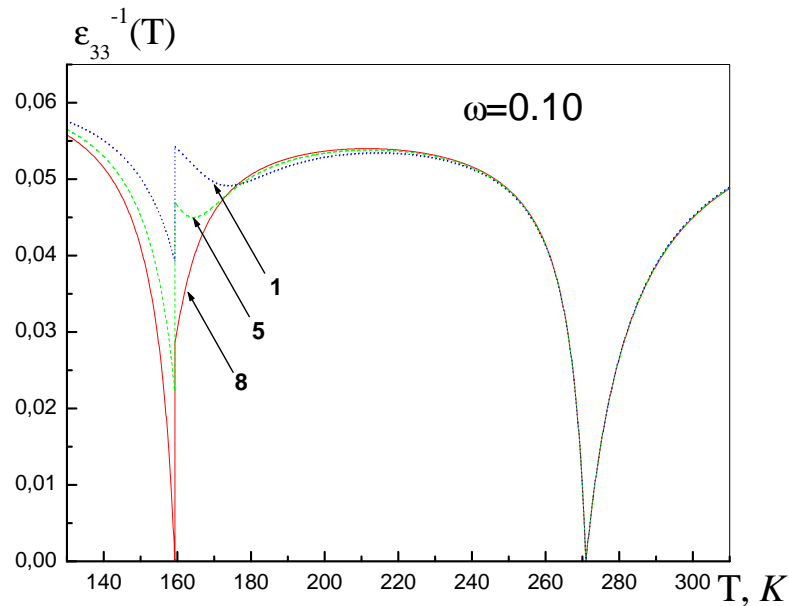


Рис. 15. Теоретично розраховані із наборами параметрів **1, 5, 8** температурні залежності оберненої діелектричної проникності кристалу NH_4HSO_4 .

експериментальне значення. Оскільки зміна розрахованих величин із зменшенням тунелювання є дуже слабкою, можна очікувати, що подальше зменшення тунелювання не призведе до покращення згоди теорії та експерименту.

На рисунку 16 **a)** детально показано область фазової діаграми, розрахованої при тунелюванні $\omega = 0.20$, із низькотемпературним першого та високотемпературним другого роду фазовими переходами. В цій області показано лінію параметрів та точки на ній, для яких має місце відношення температур фазових переходів саме таке, як спостерігається на експерименті для кристалу NH_4HSO_4 . Точки параметрів, при яких виконувались розрахунки позначено на фазовій діаграмі як **1, 3, 6, 7, 8**. Інші параметри теорії визначались так, як це робилося при тунелюванні $\omega = 0.10$.

На рисунку 16 **b)** представлено теоретично розраховані із різними наборами параметрів температурні залежності відношення поляризації до поляризації насичення та порівняно їх з експериментом (див. зауваження до відповідного графіку одержаного при тунелю-

ванні $\omega = 0.10$). Як видно з рисунку, найкраща згода в цьому випадку досягається для проміжних наборів параметрів: точки **6, 7**. Крім того можна зауважити, що для наборів параметрів **7, 8** поляризація в сегнетофазі спочатку зростає а потім спадає із збільшенням температури, а не одразу спадає, як це є для інших наборів параметрів. Для теплоємності (рис. 16 **c)**) не вдається досягнути згоди теорії та експерименту для всіх наборів параметрів (так само, як це було при тунелюваннях $\omega = 0.10$ і $\omega = 0.08$). Для оберненої діелектричної проникності в околі T_{c2} ідеальна згода теорії та експерименту досягається при всіх наборах параметрів (рис. 16 **c)**).

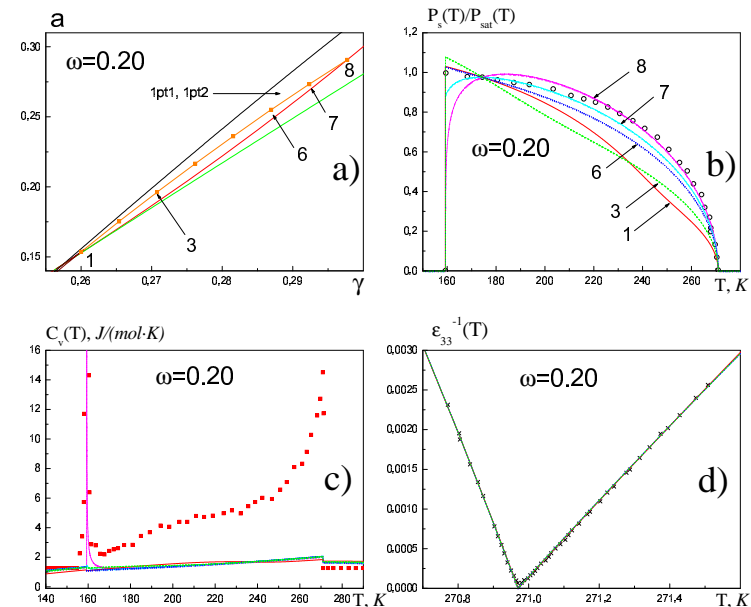


Рис. 16. **a)**: Фазова діаграма моделі Міцці при $\omega = 0.20$; на фазовій діаграмі виділено область із низькотемпературним першого та високотемпературним другого роду фазовими переходами. В цій області приведено лінію та точки на ній, що забезпечують правильне відношення температур фазових переходів, яке має місце для кристалу NH_4HSO_4 . **b), c), d)**: фізичні характеристики кристалу NH_4HSO_4 розраховані при тунелюванні $\omega = 0.20$. Суцільна лінія позначає результати розрахунків, одержані для точки **1** фазової діаграми, штрихова — результати, одержані для точки **3**, пунктирна — точка **6**, штрих пунктирна — точка **7**, лінія з тире і двох крапок — точка **8**. Експериментальні дані: \circ — [73], \blacksquare — [69], \times — [73].

В таблиці 12 приведено параметри теорії, із якими проводились

Табл. 12. Параметри із якими проводились розрахунки при тунелюванні $\omega = 0.20$ фізичних характеристик кристалу NH_4HSO_4 .

Точка 1: $\tilde{\Omega} = 444.10 \text{ K}$, $a = 0.153602826$, $\gamma = 0.259993337$,
 $\tilde{J}_0 = 939.709 \text{ K}$, $\tilde{K}_0 = 1280.78 \text{ K}$, $\tilde{\Delta} = 577.313 \text{ K}$,
 $\mu_{(T < T_{c2})} = 1.1882 \cdot 10^{-30} \text{ Cl} \cdot \text{m}$,
 $\mu_{(T > T_{c2})} = 1.3203 \cdot 10^{-30} \text{ Cl} \cdot \text{m}$,
 $P_{sat} = 0.1888 \mu\text{Cl}/\text{cm}^2$, $\Delta C_v = 0.1039 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$.

Точка 3: $\tilde{\Omega} = 409.72 \text{ K}$, $a = 0.196203458$, $\gamma = 0.270770335$,
 $\tilde{J}_0 = 823.331 \text{ K}$, $\tilde{K}_0 = 1225.27 \text{ K}$, $\tilde{\Delta} = 554.70 \text{ K}$,
 $\mu_{(T < T_{c2})} = 2.0728 \cdot 10^{-30} \text{ Cl} \cdot \text{m}$,
 $\mu_{(T > T_{c2})} = 2.2902 \cdot 10^{-30} \text{ Cl} \cdot \text{m}$,
 $P_{sat} = 0.2852 \mu\text{Cl}/\text{cm}^2$, $\Delta C_v = 0.3502 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$.

Точка 6: $\tilde{\Omega} = 401.41 \text{ K}$, $a = 0.255080986$, $\gamma = 0.286935832$,
 $\tilde{J}_0 = 747.541 \text{ K}$, $\tilde{K}_0 = 1259.50 \text{ K}$, $\tilde{\Delta} = 575.892 \text{ K}$,
 $\mu_{(T < T_{c2})} = 2.3576 \cdot 10^{-30} \text{ Cl} \cdot \text{m}$,
 $\mu_{(T > T_{c2})} = 2.6059 \cdot 10^{-30} \text{ Cl} \cdot \text{m}$,
 $P_{sat} = 0.2336 \mu\text{Cl}/\text{cm}^2$, $\Delta C_v = 0.4151 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$.

Точка 7: $\tilde{\Omega} = 402.13 \text{ K}$, $a = 0.273328575$, $\gamma = 0.292324331$,
 $\tilde{J}_0 = 730.549 \text{ K}$, $\tilde{K}_0 = 1280.12 \text{ K}$, $\tilde{\Delta} = 587.769 \text{ K}$,
 $\mu_{(T < T_{c2})} = 2.3929 \cdot 10^{-30} \text{ Cl} \cdot \text{m}$,
 $\mu_{(T > T_{c2})} = 2.6426 \cdot 10^{-30} \text{ Cl} \cdot \text{m}$,
 $P_{sat} = 0.1850 \mu\text{Cl}/\text{cm}^2$, $\Delta C_v = 0.4081 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$.

Точка 8: $\tilde{\Omega} = 404.49 \text{ K}$, $a = 0.290719191$, $\gamma = 0.297712830$,
 $\tilde{J}_0 = 717.235 \text{ K}$, $\tilde{K}_0 = 1305.19 \text{ K}$, $\tilde{\Delta} = 602.103 \text{ K}$,
 $\mu_{(T < T_{c2})} = 2.4050 \cdot 10^{-30} \text{ Cl} \cdot \text{m}$,
 $\mu_{(T > T_{c2})} = 2.6519 \cdot 10^{-30} \text{ Cl} \cdot \text{m}$,
 $P_{sat} = 0.0477 \mu\text{Cl}/\text{cm}^2$, $\Delta C_v = 0.3882 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$.

розрахунки при тунелюванні $\omega = 0.20$. Розраховані на основі цих параметрів значення скачка теплоємності в точці T_{c2} та поляризація насичення гірше узгоджуються із експериментом, ніж при тунелюванні $\omega = 0.10$. Ми також провели аналогічне дослідження при тунелюванні $\omega = 0.30$, проте згода зазначених величин із експериментом виявляється ще гіршою. Зазначене дозволяє нам стверджувати, що в рамках моделі Міцуї із врахуванням тунелювання в наближенні молекулярного поля не можна коректно описати з допомогою одного набору модельних параметрів теорії всі експериментальні дані.

Висновки

В даній роботі представлено результати розрахунку термодинамічних характеристик сегнетоактивних матеріалів типу лад-безлад, які описуються псевдоспіновою моделлю з асиметричним одночастинковим потенціалом з двома мінімумами. Основною метою роботи було вивчити вплив ефектів тунелювання на фізичні властивості досліджуваних кристалів та з'ясувати, чи врахування тунелювання дозволяє покращити згоду теорії та експерименту для фізичних характеристик.

Свої дослідження ми зосередили на кристалах сегнетової солі (Rs), RbHSO_4 , NH_4HSO_4 і нижче приведемо висновки по кожному з кристалів зокрема.

Для коректного опису фізичних властивостей кристалу **Rs** необхідно враховувати п'єзоелектричний ефект і в даній роботі модель Міцуї, запропоновану для дослідження цього типу п'єзоелектриків було модифіковано врахуванням п'єзоелектричної взаємодії.

В рамках модифікованої п'єзоелектричними взаємодіями моделі Міцуї що враховує ефекти тунелювання було одержано набір мікропараметрів теорії, що забезпечує кращу згоду теорії з експериментом для поляризації, ніж в рамках моделі що не враховує тунелювання. Згода з експериментом для інших фізичних характеристик залишилась такою самою. Кращої згоди для поляризації було досягнуто при тунелюванні $\tilde{\Omega} = 113.5 \text{ K}$. Крім того було показано, що подальше збільшення тунелювання призведе до погіршення згоди теорії та експерименту для поляризації, тому одержаний набір мікропараметрів із приведеним вище параметром тунелювання можна вважати оптимальним.

В роботі [45] показано, що дуже важливою величиною при виборі мікропараметрів теорії є теплоємність. На жаль, для кристалу Rs нам не відомі надійні дані по теплоємності і тому запропонована

нами процедура вибору параметрів теорії має певну ваду. Наскільки ця вада є суттєвою можна дізнатися тільки після порівняння теоретично розрахованої теплоємності (на основі одержаного нами набору параметрів) з експериментальною.

Якщо порівнювати параметри теорії, одержані в рамках моделі із тунелюванням із параметрами, одержаними без врахування тунелювання (див. таблицю 6), можна зауважити, що всі інші параметри, окрім самого тунелювання є близькими величинами.

Кристал RbHSO_4 (так само як і кристал NH_4HSO_4) не є п'єзоелектричним і для його опису ми скористалися звичайною моделлю Міцуї проте із врахуванням ефектів тунелювання. Параметри теорії для опису цього кристалу вибирались як в рамках моделі, що враховує ефекти тунелювання, так і в рамках моделі без врахування тунелювання.

Одним з визначальних моментів запропонованої процедури вибору модельних параметрів теорії є умова співпадіння теоретично розрахованого та експериментального значення скачка теплоємності в області фазового переходу.

Дослідження показали, що врахуванням тунелювання не можна покращити згоду теорії та експерименту для фізичних характеристик даного кристалу по відношенню до результатів, отриманих в рамках моделі, що не враховує ефекти тунелювання.

Результати даної роботи також показують, що існує багато наборів параметрів теорії із різними значеннями параметру тунелювання, які однаково добре забезпечують згоду теорії та експерименту для фізичних характеристик, і не існує чіткого критерію, згідно якого можна було би надати перевагу одному набору параметрів над іншими.

Щодо кристалу NH_4HSO_4 , то хоча в рамках моделі Міцуї з тунелюванням і вдалося вибрати параметри теорії, які забезпечують правильну послідовність фазових переходів та правильні значення температур фазових переходів (чого неможливо досягти в рамках моделі Міцуї без тунелювання), проте не вдалося описати згоду теорії та експерименту для інших фізичних характеристик даного кристалу. А саме для теплоємності та для поляризації насичення.

Причин для такої неузгодженості може бути декілька. Можливо, що в даному випадку проявляється незадовільність наближення молекулярного поля при дослідженні моделі Міцуї. Можливо, що сама модель Міцуї може не повністю адекватно описувати мікроскопічні особливості структури даного кристалу і потребує модифікування. Тут слід згадати ситуацію, яка склалася для сегнетової солі, а саме

з'ясувалося, що диполі, упорядкування яких відіграє визначальну роль у ініціюванні фазових переходів, є не колінеарними а відтак щоб сумарна поляризація в сегнетофазі залишалася напрямленою вздовж осі x кожна з дзеркально симетричних підґраток повинна розбивається на дві підґратки. Для коректного опису кристалу сегнетової солі цей факт було відображено в моделі, запропонованій в роботі [54].

Можливо, що неоднозначність вибору модельних параметрів теорії для кристалу RbHSO_4 теж пов'язана із недосконалістю моделі Міцуї при описі даного кристалу. Можливо, що модифікація моделі позбавить цього недоліку.

В подальших роботах на основі дослідження останніх структурних даних для кристалів RbHSO_4 та NH_4HSO_4 буде здійснено спробу модифікувати модель Міцуї і на основі цієї модифікованої моделі досягти хорошої згоди теорії та експерименту для фізичних характеристик досліджуваних кристалів.

Література

1. Иона Ф., Ширанэ Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965, 555с.
2. Смоленский Г.А. и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Наука, Ленинград-1971, 476с.
3. Frazer B.C. McKeown M., Pepinsky R. // *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 1435.
4. Iwata Y., Mitani S., Shibuya O. // *Ferroelectrics*, 1989, **96**, 215.
5. Iwata Y., Mitani S., Shibuya O. // *Ferroelectrics*, 1990, **107**, 287.
6. Volkov A.A., Goncharov Yu.G., Kozlov G.V., Kryukova Ye.B., Petzelt J. // *Pis'ma Zh. Éksp. Teor. Fiz.*, 1985, **41**, 16. [*JETP Lett.*, 1985, **41**, 17].
7. Volkov A.A., Kozlov G.V., Kryukova Ye.B., Sobyenin. // *Fiz. Tverd. Tela (Leningrad)*, 1986, **28**, 797. [*Sov. Phys. Solid State*, 1986, **28**, 444].
8. Kamba S., Schaack G., Petzelt J. // *Phys. Rev. B*, 1995, **51**, 14 988.
9. Hlinka J., Kulda J., Kamba S., Petzelt J. // *Phys. Rev. B*, 2001, **63**, 052102.
10. Suzuki E., Shiozaki Y. // *Phys. Rev. B*, 1996, **53**, 5217.
11. Kulda J., Hlinka J., Kamba S., Petzelt J. // *ILL: Annual Report 2000*. (www.ill.fr/AR-00/p-48.htm).
12. Mitsui T. Theory of the ferroelectric effect in Rochelle salt. // *Phys. Rev.*, 1958, **111**, №5, p. 1529–1567.

13. Sandy F., Jones R.V. Dielectric Relaxation of Rochelle salt. // *Phys. Rev.*, 1968, **168**, №2, p. 481–493.
14. Žekš B., Shukla G.G., Blinc R., Dynamics of ferroelectric Rochelle salt. // *Phys. Rev. B*, 1971, **3**, p. 2305–2311.
15. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М.: Наука, 1973, 328с.
16. Kalenik J. Pseudospin model for the ferroelectric Rochelle salt in the molecular field approximation. // *Acta Phys. Pol.*, 1975, **A48**, №3, p. 387–395.
17. Žekš B., Shukla G.G., Blinc R., Dynamics of ferroelectric Rochelle salt. // *J.Phys. C*, 1972, **33**, p. 67–68.
18. Glauber R.J. Time-dependent statistics of the Ising model. // *J. Math. Phys.*, 1963, **4**, №2, p. 294–307.
19. Блинц Р., Жекш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М.: Мир, 1975, 398с.
20. Alexandrov K.S., Anistratov A.T. *et al.* Properties of NH_4HSO_4 and RbHSO_4 single crystals near their Curie points. // *Ferroelectrics*, 1976, **12**, p. 191–193.
21. Блат Д.И., Зиненко В.И. К теории сегнетоэлектриков типа кислого сульфата аммония. // *ФТТ*, 1976, **18**, с. 3599–3604.
22. Вакс В.Г., Зиненко В.И., Шнейдер В.Е. Микроскопические теории структурных фазовых переходов типа порядок беспорядок в кристаллах. // *УФН*, 1983, **141**, с. 629–673.
23. Дубленич Ю.І. Фазові переходи в моделі Міцуї. // Львів, 2002, 37с. (Препринт/ICMP-02-15U).
24. Stasyuk I.V., Levitskii R.R. The role of proton-phonon interaction in the phase transition of ferroelectrics with hydrogen bonds. // *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1970, **39**, p. K35–K38.
25. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Вараницкий В.И. Релаксационные явления в соединениях типа порядок-беспорядок с асимметричным одночастичным потенциалом с двумя минимумами. // Киев, 1979, 47с. (Препринт/ИТФ-79-78Р).
26. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Вараницкий В.И. Релаксационная динамика сегнетоактивных соединений типа порядок-беспорядок с асимметричным одночастичным потенциалом с двумя минимумами. // *УФЖ*, 1980, **25**, №11, с. 1766–1774.
27. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Вараницкий В.И. Релаксационная динамика сегнетоэлектрика RbHSO_4 . // *ФТТ*, 1980, **22**, с. 2750–2755.
28. Левицкий Р.Р., Антоняк Ю.Т., Зачек И.Р. Релаксационные явления в дейтерированной сегнетовой соли. // *УФЖ*, 1981, **26**, №11,

- с. 1835–1838.
29. Антоняк Ю.Т., Волков А.А., Зачек И.Р., Козлов Г.В., Лебедев С.П., Левицкий Р.Р. Фундаментальная диэлектрическая дисперсия в дейтерированной и обычной сегнетовой соли // Москва, 1982, 19с. (Препринт физического института АН СССР им. П.Н. Лебедева №59.)
30. Левицкий Р.Р., Красиков В.С., Антоняк Ю.Т., Зачек И.Р. Релаксационные явления в соединениях типа RbHSO_4 . // Красноярск, 1981, 39с. (Препринт/ИФСО-175Ф).
31. Levitskii R.R., Grigas J., Paprotny W., Kutny I.V., Krasikov V.S. Relaxational dielectric dynamics of RbHSO_4 crystals at microwaves // *Ferroelectrics*, 1984, **61**, p. 1944–1953.
32. Григас Й, Зачек И.Р., Красиков В.С., Кутный И.В., Левицкий Р.Р., Папротный В. Изотопический эффект в RbHSO_4 . // *Лит. физ. сборник*, 1984, **24**, №6, с. 33–45.
33. Stasyuk I.V., Levitskii R.R. The role interaction in the phase transition of the ferroelectrics with hydrogen bonds // *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1970, **39**, K35–K38.
34. Стасюк И.В., Левицкий Р.Р. Связанные колебания протон-ионной системы в сегнетоэлектриках с водородными связями. // *УФЖ*, 1970, **15**, №3, с. 460–469.
35. Стасюк И.В., Левицкий Р.Р. Динамическая теория антисегнетоэлектриков с водородными связями типа $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. // *Изв. АН СССР Сер. физическая*, 1971, **35**, №9, с. 1775–1778.
36. Консин П.И., Кристофель Н.Н. Динамическая теория фазовых переходов в сегнетоэлектриках с водородными связями. // *Изв. АН СССР сер. физ.*, 1975, **39**, с. 650–654.
37. Chaudhuri V.K., Atake T., Ganguli S., Chahara H. Study of Ferroelectric Phase Transitions in the Rochelle Salt with the Pseudo-Spin-Lattice Coupled Mode Model. // *J.Phys.Soc. Jpn*, 1980, **49**, p. 608–618.
38. Левицкий Р.Р., Сороков С.И. Динамика частично-дейтерированных сегнетоактивных соединений с водородными связями. I Модели сегнетоэлектриков с асимметричной водородной связью и $\text{RbH}_{1-x}\text{D}_x\text{PO}_4$. // Киев, 1979, 37с. (Препринт/ИТФ-78-152Р).
39. Mori K. Isotope effects in Rochelle salt. // *Ferroelectrics*, 1981, **31**, p. 173–178.
40. Белослудов В.Р., Власова А.А., Набутовский В.М., Шнейдер В.Е. Термодинамика взаимодействующих линейных цепочек спинов с асимметричным потенциалом. // *ЖЭТФ*, 1979, **77**, с. 270–278.

41. Торнау Э.Э., Шнейдер В.Е. Новый тип фазовых переходов в модели Изинга с неэквивалентными подрешетками. // *Письма в ЖЭТФ*, 1980, **31**, с. 385–388.
42. Власова А.А., Стаменкович С., Торнау Э.Э., Шнейдер В.Е. О фазовых переходах в модели взаимодействующих изинговских цепочек спинов. // *ФТТ*, 1981, **23**, с. 413–417.
43. Соколовський Р.О. Термодинаміка, кореляційні функції і релаксаційна динаміка непорядкованих сегнетоактивних кристалів з асиметричним одночастинковим потенціалом з двома мінімумами. // Львів, 1997, 23с. (Препринт ICMP-97-10U).
44. Levitskii R.R., Sokolovskii R.O. Relaxation dynamics of disordered Ising-like models. // *Condens. Matter Phys.*, 1999, **2**, p. 393–400.
45. Левицький Р.Р., Лісний Б.М. Термодинаміка та діелектричні властивості сегнетоелектриків з водневими зв'язками типу KH_2PO_4 в кластерному наближенні. // *ЖФД*, 2002, **6**, №1, с. 91–108.
46. Levitskii R.R., Lisnii B.M., Baran O.R. Thermodynamics and dielectric properties of KH_2PO_4 , RbH_2PO_4 , KH_2AsO_4 , RbH_2AsO_4 ferroelectrics. // *Condens. Matter Phys.*, 2001, **4**, №3, p. 523–552.
47. Levitskii R.R., Lisnii B.M., Baran O.R. Thermodynamics and dielectric properties of the $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ type antiferroelectrics. // *Condens. Matter Phys.*, 2002, **5**, №3, p. 553–577.
48. Левицький Р.Р., Верхоляк Т.М., Кутний І.В., Гіль І.Г. Дослідження сегнетоактивних сполук типу лад-безлад з асиметричним одночастинковим потенціалом з двома мінімумами. // Львів, 2001, 46с. (Препринт/ICMP-01-11U).
49. Levitskii R.R., Verkholyak T.M., Kutny I.V., Hil I.G. Investigation of ferroelectric order-disorder type compounds with asymmetric double-well potential. // *Preprint cond-mat/0106351*.
50. Itoh K., Ohno H., Kuragaki S. Disordered Structure of Ferroelectric Rubidium Hydrogen Sulfate in the Paraelectric Phase. // *J. Phys. Soc. Japan*, 1995, **64**, No.2, 1995, p. 479–484.
51. Levitskii R.R., Zachek I.R., Verkholyak T.M., Moina A.P. Dielectric, piezoelectric, and elastic properties of the Rochelle salt $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: A theory. // *Phys. Rev. B*, 2003, **67**, №17.
52. Levitskii R.R., Zachek I.R., Verkholyak T.M., Moina A.P. Role of piezoelectricity in dielectric response of Rochelle salt type crystals. // *Condens. Matter Phys.*, 2003, **6**, №2(34) p. 261–270.
53. Levitskii R.R., Zachek I.R., Moina A.P., Verkholyak T.M. Influence of the shear stress σ_4 on the physical properties of Rochelle salt. // *J. Phys. Study*, 2003, **7**, №1, p. 106–113.

54. Stasyuk I. V., Velychko O. V. Theory of Rochelle Salt: Beyond the Mitsui Model. // *Ferroelectrics*, 2005, **316**, p. 51–58.
55. Levitskii R.R., Zachek I.R., Moina A.P., Andrusyk A.Ya. Isotopic effects in partially deuterated piezoelectric crystals of Rochelle salt. // *Condensed Matter Physics*, 2004, **7**, №1(37), p. 111–139.
56. Левицький Р.Р., Зачек І.Р., Моїна А.П., Андрусик А.Я. Дослідження частково дейтерованої сегнетової солі в рамках моделі Міцуї із врахуванням п'єзоелектричної взаємодії. // Львів, 2004, 46с. (Препринт/ICMP-04-01U).
57. Gesi K., Ozawa K. Effect of Hydrostatic Pressure on the Phase Transitions in $\text{R}_{1-x}\text{A}x$ Mixed Crystal System. // *J. Phys. Soc. Japan*, 1980, **48**, №6, p. 2003–2006.
58. Стасюк І., Величко О. Спектр псевдоспінових збуджень у моделі Міцуї у симетричному поздовжньому випадковому полі. // *Фізичний збірник НТШ*, 1998, **3**, с. 294–315
59. Danyliv O.D. // *Physica C.*, 1998, **309**, p. 303.
60. Дубленич Ю.І. Фазові переходи та розшарування фаз у псевдоспін-електронній моделі з прямою взаємодією псевдоспінів без поперечного поля та перенесення електронів. // Львів, 2001, 16с. (Препринт/ICMP-01-01U).
61. Сердобольская О.Ю. Упругие свойства сегнетовой соли — системы с двойной критической точкой. // *Sol. Stat. Phys.*, 1996, **38**, №5, p. 1529–1535.
62. Taylor W., Lockwood D.J., Labbe H.J. Raman spectroscopy and dielectric constants of ferroelectric Rochelle salt and calcium tartrate. // *J. Phys. C.: Solid State Phys.*, 1984, **17**, p. 3685–3699.
63. Bronowska W.J. Thermal expansion and phase transitions of sodium potassium tartrate tetrahydrate (*Rs*). // *J. Appl. Crystallogr.*, 1981, **14**, p. 203–207.
64. Hablützel J. Диелектрические исследования сегнетовой соли на тяжёлой воде. // *Helv. Phys. Acta*, 1939, **12**, p. 489–510.
65. A.R. Ubbelohde, I. Woodward. Структурные и тепловые свойства кристаллов. Роль водородных связей в сегнетовой соли. // *Proc. Roy. Soc.*, 1946, **185**, p. 448–452.
66. W.G. Cady, Piezoelectricity; an introduction to the theory and application of electromechanical phenomena in crystals. New York, London. McGraw Hill Book Company, Inc., 1946.
67. Гутин Л. О постоянных сегнетовой соли. // *ЖЭТФ*, 1945, **15**, №4–5, с. 199–207.
68. Beige H., Kühnel A. Electromechanical Coefficients at Ferroelectric Phase Transitions, Rochelle Salt and RbHSO_4 . // *Phys. Status Solidi*

- A, 1984, **84**, p. 433–437.
69. Chihara H., Higashigaki Y. // *Unpublished work*, 1973.
70. Ashmore J.P., Petch H.E. The structure of RbHSO_4 in its Paraelectric phase. // *Can. J. Phys.*, 1975, **53**, p. 2694–2702.
71. Kajikava H., Ozaki T., Nakamura E. Dielectric Phenomena in RbHSO_4 . // *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1977, **37**, p. 167–170.
72. Pepinski R., Vedam K. Ferroelectric transition in rubidium bisulphate. // *Phys. Rev.*, 1960, **117**, p. 1502–1503.
73. Флеров И.Н., Зиненко В.И., Жеребцова Л.И., Искоренев И.М., Блат Д.Х. Исследование фазовых переходов в кислом сульфате амония. // *Изв. АН СССР Сер. физ.*, 1975, **39**, №4, с. 752–757.
74. Pepinsky R., Vedam K., Hoshino. S., Okaya Y. Ammonium Hydrogen Sulphate: A New Ferroelectric with Low Coercive Field. // *Phys. Rev.*, 1958, **111**, №6, p. 1508–1510.
75. Nelmes R.J. The structure of ammonium hydrogen sulphate in its ferroelectric phase and the ferroelectric phase and the ferroelectric transition. // *Ferroelectrics*, 1972, **4**, p. 133–140.

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Роман Романович Левицький
Андрій Ярославович Андрусик

Дослідження кристалів $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, RbHSO_4 ,
 NH_4HSO_4 в рамках моделі Міццуї із врахуванням
тунелювання

Роботу отримано 15 грудня 2005 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу теорії модельних
спінових систем

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені