

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
Алла Пилипівна Моїна
Андрій Ярославович Андрусик
Олександр Георгійович Сливка
Віктор Михайлович Кедюлич

Дослідження впливу гідростатичного тиску на
термодинамічні властивості сегнетоелектриків
 $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та RbHSO_4

Роботу отримано 3 грудня 2007 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу теорії модельних
спінових систем

Виготовлено при ІФКС НАН України
© Усі права застережені

Національна академія наук України



ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-07-18U

Р.Р.Левицький, А.П.Моїна, А.Я.Андрусик,
О.Г.Сливка*, В.М.Кедюлич*

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ГІДРОСТАТИЧНОГО ТИСКУ НА
ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ТА RbHSO_4

*Ужгородський Національний Університет

УДК: 538.9

PACS: 64.60.Cn, 77.22.Ch, 77.80.Bh

Дослідження впливу гідростатичного тиску на термодинамічні властивості сегнетоелектриків $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та RbHSO_4

Р.Р.Левицький, А.П.Моїна, А.Я.Андрусик, О.Г.Сливка, В.М.Кедюлич

Анотація. В рамках моделі Міцуї теоретично вивчався вплив гідростатичного тиску на термодинамічні властивості сегнетової солі (Rs) та RbHSO_4 . У випадку Rs враховувалася п'єзоелектрична взаємодія із спонтанною деформацією ε_4 . Для дослідження запропоновано підхід, згідно з яким модельні параметри теорії лінійно залежать від гідростатичного тиску. Результати теоретичних розрахунків для термодинамічних характеристик порівняно із даними експерименту. На основі теоретичного дослідження запропоновано пояснення розбіжностей у експериментальних даних одержаних різними дослідниками для статичної діелектричної проникності вільного кристалу. Передбачено, що поляризація насичення зростатиме із прикладанням гідростатичного тиску.

The study of the hydrostatic pressure effect on the thermodynamic properties of the $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and RbHSO_4 ferroelectrics

R.R.Levitskii, A.P.Moina, A.Ya.Andrusyk, A.G.Slivka, V.M.Kedyulich

Abstract. The effect of hydrostatic pressure on thermodynamic properties of Rs and RbHSO_4 was theoretically considered within the framework of the Mitsui model. In case with Rs, piezoelectric interaction with the shear strain ε_4 was taken into account. The approach, according to which theory model parameters are linearly dependent on hydrostatic pressure, was proposed for consideration. Theoretical results for thermodynamic characteristics were compared to experimental data. Basing on theoretical study, the explanation for discrepancies in experimental data derived by different researchers for static dielectric permittivity of a free crystal was proposed. The increase of saturation polarization due to application of hydrostatic pressure is predicted.

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

Вступ

Важливу роль для розуміння механізмів фазових переходів у сегнетоелектричних кристалах відіграють дослідження їхньої поведінки під дією зовнішнього тиску. Піддати кристал дії гідростатичного тиску є єдиним шляхом змінити параметри кристалічної ґратки неперервним чином, що дозволяє вивчити в якій мірі, для кристалів із водневими зв'язками, конкретні характеристики фазового переходу, такі як температура Кюрі та діелектричний відгук залежать від геометричних параметрів водневих зв'язків. З теоретичної точки зору дослідження впливу тиску дозволяє глибше зрозуміти статистичні особливості моделей, використовуваних для опису конкретних кристалів.

Послідовні мікроскопічні теорії (наприклад [1] у випадку кристалів типу KN_2PO_4) підходять до проблеми дослідження впливу тиску на фізичні властивості, розглядаючи вклади від п'єзоелектричного і електрострикційного зчеплень псевдоспінових змінних з акустичними чи оптичними фонами. У лінійному наближенні ці вклади у випадку гідростатичного тиску можуть бути перетворені у додаткові внутрішні поля, лінійні за спричиненими тиском ґратковими деформаціями. Зрозуміло, що також слід враховувати вклади, що виникають за рахунок зміни дипольних моментів чи локальної геометрії системи (яка не визначається макроскопічними ґратковими деформаціями) під дією гідростатичного тиску.

У конкретному випадку дослідження впливу гідростатичного чи одновісного $p = -\sigma_3$ тисків на сегнетоелектрики сім'ї KN_2PO_4 були враховані [2] як зміна параметра далекодючої взаємодії, що виникає за рахунок зміни із тиском дипольних моментів, так і зміна лінійних за деформаціями ґратки полів, що виникають за рахунок електрострикційного зчеплення із діагональними компонентами тензора деформацій. У цій роботі також розглядався вплив тиску на короткодючі конфігураційні взаємодії між псевдоспінами, де його дія пов'язувалася виключно із зміною геометрії водневого зв'язку, а саме відстані між рівноважними положеннями протона на воднево-му зв'язку δ . Обчислення [2] показали універсальну лінійну залежність $T_C(T_N)$ від δ для кількох дейтерованих сегнетоелектричних і антисегнетоелектричних MeD_2XO_4 кристалів: (Me = K, Rb, ND₄, X = P, As), аналогічну лінійній залежності встановленої експериментально у роботі [3] для кристалів KN_2PO_4 , KD_2PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ і $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$.

В рамках цього самого підходу також розглядалися випад-

ки зовнішніх напружень, що понижують симетрію кристалів типу KN_2PO_4 : зсувна напруга σ_6 , яка зменшує симетрію кристалу у парале-лектричній фазі до тієї, що є у сегнетоелектричній фазі, і симетри-зована напруга $\sigma_1 - \sigma_2$, яка руйнує еквівалентність водневих зв'язків орієнтованих вздовж осей a і b . У першому випадку, розглянутому в роботі [4], було враховано внутрішнє п'єзоелектричне поле, лінійне за деформацією ε_6 та розщеплення короткосяжних конфігураційних взаємодій, що виникають за рахунок пониження симетрії кристалу. У другому випадку теорія також враховувала, як розщеплення ко-роткосяжних конфігураційних взаємодій, так і внутрішні поля, що виникають за рахунок електрострикційного зчеплення із деформа-ціями ε_1 і ε_2 [5, 6]. В рамках цього дослідження для кристалів ти-пу KN_2PO_4 було виявлено можливість існування нової, спричиненої зовнішнім тиском моноклінної фази.

Можна легко показати, що незважаючи на складність мікроско-пічного підходу до моделювання деформованого кристалу, для сег-нетоелектриків типу KN_2PO_4 у випадку гідростатичного тиску за-лежності модельних параметрів від ґраткових деформацій і від від-стані між положеннями протона на водневому зв'язку ефективно за-міняються феноменологічними лінійними залежностями параметрів від прикладеного гідростатичного тиску. З міркувань аналогії можна спробувати застосувати феноменологічні лінійні залежності модель-них параметрів теорії від прикладеного гідростатичного тиску для інших типів кристалів.

Хоча такий підхід не дозволяє досягнути глибшого розуміння фі-зики мікроскопічних процесів, задіяних у визначенні поведінки де-формованого кристалу, проте дозволяє описати спостережувані ба-ричні залежності фізичних характеристик кристалу і дослідити мо-дель більш детально. Такий підхід було використано для досліджен-ня кристалів CsH_2PO_4 і CsD_2PO_4 , для яких відомо [7, 8], що при певному значенні тиску характер впорядкування змінюється з сег-нетоелектричного на антисегнетоелектричний. У роботах [9, 10] було зроблено припущення, що при цьому тиску константи взаємодії змінюють знак на протилежний. Завдяки належному вибору модельних параметрів теорії у роботі [10] було досягнуто хорошої згоди з ек-спериментальними даними для залежностей температури фазового переходу та статичної діелектричної проникності від прикладеного тиску.

Сегнетова сіль є прикладом конкретного кристалу, для якого, з одного боку, відомо, що він описується моделлю порядок-безпорядок (модель Міцуї), яка добре пояснює складну поведінку даної системи,

включаючи два фазових переходи та наявність проміжної сегнето-електричної фази, а з другого боку, досі не зовсім зрозуміло, із якими атомами повинні асоціюватися диполі моделі. Отже, повністю послі-довний мікроскопічний опис поведінки цього кристалу під дією зов-нішнього тиску при теперішньому рівні знань про його структуру є нездійсненним. У цьому випадку напів-феноменологічний підхід до вивчення впливу зовнішнього тиску, при якому припускається, що параметри моделі є лінійними функціями тиску, реалізований в да-ній роботі, можна вважати прийнятним.

В роботах [11–13] були експериментально визначені залежності температур фазового переходу, залежності спонтанної поляризації і статичної діелектричної проникності сегнетової солі від гідростатич-ного тиску. Інші роботи, зокрема [14], серед іншого були присвячені дослідженням впливу одновісних тисків на температури переходів і діелектричну проникність цього кристалу. Нам не відомо жодно-го теоретичного розрахунку цих залежностей. Метою даної роботи є запропонувати на основі результатів попередніх досліджень під-хід до теоретичного опису впливу гідростатичного тиску на фізичні характеристики сегнетової солі.

Для дослідження кристалу сегнетової солі ми скористалися моди-фікованою моделлю Міцуї [15], яка враховує п'єзоелектричне зчеп-лення із спонтанною деформацією ε_4 . Ця модель позбавлена недо-ліків звичайної моделі Міцуї і забезпечує кількісний опис [16, 17] динаміки системи у діапазоні часток 1kHz-1THz, чого не можливо досягнути в рамках звичайної моделі Міцуї. В рамках пропоновано-го нами підходу ми припустили, що модельні параметри є лінійними функціями зовнішнього тиску. На основі цього припущення ми розраховували залежності від гідростатичного тиску температур пе-реходу, діелектричних, п'єзоелектричних і пружних характеристики кристалу сегнетової солі, а також порівняли їх із наявними експе-риментальними даними. Аналогічне дослідження ми провели також для кристалу RbHSO_4 .

1. Термодинамічні характеристики моделі Міцуї, що враховує п'єзоелектричну взаємодію при наявності гідростатичного тиску

На початку розглянемо поведінку сегнетоелектрика типу порядок-безпорядок з асиметричним двомінімумним потенціалом, який не за-знає зовнішньої механічної дії. Вважатимемо, що поляризація на-прявлена вздовж осі x і виникає за рахунок впорядкування елемен-

тів структури в одному з двох можливих станів. Вважаємо також, що суттєвими є п'єзоелектричні взаємодії і що компонента тензора деформації ε_4 впливає на енергії цих станів. Саме така ситуація має місце для кристалу сегнетової солі. Для дослідження цієї системи в роботі [15] було запропоновано наступний гамільтоніан, що є модифікацією гамільтоніану моделі Міцуї:

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

У гамільтоніані (1.1) величини c_{44}^{E0} , e_{14}^0 , $\chi_{11}^{\varepsilon 0}$ — “затравочні” пружна стала, коефіцієнт п'єзоелектричної напруги і діелектрична сприйнятливність, відповідно, v — об'єм половини елементарної комірки. Четвертий доданок описує пряму взаємодію між упорядковувачими елементами структури (надалі 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. П'ятий доданок складається з трьох частин. Перша частина описує енергію, пов'язану з асиметрією зв'язку, де Δ_f характеризує асиметрію двомінімального потенціалу в якому рухаються УЕС ($\Delta_1 = -\Delta_2 = \Delta$). Друга частина описує взаємодію УЕС із полем, створеним за рахунок п'єзоелектричної деформації; параметр ψ_4 характеризує інтенсивність цієї взаємодії. Третя частина описує взаємодію УЕС із зовнішнім полем E_1 ; μ — ефективний дипольний електричний момент елементарної комірки.

Приведемо результати роботи [15] для термодинамічних характеристик, отримані для даної моделі у наближенні молекулярного поля. Гамільтоніан та вільна енергія, що припадає на два квазіспіни у цьому наближенні мають наступний вигляд:

$$H = \frac{N}{2} v c_{44}^{E0} \varepsilon_4^2 - N v e_{14}^0 E_1 \varepsilon_4 - \frac{N}{2} v \chi_{11}^{\varepsilon 0} E_1^2 + \\ + k_B N \frac{1}{2} \left[\tilde{R}^+ \xi^2 + \tilde{R}^- \sigma^2 \right] - k_B \sum_{qf} \tilde{\varepsilon}_f S_{qf}^z,$$

$$f(4) = \frac{1}{2} \tilde{v} c_{44}^{E0} \varepsilon_4^2 - \tilde{v} e_{14}^0 \varepsilon_4 E_1 - \frac{1}{2} \tilde{v} \chi_{11}^{\varepsilon 0} E_1^2 + \\ + \frac{1}{2} \left[\tilde{R}^+ \xi^2 + \tilde{R}^- \sigma^2 \right] - T \sum_f \ln \left(2 \cosh \frac{\tilde{\varepsilon}_f}{2T} \right), \quad (1.2)$$

де $\tilde{v} = \frac{v}{k_B}$ і використано наступні позначення:

$$\tilde{\varepsilon}_1 = \tilde{R}^+ \xi + \tilde{R}^- \sigma + \tilde{\Delta} - 2\tilde{\psi}_4 \varepsilon_4 + \tilde{\mu} E_1, \\ \tilde{\varepsilon}_2 = \tilde{R}^+ \xi - \tilde{R}^- \sigma - \tilde{\Delta} - 2\tilde{\psi}_4 \varepsilon_4 + \tilde{\mu} E_1. \quad (1.3)$$

Тут

$$\tilde{\Delta} = \Delta/k_B, \quad \tilde{\psi}_4 = \psi_4/k_B, \quad \tilde{\mu} = \mu/k_B, \\ \tilde{R}^\pm = \frac{\tilde{J}_0 \pm \tilde{K}_0}{2}, \quad \tilde{J}_0 = \frac{J_0}{k_B}, \quad \tilde{K}_0 = \frac{K_0}{k_B}, \\ J_0 = \sum_{q'} J_{qq'} = \sum_{q'} R_{qq'}^{11} = \sum_{q'} R_{qq'}^{22}, \\ K_0 = \sum_{q'} K_{qq'} = \sum_{q'} R_{qq'}^{12} = \sum_{q'} R_{qq'}^{21}. \quad (1.4)$$

Варіаційні параметри ξ і σ (величина ξ відіграє роль параметра порядку) визначаються при відомих T , E_1 , ε_4 із наступної системи рівнянь:

$$\begin{cases} \xi = \frac{1}{2} \left[\tanh \frac{\tilde{\varepsilon}_1}{2T} + \tanh \frac{\tilde{\varepsilon}_2}{2T} \right], \\ \sigma = \frac{1}{2} \left[\tanh \frac{\tilde{\varepsilon}_1}{2T} - \tanh \frac{\tilde{\varepsilon}_2}{2T} \right]. \end{cases} \quad (1.5)$$

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 :

$$\sigma_4 = c_{44}^{E0} \varepsilon_4 - e_{14}^0 E_1 + \frac{2\tilde{\psi}_4}{\tilde{v}} \xi, \quad P_1 = e_{14}^0 \varepsilon_4 + \chi_{11}^{\varepsilon 0} E_1 + \frac{\tilde{\mu}}{\tilde{v}} \xi. \quad (1.6)$$

Якщо незалежною змінною є напруга а не деформація (в даній роботі розглядається випадок $\sigma_4 = 0$), то при розв'язку системи рівнянь (1.5) необхідно виражати локальні $\tilde{\varepsilon}_1$, $\tilde{\varepsilon}_2$ поля не через дефор-

мацію ε_4 , а через напругу σ_4 . Скориставшись першим із співвідношень (1.6) можемо записати:

$$\varepsilon_4 = \frac{\sigma_4}{c_{44}^{E0}} + \frac{e_{14}^0}{c_{44}^{E0}} E_1 - \frac{2\tilde{\psi}_4}{\tilde{v}c_{44}^{E0}} \xi. \quad (1.7)$$

Використовуючи (1.7) отримаємо для локальних полів наступні вирази:

$$\begin{aligned} \tilde{\varepsilon}_1 &= \tilde{R}'^+ \xi + \tilde{R}^- \sigma + \tilde{\Delta} + \tilde{\delta} \\ \tilde{\varepsilon}_2 &= \tilde{R}'^+ \xi - \tilde{R}^- \sigma - \tilde{\Delta} + \tilde{\delta} \\ \tilde{\delta} &= -\frac{2\tilde{\psi}_4}{c_{44}^{E0}} \sigma_4 + \tilde{\mu}' E_1, \end{aligned} \quad (1.8)$$

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

$$\tilde{R}'^+ = \tilde{R}^+ + \frac{4\tilde{\psi}_4^2}{\tilde{v}c_{44}^{E0}}, \quad \tilde{\mu}' = \tilde{\mu} - \frac{2\tilde{\psi}_4 e_{14}^0}{c_{44}^{E0}}. \quad (1.9)$$

Диференціюючи вирази (1.6) отримаємо вирази для статичної діелектричної сприйнятливості вздовж а-осі у випадку механічно затиснутого кристалу $\chi_{11}^\varepsilon = \left(\frac{\partial P_1}{\partial E_1} \right)_{\varepsilon_4}$, для коефіцієнту п'єзоелектричної напруги $e_{14} = \left(\frac{\partial P_1}{\partial \varepsilon_4} \right)_{E_1}$ та для пружної сталості при постійному полі $c_{44}^E = \left(\frac{\partial \sigma_4}{\partial \varepsilon_4} \right)_{E_1}$:

$$\chi_{11}^\varepsilon = \chi_{11}^{\varepsilon 0} + \frac{\tilde{\mu}'^2}{\tilde{v}} f(T, \sigma_4, E_1), \quad (1.10)$$

$$e_{14} = e_{14}^0 - \frac{2\tilde{\psi}_4 \tilde{\mu}'}{\tilde{v}} f(T, \sigma_4, E_1), \quad (1.11)$$

$$c_{44}^E = c_{44}^{E0} - \frac{4\tilde{\psi}_4^2}{\tilde{v}} f(T, \sigma_4, E_1), \quad (1.12)$$

де

$$\begin{aligned} f(T, \sigma_4, E_1) &= \frac{e_1 A_{22} - e_2 A_{12}}{A_{11} A_{22} - A_{12} A_{21}}, \\ A_{11} &= 1 - \tilde{R}^+ e_1, \quad A_{12} = -\tilde{R}^- e_2, \\ A_{21} &= -\tilde{R}^+ e_2, \quad A_{22} = 1 - \tilde{R}^- e_1, \\ e_1 &= -\frac{\xi^2 + \sigma^2}{2T}, \quad e_2 = -\frac{\xi \sigma}{T}. \end{aligned} \quad (1.13)$$

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

$$h_{14} = - \left(\frac{\partial E_1}{\partial \varepsilon_4} \right)_{P_1} = \frac{e_{14}}{\chi_{11}^\varepsilon}; \quad (1.14)$$

пружну сталу при постійній поляризації:

$$c_{44}^P = \left(\frac{\partial \sigma_4}{\partial \varepsilon_4} \right)_{P_1} = c_{44}^E + e_{14} h_{14}; \quad (1.15)$$

коефіцієнт п'єзоелектричної деформації:

$$d_{14} = \left(\frac{\partial P_1}{\partial \sigma_4} \right)_{E_1} = \frac{e_{14}}{c_{44}^E}; \quad (1.16)$$

сталу п'єзоелектричної деформації:

$$g_{14} = - \left(\frac{\partial E_1}{\partial \sigma_4} \right)_{P_1} = \frac{h_{14}}{c_{44}^P}; \quad (1.17)$$

податливість при постійному полі:

$$s_{44}^E = \left(\frac{\partial \varepsilon_4}{\partial \sigma_4} \right)_{E_1} = \frac{1}{c_{44}^E}; \quad (1.18)$$

діелектричну сприйнятливості при постійній напрузі:

$$\chi_{11}^\sigma = \left(\frac{\partial P_1}{\partial E_1} \right)_{\sigma_4} = \chi_{11}^\varepsilon + e_{14} d_{14}. \quad (1.19)$$

У парафазі вираз для сприйнятливості вільного кристалу має наступний вигляд:

$$\chi_{11}^\sigma = \chi_{11}^{\sigma 0} + \frac{\tilde{\mu}'^2}{\tilde{v}} \frac{1}{T \frac{2}{(1-\sigma^2)} - \tilde{R}'^+}, \quad (1.20)$$

де $\chi_{11}^{\sigma 0} = \chi_{11}^{\varepsilon 0} + \frac{(e_{14}^0)^2}{c_{44}^{E0}}$, а σ визначається із розв'язку рівняння

$$\sigma = \tanh \frac{\tilde{R}^- \sigma + \tilde{\Delta}}{2T}. \quad (1.21)$$

Температури фазових переходів другого роду у сегнетовій солі можна знайти із системи рівнянь, в якій першим рівнянням є (1.21),

а друге рівняння можна одержати прирівнявши до нуля знаменник виразу (1.20):

$$\begin{cases} T_C \frac{2}{(1-\sigma^2)} - \tilde{R}'^+ = 0, \\ \sigma = \tanh \frac{\tilde{R}^- \sigma + \tilde{\Delta}}{2T_C}. \end{cases} \quad (1.22)$$

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

$$\begin{aligned} S_4 &= -R \frac{1}{2m} \left(\frac{\partial f(4)}{\partial T} \right)_{E_1, \varepsilon_4} = \\ &= \frac{R}{2m} \left\{ \sum_f \left[\ln \left(2 \cosh \frac{\tilde{\varepsilon}_f}{2T} \right) - \frac{\tilde{\varepsilon}_f}{2T} \tanh \frac{\tilde{\varepsilon}_f}{2T} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (1.23)$$

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:

$$\Delta C_4^{\sigma E} = T \left(\frac{\partial S_4}{\partial T} \right)_{\sigma_4, E_1}. \quad (1.24)$$

При теоретичному дослідженні кристалу RbHSO_4 доданок у гамільтоніані (1.1), що відповідає за п'єзоелектричну взаємодію зникає, оскільки даний кристал не є п'єзоелектриком. Математично це означає, що в розглянутій вище моделі слід покласти $\psi_4 = 0$. Також відсутні перші два доданки, перший з яких відповідає пружній енергії ґратки а другий енергії взаємодії зовнішнього поля із п'єзоелектричною деформацією.

Представимо основні вирази для фізичних характеристик кристалу RbHSO_4 отримані в рамках моделі Міцуї врахувавши при цьому, що спонтанна поляризація при фазовому переході виникає у цьому кристалі вздовж осі z .

Вільна енергія:

$$f = -\frac{1}{2} \tilde{\nu} \chi_{33}^0 E_3^2 + \frac{1}{2} [\tilde{R}^+ \xi^2 + \tilde{R}^- \sigma^2] - T \sum_f \ln \left(2 \cosh \frac{\tilde{\varepsilon}_f}{2T} \right), \quad (1.25)$$

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

$$\begin{aligned} \tilde{\varepsilon}_1 &= \tilde{R}^+ \xi + \tilde{R}^- \sigma + \tilde{\Delta} + \tilde{\mu} E_3, \\ \tilde{\varepsilon}_2 &= \tilde{R}^+ \xi - \tilde{R}^- \sigma - \tilde{\Delta} + \tilde{\mu} E_3 \end{aligned} \quad (1.26)$$

і використано позначення (1.4).

Система рівнянь для варіаційних параметрів ξ , σ представлена у (1.5), де локальні поля $\tilde{\varepsilon}_1$ та $\tilde{\varepsilon}_2$ слід визначати згідно формул (1.26).

Поляризація:

$$P_3 = \chi_{33}^0 E_3 + \frac{\tilde{\mu}}{\tilde{\nu}} \xi, \quad (1.27)$$

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

Сприйнятливість визначається згідно виразу (1.10) із позначеннями представленими у (1.13) та локальними полями $\tilde{\varepsilon}_1$, $\tilde{\varepsilon}_2$, що визначаються згідно формул (1.26).

Ентропія представлена у (1.23), де під $\tilde{\varepsilon}_f$ слід розуміти вирази (1.26). Для кристалу RbHSO_4 $m = 2$.

Теплоємність визначається чисельним диференціюванням ентропії:

$$\Delta C^E = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{E_3}. \quad (1.28)$$

Досліджуючи вплив гідростатичного тиску на фізичні характеристики кристалів Rs та RbHSO_4 ми вважали, що модельні параметри теорії \tilde{J}_0 , \tilde{K}_0 , $\tilde{\Delta}$ лінійно залежать від прикладеного гідростатичного тиску:

$$\begin{aligned} \tilde{J}_0 &= \tilde{J}_0(0)(1 + \alpha p) \\ \tilde{K}_0 &= \tilde{K}_0(0)(1 + \varkappa p) \\ \tilde{\Delta} &= \tilde{\Delta}(0)(1 + \beta p), \end{aligned} \quad (1.29)$$

де $\tilde{J}_0(0)$, $\tilde{K}_0(0)$, $\tilde{\Delta}(0)$ — параметри моделі у відсутності гідростатичного тиску, p — гідростатичний тиск, α , \varkappa , β — невідомі параметри теорії. У випадку сегнетової солі залежність від тиску параметра $\tilde{\psi}_4$ у запропонованому лінійному наближенні приводить до появи лише

доданків вищого порядку малості, тому можна вважати цей параметр незалежним від тиску. З тієї самої причини, “заправочні” параметри c_{44}^{E0} , e_{14}^0 , $\chi_{11}^{\varepsilon 0}$ теж можна вважати незалежними від тиску. Залежність ефективного дипольного моменту від тиску буде обговорюватися нижче.

Отже, дослідження впливу гідростатичного тиску на фізичні властивості кристалів Rs та RbHSO₄ у даному підході зводиться до вибору параметрів α , \varkappa , β .

2. Числовий аналіз і порівняння теорії з експериментом. Обговорення отриманих результатів

Rs

На початку проведемо дослідження впливу гідростатичного тиску в рамках запропонованого підходу на термодинамічні характеристики кристалу сегнетової солі. Експериментальні дані свідчать, що до тиску 25kbar сегнетова сіль зберігає свої звичайні фізичні властивості: має два фазових переходи другого роду із параелектричними низькотемпературною і високотемпературною фазами та сегнетоелектричною проміжною фазою. На рисунку 1 приведено залежність температур фазового переходу від гідростатичного тиску.

Умовою, з якої ми будемо шукати параметри α , \varkappa і β є згода теорії з експериментом для залежності $T_C(p)$. Для розрахунків необхідними є параметри теорії адекватні сегнетовій солі у відсутності гідростатичного тиску. Вони були одержані в роботі [15]:

$$\begin{aligned} \tilde{J}_0(0) &= 797.36 \text{ K} \\ \tilde{K}_0(0) &= 1468.83 \text{ K} \\ \tilde{\Delta}(0) &= 737.33 \text{ K} \\ \tilde{\psi}_4 &= -760 \text{ K} \\ c_{44}^{E0} &= 12.8 \cdot 10^{10} \text{ dyn/cm}^2 \\ e_{14}^0 &= 0.1 \cdot 10^5 \text{ esu/cm}^2 \\ \chi_{11}^{\varepsilon 0} &= 0.318 \\ \mu(T) &= a + k(T - 297) \\ a &= 8.41 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} \\ k &= -0.022 \cdot 10^{-30} \text{ (C} \cdot \text{m)/K}. \end{aligned} \quad (2.1)$$

Також для розрахунків необхідно знати об’єм елементарної комірки при заданих гідростатичному тиску та температурі. Об’єм елементарної комірки ми розраховували на основі даних робіт [18, 19].

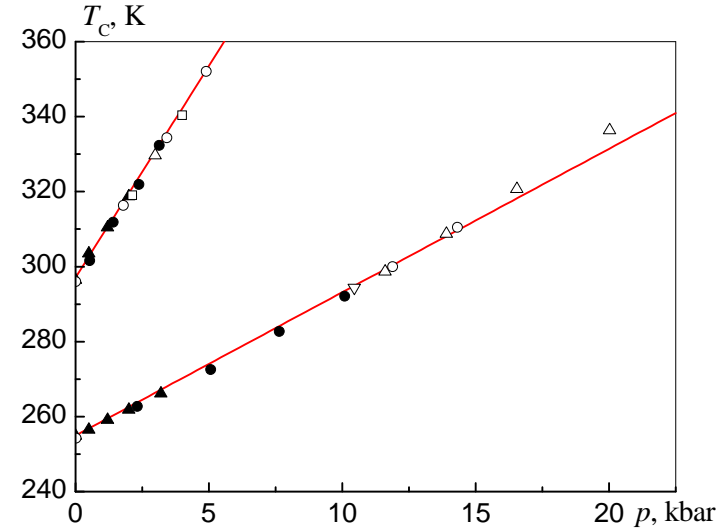


Рис. 1. Залежність температур фазових переходів сегнетової солі від гідростатичного тиску. \blacktriangle — дані роботи [14], \bullet — дані роботи [11], \circ , \triangle , \square , ∇ — дані роботи [12]. На рисунку приведені також лінійні апроксимації експериментальних даних.

У роботі [18] одержано наступну залежність об’єму елементарної комірки від температури у відсутності тиску

$$v_0(T) = 521.9 \cdot 10^{-30} (1 + 0.00013(T - 190)) \text{ m}^3. \quad (2.2)$$

Залежність об’єму елементарної комірки від тиску ми обчислювали згідно співвідношення

$$v = v_0 \left(1 - p \sum_{i,j=1}^3 s_{ij}^E \right),$$

де s_{ij}^E — пружна податливість при постійному зовнішньому полі а v_0 — об’єм елементарної комірки у відсутності тиску. На основі результатів для пружних податливостей одержаних при $T = 307 \text{ K}$ в роботі [19]

$$\begin{aligned} s_{11}^E &= 52.0 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{N}^{-1} & s_{12}^E &= -16.3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{N}^{-1} \\ s_{22}^E &= 36.8 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{N}^{-1} & s_{13}^E &= -11.6 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{N}^{-1} \\ s_{33}^E &= 35.9 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{N}^{-1} & s_{23}^E &= -12.2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{N}^{-1}. \end{aligned} \quad (2.3)$$

ми отримали залежність об'єму елементарної комірки від гідростатичного тиску при $T = 307$ K у вигляді:

$$v(p) = 529.84 \cdot 10^{-30} (1 - 0.00445p), \quad (2.4)$$

де тиск береться у кілобарах.

Аналіз результатів роботи [20], в якій було одержано залежності пружних сталих сегнетової солі від температури (рисунок 2) а також слабка залежність від температури у виразі (2.2) свідчать, що залежність об'єму елементарної комірки кристалу сегнетової солі від температури є малою і нею можна знехтувати.¹ Тому для подальших розрахунків ми будемо використовувати вираз (2.4).

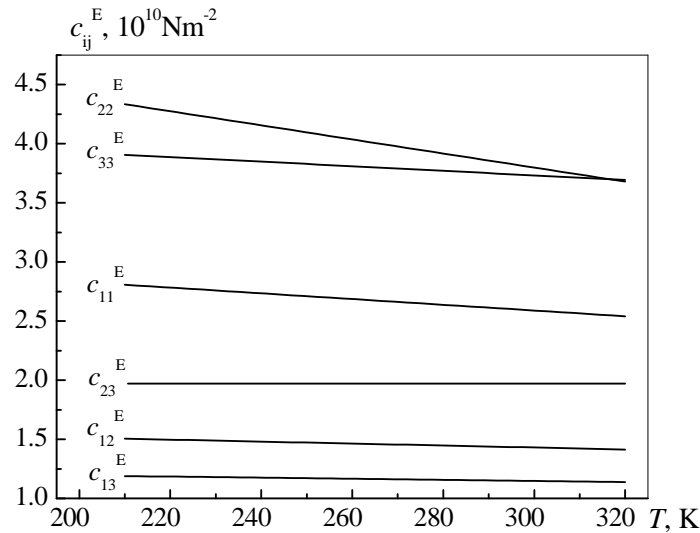


Рис. 2. Залежність пружних сталих сегнетової солі від температури. Дані роботи [20].

Досліджуючи залежність поведінки даної системи від тиску при різних наборах параметрів α , \varkappa і β можна бачити, що певні набори

¹Матриця пружних сталих R_s у парафазі має блочну структуру: складається із блоків розмірностей $3 \times 1 \times 1 \times 1$ (9 незалежних компонент). У сегнетофазі з'являються ще чотири незалежних компоненти. Проте, оскільки сегнетова сіль зазнає фазових переходів другого роду, є підстави припустити, що ці компоненти є малими і у нашому випадку ними можна знехтувати. Отже наявність цих компонентів не може суттєво вплинути на результати розрахунків і не може спростувати висновок про слабку температурну залежність об'єму елементарної комірки кристалу сегнетової солі.

цих параметрів приводять до іншої послідовності фазових переходів ніж повинна зазнавати система при даному тиску. Щоб уникнути цієї ситуації, ми скористалися фазовою діаграмою моделі Міцці, побудованою у роботі [21]. А саме, шукані параметри ми вибирали із умови, щоб точка на фазовій діаграмі, що відповідає сегнетовій солі при певному тиску (<25 kbar) знаходилася в області, в якій відбуваються два фазових переходу другого роду (ця область фазової діаграми приведена на рисунку 3). Крім того, розраховані залежності температур фазових переходів від гідростатичного тиску повинні відповідати експериментальним даним. Аналіз показує, що цього можна досягнути лише при додатних параметрах α , \varkappa і β . Нижче приведено 9 наборів параметрів, які задовольняють ці умови.

- 1) $\alpha = 0.024119$, $\beta = 0.030254140625$, $\varkappa = 1.26$;
- 2) $\alpha = 0.023801$, $\beta = 0.030937265625$, $\varkappa = 1.30$;
- 3) $\alpha = 0.023492$, $\beta = 0.031603564453$, $\varkappa = 1.34$;
- 4) $\alpha = 0.023043$, $\beta = 0.032570839840$, $\varkappa = 1.40$;
- 5) $\alpha = 0.022484$, $\beta = 0.034355771484$, $\varkappa = 1.50$;
- 6) $\alpha = 0.021320$, $\beta = 0.037444091797$, $\varkappa = 1.70$;
- 7) $\alpha = 0.019741$, $\beta = 0.041424570313$, $\varkappa = 2.00$;
- 8) $\alpha = 0.017762$, $\beta = 0.047430888670$, $\varkappa = 2.50$;
- 9) $\alpha = 0.011458$, $\beta = 0.063464990230$, $\varkappa = 5.00$. (2.5)

На рисунку 4 приведено лінії на фазовій діаграмі, що зображають переміщення відповідної сегнетовій солі точки із зростанням гідростатичного тиску від 0kbar до 25kbar для наборів параметрів 1, 5, 7, 9. На рисунку 5 приведено результати теоретичних розрахунків залежності $T_C(p)$ для наборів параметрів 1, 7, 9 разом із експериментальними даними.

Із одержаних наборів параметрів ми виберемо один з умови мінімальності середньо-квадратичного відхилення теоретичних розрахунків від даних експерименту для $T_C(p)$. Цю умову задовольняє набір 7. Вважатимемо, що кристал сегнетової солі найбільш адекватно описує саме цей набір параметрів. Однак не можна впевнено стверджувати, що зроблений висновок є вірний. Для того, щоб надійно визначити найбільш адекватний сегнетовій солі набір параметрів, необхідно перевірити згоду теорії з експериментом і для інших фізичних характеристик, які при теоретичних розрахунках не потребують нових підгоночних параметрів, проте ми не володіємо такими експериментальними даними.

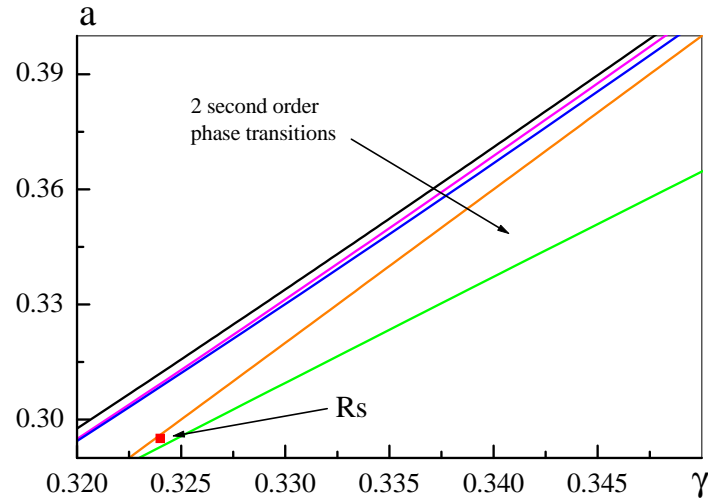


Рис. 3. Фрагмент фазової діаграми моделі Міцуї, побудованої у змінних $a = -\frac{\tilde{R}^-}{R^+}$ і $\gamma = \frac{\tilde{\Delta}}{2R^+}$. На фазовій діаграмі показано область, в якій відбувається два фазових переходи другого роду. У цій області показано точку, яка відповідає параметрам теорії для сегнетової солі при відсутньому гідростатичному тиску.

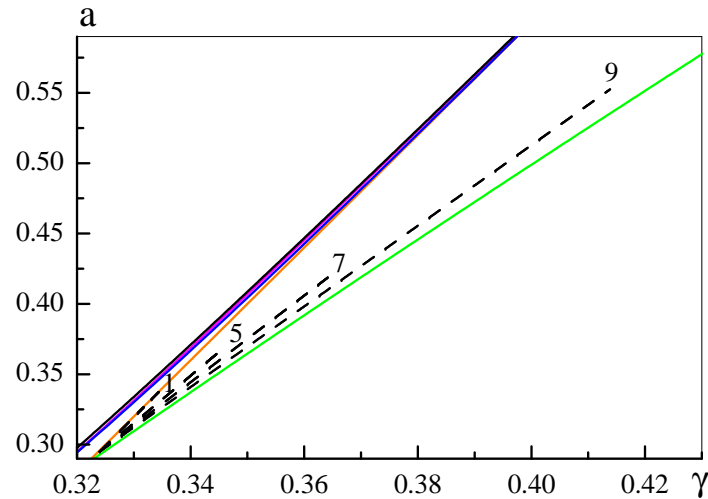


Рис. 4. Фрагмент фазової діаграми моделі Міцуї. Штриховими лініями показано траєкторії точки параметрів сегнетової солі, що відповідають наборам 1, 5, 7, 9 із (2.5) при зміні гідростатичного тиску від 0kbar до 25kbar.

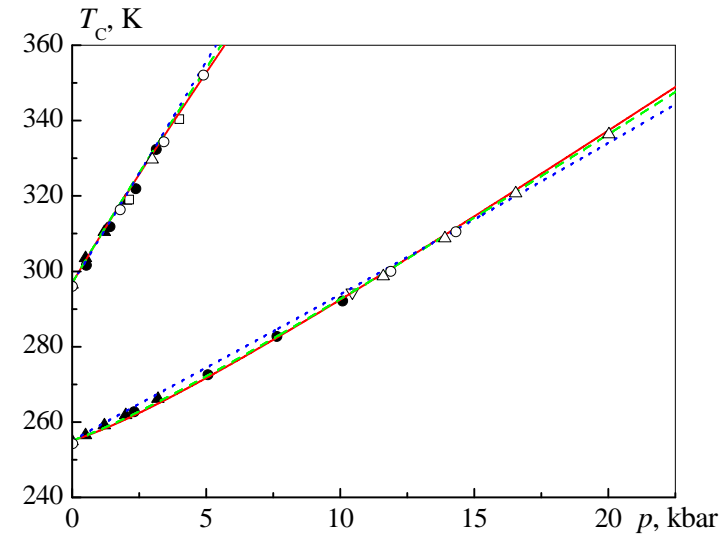


Рис. 5. Результати теоретичних розрахунків залежності $T_c(p)$ разом із експериментальними даними. Суцільна лінія позначає результати розрахунку із набором параметрів 1, штрихова — 7, пунктирна — 9 (див. (2.5)). Експериментальні точки такі ж як і на рисунку 1.

З огляду на те, що неможливо достатньо надійно визначити найбільш адекватний сегнетовій солі набір параметрів, ми спробуємо з'ясувати залежність ефективного дипольного моменту від гідростатичного тиску провівши розрахунки для всіх наборів параметрів. Щоб з'ясувати цю залежність, ми скористаємося даними експерименту роботи [12], приведеними на рисунку 6, для залежності поляризації від тиску при кімнатній температурі ($T = 292\text{K}$). Ефективний дипольний момент ми будемо визначати із умови співпадіння теоретичних розрахунків і апроксимації експериментальних даних для цієї характеристики. На рисунку 7 приведено розраховані з цієї умови для наборів параметрів 1, 7, 9 баричні залежності ефективного дипольного моменту при $T = 292\text{K}$. Як видно з рисунку, для різних наборів параметрів залежність ефективного дипольного моменту від гідростатичного тиску є різною. Тому отримані результати не дозволяють зробити впевнений висновок про характер залежності ефективного дипольного моменту від тиску, оскільки ми не маємо твердих підстав надати перевагу одному набору параметрів над іншими. Проте можна зауважити, що для всіх наборів параметрів при тисках менших $\sim 5\text{kbar}$ ефективний дипольний момент є менший

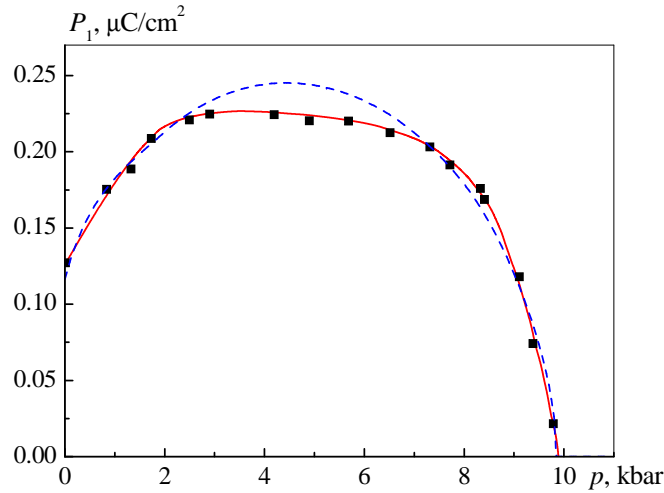


Рис. 6. Залежність спонтанної поляризації від гідростатичного тиску при $T = 292\text{K}$. Точки зображають експериментальні дані роботи [12]. Суцільна лінія — апроксимація експериментальних даних, штрихова — результат теоретичного розрахунку із набором параметрів 7 та ефективним дипольним моментом одержаним згідно із співвідношеннями (2.6).

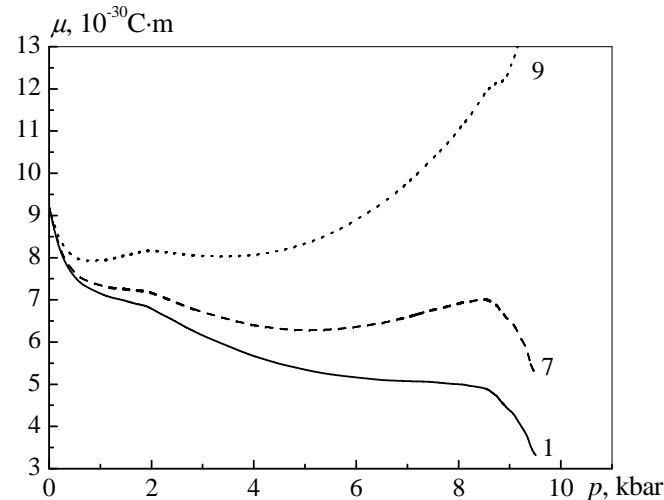


Рис. 7. Залежності ефективного дипольного моменту від гідростатичного тиску, розраховані для наборів параметрів 1, 7, 9 з умови співпадіння розрахованої баричної залежності для поляризації із апроксимацією експериментальних даних, приведеною на рисунку 6.

ніж у відсутності тиску. Крім того можна зауважити, що для всіх наборів параметрів прикладання малого тиску, до $< 1\text{kbar}$, призводить до зменшення ефективного дипольного моменту. Це спростовує твердження про незалежність ефективного дипольного моменту від гідростатичного тиску, зроблене в роботі [12].

Апроксимуємо одержану для набору 7 залежність ефективного дипольного моменту від гідростатичного тиску при $T = 292\text{K}$ наступною гладкою функцією:

$$\begin{aligned} \mu_0 &= (0.33445 \cdot p^2 - 1.40390 \cdot p + 8.52) \cdot 10^{-30}\text{Cm} & (p < 2\text{kbar}) \\ \mu_0 &= (-0.06610 \cdot p + 7.18220) \cdot 10^{-30}\text{Cm} & (2\text{kbar} < p < 8\text{kbar}) \\ \mu_0 &= (-0.2703 \cdot p^2 + 4.2588 \cdot p - 10.117) \cdot 10^{-30}\text{Cm} & (8\text{kbar} < p), \end{aligned} \quad (2.6)$$

де враховано, що при відсутності тиску згідно (2.1) при $T = 292\text{K}$ ефективний дипольний момент рівний $8.52 \cdot 10^{-30}\text{Cm}$. Результат апроксимації приведено на рисунку 8.

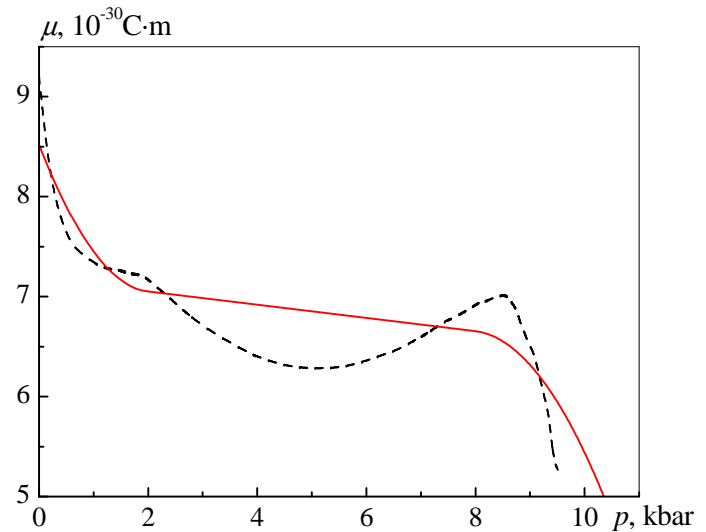


Рис. 8. Залежність ефективного дипольного моменту при $T = 292\text{K}$ від гідростатичного тиску, одержана для набору параметрів 7 (штрихова лінія) поряд із її апроксимацією (2.6) (суцільна лінія).

На рисунку 6 для баричної залежності поляризації при $T = 292\text{K}$ поряд із експериментальними даними приведено також результат розрахунку, одержаний на основі набору параметрів 7 та ефективно-

го дипольного моменту, апроксимованого виразами (2.6). Як видно з рисунку, узгодження є хорошим.

На основі апроксимації (2.6) а також виразу (2.1) для залежності $\mu(T)$ можна запропонувати наступний вираз для залежності ефективного дипольного моменту від тиску та температури:

$$\mu(T, p) = \mu_0(p) + k(T - 292), \quad (2.7)$$

де $k = -0.022 \cdot 10^{-30}$ (C · m)/K, а $\mu_0(p)$ визначається виразами (2.6). Із одержаними модельними параметрами теорії (набір параметрів 7 із (2.5) та ефективним дипольним моментом (2.7)) нами було обчислено також інші термодинамічні характеристики сегнетової солі при різних значеннях гідростатичного тиску.

З термодинамічних характеристик сегнетової солі досліджених експериментально при різних значеннях гідростатичного тиску нам відомі дані робіт [12, 14] для температурних залежностей поздовжньої статичної діелектричної проникності вільного кристалу ϵ_{11} . Однак, отримані в цих роботах залежності викликають деякі питання, пов'язані з відсутністю особливостей в точках фазового переходу (зокрема нижня точка фазового переходу при $p = 0$ kbar), що суперечить експериментальним даним інших робіт, наприклад [22, 23].

Можна зауважити певну схожість температурної поведінки діелектричних проникностей виміряних у роботах [12, 14] при зростанні гідростатичного тиску. В цих роботах піки проникності у нижній точці фазового переходу зменшувалися із зростанням гідростатичного тиску, тоді як висота верхніх піків майже не змінювалася. Зрозуміло, що така схожість не є випадковою, проте на даний час ми не маємо цілком переконливого пояснення цього факту. Слід зазначити, що сама модель, запропонована для опису кристалу сегнетової солі виявляє особливості діелектричної проникності вільного кристалу в точках фазового переходу. Відсутність на експерименті аномальностей діелектричної проникності Самара [12] пояснює особливостями проведення експерименту, що зумовлюють часткове затиснення кристалу. Зменшення висоти нижніх піків діелектричної проникності із зростанням прикладеного тиску Самара пояснює зростанням затиснення, зумовленого в свою чергу зростаючою з тиском в'язкістю середовища, в якому знаходиться досліджуваний кристал. Водночас, одержані на експерименті менші висоти піків діелектричної проникності в нижній точці фазового переходу у порівнянні із висотами піків у верхній точці фазового переходу можна пояснити зростаючою в'язкістю середовища із спаданням температури. Одержані результати експерименту дозволяють припустити, що в околі нижньої

точки переходу кристал під час проведення експерименту був частково затиснутим, тоді як в околі верхньої точки переходу кристал був вільним. Отже, ми постаємо перед фактом, що не можливо повністю узгодити теорію із відповідними експериментальними даними робіт [12, 14].

На рисунку 9 приведено статичну діелектричну проникність ($p = 0$ kbar), виміряну в роботах [12, 14], проникність вільного кристалу, виміряну в роботі [22], проникність затиснутого кристалу отриману у роботі [24], а також результати теоретичних розрахунків для цих характеристик роботи [15]. Як видно з рисунку, експериментальні

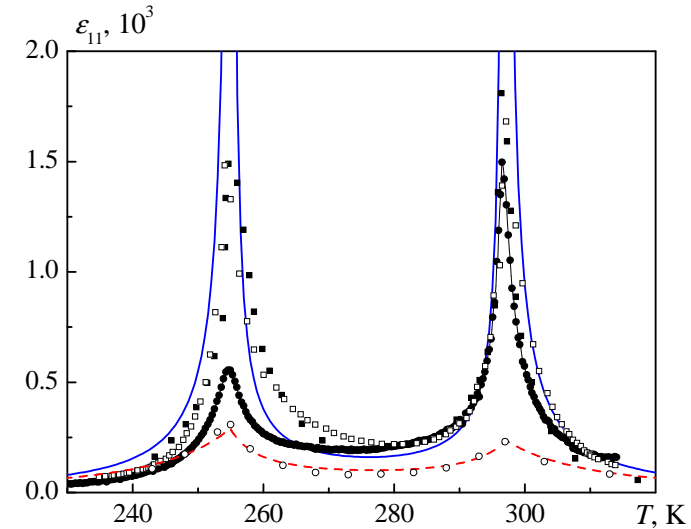


Рис. 9. Температурні залежності статичної діелектричної проникності ϵ_{11} у відсутності гідростатичного тиску. Точки: ●, □, ■ — експериментальні дані для вільного кристалу робіт [14], [22] і [12] відповідно, ○ — експериментальні дані роботи [24] для затиснутого кристалу. Лінії: результати розрахунків роботи [15] для вільного (суцільна) та затиснутого (штрихова) кристалу.

дані роботи [14] погано узгоджуються як із даними роботи [22], так і з даними роботи [24]. Проте результати роботи [12] добре узгоджуються із результатами роботи [22] отриманими для вільного кристалу. Припущення про часткове затиснення кристалу на експерименті роботи [14] в околі нижньої точки фазового переходу підтверджується одержаною у цій роботі висотою піка діелектричної проникності у точці нижнього фазового переходу: вона є більшою ніж відповідна

висота піка діелектричної проникності затиснутого кристалу та менша за висоту піка одержану для вільного кристалу².

Порівнюючи теоретично розраховані проникності вільного кристалу та експериментальні дані робіт [12, 14] при різних значеннях гідростатичного тиску ми обмежилися високотемпературною областю (температури, близькі до температур верхніх фазових переходів) оскільки, як було зауважено, кристал у області низьких температур ми вважаємо частково затиснутим. Розрахунки проводилися при значеннях гідростатичного тиску дещо відмінних від експериментальних: а саме при тих значеннях тиску, при яких теоретично розраховані температури верхніх фазових переходів співпадають із відповідними експериментальними значеннями визначеними по піках діелектричних проникностей. Так, якщо експеримент у [12] було проведено при $p = 0.0, 2.2, 3.0, 4.1, 5.0$ kbar, то розрахунки було проведено при $p = 0.00, 1.95, 2.83, 3.80, 4.85$ kbar відповідно; якщо експеримент у [14] було проведено при $p = 0.0, 0.5, 1.2, 2.0$ kbar, то розрахунки було проведено при $p = 0.00, 0.57, 1.10, 1.85$ kbar відповідно. Експериментальні дані робіт [12, 14] для температурних залежностей проникностей при різних значеннях гідростатичного тиску поряд із відповідними результатами розрахунків для вільного кристалу приведено на рисунках 10, 11. Як видно з рисунків, у обидвох випадках згода теорії з експериментом є задовільною.

На рисунку 12 представлено теоретично розраховані фізичні характеристики сегнетової солі (спонтанна поляризація P_1 , спонтанна деформація ε_4 , поздовжні статичні діелектричні проникності вільного та затиснутого кристалу $\varepsilon_{11}^{\sigma}$, $\varepsilon_{11}^{\varepsilon}$, коефіцієнт п'єзоелектричної напруги $e_{14} = (\partial P_1 / \partial \varepsilon_4)_{E_1}$, коефіцієнт п'єзоелектричної деформації $d_{14} = (\partial P_1 / \partial \sigma_4)_{E_1}$, пружна стала при постійному полі c_{44}^E , молярна теплоємність, обумовлена квазіспіновою підсистемою $\Delta C_4^{\sigma E}$) при значеннях гідростатичного тиску $p = 0.00, 0.57, 1.10, 1.85, 3.43$ kbar. Поряд з теоретичними приведено також експериментальні дані, одержані у відсутності зовнішнього тиску.

Як можна бачити з рисунку, поляризація насичення збільшується із зростанням гідростатичного тиску. Це відбувається попри зменшення ефективного дипольного моменту. Згода цього результату із експериментальними даними могла би слугувати підтвердженням спроможності запропонованої теорії описати вплив гідростатично-

²Проте, можливо, причиною “аномальної” поведінки діелектричної проникності, виміряної в експериментах [12, 14] є не часткова затиснутість кристалу, а домішки і дефекти структури, які можуть згладжувати особливості в точках фазового переходу.

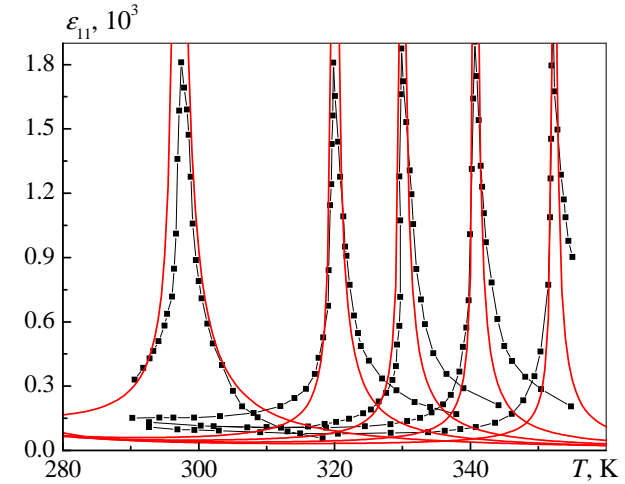


Рис. 10. Експериментальні дані роботи [12] для температурних залежностей статичної діелектричної проникності ε_{11} , виміряні при значеннях гідростатичного тиску $p = 0.0, 2.2, 3.0, 4.1, 5.0$ kbar поряд із відповідними результатами обчислень проведеними для вільного кристалу при тисках $p = 0.00, 1.95, 2.83, 3.80, 4.85$ kbar.

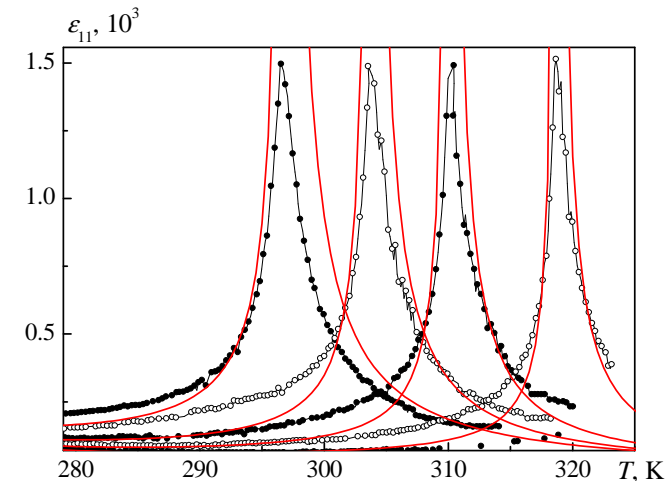


Рис. 11. Експериментальні дані роботи [14] для температурних залежностей статичної діелектричної проникності ε_{11} , виміряні при значеннях гідростатичного тиску $p = 0.0, 0.5, 1.2, 2.0$ kbar поряд із відповідними результатами обчислень проведеними для вільного кристалу при тисках $p = 0.00, 0.57, 1.10, 1.85$ kbar.

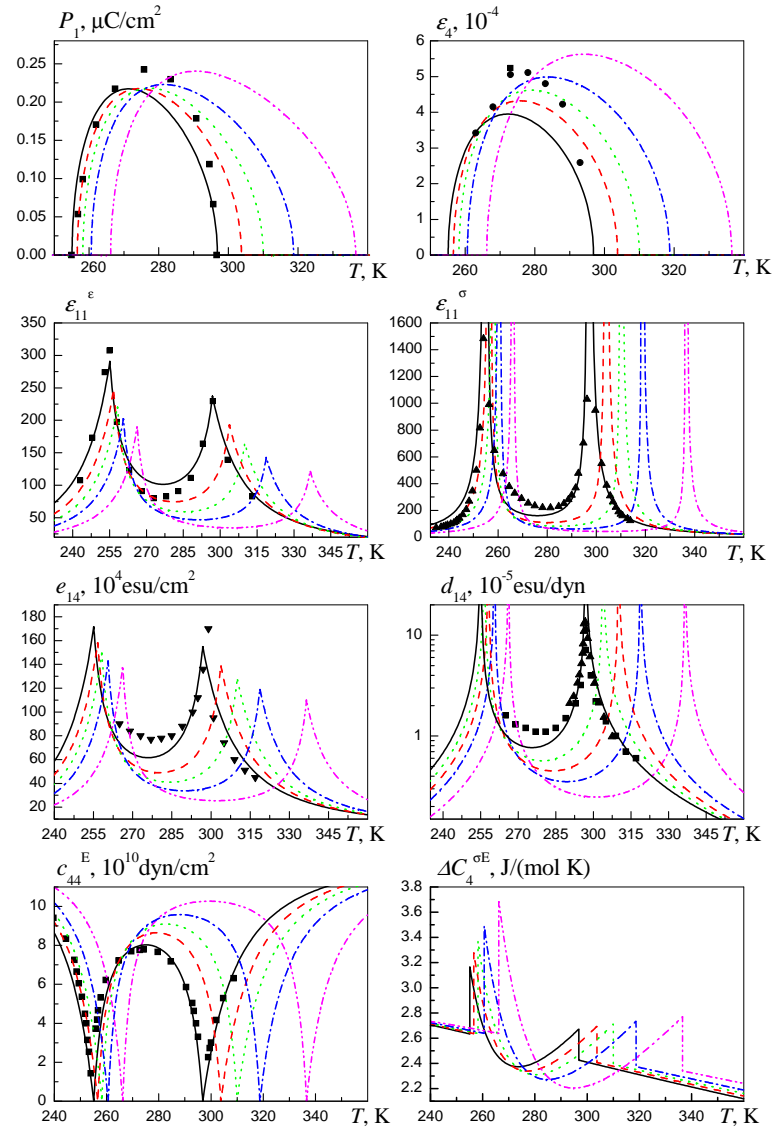


Рис. 12. Теоретично розраховані фізичні характеристики сегнетової солі. Суцільна, штрихова, пунктирна, штрих-пунктирна, штрих-пунктир-пунктирна лінії відповідають розрахункам при $p = 0.00, 0.57, 1.10, 1.85, 3.43$ kbar відповідно. Експериментальні дані ($p = 0.00$ kbar) $P_1(T)$: ■ — [25], $\varepsilon_4(T)$: ■ — [26], ● — $P_1 d_{14} / \chi_{11}^\sigma$ [27], $\varepsilon_{11}^\varepsilon(T)$: ■ — [24], $\varepsilon_{11}^\sigma(T)$: ▲ — [22], $e_{14}(T)$: ▼ — [28], $d_{14}(T)$: ■ — [28], ▲ — [29], c_{44}^E : ■ — [30].

го тиску на фізичні властивості кристалу сегнетової солі. На даний момент експеримент для температурної залежності поляризації при відмінних від нуля значеннях гідростатичного тиску відсутній.

Аналогічно, із зростанням гідростатичного тиску зростає спонтанна деформація. З рисунку можна також зауважити, що пік діелектричної проникності затиснутого кристалу в нижній точці фазового переходу зменшується із прикладанням гідростатичного тиску, подібно до поведінки діелектричної проникності отриманої експериментально в роботах [12, 14]. Це свідчить, що отримані спадаючі із тиском піки діелектричної проникності не обов'язково є наслідком зростання затиснення кристалу: рівень затиснення може залишатися той самий. Пік теплоємності в точці нижнього фазового переходу зростає із прикладанням гідростатичного тиску, тоді як пік в околі верхньої точки фазового переходу залишається без зміни. Аналогічна поведінка фізичних характеристик зберігається і при більших значеннях гідростатичного тиску, принаймні до 8 kbar.

RbHSO₄

Тепер проведемо дослідження впливу гідростатичного тиску на термодинамічні характеристики кристалу RbHSO₄. Експериментальні дані свідчать, що до тиску ~ 7 kbar, так само, як при відсутності гідростатичного тиску цей кристал має фазовий перехід другого роду із сегнетоелектричної у параелектричну фазу. На рисунку 13 приведено експериментально виміряну залежність температури фазового переходу від гідростатичного тиску.

Умовою, з якої ми будемо шукати параметри α , κ і β є згода теорії з експериментом для залежності $T_C(p)$. Для розрахунків температури фазового переходу необхідними є параметри теорії $\tilde{J}_0(0)$, $\tilde{K}_0(0)$, $\tilde{\Delta}(0)$ адекватні кристалу RbHSO₄ у відсутності гідростатичного тиску. Ми виберемо параметри, одержані в роботах [32, 33]:

$$\begin{aligned}
 \tilde{J}_0(0) &= 883.278 \text{ K} \\
 \tilde{K}_0(0) &= 248.731 \text{ K} \\
 \tilde{\Delta}(0) &= 56.6005 \text{ K} \\
 T < T_C &: \quad \mu = 5.160 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}; \quad \varepsilon_\infty = 13.73 \\
 T > T_C &: \quad \mu = 3.461 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}; \quad \varepsilon_\infty = 0.00. \quad (2.8)
 \end{aligned}$$

Проте в цих роботах було зроблено застереження, що в рамках моделі Міцуї в наближенні молекулярного поля неможливо досягнути прийнятної згоди теорії з експериментом одночасно для всіх термодинамічних характеристик. Так, приведений вище набір параметрів забезпечує правильне значення скачка теплоємності в точці

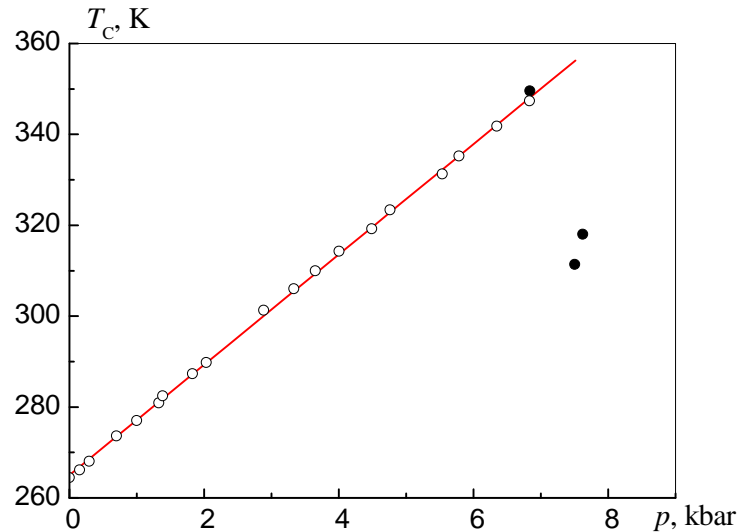


Рис. 13. Залежність температури фазового переходу кристалу RbHSO_4 від гідростатичного тиску. Експериментальні дані роботи [31] разом із лінійною апроксимацією.

фазового переходу, забезпечує добру згоду теорії з експериментом для залежностей статичної поздовжньої діелектричної проникності та теплоємності від температури. Однак розраховані залежність поляризації від температури, а також поляризація насичення є майже вдвічі більші за експериментальні значення. Крім того, щоб узгодити теорію з експериментом для залежності діелектричної проникності від температури у сегнетоелектричній і параелектричній фазах, слід прийняти, що дипольний момент а також високочастотний внесок у діелектричну проникність змінюються стрибкоподібно в точці фазового переходу. Це суперечить тому факту, що кристал RbHSO_4 зазнає фазового переходу другого роду. Також не узгоджуються теоретично визначені значення високочастотного внеску в діелектричну проникність із експериментальними даними. Так, теоретичні значення складають 13.73 і 0.00 нижче і вище точки переходу відповідно, тоді як експериментальне значення становить ~ 4.5 [34]. Тому отримані результати в рамках запропонованих тут моделі і наближень та на основі приведених вище модельних параметрів теорії не можна вважати такими, що коректно відтворюють фізичні властивості кристалу RbHSO_4 . Отримані результати носять лише ілюстративний характер.

Аналіз розрахунків залежностей температури фазового переходу від гідростатичного тиску із модельними параметрами теорії \tilde{J}_0 , \tilde{K}_0 , $\tilde{\Delta}$, що обчислюються за формулами (1.29) показує, що хорошою згодою теорії з експериментом можна досягти за допомогою цілої множини наборів параметрів α , β , \varkappa . Серед усієї множини ми вибрали ті набори, які забезпечують однакову відносну інтенсивність зміни параметрів \tilde{J}_0 , \tilde{K}_0 , $\tilde{\Delta}$ із прикладанням гідростатичного тиску. Тобто ми вибрали ті набори, для яких $\alpha = \pm\beta$, $\varkappa = \pm 1$. Під час вибору слід також контролювати, щоб точка на фазовій діаграмі моделі Міцци, яка відповідає кристалу RbHSO_4 при зростанні гідростатичного тиску постійно залишалася в області із одним фазовим переходом другого роду, принаймні до тиску 7kbar.

Ці умови задовольняють два набори параметрів:

$$\begin{aligned} 1) \quad & \alpha = 0.045834, \quad \beta = 0.045834, \quad \varkappa = 1, \\ 2) \quad & \alpha = 0.036264, \quad \beta = -0.036264, \quad \varkappa = 1. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Перший набір залишає нерухомою точку параметрів кристалу RbHSO_4 на фазовій діаграмі при зміні гідростатичного тиску. Переміщення точки параметрів на фазовій діаграмі при зміні гідростатичного тиску від 0kbar до 7kbar, що відповідає другому набору відбувається паралельно до осі абсцис і приведено на рисунку 14. Переміщення відбувається в межах області, в якій відбувається один фазовий перехід другого роду.

Розраховані із наборами параметрів (2.9) залежності температури фазового переходу від гідростатичного тиску приведено на рисунку 15. З рисунку видно, що набір 1 значно краще описує експериментальну залежність. Тому ми вважатимемо, що саме цей набір параметрів найбільш адекватно описує фізичні властивості кристалу RbHSO_4 і саме з цим набором будемо проводити всі подальші розрахунки.

Проводячи обчислення, ми будемо нехтувати залежністю об'єму елементарної комірки від температури та гідростатичного тиску, оскільки при тисках $< 10\text{kbar}$ та в інтервалі температур $150\text{K} < T < 360\text{K}$ об'єм елементарної комірки змінюється не більше ніж на 10 відсотків. З огляду на згадану вище значну невідповідність визначених модельних параметрів теорії експерименту прагнути вищої точності для об'єму елементарної комірки є недоцільно. Результати обчислень для температурної залежності оберненої статичної діелектричної проникності при різних значеннях гідростатичного тиску приведено на рисунках 16 та 17. Необхідні для обчислень ефективний дипольний момент та високочастотний внесок у діелектричну про-

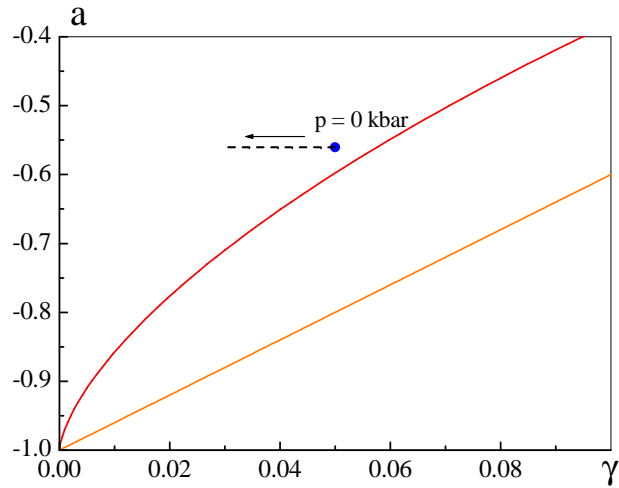


Рис. 14. Фрагмент фазової діаграми моделі Міцуї. Точка відповідає параметрам кристалу RbHSO_4 у відсутності гідростатичного тиску. Штриховою лінією зображено переміщення на фазовій діаграмі точки параметрів, що відповідає другому набору із (2.9) при зростанні гідростатичного тиску від 0 kbar до 7 kbar. Стрілка показує напрямок переміщення точки параметрів.

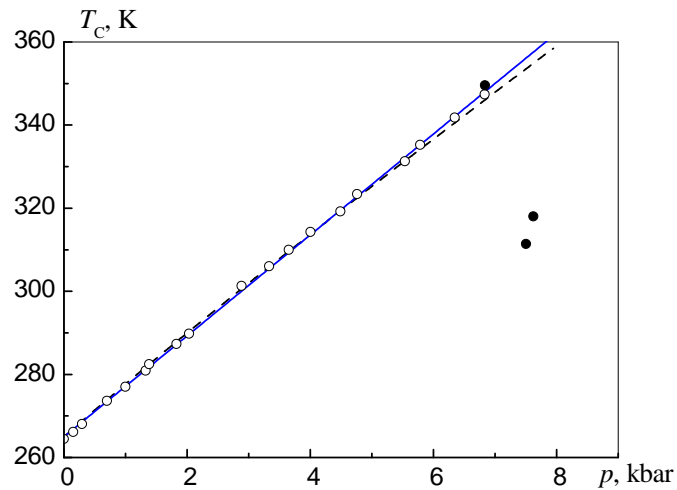


Рис. 15. Залежність температури фазового переходу кристалу RbHSO_4 від гідростатичного тиску. Суцільна і штрихова лінії — результати розрахунку із наборами параметрів 1 і 2 відповідно (приведено у (2.9)). Точки — експериментальні дані роботи [31].

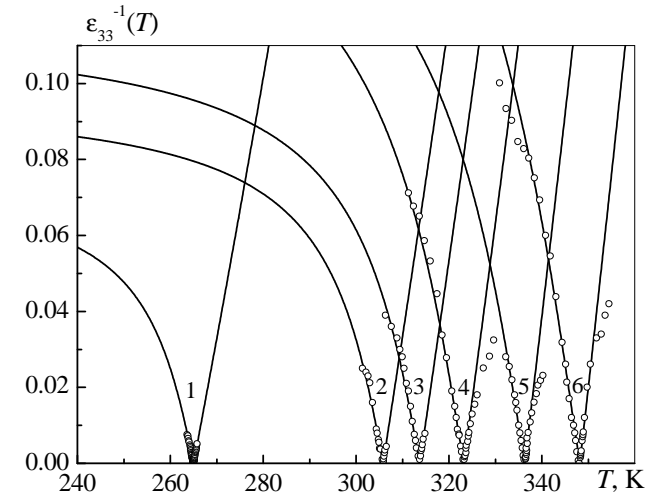


Рис. 16. Залежності поздовжньої оберненої статичної діелектричної проникності від температури при різних значеннях гідростатичного тиску. Лінії — результат теоретичних розрахунків. 1: $p = 0.00$ kbar, 2: $p = 3.36$ kbar, 3: $p = 4.01$ kbar, 4: $p = 4.79$ kbar, 5: $p = 5.87$ kbar, 6: $p = 6.85$ kbar. Точки — експериментальні дані робіт [35] ($p = 0.00$ kbar) і [31] (всі інші значення гідростатичного тиску).

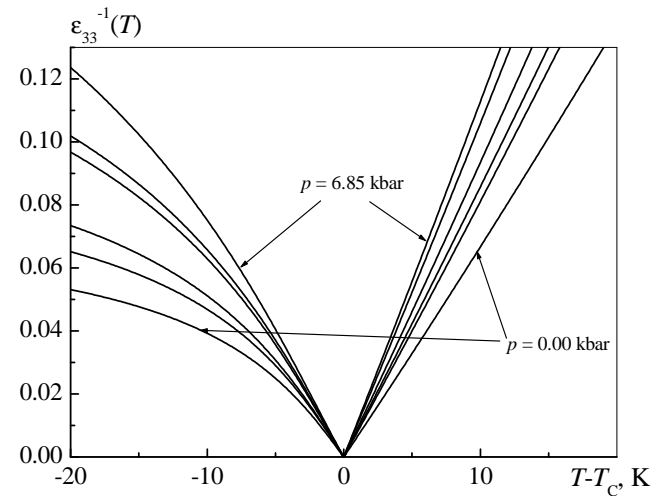


Рис. 17. Теоретично розраховані залежності поздовжньої оберненої статичної діелектричної проникності від $T - T_c$ при значеннях гідростатичного тиску $p = 0.00, 3.36, 4.01, 4.79, 5.87, 6.85$ kbar.

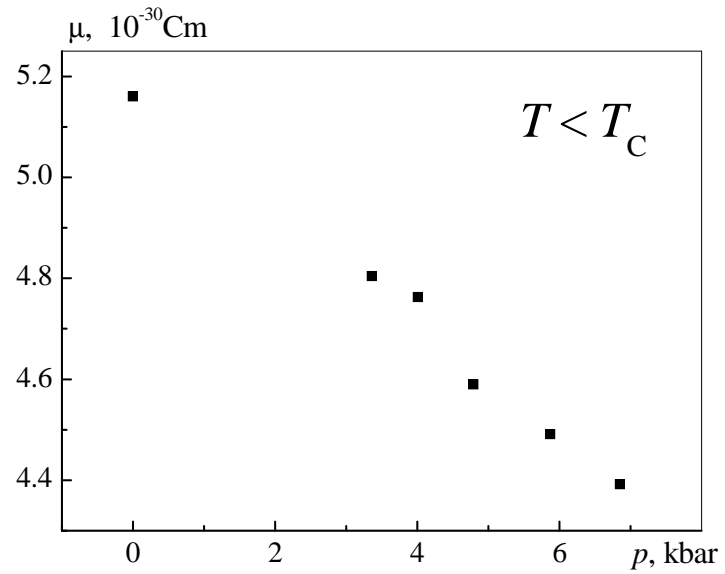


Рис. 18. Залежність ефективного дипольного моменту у сегнетофазі від прикладеного гідростатичного тиску.

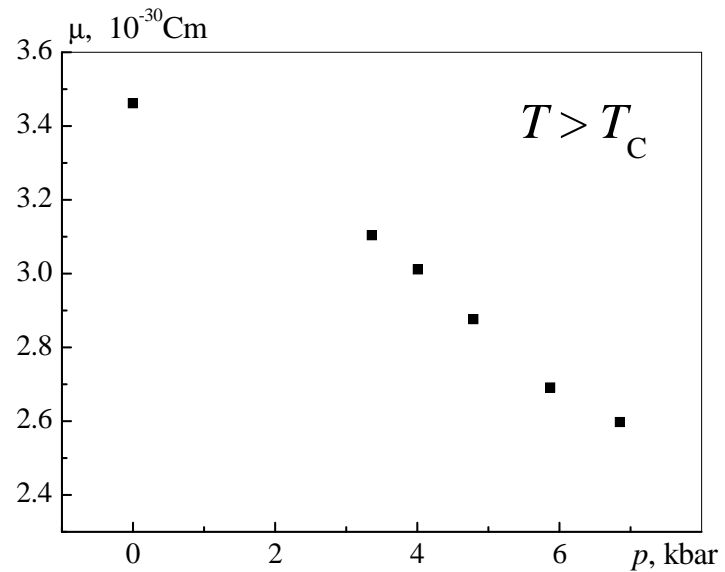


Рис. 19. Залежність ефективного дипольного моменту у парафазі від прикладеного гідростатичного тиску.

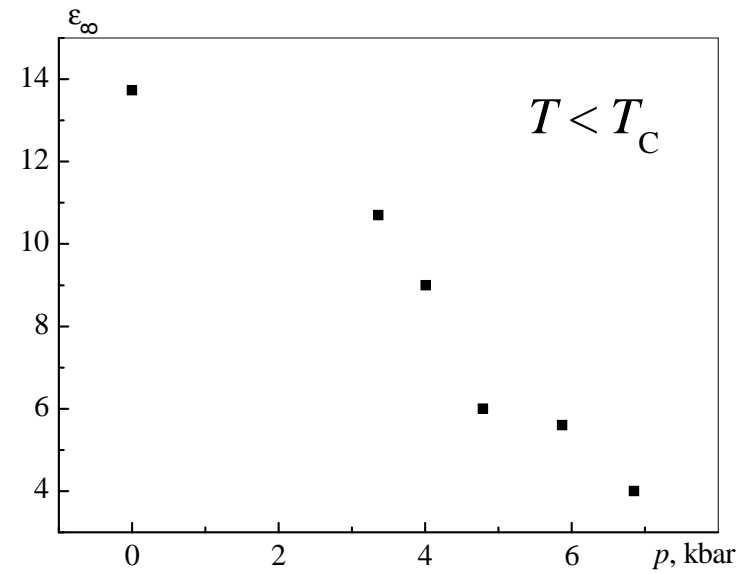


Рис. 20. Залежність височастотного внеску в діелектричну проникність у сегнетофазі від прикладеного гідростатичного тиску.

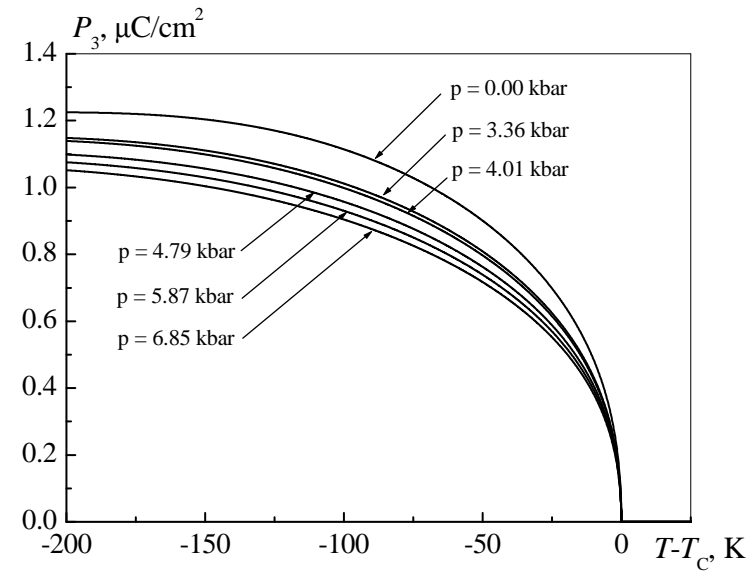


Рис. 21. Залежність спонтанної поляризації від $T - T_C$ при різних значеннях прикладеного гідростатичного тиску.

никність вибиралися із умови найкращої згоди теорії та експерименту для оберненої діелектричної проникності. Значення цих величин при різних значеннях гідростатичного тиску, приведено на рисунках 18, 19 та 20. З причини недостатньої точності експериментальних даних, високочастотний внесок в діелектричну проникність у парафазі не вдається визначити надійно зазначеним вище чином. Тому при обчисленнях ми поклали його рівним нулю. Згідно з одержаними результатами, ефективні дипольні моменти як у парафазі так і у сегнетофазі спадатимуть із прикладанням гідростатичного тиску. Аналогічний результат одержується і для високочастотного внеску у діелектричну проникність у сегнетоелектричній фазі.

На рисунку 21 приведено залежності спонтанної поляризації від $T - T_C$, розраховані при різних значеннях гідростатичного тиску. Експериментальні дані для цієї характеристики нам невідомі. Обчислення проводилися із дипольними моментами, одержаними із згоди теорії та експерименту для діелектричних проникностей. Як видно з рисунку, на протигагу результату, отриманому для сегнетової солі, для гідросульфату рубідію поляризація насичення спадає із прикладанням гідростатичного тиску. Слід, однак, зауважити, що реальні значення поляризації будуть приблизно вдвічі менші.

Висновки

Запропонований спрощений підхід до опису впливу гідростатичного тиску на фізичні властивості сегнетоелектричних кристалів R_s та $RbHSO_4$ базується на припущенні, що деформація кристалічної ґратки, спричинена дією гідростатичного тиску, лише перенормує константи взаємодії у гамільтоніані, не змінюючи його структури. Більш послідовна теорія повинна враховувати взаємодію деформацій ґратки із псевдоспіновою системою. Запропонований в даній роботі підхід може допомогти у побудові такої більш послідовної теорії.

В рамках спрощеного підходу для сегнетової солі було встановлено, що лише зростаючі із прикладанням гідростатичного тиску модельні параметри теорії $\tilde{J}_0(p)$, $\tilde{K}_0(p)$, $\tilde{\Delta}(p)$ можуть забезпечити правильні баричні залежності температур фазових переходів. З кількох лінійно залежних від тиску наборів параметрів було вибрано один, який найкраще описує зміну температур фазових переходів від гідростатичного тиску. Належним вибором ефективного дипольного моменту було досягнуто хорошої згоди теорії з експериментом для залежності поляризації сегнетової солі від прикладеного гідростатичного тиску при кімнатній температурі. Отримані результати

свідчать, що ефективний дипольний момент спадає із прикладанням гідростатичного тиску.

Із одержаними параметрами теорії були розраховані діелектричні, п'єзоелектричні, пружні та теплові характеристики сегнетової солі при різних значеннях гідростатичного тиску. На основі результатів розрахунку для поляризації запропоновано критерій адекватності розробленого підходу до опису впливу гідростатичного тиску на фізичні властивості кристалу сегнетової солі. Принципова відмінність теорії та експерименту для поздовжньої статичної діелектричної проникності вільного кристалу, на нашу думку, є наслідком деякої некоректності експерименту. На основі результатів розрахунку проникностей вільного і затиснутого кристалу запропоновано пояснення розбіжностей у даних експерименту для цих характеристик, одержаних різними дослідниками.

Щодо кристалу $RbHSO_4$, то отримані результати є ненадійні, оскільки навіть у відсутності гідростатичного тиску є значні відмінності у теоретично розрахованих фізичних характеристиках і відповідних експериментальних даних. Серед отриманих для цього кристалу результатів слід відзначити те, що так само як і у випадку сегнетової солі, модельні параметри теорії зростають із прикладанням гідростатичного тиску а ефективний дипольний момент спадає.

Одержане спадання ефективного дипольного моменту із прикладанням гідростатичного тиску є цілком очікуваним, оскільки гідростатичний тиск спричиняє зменшення елементарної комірки кристалу, а чим менша відстань між іонами в молекулі, тим менший виникає в ній дипольний момент. Одержана спадаюча із гідростатичним тиском залежність ефективного дипольного моменту узгоджується із результатами роботи [2] для кристалу KDP. У цій роботі ефективний дипольний момент моделювався із припущення, що він залежить від прикладеного тиску лише через зміну із тиском постійних ґратки. Така проста модель забезпечила задовільну згоду теорії з експериментом для поляризації насичення кристалу KDP при різних значеннях прикладеного гідростатичного тиску. Проте окрім описаного механізму зміни ефективного дипольного моменту із тиском, імовірно, існує і інший — пов'язаний із взаємним переміщенням іонів. Одержана складна залежність $\mu(p)$ у випадку сегнетової солі свідчить на користь цього припущення.

Однією з можливих причин незадовільного опису кристалу гідросульфату рубідію в рамках моделі Міцуї є не з'ясоване до кінця питання про елементи структури, які упорядковуються під час сегнетоелектричного фазового переходу. Так, донедавна вважалося, що

упорядковуючими елементами структури кристалу RbHSO_4 є лише одна з двох сульфатних груп елементарної комірки. Проте останні експериментальні дані роботи [36] показують, що при сегнетоелектричному фазовому переході упорядковуються обидві сульфатні групи. Відповідь на питання про упорядковуючі елементи структури у кристалі RbHSO_4 допоможе побудувати адекватну цьому кристалу модель.

Література

1. Стасюк И.В., Билецкий И.Н. Влияние всестороннего и одноосного давления на сегнетоэлектрический фазовый переход в кристаллах типа KN_2PO_4 . // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1983, т.47, №4, с. 705–709.
2. Stasyuk I.V., Levitskii R.R., and Moina A.P. External pressure influence on ferroelectrics and antiferroelectrics of the KN_2PO_4 family: A unified model. // Phys. Rev. B, 1999, vol. 59, №13, 8530.
3. Piltz R.O., McMahon M.I., and Nelmes R.J. // Ferroelectrics, 1990, vol. 108, p. 271.
4. Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Zachek I.R., and Moina A.P. The KD_2PO_4 ferroelectrics in external fields conjugate to the order parameter: Shear stress σ_6 . // Phys. Rev. B, 2000, vol. 62, №10, 6198.
5. Стасюк И.В., Билецкий И.Н., Стягар О.Н. Индуцированные внешним давлением фазовые переходы в кристаллах KD_2PO_4 . // Укр. физ. журн., 1986, т.31, №4, с. 567–571.
6. Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Zachek I.R., Duda A.S. Influence of $\sigma_1 - \sigma_2$ stress on phase transition and physical properties of KD_2PO_4 type ferroelectrics. // Condens. Matter Phys., 2001, vol. 4, №3(27), p. 553–578.
7. Yasuda N., Okamoto M., Shimizu H., Fujimoto S., Yoshino K., and Inuishi Y. Pressure-induced antiferroelectricity in ferroelectric CsH_2PO_4 . // Phys. Rev. Lett., 1978, vol. 41, №19, p.p. 1311–1313.
8. Yasuda N., Fujimoto S., Okamoto M., Shimizu H., Yoshino K., Andrusyk A.Ya., and Inuishi Y. Pressure and temperature dependence of the dielectric properties of CsH_2PO_4 and CsD_2PO_4 . // Phys. Rev. B., 1979, vol. 20, №7, p.p. 2755–2764.
9. Blinc R., Sa Barreto F.C. Ferroelectric and antiferroelectric dynamics of pseudo-one-dimensional CsD_2PO_4 . // J. Chem. Phys., 1980, vol. 72, №11, p.p. 6031–6034.
10. Стасюк И.В., Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Щур Я.Й., Кутний И.В., Миц Є.В. Влияние всестороннего давления на фазовый переход,

- термодинамические и динамические свойства квазиодномерных сегнетоактивных соединений с водородными связями. // Львов, 1991, 28с. (Препринт/ИФКС-91-4Р).
11. Bancroft D. The Effect of Hydrostatic Pressure on the Susceptibility of Rochelle Salt. // Phys. Rev., 1938, vol. 53, №7, p.p. 587–590.
 12. Samara G.A. Pressure dependence of the ferroelectric properties of Rochelle salt // J. Phys. Chem. Solids, 1965, vol. 26, №1, p.p. 121–131.
 13. Samara G.A. Pressure and temperature dependence of the ferroelectric properties of deuterated Rochelle Salt. // J. Phys. Chem. Solids, 1968, vol. 29, №5, p.p. 870–873.
 14. Slivka A.G., Kedyulich V.M., Levitskii R.R., Moina A.P., Romanuk M.O., and Guivan A.M. The effect of external factors on dielectric permittivity of Rochelle salt: humidity, annealing, stresses, electric field. // Condens. Matter Phys., 2005, vol. 8, №3(43), p.p. 623–638.
 15. Levitskii R.R., Zachek I.R., Verkholyak T.M., and 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, vol. 67, №17, 174112.
 16. A.P. Moina, R.R. Levitskii, I.R. Zachek, Piezoelectric resonance and sound attenuation in Rochelle salt $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // Phys. Rev. B, 2005, vol. 71, 134108.
 17. 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), pp. 261–270.
 18. Bronowska W.J. Thermal expansion and phase transitions of sodium potassium tartrate tetrahydrate (Rs). // J. Appl. Crystallogr., 1981, vol. 14, pp. 203–207.
 19. Berlincourt D., Curran D.R., and Jaffe H. // see Physical Acoustics edited by P. W. Mason (Academic Press, New York, 1964), Vol. I, Pt. A, p. 162.
 20. Mason W.P. Piezoelectric Crystals and Their Application to Ultrasonics. // Van Nostrand, New York, 1950.
 21. Дубленич Ю.І. Фазові переходи в моделі Міцурі. // Львів, 2002, 37с. (Препринт/ICMP-02-15U).
 22. Taylor W., Lockwood D.J., and Labbe H.J. Raman spectroscopy and dielectric constants of ferroelectric Rochelle salt and calcium tartrate. // J. Phys. C.: Solid State Phys., 1984, vol. 17, pp. 3685–3699.
 23. Shyl'nikov A. V. et al. // Kristallografiya, 1986, vol. 31, p. 326.

24. Sandy F., Jones R.V. Dielectric Relaxation of Rochelle salt. // Phys. Rev., 1968, vol. 168, №2, pp. 481–493.
 25. Hablützel J. // Helv. Phys. Acta, 1939, vol. 12, pp. 489–510.
 26. Ubbelohde A.R., Woodward I. // Proc. Roy. Soc., 1946, vol. 185, pp. 448–452.
 27. Cady W.G., Piezoelectricity; an introduction to the theory and application of electromechanical phenomena in crystals. New York, London. McGraw Hill Book Company, Inc., 1946.
 28. Gutin L. // Zh. Eksp. Teor. Fiz., 1945, vol. 15, №4–5, pp. 199–207.
 29. Beige H., Kühnel A. Electromechanical Coefficients at Ferroelectric Phase Transitions, Rochelle Salt and RbHSO₄. // Phys. Status Solidi A, 1984, vol. 84, pp. 433–437.
 30. Serdobolskaya O.Yu. // Solid State Phys., 1996, vol. 38, №5, p.p. 1529–1535.
 31. Gesi K., Ozava K. // J Phys. Soc. Jpn., 1975, vol. 38, p. 459.
 32. Левицький Р.Р., Андрусик А.Я. Дослідження кристалів NaKC₄H₄O₆·4H₂O, RbHSO₄, NH₄HSO₄ в рамках моделі Міцци із врахуванням тунелювання. // Львів, 2005, 63с. (Препринт/ICMP-05-13U).
 33. Levitskii R.R., Andrusyk A.Ya., *unpublished*.
 34. Ambrazyavichene V.A., Volkov A.A., and Kozlov G.V., Krasikov V. S., Kryukova E. B. // Fiz. Tverd. Tela (Leningrad), 1983, vol. 25, pp. 1605–1611. [Sov. Phys. Solid State, 1983, vol. 25, p. 925].
 35. Kajikava H., Ozaki T., and Nakamura E. Dielectric Phenomena in RbHSO₄. // J. Phys. Soc. Jpn., 1977, vol. 37, pp. 167–170.
 36. Nalini G., Guru Row T.N. Phase transitions in rubidium hydrogen sulfate: crystal structures at 293 and 200 K. // Phase Transitions: A Multinational Journal, 2003, vol. 76, №11, pp. 923–934.
-

CONDENSED MATTER PHYSICS

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

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

ABSTRACTED/INDEXED IN:

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

EDITOR IN CHIEF: Ihor Yukhnovskii

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

CONTACT INFORMATION:

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