Роман Романович Левицький
Андрій Ярославович Андрусик
Ігор Романович Зачек

Дослідження термодинамічних та динамічних властивостей кристалу сегнетової солі в рамках моделі Міцуї із п'єзоелектричною взаємодією та поперечним полем

Роботу отримано 4 березня 2009 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку відділом теорії модельних спінових систем

Виготовлено при ІФКС НАН України


**Національна академія наук України**

**ІНСТИТУТ ФІЗИКИ КОНДЕНСОВАНИХ СИСТЕМ**

ICMP–09–01U

Р.Р.Левицький, А.Я.Андрусик, І.Р. Зачек*

# ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ТА ДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРИСТАЛУ СЕГНЕТОВОЇ СОЛІ В РАМКАХ МОДЕЛІ МІЦУЇ ІЗ П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНОЮ ВЗАЄМОДІЄЮ ТА ПОПЕРЕЧНИМ ПОЛЕМ

*Національний Університет "Львівська Політехніка"

ЛЬВІВ

**УДК:** 538.9

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

**Дослідження термодинамічних та динамічних властивостей кристалу сегнетової солі в рамках моделі Міцуї із п'єзоелектричною взаємодією та поперечним полем**

Р.Р.Левицький, А.Я.Андрусик, І.Р.Зачек

**Анотація.** В рамках моделі Міцуї із п'єзоелектричною взаємодією та поперечним полем розраховано діелектричні (статичні і динамічні), п'єзоелектричні та пружні характеристики сегнетоелектриків з двомінімумним асиметричним потенціалом. Запропоновану теорію було використано для опису відповідних характеристик сегнетової солі (Rs), для якої також було досліджено п'єзоелектричний резонанс та поглинання звуку. Було одержано оптимальний набір параметрів теорії, який дозволив досягнути кращої згоди теорії з експериментом, порівняно із моделлю, що не враховує поперечного поля.

**Study of Rochelle salt thermodynamic and dynamic properties within the Mitsui model taking into account piezoelectric interaction and transverse field**

R.R.Levitskii, A.Ya.Andrusyk, I.R.Zachek

**Abstract.** Within the Mitsui model, which takes into account piezoelectric interaction and transverse field, dielectric (static and dynamic), piezoelectric and elastic characteristics of ferroelectric with asymmetric double-well potential were studied. Developed model was applied to Rochelle salt (Rs) crystal, in respect of which also the piezoelectric resonance and sound attenuation phenomena were studied. The optimal set of parameters was derived allowing for better agreement between theory and experiment as compared to the model without transverse field.

**Подається в** Condensed Matter Physics
**Submitted to** Condensed Matter Physics





## Вступ

Сегнетоактивні кристали типу лад-безлад з асиметричним двомінімумним потенціалом володіють цілим рядом незвичайних властивостей. Яскравим прикладом таких сполук є подвійний тартрат натрію-калію $NaKC_4H_4O_6{\cdot}4H_2O$ (сегнетова сіль, Rs).

Структура сегнетової солі, основні фізичні властивості та уявлення про можливий механізм фазових переходів у ній описані в [1, 2]. Коротко згадаємо найважливіші фізичні характеристики сегнетової солі. Кристал Rs зазнає два сегнетоелектричних фазових переходи другого роду: при $T$=255 K із параелектричної фази у сегнетоелетричну і при $T$ =297 K знову у параелектричну фазу. Кристалічна структура сегнетоелектричної фази є моноклінною і належить до просторової групи $C_2^2 - P2_1$; в низькотемпературній та високотемпературній параелектричних фазах Rs описується ромбічною просторовою групою $D_2^3 - P2_12_12_1$ [3]. Спонтанна поляризація сегнетової солі напрямлена вздовж $x$-осі і супроводжується спонтанною деформацією $\varepsilon_4$. 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 аніонами кисню.

Перша спроба пояснити фізичні властивості сегнетової солі була здійснена в роботі [4], де було висловлено припущення, що фазові переходи в ній відбуваються за рахунок упорядкування водневих зв'язків між атомами кисню $O_1$ і $O_{10}$, які, за випадковим збігом, виявилися розташованими вздовж $x$-осі. Невдовзі це припущення було відкинуто (див. [5]); натомість на підставі структурних даних було зроблено висновок про важливу роль атомів водню з гідроксильних груп сформованих киснем $O_5$ (надалі називатимемо їх просто гідроксильні групи $OH_5$), що належить тартратному комплексу (див. [6]).

Роботи Фрейзера [5, 6] лягли в основу усталеного погляду на фізику фазових переходів у сегнетовій солі, згідно з яким фазові переходи у сегнетовій солі є типу лад-безлад. 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; двомінімумний потенціал, в якому рухаються диполі, є асиметричним. Ці диполі формують дві взаємопроникаючі підгратки з локальними потенціалами, що є дзеркальними відображеннями одна одної. В результаті, навіть якщо в кожній підгратці диполі є повністю впорядковані (наявна підграткова поляризація), сумарна поляризація в кристалі буде рівною нулю.

Ці положення лягли в основу моделі Міцуї [7], яку зазвичай використовують при теоретичному дослідженні сегнетової солі.

Проте останні структурні дослідження сегнетової солі суттєво змінили уявлення про фазовий перехід у сегнетовій солі і показали, що механізм фазового переходу є складнішим. Результати нейтронного розсіяння [8, 9] засвідчили, що гідроксильні групи $OH_5$ не здійснюють орієнтаційного руху і в результаті відіграють малу роль у фазовому переході, принаймні для дейтерованої сегнетової солі. Згідно з експериментами щодо рентгенівського розсіяння [10], спонтанна поляризація у сегнетовій солі виникає внаслідок одночасного зміщення молекул тартрату і молекул води в оточенні іонів K та Na. Виконані у 90-их роках структурні роботи [3, 9–11] чітко встановили, що найбільших зміщень, індукованих фазовим переходом зазнають молекули води сформовані киснями $O_8$, $O_9$ і $O_{10}$. Ці дані підтвердив Кульда *та ін.* [12]: базуючись на своїх даних з дифракції рентгенівських променів він зробив висновок, що відповідальними за фазові переходи у сегнетовій солі, як і за спонтанну поляризацію є упорядкування киснів (або відповідних молекул води, сформованих цими киснями) $O_9$ і $O_{10}$, що зв'язані один з одним коливними зміщеннями кисню $O_8$. Тим не менше у інших деталях структурні моделі досі суттєво відрізняються одна від одної. Наприклад дані щодо рентгенівського розсіяння у монодоменному зразку [10] ймовірно свідчать про додаткове зміщення карбоксильних груп $O_3$-$C_4$-$O_4$. Структурні дані останніх досліджень щодо рентгенівської дифракції на порошку [3] показали неочікувано велике зміщення також і атомів вуглецю $C_1$, що з необхідністю привело до висновку про поворот цілої молекули тартрату.

Отже, проведені до цього часу структурні дослідження почасти заперечують одне одного і не можуть дати остаточну відповідь на питання про мікроскопічну природу фазових переходів в кристалі Rs.

Сучасне уявлення про динаміку параметра порядку в кристалі Rs теж не виглядає однозначним. Спочатку за рахунок спостережуваного критичного сповільнення дебаївської релаксаційної моди у ГГц-діапазоні в околі точок Кюрі фазовий перехід у сегнетовій солі було віднесено до типу лад-безлад [13–15]. Пізніше діелектричні вимірювання у субміліметровому діапазоні виявили резонансну граткову моду поблизу 22 см$^{-1}$, яка пом'якшується і передемпфовується при наближенні до фазового переходу знизу [16], що свідчить про характер фазового переходу суто типу зміщення. Наступні діелектричні вимірювання у ГГц-діапазоні [17] встановили співіснування



м'якої моди із релаксаційною модою у широкому температурному діапазоні (принаймні у діапазоні 100 K–300 K, див. наприклад [18]). Ці результати показали, що передемпфований відгук граткової моди не тотожний спостережуваній раніше дебаївській релаксації. Така ситуація, коли м'яка мода доповнюється релаксаційною модою є притаманною для систем, що мають механізм фазового переходу проміжного типу між лад-безлад і типу зміщення.

Дані щодо розсіяння нейтронів [19] пов'язали виявлену у параелектричній фазі м'яку моду із скорельованим рухом трьох з чотирьох молекул води (з тими самими, які найсильніше зміщуються при сегнетоелектричному фазовому переході). Було показано, що в м'якій моді коливання з найбільшими амплітудами вздовж $x$-осі здійснюють протифазні коливання молекул води $O_8$ та $O_{10}$, тоді як найбільші амплітуди вздовж $y$-осі мають протифазні коливання молекул води $O_9$ та $O_{10}$. Відносні статичні зміщення іонів ініціюють виникнення дипольних моментів в елементарних комірках, а разом із ними і фазовий перехід у сегнетоелектричну фазу.

Однак такі зміщення можна також проінтерпретувати і як зміну (з рівноімовірного на нерівноімовірне) заселення двох можливих положень невпорядкованої параелектричної структури (виявленої у структурних дослідженнях [20, 21]). Існування двох атомних позицій було підтверджено даними щодо дифракції нейтронів [9]; цей факт було взято за основу при побудові так званої моделі розщепленого атома (split-atom model) для кристала Rs [9].

Механізм фазового переходу лад-безлад було покладено в основу згаданої вище напівмікроскопічної моделі Міцуї. Незважаючи на простоту ця модель успішно пояснила наявність у сегнетової солі двох точок Кюрі а також поведінку цілого ряду інших фізичних характеристик.

Дослідження моделі Міцуї, сформульованої у термінах псевдоспінових операторів [13, 22], виявило, що вона може мати кілька типів температурної поведінки. В залежності від параметрів теорії у системі, що описується моделлю Міцуї, може відбуватися один фазовий перехід другого роду із сегнето- у параелектричну фазу (як це спостерігається у $RbHSO_4$), два фазових переходи другого роду (Rs, dRs), один низькотемпературний перехід першого роду і один високотемпературний фазовий перехід другого роду[1] ($NH_4HSO_4$), і т.д. В роботах [22–25] в рамках моделі Міцуї в наближенні молекулярного поля (НМП) були розраховані і досліджені спонтанна поляризація,

[1] щоб одержати таку послідовність фазових переходів слід припустити, що параметри теорії залежать від температури [26]

діелектрична проникність та інші термодинамічні характеристики згаданих вище кристалів.

Релаксаційна динаміка кристалів Rs, dRs та $RbHSO_4$ в рамках моделі Міцуї вивчалась в роботах Жекша [22,27], Морі [25], а також Левицького і співробітників [28–31]. В цих роботах було розраховано температурну залежність часів релаксації і динамічну проникність кристалів. Для сегнетової солі, зокрема, було одержано, що час релаксації зазнає критичного сповільнення в точках фазових переходів. Експеримент [13] зі свого боку показав, що час релаксації в цих точках є хоч і великий, проте скінченний. Отже, теоретично розрахована та експериментальна статична діелектрична проникність принципово відрізнялися: теоретична розбігалася в точках фазового переходу, а експериментальна залишалася скінченною. Було зрозуміло, що причина такої невідповідності теорії та експерименту полягає або в недосконалості моделі, або в недостатності використаного наближення. В роботах [22,27] модель Міцуї була доповнена врахуванням ефектів тунелювання. А в роботі [32] модель Міцуї розглядалася у вищому за молекулярне поле наближенні двочастинкового кластера. Жоден з цих кроків не дозволив одержати правильну температурну залежність часу релаксації в точках фазових переходів.

Слід зауважити, що в згаданих вище теоретичних роботах основну увагу було зосереджено на з'ясуванні можливості опису моделлю Міцуї лише окремих фізичних характеристик Rs і dRs. При цьому, досягнувши вибором параметрів теорії для вибраних фізичних характеристик хорошої згоди теорії з експериментом, не були розраховані інші фізичні характеристики. Такий підхід не дозволив впевнено стверджувати, що модель Міцуї адекватна кристалам Rs та dRs.

Ступінь згоди теорії з експериментом, а разом із нею і успіх в описі фізичних характеристик кристалів типу Rs на основі моделі Міцуї, в значній мірі залежить від вибраних модельних параметрів теорії. Вибір параметрів теорії, адекватних досліджуваним кристалам, в свою чергу, в значній мірі впирається в проблему загального вивчення фазових переходів у моделі Міцуї і їх залежність від параметрів теорії. Вакс в роботі [23] здійснив першу спробу дослідження можливих фазових переходів моделі Міцуї. В цій роботі наведено діаграму областей сегнетофази. Проте, одержана діаграма є доволі приблизною і не враховує поперечне поле. Вакс зазначив, що його результат є не повним, а також вказав на необхідність більш детального дослідження фазових переходів моделі Міцуї. Повну і правильну фазову діаграму нещодавно було побудовано Дубленичем [33].

Успішне вирішення проблеми некоректної поведінки часу релаксації та діелектричної проникності сегнетової солі в точках фазового переходу було знайдено після порівняння цих фізичних властивостей кристалів Rs та $RbHSO_4$. Виявилося, що для кристала $RbHSO_4$, який також описується моделлю Міцуї, відсутня зазначена проблема: як теорія так і експеримент виявляють особливість в точці фазового переходу для часу релаксації та статичної діелектричної проникності [30,34–36].



В роботі [37] було висловлено ідею, що джерелом відмінності у температурній поведінці часу релаксації сегнетової солі і $RbHSO_4$ є п'єзоелектричні властивості сегнетової солі (кристал $RbHSO_4$ не є п'єзоелектричним). В цій роботі модель Міцуї було модифіковано врахуванням п'єзоелектричної взаємодії псевдоспінової підсистеми із деформацією гратки і в рамках розширеної моделі було теоретично одержано скінченні значення часу релаксації в точках фазових переходів для затиснутого кристала сегнетової солі. Запропонований в роботі [37] підхід також дозволив пояснити відмінності діелектричних проникностей, виміряних у режимах затиснутого і вільного кристала. Загалом для часу релаксації і діелектричних проникностей вільного і затиснутого кристала було одержано хорошу згоду теорії з експериментом. Крім того, у цій роботі вперше було одержано єдиний набір параметрів теорії, який забезпечив добру згоду теорії з експериментом для багатьох відомих фізичних характеристик сегнетової солі: пружних, поздовжніх діелектричних і п'єзоелектричних.

В роботі [37] окрім статичних були дослідженні і динамічні характеристики сегнетової солі. В рамках методу Ґлаубера була розрахована динамічна проникність сегнетової солі і було описано спостережувану на експерименті дисперсію в мікрохвильовій області частот. Розрахунки показали, що основний вклад в дисперсію дає одна релаксаційна мода, і це підтверджується експериментом.

Після побудови моделі, що враховує п'єзоефект, з'явилася можливість дослідити динаміку в області частот $10^4$–$10^8$ Гц, де має місце п'єзорезонанс. В роботі [38] модель Міцуї із п'єзоелектричною взаємодією було доповнено врахуванням динаміки зсувної деформації $\varepsilon_4$ і в наближенні молекулярного поля одержано вираз для динамічної сприйнятливості. Цей вираз у високочастотній границі передбачає затискання кристала частотою. При $\omega \to \infty$ він співпадає із сприйнятливістю затиснутого кристала, а в статичній границі співпадає із сприйнятливістю вільного кристала, одержаними в [37]. В рамках цієї ж моделі в роботі [38] було розраховано швидкість поширення та коефіцієнт поглинання звуку і досліджено їх температурні

та частотні залежності. Слід відзначити, що в цій роботі вперше було здійснено модельний розрахунок коефіцієнта поглинання для кристала Rs. До її появи теоретичний опис цього явища обмежувався запропонованим Ландау і Халатніковим підходом, що грунтується на розкладі термодинамічного потенціалу за степенями параметра порядку.

Робота [37] спонукала по-новому теоретично розглянути такі питання, як вплив на фізичні властивості сегнетової солі зовнішніх чинників: наприклад, поля [39], гідростатичного [40] і одновісного $\sigma_4$ [41] тисків. В рамках нової моделі було досліджено частково дейтеровані сполуки сегнетової солі [42]. Щодо експериментальних робіт, то слід відзначити роботу Сливки з співавторами [43], в якій було досліджено вплив вологості, відпалу, зовнішнього тиску і електричного поля на фізичні властивості сегнетової солі. Сучасні методи експерименту, використані в цій роботі, оновили одержані раніше експериментальні дані для сегнетової солі.

Незважаючи на значний поступ, якого було досягнуто в роботі [37] і тих, що з'явилися слідом за нею, деякі проблеми теоретичного пояснення фізичних властивостей сегнетової солі залишаються досі не розв'язаними. Так, розрахована теоретично спонтанна поляризація є відчутно нижчою за експериментальну в усьому температурному інтервалі. Крім того розрахована теоретично дійсна частина динамічної діелектричної проникності при температурах, нижчих за температуру нижнього фазового переходу є значно вищою за експериментальну в мікрохвильовому частотному діапазоні.

Можемо зазначити кілька шляхів вирішення існуючих проблем. Наприклад, модель може бути доповнена врахуванням електрострикції, може бути доповнена врахуванням поперечного поля, може бути розширена з типу лад-безлад до змішаного: типу зміщення і лад-безлад (явно враховуючи зчеплення псевдоспінових мод із тими гратковими модами зміщення, чиї власні вектори пов'язані із виникненням спонтанної поляризації). Крім того, приймаючи до уваги реальну структуру кристала сегнетової солі, слід досліджувати не двопідграткову модель Міцуї, а більш точну, чотирипідграткову, розвинену в [44] на основі роботи [45][2]. Для вирішення існуючих проблем у теорії фізичних властивостей сегнетової солі також доцільно використати вищі наближення, наприклад, кластерне наближення.

Зрозуміло, що практично дослідити максимально адекватну сегнетовій солі модель (таку, що враховуватиме всі приведені вище доповнення) на даному етапі неможливо. Проте можна дослідити вплив на модель кожного з доповнень зокрема і з'ясувати, для яких фізичних характеристик кожне конкретне доповнення є важливим, а для яких ні.

[2]Зауважимо, що за відсутності зовнішніх поперечних електричних полів термодинаміка чотирипідграткової моделі як в [45], так і в [44] є еквівалентною термодинаміці двопідграткової моделі Міцуї.



В даній роботі для дослідження фізичних властивостей сегнетової солі ми доповнили розширену п'єзоелектричною взаємодією модель Міцуї [37] врахуванням поперечного поля. Аргументом на користь можливої присутності у модельному гамільтоніані доданків типу поперечного поля можуть служити наступні міркування. З однієї сторони, вище було згадано, що останні спектроскопічні дослідження проведені для кристала Rs показали одночасне співіснування резонансної граткової моди, яка пом'якшується при наближенні до точки Кюрі знизу і релаксаційної моди, яка виявляє дисперсію у мікрохвильовому діапазоні [17–19]. Фазовий перехід в такій системі є змішаного типу (лад-безлад і типу зміщення). З іншої сторони, якщо в гамільтоніан типу Ізінга ввести додатковий член, пов'язаний із поперечним полем, то система, яка описується таким гамільтоніаном і фазовий перехід в ній вже не будуть суто типу лад-безлад (за рахунок недіагональності гамільтоніана) а теж будуть змішаного типу. Крім того, в такій системі як і в реальному кристалі Rs буде присутня резонансна мода, яка буде тим яскравіше виражена, чим більшим буде поперечне поле. Ця відповідність дозволяє припустити, що модель із поперечним полем краще відповідатиме реальному кристалу. На даному етапі ми не з'ясовуватимемо можливий мікроскопічний механізм появи такого доданка із поперечним полем у гамільтоніані, залишивши це питання предметом майбутніх досліджень. Також у даній роботі залишимо поза розглядом динаміку у субміліметровому діапазоні, в якому проявляє себе резонансна мода. Відповідне дослідження ми також плануємо провести в одній з наступних робіт.

Дана робота є не першою, в якій для дослідження фізичних властивостей сегнетової солі розглядається модель Міцуї, доповнена поперечним полем (тут можна згадати роботи Жекша [27], Каленіка [24], Вакса [23], Морі [25]), проте всі попередні роботи не враховували важливу для теоретичного опису фізичних властивостей сегнетової солі п'єзоелектричну взаємодію і крім того обмежувалися дослідженням однієї-двох фізичних характеристик.

Після того, як в роботі [36] було зроблено суттєвий поступ у побудові фазової діаграми моделі Міцуї у наближенні молекулярного поля, а в роботі [33] завершено її побудову (також і з поперечним по-

лем), з'явилася можливість вичерпного дослідження сегнетової солі в рамках моделі Міцуї. Зокрема, стало можливим вибрати оптимальний набір параметрів теорії для опису одночасно багатьох фізичних характеристик сегнетової солі.

З допомогою фазової діаграми для моделі Міцуї з поперечним полем нами в даній роботі було одержано оптимальний набір модельних параметрів теорії і на його основі розраховано діелектричні (статичні та динамічні), п'єзоелектричні, пружні та теплові характеристики сегнетової солі.

Врахувавши поперечне поле в моделі Міцуї ми спробували з'ясувати, яким чином поперечне поле впливає на температурну поведінку спонтанної поляризації та на низькотемпературну поведінку дійсної частини динамічної діелектричної проникності сегнетової солі в мікрохвильовому діапазоні; чи забезпечить запропоноване розширення моделі кращу згоду теорії з експериментом для цих характеристик. Крім цього ми дослідили загалом вплив поперечного поля на фізичні характеристики сегнетової солі. Зокрема було вивчено вплив поперечного поля на явище п'єзоелектричного резонансу та на поширення та поглинання звука в кристалі Rs. Всі результати порівняно із результатами одержаними в рамках моделі, що не враховує поперечне поле.

На завершення слід сказати, що модель Міцуї окрім сегнетової солі використовується для опису і інших сполук. Так модель Міцуї застосовується при вивченні деяких властивостей високотемпературних надпровідників типу $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Наприклад, в роботі [46] для дослідження цієї сполуки було розглянуто модель Міцуї у випадковому поздовжньому полі, зумовленому вакансіями атомів кисню. В роботі [47] було досліджено рівноважні стани псевдоспін-електронної моделі з псевдоспіновою частиною гамільтоніана, яку можна звести до моделі Міцуї, та отримано набір фазових діаграм, зокрема, і при відсутності псевдоспін-електронної взаємодії. Пізніше [48] 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. З огляду на це, грунтовне дослідження моделі Міцуї та її модифікацій представляє і самостійний інтерес.



## 1. Діелектричні, пружні, п'єзоелектричні і теплові властивості сегнетоелектриків, що описуються моделлю Міцуї із врахуванням поперечного поля та п'єзоелектричної взаємодії

Будемо вивчати поведінку сегнетоелектриків типу лад-безлад з асиметричним двомінімумним потенціалом, для опису яких врахуємо поперечне поле а також п'єзоелектричні взаємодії. Вважатимемо, що поляризація напрямлена вздовж осі $x$ і виникає за рахунок впорядкування елементів структури в одному з двох можливих положень рівноваги. Вважатимемо, що компонента тензора деформації $\varepsilon_4$ впливає на енергії цих положень. Саме така ситуація має місце для кристалу сегнетової солі. Для дослідження цієї системи ми використаємо модифіковану модель Міцуї, запропоновану в роботі [37] і доповнену врахуванням поперечного поля:

$$\begin{aligned} H &= \sum_q \left[\frac{1}{2} v c_{44}^{E0} {\varepsilon_4}^2 - v e_{14}^0 E_{1q} \varepsilon_4 - \frac{1}{2} v \chi_{11}^{\varepsilon 0} E_{1q}^2\right] - \\ &- \sum_{q,q'} \left[\frac{1}{2} J_{qq'} (S_{q1}^z S_{q'1}^z + S_{q2}^z S_{q'2}^z) + K_{qq'} S_{q1}^z S_{q'2}^z\right] - \\ &- \sum_{qf} \left[\Omega S_{qf}^x + (\Delta_f - 2\psi_4 \varepsilon_4 + \mu E_{1q}) S_{qf}^z\right]. \end{aligned} \tag{1.1}$$

У гамільтоніані (1.1) величини $c_{44}^{E0}$, $e_{14}^0$, $\chi_{11}^{\varepsilon 0}$ у першій сумі — "затравочні" пружна стала, коефіцієнт п'єзоелектричної напруги і діелектрична сприйнятливість, $v$ — об'єм комірки, що містить пару псевдоспінів (диполів) з одного вузла $\mathbf{q}$ і різних підграток $f = 1, 2$ (надалі ми називатимемо її елементарною коміркою[3]). Друга сума описує пряму взаємодію між УЕС (упорядковуючими елементами структури): $J_{qq'} = J_{q'q}$ — потенціал взаємодії між УЕС, що належать до однакових підграток ($J_{qq} = 0$), а $K_{qq'} = K_{q'q}$ — потенціал взаємодії між УЕС, що належать до різних підграток. У третій сумі перший доданок є впливом поперечного поля, яке може виникати за рахунок обертання УЕС; другий доданок описує a) енергію, пов'язану з асиметрією потенціалу ($\Delta_f$ — параметр асиметрії потенціалу, в якому рухаються УЕС: $\Delta_1 = -\Delta_2 = \Delta$), b) взаємодію із полем, створеним за рахунок п'єзоелектричної деформації ($\psi_4$ — параметр п'єзоелектричної взаємодії), c) взаємодію із зовнішнім електричним

[3] Справжня елементарна комірка сегнетової солі містить дві пари псевдоспінів з двох вузлів і різних підграток; відповідно її об'єм є вдвічі більшим.

полем $E_{1q}$ ($\mu$ — ефективний дипольний електричний момент яким володіє елементарна комірка).

Дослідження будемо проводити у наближенні молекулярного поля. Здійснивши тотожне перетворення псевдоспінових операторів

$$S^z_{qf} = \left\langle S^z_{qf} \right\rangle + \Delta S^z_{qf} \tag{1.2}$$

і, знехтувавши квадратичними флуктуаціями, представимо вихідний гамільтоніан (1.1) у вигляді:

$$\begin{aligned} H &= \sum_q \left[ \frac{1}{2} v c^{E0}_{44} {\varepsilon_4}^2 - v e^0_{14} E_{1q} \varepsilon_4 - \frac{1}{2} v \chi^{\varepsilon 0}_{11} E^2_{1q} \right] + \\ &+ \sum_{qq'} \left[ \frac{1}{2} J_{qq'} \left( \left\langle S^z_{q1} \right\rangle \left\langle S^z_{q'1} \right\rangle + \left\langle S^z_{q2} \right\rangle \left\langle S^z_{q'2} \right\rangle \right) + \right. \\ &\left. + K_{qq'} \left\langle S^z_{q1} \right\rangle \left\langle S^z_{q'2} \right\rangle \right] - \sum_{qf} \boldsymbol{\mathcal{H}}_{qf} \boldsymbol{S}_{qf} \end{aligned} \tag{1.3}$$

де $\boldsymbol{\mathcal{H}}_{qf}$ — молекулярне поле, що діє на псевдоспін $\boldsymbol{S}_{qf}$

$$\mathcal{H}^x_{qf} = \Omega, \quad \mathcal{H}^y_{qf} = 0, \quad \mathcal{H}^z_{qf} = \varepsilon_{qf}, \tag{1.4}$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{q1} &= \sum_{q'} \left[ J_{qq'} \left\langle S^z_{q'1} \right\rangle + K_{qq'} \left\langle S^z_{q'2} \right\rangle \right] + \Delta - 2\psi_4 \varepsilon_4 + \mu E_{1q}, \\ \varepsilon_{q2} &= \sum_{q'} \left[ J_{qq'} \left\langle S^z_{q'2} \right\rangle + K_{qq'} \left\langle S^z_{q'1} \right\rangle \right] - \Delta - 2\psi_4 \varepsilon_4 + \mu E_{1q} \end{aligned} \tag{1.5}$$

Гамільтоніан (1.3) діагоналізується унітарним перетворенням $H' = U^+ H U$ де

$$U = \prod_{qf} U_{qf} \tag{1.6}$$

і

$$U_{qf} = \begin{pmatrix} \dfrac{\varepsilon_{qf} + \lambda_{qf}}{\sqrt{2\lambda_{qf}(\lambda_{qf} + \varepsilon_{qf})}} & \dfrac{\varepsilon_{qf} - \lambda_{qf}}{\sqrt{2\lambda_{qf}(\lambda_{qf} - \varepsilon_{qf})}} \\ \dfrac{\Omega}{\sqrt{2\lambda_{qf}(\lambda_{qf} + \varepsilon_{qf})}} & \dfrac{\Omega}{\sqrt{2\lambda_{qf}(\lambda_{qf} - \varepsilon_{qf})}} \end{pmatrix}, \tag{1.7}$$

$$\lambda_{qf} = \sqrt{{\varepsilon_{qf}}^2 + \Omega^2}, \tag{1.8}$$

що дає змогу обчислити рівноважні середні значення псевдоспінових операторів:

$$\langle \boldsymbol{S}_{qf} \rangle = \frac{\operatorname{Sp} \boldsymbol{S}_{qf} \, \mathrm{e}^{-\frac{H}{k_B T}}}{\operatorname{Sp} \mathrm{e}^{-\frac{H}{k_B T}}} = \frac{\operatorname{Sp} \boldsymbol{S}'_{qf} \, \mathrm{e}^{-\frac{H'}{k_B T}}}{\operatorname{Sp} \mathrm{e}^{-\frac{H'}{k_B T}}}, \tag{1.9}$$



де $\boldsymbol{S}'_{qf} = U^+ \boldsymbol{S}_{qf} U$, а $k_B$ — стала Больцмана. В результаті розрахунків отримаємо, що

$$\langle \boldsymbol{S}_{qf} \rangle = \frac{1}{2} \frac{\boldsymbol{\mathcal{H}}_{qf}}{\mathcal{H}_{qf}} \tanh \left( \frac{\mathcal{H}_{qf}}{2 k_B T} \right), \tag{1.10}$$

де $\mathcal{H}_{qf} \equiv |\boldsymbol{\mathcal{H}}_{qf}| = \lambda_{qf}$.

Вільна енергія кристала

$$F(4) = -k_B T \ln \operatorname{Sp} \mathrm{e}^{-\frac{H}{k_B T}}$$

у наближенні молекулярного поля матиме наступний вигляд:

$$\begin{aligned} F(4) &= \sum_q \left[ \frac{1}{2} v c^{E0}_{44} {\varepsilon_4}^2 - v e^0_{14} E_{1q} \varepsilon_4 - \frac{1}{2} v \chi^{\varepsilon 0}_{11} E^2_{1q} \right] + \\ &+ \sum_{qq'} \left[ \frac{1}{2} J_{qq'} \left( \left\langle S^z_{q1} \right\rangle \left\langle S^z_{q'1} \right\rangle + \left\langle S^z_{q2} \right\rangle \left\langle S^z_{q'2} \right\rangle \right) + \right. \\ &\left. + K_{qq'} \left\langle S^z_{q1} \right\rangle \left\langle S^z_{q'2} \right\rangle \right] - k_B T \sum_{qf} \ln \left( 2 \cosh \frac{\lambda_{qf}}{2 k_B T} \right). \end{aligned} \tag{1.11}$$

У однорідному зовнішньому полі система $6N$ рівнянь (1.10) (де $N$ — кількість вузлів) серед інших розв'язків має однорідний розв'язок: $\langle \boldsymbol{S}_{qf} \rangle \equiv \langle \boldsymbol{S}_{qf} \rangle_0 \neq f(\mathbf{q})$. Для кристала сегнетової солі $J_{qq'}, K_{qq'} > 0$ і саме однорідний розв'язок реалізує мінімум вільної енергії. У цьому випадку система рівнянь (1.10) набуде вигляд:

$$\langle \boldsymbol{S}_{qf} \rangle_0 = \frac{1}{2} \frac{\boldsymbol{\mathcal{H}}^{(0)}_f}{\mathcal{H}^{(0)}_f} \tanh \left( \frac{\mathcal{H}^{(0)}_f}{2 k_B T} \right), \tag{1.12}$$

із молекулярним полем $\boldsymbol{\mathcal{H}}^{(0)}_f$:

$$\mathcal{H}^{(0)x}_f = \Omega, \quad \mathcal{H}^{(0)y}_f = 0, \quad \mathcal{H}^{(0)z}_f = \varepsilon_f, \tag{1.13}$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= J_0 \left\langle S^z_{q1} \right\rangle_0 + K_0 \left\langle S^z_{q2} \right\rangle_0 + \Delta - 2\psi_4 \varepsilon_4 + \mu E_1, \\ \varepsilon_2 &= J_0 \left\langle S^z_{q2} \right\rangle_0 + K_0 \left\langle S^z_{q1} \right\rangle_0 - \Delta - 2\psi_4 \varepsilon_4 + \mu E_1, \end{aligned} \tag{1.14}$$

де

$$\begin{aligned} &J_0 = \sum_{q'} J_{qq'}, \quad K_0 = \sum_{q'} K_{qq'}; \\ &\mathcal{H}^{(0)}_f \equiv \left| \boldsymbol{\mathcal{H}}^{(0)}_f \right| = \lambda_f, \quad \lambda_f = \sqrt{\Omega^2 + \varepsilon^2_f}. \end{aligned} \tag{1.15}$$

z-компонента цієї системи рівнянь складає систему двох рівнянь ($f = 1, 2$) для визначення величин $\left\langle S^z_{qf} \right\rangle_0$:

$$\left\langle S^z_{qf} \right\rangle_0 = \frac{\varepsilon_f}{2\lambda_f} \tanh \frac{\lambda_f}{2k_B T}. \tag{1.16}$$

Введемо нові змінні

$$\boldsymbol{\xi} = \langle \boldsymbol{S}_{q1} \rangle_0 + \langle \boldsymbol{S}_{q2} \rangle_0 , \quad \boldsymbol{\sigma} = \langle \boldsymbol{S}_{q1} \rangle_0 - \langle \boldsymbol{S}_{q2} \rangle_0 . \tag{1.17}$$

де $\xi^z$ і $\sigma^z$ відіграють роль сегнетоелектричного і антисегнетоелектричного параметрів порядку. В цих змінних система рівнянь (1.16) перепишеться у вигляді:

$$\begin{cases} \xi^z = \dfrac{1}{2}\Big[\dfrac{\tilde{\varepsilon}_1}{\tilde{\lambda}_1} \tanh \dfrac{\tilde{\lambda}_1}{2T} + \dfrac{\tilde{\varepsilon}_2}{\tilde{\lambda}_2} \tanh \dfrac{\tilde{\lambda}_2}{2T}\Big], \\ \sigma^z = \dfrac{1}{2}\Big[\dfrac{\tilde{\varepsilon}_1}{\tilde{\lambda}_1} \tanh \dfrac{\tilde{\lambda}_1}{2T} - \dfrac{\tilde{\varepsilon}_2}{\tilde{\lambda}_2} \tanh \dfrac{\tilde{\lambda}_2}{2T}\Big], \end{cases} \tag{1.18}$$

з якої величини $\xi^z$ і $\sigma^z$ визначаються при відомих $T$, $E_1$, $\varepsilon_4$. У системі рівнянь (1.18) використано наступні позначення:

$$\begin{aligned} &\tilde{\varepsilon}_f = \varepsilon_f / k_B, \\ &\tilde{\varepsilon}_1 = \tilde{R}^+ \xi^z + \tilde{R}^- \sigma^z + \tilde{\Delta} - 2\tilde{\psi}_4 \varepsilon_4 + \tilde{\mu} E_1, \\ &\tilde{\varepsilon}_2 = \tilde{R}^+ \xi^z - \tilde{R}^- \sigma^z - \tilde{\Delta} - 2\tilde{\psi}_4 \varepsilon_4 + \tilde{\mu} E_1. \end{aligned} \tag{1.19}$$

Тут

$$\begin{aligned} &\tilde{\Omega} = \Omega / k_B, \quad \tilde{\Delta} = \Delta / k_B, \quad \tilde{\psi}_4 = \psi_4 / k_B, \quad \tilde{\mu} = \mu / k_B, \\ &\tilde{R}^\pm = \frac{\tilde{J}_0 \pm \tilde{K}_0}{2}, \quad \tilde{J}_0 = \frac{J_0}{k_B}, \quad \tilde{K}_0 = \frac{K_0}{k_B}. \end{aligned} \tag{1.20}$$

Отримана система (1.18) є системою двох рівнянь для визначення величин $\xi^z$ та $\sigma^z$.

При відомих $\xi^z$ і $\sigma^z$ величини $\xi^x$ і $\sigma^x$ визначаються із (1.12), (1.13), (1.17) наступним чином:

$$\xi^x = \frac{1}{2}\Big[\frac{\tilde{\Omega}}{\tilde{\lambda}_1} \tanh \frac{\tilde{\lambda}_1}{2T} + \frac{\tilde{\Omega}}{\tilde{\lambda}_2} \tanh \frac{\tilde{\lambda}_2}{2T}\Big], \tag{1.21}$$

$$\sigma^x = \frac{1}{2}\Big[\frac{\tilde{\Omega}}{\tilde{\lambda}_1} \tanh \frac{\tilde{\lambda}_1}{2T} - \frac{\tilde{\Omega}}{\tilde{\lambda}_2} \tanh \frac{\tilde{\lambda}_2}{2T}\Big]; \tag{1.22}$$



величини $\xi^y$, $\sigma^y$ в даній моделі рівні нулю.

Вираз для вільної енергії кристала сегнетової солі, що припадає на елементарну комірку (два псевдоспіни) $f(4) = F(4)/(k_B N)$ у змінних $\xi^z$ та $\sigma^z$ записується наступним чином:

$$\begin{aligned} f(4) &= \frac{1}{2}\tilde{v} c^{E0}_{44} {\varepsilon_4}^2 - \tilde{v} e^0_{14} \varepsilon_4 E_1 - \frac{1}{2}\tilde{v} \chi^{\varepsilon 0}_{11} {E_1}^2 + \\ &+ \frac{1}{2}\Big[\tilde{R}^+ (\xi^z)^2 + \tilde{R}^- (\sigma^z)^2\Big] - T \sum_f \ln\left(2 \cosh \frac{\tilde{\lambda}_f}{2T}\right), \end{aligned} \tag{1.23}$$

де $\tilde{v} = \dfrac{v}{k_B}$. Диференціюючи вільну енергію можна одержати п'єзоелектричні, пружні і діелектричні характеристики сегнетової солі.

З умов термодинамічної рівноваги

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

отримуємо вирази для напруги $\sigma_4$ та поляризації $P_1$:

$$\sigma_4 = c^{E0}_{44} \varepsilon_4 - e^0_{14} E_1 + \frac{2\tilde{\psi}_4}{\tilde{v}} \xi^z, \tag{1.24}$$

$$P_1 = e^0_{14} \varepsilon_4 + \chi^{\varepsilon 0}_{11} E_1 + \frac{\tilde{\mu}}{\tilde{v}} \xi^z. \tag{1.25}$$

Незалежною змінною є напруга а не деформація, тому при розв'язку системи рівнянь (1.18) необхідно виражати локальні поля через напругу $\sigma_4$. Скориставшись співвідношенням (1.24) можемо записати:

$$\varepsilon_4 = \frac{\sigma_4}{c^{E0}_{44}} + \frac{e^0_{14}}{c^{E0}_{44}} E_1 - \frac{2\tilde{\psi}_4}{\tilde{v} c^{E0}_{44}} \xi^z. \tag{1.26}$$

На основі (1.26) для локальних полів отримаємо наступні вирази:

$$\begin{aligned} &\tilde{\varepsilon}_1 = \tilde{R}'^+ \xi^z + \tilde{R}^- \sigma^z + \tilde{\Delta} + \tilde{\delta}, \\ &\tilde{\varepsilon}_2 = \tilde{R}'^+ \xi^z - \tilde{R}^- \sigma^z - \tilde{\Delta} + \tilde{\delta}, \\ &\tilde{\delta} = -\frac{2\tilde{\psi}_4}{c^{E0}_{44}} \sigma_4 + \tilde{\mu}' E_1, \end{aligned} \tag{1.27}$$

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

$$\tilde{R}'^+ = \tilde{R}^+ + \frac{4{\tilde{\psi}_4}^2}{\tilde{v} c^{E0}_{44}}, \quad \tilde{\mu}' = \tilde{\mu} - \frac{2\tilde{\psi}_4 e^0_{14}}{c^{E0}_{44}}. \tag{1.28}$$

Система (1.18), де локальні поля виражаються як (1.27) при $\sigma_4 = 0$, $E_1 = 0$ має розв'язки двох типів: із $\xi^z = 0$ і $\xi^z \neq 0$. Який саме розв'язок реалізується при кожній конкретній температурі визначається із умови мінімуму вільної енергії (1.23). Перший тип розв'язків описує параелектричну фазу, тоді як другий описує сегнетоелектричну фазу. У параелектричній фазі також маємо $\sigma^x = 0$.

На основі виразу (1.25) розрахуємо статичну діелектричну сприйнятливість досліджуваної системи вздовж a-осі у випадку механічно затиснутого кристала:

$$\chi_{11}^{\varepsilon} = \left(\frac{\partial P_1}{\partial E_1}\right)_{\varepsilon_4} = \chi_{11}^{\varepsilon 0} + \frac{\tilde{\mu}}{\tilde{v}} \left(\frac{\partial \xi^z}{\partial E_1}\right)_{\varepsilon_4}. \tag{1.29}$$

Тут і надалі, якщо не вказано протилежне, похідні беруться при постійній температурі $T$.

Величина $\left(\frac{\partial \xi^z}{\partial E_1}\right)_{\varepsilon_4}$ визначається диференціюванням системи рівнянь (1.18). Здійснивши необхідні розрахунки одержимо:

$$\chi_{11}^{\varepsilon} = \chi_{11}^{\varepsilon 0} + \frac{\tilde{\mu}^2}{\tilde{v}} f_1(\xi^z, \sigma^z), \tag{1.30}$$

де

$$f_1(\xi^z, \sigma^z) = \frac{e_1 - \tilde{R}^-({e_1}^2 - {e_2}^2)}{1 - e_1(\tilde{R}^+ + \tilde{R}^-) + \tilde{R}^+\tilde{R}^-({e_1}^2 - {e_2}^2)} \tag{1.31}$$

і використано такі позначення:

$$\begin{aligned} & e_1 = \frac{a_1 + a_2}{4T} + \frac{\tilde{\Omega}^2(b_1 + b_2)}{2}, \quad e_2 = \frac{a_1 - a_2}{4T} + \frac{\tilde{\Omega}^2(b_1 - b_2)}{2}, \\ & a_i = \frac{\tilde{\varepsilon}_i^2}{\tilde{\lambda}_i^2} - {\eta_i}^2, \quad b_i = \frac{\eta_i}{\tilde{\varepsilon}_i \tilde{\lambda}_i^2}, \qquad i = 1, 2; \\ & \eta_1 = \xi^z + \sigma^z, \quad \eta_2 = \xi^z - \sigma^z. \end{aligned} \tag{1.32}$$

Для вільного кристала розрахунок статичної діелектричної сприйнятливості вздовж a-осі

$$\chi_{11}^{\sigma} = \left(\frac{\partial P_1}{\partial E_1}\right)_{\sigma_4} = \chi_{11}^{\sigma 0} + \frac{\tilde{\mu}'}{\tilde{v}} \left(\frac{\partial \xi^z}{\partial E_1}\right)_{\sigma_4}$$

приводить до наступного виразу:

$$\chi_{11}^{\sigma} = \chi_{11}^{\sigma 0} + \frac{\tilde{\mu}'^2}{\tilde{v}} f_2(\xi^z, \sigma^z), \tag{1.33}$$



де

$$\chi_{11}^{\sigma 0} = \chi_{11}^{\varepsilon 0} + \frac{({e_{14}^0})^2}{c_{44}^{E0}}, \tag{1.34}$$

величина $f_2(\xi^z, \sigma^z)$ є наступною

$$f_2(\xi^z, \sigma^z) = \frac{e_1 - \tilde{R}^-({e_1}^2 - {e_2}^2)}{1 - e_1(\tilde{R}'^+ + \tilde{R}^-) + \tilde{R}'^+\tilde{R}^-({e_1}^2 - {e_2}^2)}, \tag{1.35}$$

а $\tilde{\mu}'$ та $\tilde{R}'^+$ представлено у (1.28).

У парафазі вирази для сприйнятливостей матимуть наступний вигляд:

$$\chi_{11}^{\varepsilon} = \chi_{11}^{\varepsilon 0} + \frac{\tilde{\mu}^2}{\tilde{v}} \frac{1}{T\frac{2\tilde{\varepsilon}\tilde{\lambda}^2}{\tilde{\varepsilon}^3(1-(\sigma^z)^2)+\tilde{\Omega}^2\sigma(2T-\sigma^z\tilde{\varepsilon})} - \tilde{R}^+}, \tag{1.36}$$

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

де

$$\tilde{\lambda} = \sqrt{\tilde{\varepsilon}^2 + \tilde{\Omega}^2}, \qquad \tilde{\varepsilon} = \tilde{R}^-\sigma^z + \tilde{\Delta}, \tag{1.38}$$

а $\sigma^z$ визначається із розв'язку рівняння

$$\sigma^z = \frac{\tilde{\varepsilon}}{\tilde{\lambda}} \tanh \frac{\tilde{\lambda}}{2T}. \tag{1.39}$$

Вираз (1.37) дозволяє знайти температури фазових переходів. Прирівнявши знаменник у (1.37) до нуля, і прийнявши до уваги вираз (1.39), можна записати наступну систему рівнянь для визначення температур фазових переходів:

$$\begin{cases} T_c \dfrac{2\tilde{\varepsilon}\tilde{\lambda}^2}{\tilde{\varepsilon}^3(1-(\sigma^z)^2) + \tilde{\Omega}^2\sigma^z(2T_c - \sigma^z\tilde{\varepsilon})} - \tilde{R}'^+ = 0, \\ \sigma^z = \dfrac{\tilde{\varepsilon}}{\tilde{\lambda}} \tanh \dfrac{\tilde{\lambda}}{2T_c}, \end{cases} \tag{1.40}$$

де $\tilde{\varepsilon}$, $\tilde{\lambda}$ приведено у (1.38).

Для коефіцієнта п'єзоелектричної напруги одержуємо наступний вираз:

$$e_{14} = \left(\frac{\partial P_1}{\partial \varepsilon_4}\right)_{E_1} = e_{14}^0 - \frac{2\tilde{\mu}\tilde{\psi}_4}{\tilde{v}} f_1(\xi^z, \sigma^z). \tag{1.41}$$

Обчислення пружної сталої при постійному полі приводять до наступного виразу:

$$c_{44}^{E} = \left(\frac{\partial \sigma_4}{\partial \varepsilon_4}\right)_{E_1} = c_{44}^{E0} - \frac{4\tilde{\psi}_4^2}{\tilde{v}} f_1(\xi^z, \sigma^z). \tag{1.42}$$

Коефіцієнт п'єзоелектричної деформації наступний:

$$d_{14} = \left(\frac{\partial P_1}{\partial \sigma_4}\right)_{E_1} = d_{14}^{0} - \frac{2\tilde{\mu}'\tilde{\psi}_4}{\tilde{v} c_{44}^{E0}} f_2(\xi^z, \sigma^z), \tag{1.43}$$

де

$$d_{14}^{0} = \frac{e_{14}^{0}}{c_{44}^{E0}}. \tag{1.44}$$

Величини $\chi_{11}^{\sigma}$, $d_{14}$ також можна виразити через $e_{14}$, $c_{44}^{E}$ і $\chi_{11}^{\varepsilon}$:

$$\chi_{11}^{\sigma} = \chi_{11}^{\varepsilon} + \frac{(e_{14})^2}{c_{44}^{E}}, \quad d_{14} = \frac{e_{14}}{c_{44}^{E}}. \tag{1.45}$$

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

$$\begin{aligned} S &= -\frac{R}{2}\left(\frac{\partial f(4)}{\partial T}\right)_{E_1,\varepsilon_4} = \\ &= \frac{R}{2}\left\{\sum_f \left[\ln\left(2\cosh\frac{\tilde{\lambda}_f}{2T}\right) - \frac{\tilde{\lambda}_f}{2T}\tanh\frac{\tilde{\lambda}_f}{2T}\right]\right\}, \end{aligned} \tag{1.46}$$

де $R$ — універсальна газова стала.

Молярну теплоємність, обумовлену псевдоспіновою підсистемою, при постійних напрузі та зовнішньому полі зручно обчислювати чисельним диференціюванням ентропії:

$$\Delta C^{\sigma E} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\sigma_4, E_1}. \tag{1.47}$$

В даній роботі розрахунок термодинамічних характеристик проводився при відсутності зовнішніх впливів: $\sigma_4 = 0$, $E_1 = 0$.

Слід зауважити, що якщо покласти $\tilde{\Omega} = 0$, то всі результати узгоджуються із отриманими раніше результатами роботи [37]. Усі результати для термодинамічних характеристик, одержані в рамках моделі Міцуї, що не враховує п'єзоелектричну взаємодію та враховує поперечне поле співпадають із приведеними у роботі [23].



## 2. Динамічні властивості. Затиснутий кристал

Динамічні властивості системи, що описується гамільтоніаном (1.1) ми будемо вивчати в рамках методу рівнянь Блоха. Метод рівнянь Блоха є розширенням наближення хаотичних фаз (НХФ), при якому враховується затухання і рух псевдоспіну у напрямку молекулярного поля.

Рівняння руху Гейзенберга для середніх значень псевдоспінових операторів мають вигляд:

$$\mathrm{i}\hbar\frac{d\langle \boldsymbol{S}_{qf}\rangle_t}{dt} = \langle[\boldsymbol{S}_{qf}, H]\rangle_t, \tag{2.1}$$

В рамках НХФ, яке є прямим узагальненням наближення молекулярного поля на випадок задач із часовою залежністю, в рівнянні Гейзенберга гамільтоніан беремо у вигляді (1.3). Після обчислення комутатора рівняння Гейзенберга набувають вигляду

$$\hbar\frac{d\langle \boldsymbol{S}_{qf}\rangle_t}{dt} = \langle \boldsymbol{S}_{qf}\rangle_t \times \boldsymbol{\mathcal{H}}_{qf}(t), \tag{2.2}$$

де $\boldsymbol{\mathcal{H}}_{qf}(t)$ — миттєві значення молекулярних полів:

$$\begin{aligned} &\mathcal{H}_{qf}^{x}(t) = \Omega, \quad \mathcal{H}_{qf}^{y} = 0, \quad \mathcal{H}_{qf}^{z}(t) = \varepsilon_{qf}(t), \\ &\varepsilon_{q1}(t) = \sum_{q'}\left[J_{qq'}\left\langle S_{q'1}^{z}\right\rangle_t + K_{qq'}\left\langle S_{q'2}^{z}\right\rangle_t\right] + \Delta - 2\psi_4\varepsilon_4(t) + \mu E_{1q}(t), \\ &\varepsilon_{q2}(t) = \sum_{q'}\left[J_{qq'}\left\langle S_{q'2}^{z}\right\rangle_t + K_{qq'}\left\langle S_{q'1}^{z}\right\rangle_t\right] - \Delta - 2\psi_4\varepsilon_4(t) + \mu E_{1q}(t) \end{aligned} \tag{2.3}$$

В даному розділі розглядається випадок високих частот, коли відбувається "затискання" кристала частотою [37]: спонтанна деформація кристала $\varepsilon_4$ не встигає реагувати на зміну зовнішнього поля і, отже, є незалежною від часу.

Будуючи рівняння руху, слід прийняти до уваги, що псевдоспіни релаксують до залежної від часу квазірівноваги, яка визначається миттєвим значенням молекулярного поля. Вважаючи, що поздовжня миттєвому молекулярному полю компонента псевдоспіну ($\langle \boldsymbol{S}_{qf}\rangle_{t\parallel}$) релаксує до свого квазірівноважного значення за час релаксації $T_1$, а поперечна ($\langle \boldsymbol{S}_{qf}\rangle_{t\perp}$) — за час $T_2$, можемо записати рівняння руху Блоха:

$$\hbar\frac{d\langle \boldsymbol{S}_{qf}\rangle_t}{dt} = \langle \boldsymbol{S}_{qf}\rangle_t \times \boldsymbol{\mathcal{H}}_{qf}(t) - \frac{\hbar}{T_1}\left[\langle \boldsymbol{S}_{qf}\rangle_{t\parallel} - \overline{\langle \boldsymbol{S}_{qf}\rangle_t}\right] - \frac{\hbar}{T_2}\langle \boldsymbol{S}_{qf}\rangle_{t\perp}. \tag{2.4}$$

Квазірівноважні середні $\overline{\langle \boldsymbol{S}_{qf}\rangle}_t$ визначаються наступним чином (див. (1.10)):

$$\overline{\langle \boldsymbol{S}_{qf}\rangle}_t = \frac{1}{2}\frac{\boldsymbol{\mathcal{H}}_{qf}(t)}{\mathcal{H}_{qf}(t)}\tanh\left[\frac{1}{2}\beta\mathcal{H}_{qf}(t)\right]. \tag{2.5}$$

Оскільки нас цікавить лінійний відгук системи на мале зовнішнє електричне поле

$$\delta E_{1q}(t) \quad (E_{1q}(t) = E_1 + \delta E_{1q}(t)), \tag{2.6}$$

то можемо представити $\langle \boldsymbol{S}_{qf}\rangle_t$ у вигляді суми постійного доданку $\langle \boldsymbol{S}_{qf}\rangle_0$ (рівноважне середнє значення, розраховане у наближенні молекулярного поля при наявності зовнішнього статичного однорідного поля $E_1$ і напруги $\sigma_4$) і залежного від часу малого відхилення $\delta\langle \boldsymbol{S}_{qf}\rangle_t$:

$$\langle \boldsymbol{S}_{qf}\rangle_t = \langle \boldsymbol{S}_{qf}\rangle_0 + \delta\langle \boldsymbol{S}_{qf}\rangle_t. \tag{2.7}$$

Аналогічно:

$$\boldsymbol{\mathcal{H}}_{qf}(t) = \boldsymbol{\mathcal{H}}_f^{(0)} + \delta\boldsymbol{\mathcal{H}}_{qf}(t) \tag{2.8}$$

$$\overline{\langle \boldsymbol{S}_{qf}\rangle}_t = \langle \boldsymbol{S}_{qf}\rangle_0 + \delta\overline{\langle \boldsymbol{S}_{qf}\rangle}_t. \tag{2.9}$$

Рівняння руху (2.4) тепер можуть бути лінеаризовані, якщо залишити лише члени, лінійні по відхиленнях $\delta\langle \boldsymbol{S}_{qf}\rangle_t$, $\delta\boldsymbol{\mathcal{H}}_{qf}(t)$, $\delta\overline{\langle \boldsymbol{S}_{qf}\rangle}_t$:

$$\begin{aligned}\hbar\frac{d\delta\langle \boldsymbol{S}_{qf}\rangle_t}{dt} &= \delta\langle \boldsymbol{S}_{qf}\rangle_t \times \boldsymbol{\mathcal{H}}_f^{(0)} + \langle \boldsymbol{S}_{qf}\rangle_0 \times \delta\boldsymbol{\mathcal{H}}_{qf}(t) - \\ &- \frac{\hbar}{T_1}\left[\delta\langle \boldsymbol{S}_{qf}\rangle_{t\parallel} - \delta\overline{\langle \boldsymbol{S}_{qf}\rangle}_{t\parallel}\right] - \\ &- \frac{\hbar}{T_2}\left[\delta\langle \boldsymbol{S}_{qf}\rangle_{t\perp} - \delta\overline{\langle \boldsymbol{S}_{qf}\rangle}_{t\perp}\right],\end{aligned} \tag{2.10}$$

де

$$\begin{aligned}&\delta\mathcal{H}^x_{qf}(t) = 0, \quad \delta\mathcal{H}^y_{qf}(t) = 0,\\ &\delta\mathcal{H}^z_{q1}(t) = \sum_{q'} J_{qq'}\delta\langle S^z_{q'1}\rangle_t + \sum_{q'} K_{qq'}\delta\langle S^z_{q'2}\rangle_t + \mu\delta E_{1q}(t),\\ &\delta\mathcal{H}^z_{q2}(t) = \sum_{q'} K_{qq'}\delta\langle S^z_{q'1}\rangle_t + \sum_{q'} J_{qq'}\delta\langle S^z_{q'2}\rangle_t + \mu\delta E_{1q}(t).\end{aligned}$$

Після приведення рівняння (2.10) до вигляду, в якому фігурує лише невідома величина $\delta\langle \boldsymbol{S}_{qf}\rangle_t$, наступного виконання перетворення



Фур'є

$$\delta\boldsymbol{U}_{qf}(t) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_k \delta\boldsymbol{U}_{kf}(t)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{kq}}, \quad M_{qq'} = \frac{1}{N}\sum_k M_k\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{k}(\mathbf{q}-\mathbf{q}')}$$

(де $\delta\boldsymbol{U}_{qf}(t)$ є $\delta\langle \boldsymbol{S}_{qf}\rangle_t$ або $\delta E_{1q}(t)$, а $M_{qq'}$ є $J_{qq'}$ або $K_{qq'}$), заміни змінних

$$\delta\langle \boldsymbol{S}_{k1}\rangle_t = \frac{\delta\boldsymbol{\xi}_k(t) + \delta\boldsymbol{\sigma}_k(t)}{2}, \quad \delta\langle \boldsymbol{S}_{k2}\rangle_t = \frac{\delta\boldsymbol{\xi}_k(t) - \delta\boldsymbol{\sigma}_k(t)}{2}, \tag{2.11}$$

і введення параметрів

$$\tilde{R}^+_k = \frac{\tilde{J}_k + \tilde{K}_k}{2},\ \tilde{R}^-_k = \frac{\tilde{J}_k - \tilde{K}_k}{2} \quad (\tilde{J}_k = J_k/k_B,\ \tilde{K}_k = K_k/k_B) \tag{2.12}$$

рівняння Блоха (2.10) записуються у матричному вигляді

$$\frac{\hbar}{k_B}\frac{d\boldsymbol{x}_k(t)}{dt} = A_k\boldsymbol{x}_k(t) - \tilde{\mu}\cdot\delta E_{1k}(t)\cdot\boldsymbol{b}, \tag{2.13}$$

де

$$A_k = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & -\tilde{\Omega} & 0 & a_{15} & a_{16}\\ a_{21} & a_{22} & 0 & -\tilde{\Omega} & a_{16} & a_{15}\\ a_{31} & a_{32} & -\frac{1}{T_2'} & 0 & a_{35} & a_{36}\\ a_{41} & a_{42} & 0 & -\frac{1}{T_2'} & a_{36} & a_{35}\\ a_{51} & a_{52} & -a_{35} & -a_{36} & a_{55} & a_{56}\\ a_{61} & a_{62} & -a_{36} & -a_{35} & a_{56} & a_{55}\end{pmatrix}, \tag{2.14}$$

$$\boldsymbol{x}_k(t) = \begin{pmatrix}\delta\xi^z_k(t)\\ \delta\sigma^z_k(t)\\ \delta\xi^y_k(t)\\ \delta\sigma^y_k(t)\\ \delta\xi^x_k(t)\\ \delta\sigma^x_k(t)\end{pmatrix},\ \boldsymbol{b} = \begin{pmatrix} b_1\\ b_2\\ \xi^x\\ \sigma^x\\ b_5\\ b_6\end{pmatrix}. \tag{2.15}$$

Компоненти матриці $A_k$:

$$
\begin{aligned}
&a_{11} = -1/T_2' + U_1 + \tilde{R}_k^+(Q_1+G_1); \quad a_{12} = U_2 + \tilde{R}_k^-(Q_2+G_2);\\
&a_{15} = V_1; \quad a_{16} = V_2;\\
&a_{21} = U_2 + \tilde{R}_k^+(Q_2+G_2); \quad a_{22} = -1/T_2' + U_1 + \tilde{R}_k^-(Q_1+G_1);\\
&a_{31} = \tilde{\Omega} - \tilde{R}_k^+\xi^x; \quad a_{32} = -\tilde{R}_k^-\sigma^x;\\
&a_{35} = -\left[\tilde{R}_0^+\xi^z - 2\tilde{\psi}_4\varepsilon_4\right]; \quad a_{36} = -\left[\tilde{R}_0^-\sigma^z + \tilde{\Delta}\right];\\
&a_{41} = -\tilde{R}_k^+\sigma^x; \quad a_{42} = \tilde{\Omega} - \tilde{R}_k^-\xi^x;\\
&a_{51} = V_1 + \tilde{R}_k^+H_1; \quad a_{52} = V_2 + \tilde{R}_k^-H_2;\\
&a_{55} = -1/T_2' + W_1; \quad a_{56} = W_2;\\
&a_{61} = V_2 + \tilde{R}_k^+H_2; \quad a_{62} = V_1 + \tilde{R}_k^-H_1;
\end{aligned}
\tag{2.16}
$$

компоненти вектора $\boldsymbol{b}$:

$$b_1 = -(Q_1+G_1), \quad b_2 = -(Q_2+G_2), \quad b_5 = -H_1, \quad b_6 = -H_2, \tag{2.17}$$

де використано наступні позначення:

$$
\begin{aligned}
&Q_{1,2} = \frac{1}{2T_2'}\left(\frac{\xi^z+\sigma^z}{\tilde{\varepsilon}_1} \pm \frac{\xi^z-\sigma^z}{\tilde{\varepsilon}_2}\right), U_{1,2} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{T_2'} - \frac{1}{T_1'}\right)\left(\frac{\tilde{\varepsilon}_1^2}{\tilde{\lambda}_1^2} \pm \frac{\tilde{\varepsilon}_2^2}{\tilde{\lambda}_2^2}\right),\\
&V_{1,2} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{T_2'} - \frac{1}{T_1'}\right)\left(\frac{\tilde{\Omega}\tilde{\varepsilon}_1}{\tilde{\lambda}_1^2} \pm \frac{\tilde{\Omega}\tilde{\varepsilon}_2}{\tilde{\lambda}_2^2}\right), \quad G_{1,2} = K_1\frac{\tilde{\varepsilon}_1^2}{\tilde{\lambda}_1^2} \pm K_2\frac{\tilde{\varepsilon}_2^2}{\tilde{\lambda}_2^2},\\
&W_{1,2} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{T_2'} - \frac{1}{T_1'}\right)\left(\frac{\tilde{\Omega}^2}{\tilde{\lambda}_1^2} \pm \frac{\tilde{\Omega}^2}{\tilde{\lambda}_2^2}\right), \quad H_{1,2} = K_1\frac{\tilde{\Omega}\tilde{\varepsilon}_1}{\tilde{\lambda}_1^2} \pm K_2\frac{\tilde{\Omega}\tilde{\varepsilon}_2}{\tilde{\lambda}_2^2},\\
&K_{1,2} = \frac{1}{T_1'}\frac{1}{4T\cosh^2\frac{\tilde{\lambda}_{1,2}}{2T}} - \frac{1}{2T_2'}\frac{\xi^z \pm \sigma^z}{\tilde{\varepsilon}_{1,2}}.
\end{aligned}
\tag{2.18}
$$

Часи релаксації $T_1'$ і $T_2'$ мають наступний вигляд:

$$T_1' = \frac{k_B}{\hbar}T_1, \qquad T_2' = \frac{k_B}{\hbar}T_2. \tag{2.19}$$



Здійснивши перетворення Фур'є

$$c(t) = \int_{-\infty}^{\infty} c(\omega)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}\,\mathrm{d}\,\omega$$

де під $c(t)$ ми розуміємо $\boldsymbol{x}_k(t)$ або $\delta E_{1k}(t)$, рівняння (2.13) приведемо до вигляду

$$\left(A_k - \mathrm{i}\tfrac{\hbar}{k_B}\omega\cdot I\right)\boldsymbol{x}_k(\omega) = \tilde{\mu}\cdot\delta E_{1k}(\omega)\cdot\boldsymbol{b}, \tag{2.20}$$

де символом $I$ позначено одиничну матрицю. Розв'язок рівняння (2.20) зручно подати у вигляді

$$\boldsymbol{x}_k(\omega) = \tilde{\mu}\cdot\delta E_{1k}(\omega)\left[\left(A_k - \mathrm{i}\tfrac{\hbar}{k_B}\omega\cdot I\right)^{-1}\boldsymbol{b}\right], \tag{2.21}$$

де $\left(A_k - \mathrm{i}\frac{\hbar}{k_B}\omega\cdot I\right)^{-1}$ позначає матрицю обернену до $\left(A_k - \mathrm{i}\frac{\hbar}{k_B}\omega\cdot I\right)$. Подавши розв'язок у вигляді (2.21) ми знехтували незалежним від поля розв'язком рівняння (2.13). Нас не цікавить ця частина розв'язку, оскільки вона пов'язана із початковими умовами і затухає із часом (це можна побачити із властивостей розв'язку, приведених нижче), а ми розглядаємо усталений в часі процес незалежний від початкових умов.

Записавши у співвідношенні (1.25) всі змінні величини як суму постійного (рівноважного) внеску та малого відхилення, одержимо, що

$$\delta P_{1k}(\omega)|_{\delta\varepsilon_4=0} = \chi_{11}^{\varepsilon 0}\cdot\delta E_{1k}(\omega) + \frac{\tilde{\mu}}{\tilde{v}}\cdot\delta\xi_k^z(\omega). \tag{2.22}$$

Приймемо до уваги, що $\delta\xi_k^z(\omega)$ є першою компонентою вектора $\boldsymbol{x}_k(\omega)$ (2.21), тоді вираз для динамічної сприйнятливості затиснутого кристала

$$\chi_{11}^{\varepsilon}(\boldsymbol{k},\omega) = \left(\frac{\delta P_{1k}(\omega)}{\delta E_{1k}(\omega)}\right)_{\delta\varepsilon_4=0}$$

запишеться:

$$\chi_{11}^{\varepsilon}(\boldsymbol{k},\omega) = \chi_{11}^{\varepsilon 0} + \frac{\tilde{\mu}^2}{\tilde{v}}F_1(\boldsymbol{k},\mathrm{i}\omega), \tag{2.23}$$

де

$$F_1(\boldsymbol{k},\mathrm{i}\omega) = \left[\left(A_k - \mathrm{i}\tfrac{\hbar}{k_B}\omega\cdot I\right)^{-1}\boldsymbol{b}\right]_1, \tag{2.24}$$

а індекс "1" знизу означає першу компоненту вектора, що одержується при множенні матриці $\left(A_k - \mathrm{i}\frac{\hbar}{k_B}\omega\cdot I\right)^{-1}$ на вектор $\boldsymbol{b}$.

Аналіз показує, що $F_1(\mathbf{0},0) = f_1(\xi^z,\sigma^z)$ при будь-яких значеннях часів релаксації $T_1$ і $T_2$. Отже сприйнятливість $\chi^{\varepsilon}_{11}(\mathbf{0},0)$ співпадає із статичною сприйнятливістю $\chi^{\varepsilon}_{11}$ (1.30). Якщо покласти поперечне поле рівним нулю і ототожнити час релаксації $T_1$ із параметром $\alpha$, який є характерним часом зміни псевдоспінами свого стану в моделі Глаубера, то для динамічної сприйнятливості отримаємо результат, що співпадає із результатом роботи [37].

Легко бачити, що функція $F_1(\boldsymbol{k},\mathrm{i}\omega)$ є правильним раціональним дробом від $\gamma$

$$\gamma = \mathrm{i}\frac{\hbar}{k_B}\omega$$

чисельник якого є поліномом по $\gamma$ не вище 5-го степеня, а знаменник є поліномом по $\gamma$ 6-го степеня. Тому функцію $F_1(\boldsymbol{k},\mathrm{i}\omega)$ можна представити у вигляді суми простих дробів, і у випадку невиродженого спектру матриці $A_k$ вона матиме лише прості полюси. В цьому випадку функція $F_1(\boldsymbol{k},\mathrm{i}\omega)$ матиме наступний вигляд:

$$F_1(\boldsymbol{k},\mathrm{i}\omega) = \sum_{i=1}^{n}\frac{k_i\tau_i}{1+\mathrm{i}\omega\tau_i} + \sum_{j=n+1}^{m}\left(\frac{q_j}{\mathrm{i}\omega-\lambda_j} + \frac{q_j^*}{\mathrm{i}\omega-\lambda_j^*}\right). \qquad (2.25)$$

Тут величини $k_i$, $\tau_i$ є дійсні числа, $q_j$, $\lambda_j$ — комплексні, $n$ — кількість дійсних (рівних $-1/\tau_i$), а $2(m-n)$ — кількість комплексних (рівних $\lambda_j$, $\lambda_j^*$) власних значень матриці $A_k$. Зрозуміло, що загалом матриця $A_k$ має 6 власних значень і, як наслідок, функція $F_1(\boldsymbol{k},\mathrm{i}\omega)$ має 6 простих полюсів. Слід зауважити, що із самого способу побудови рівнянь Блоха випливає, що при скінченних $T_1$, $T_2$ всі $\tau_i$ будуть завжди додатні, а величини $\lambda_j$ завжди матимуть від'ємну дійсну частину. Перша сума у виразі (2.25) є вкладом дебаївських (релаксаційних) мод у динамічну діелектричну сприйнятливість.

У параелектричній фазі вираз для динамічної діелектричної сприйнятливості можна записати наступним чином:

$$\chi^{\varepsilon(0)}_{11}(\boldsymbol{k},\omega) = \chi^{\varepsilon 0}_{11} + \frac{\tilde{\mu}^2}{\tilde{v}}F_1^{(0)}(\boldsymbol{k},\mathrm{i}\omega), \qquad (2.26)$$

$$F_1^{(0)}(\boldsymbol{k},\mathrm{i}\omega) = \left[\left(A_k^{(0)} - \mathrm{i}\tfrac{\hbar}{k_B}\omega\cdot I\right)^{-1}\boldsymbol{b}^{(0)}\right]_1. \qquad (2.27)$$



Тут матриця $A_k^{(0)}$ та вектор $\boldsymbol{b}^{(0)}$ мають вигляд[4]:

$$A_k^{(0)} = \begin{pmatrix} a_{11} & -\tilde{\Omega} & a_{16} \\ a_{31} & -\frac{1}{T_2'} & a_{36} \\ a_{61} & -a_{36} & a_{55} \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{b}^{(0)} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_3 \\ b_6 \end{pmatrix}, \qquad (2.28)$$

де

$$a_{11} = -1/T_2' + U + \tilde{R}_k^+(Q+G); \quad a_{16} = V; \quad a_{31} = \tilde{\Omega} - \tilde{R}_k^+\xi^x;$$
$$a_{36} = -\left[\tilde{R}_0^-\sigma^z + \tilde{\Delta}\right]; \quad a_{61} = V + \tilde{R}_k^+ H; \quad a_{55} = -1/T_2' + W; \qquad (2.29)$$

компоненти вектора $\boldsymbol{b}^{(0)}$:

$$b_1 = -(Q+G), \quad b_3 = \xi^x, \quad b_6 = -H, \qquad (2.30)$$

і використано наступні позначення:

$$Q = \frac{1}{T_2'}\frac{\sigma^z}{\tilde{\varepsilon}}, \quad U = \left(\frac{1}{T_2'} - \frac{1}{T_1'}\right)\frac{\tilde{\varepsilon}^2}{\tilde{\lambda}^2}, \quad V = \left(\frac{1}{T_2'} - \frac{1}{T_1'}\right)\frac{\tilde{\Omega}\tilde{\varepsilon}}{\tilde{\lambda}^2},$$
$$W = \left(\frac{1}{T_2'} - \frac{1}{T_1'}\right)\frac{\tilde{\Omega}^2}{\tilde{\lambda}^2}, \quad G = 2K\frac{\tilde{\varepsilon}^2}{\tilde{\lambda}^2}, \quad H = 2K\frac{\tilde{\Omega}\tilde{\varepsilon}}{\tilde{\lambda}^2}$$
$$K = \frac{1}{T_1'}\frac{1}{4T\cosh^2\frac{\tilde{\lambda}}{2T}} - \frac{1}{2T_2'}\frac{\sigma^z}{\tilde{\varepsilon}},$$
$$\tilde{\lambda} = \sqrt{\tilde{\Omega}^2 + \tilde{\varepsilon}^2}, \quad \tilde{\varepsilon} = \tilde{R}^-\sigma^z + \tilde{\Delta}. \qquad (2.31)$$

Отже, динаміка у парафазі описується лише трьома модами. В залежності від власних значень матриці $A_k^{(0)}$ моди можуть бути або всі релаксаційними (всі власні значення дійсні і від'ємні), або одна релаксаційною, а інші дві міститимуть резонансну складову (комплексно спряжені власні значення із від'ємною дійсною частиною).

В роботі [27] для моделі Міцуї із поперечним полем, проте без п'єзоелектричної взаємодії, в рамках методу рівнянь Блоха, що нехтує затуханням поперечної компоненти псевдоспіну ($1/T_2 = 0$) було одержано вираз для часу релаксації у парафазі, який, як стверджують автори, є пропорційним до часу одночастинкової релаксації $T_1$. Аналіз отриманих нами результатів показує, що насправді ця залежність є складнішою і, отже, результат роботи [27] є хибним.

В даній роботі всі розрахунки проводилися при $\boldsymbol{k}$=0.

[4] У параелектричній фазі маємо $\xi^z = 0$ і $\sigma^x = 0$. Відповідно матриця $A_k$ (2.13) у парафазі має два інваріантні підпростори розмірності 3 за рахунок чого флуктуації $\delta\xi_k^z(\omega)$ визначаються дією цієї матриці лише в одному з підпросторів, а саме матрицею $A_k^{(0)}$.

## 3. Динамічні властивості вільного кристала. П'єзоелектричний резонанс

Динамічні властивості у випадку вільного кристала будемо вивчати, як і раніше, в рамках методу рівнянь Блоха (2.4) із молекулярними полями у формі (2.3). Проте, на відміну від попереднього випадку, тут розгляд ведеться на нижчих частотах ($10^4$–$10^7$ Гц), недостатніх для затискання кристала. Тому деформації $\varepsilon_4$ є залежними від часу. Низькі частоти дозволяють нам розглядати задачу у довгохвильовому наближенні, в якому кристал вважатимемо суцільним середовищем. З одного боку ми вважатимемо, що всі величини не залежать від вузла гратки $q$, а з другого вважатимемо їх залежними від просторових координат.

Записавши $\varepsilon_4(t)$ аналогічно (2.6), (2.7), (2.8), (2.9) у вигляді суми постійного доданка і малого відхилення

$$\varepsilon_4(t) = \varepsilon_4^{(0)} + \delta\varepsilon_4(t) \tag{3.1}$$

рівняння Блоха після лінеаризації знов набудуть аналогічного до (2.10) вигляду

$$\begin{aligned} \hbar\frac{d\delta\langle \boldsymbol{S}_{qf}\rangle_t}{dt} &= \delta\langle \boldsymbol{S}_{qf}\rangle_t \times \boldsymbol{\mathcal{H}}_f^{(0)} + \langle \boldsymbol{S}_{qf}\rangle_0 \times \delta\boldsymbol{\mathcal{H}}_f(t) - \\ &- \frac{\hbar}{T_1}\Big[\delta\langle \boldsymbol{S}_{qf}\rangle_{t\|} - \delta\overline{\langle \boldsymbol{S}_{qf}\rangle}_{t\|}\Big] - \\ &- \frac{\hbar}{T_2}\Big[\delta\langle \boldsymbol{S}_{qf}\rangle_{t\perp} - \delta\overline{\langle \boldsymbol{S}_{qf}\rangle}_{t\perp}\Big], \end{aligned} \tag{3.2}$$

проте із відхиленнями молекулярних полів від рівноваги у формі

$$\begin{aligned} &\delta\mathcal{H}_f^x(t) = 0, \quad \delta\mathcal{H}_f^y(t) = 0, \\ &\delta\mathcal{H}_1^z(t) = J_0\delta\langle S_{q1}^z\rangle_t + K_0\delta\langle S_{q2}^z\rangle_t - 2\psi_4\delta\varepsilon_4(t) + \mu\delta E_1(t), \\ &\delta\mathcal{H}_2^z(t) = K_0\delta\langle S_{q1}^z\rangle_t + J_0\delta\langle S_{q2}^z\rangle_t - 2\psi_4\delta\varepsilon_4(t) + \mu\delta E_1(t). \end{aligned}$$

Після заміни змінних

$$\delta\left\langle \boldsymbol{S}_{q1}\right\rangle_t = \frac{\delta\boldsymbol{\xi}(t) + \delta\boldsymbol{\sigma}(t)}{2}, \quad \delta\left\langle \boldsymbol{S}_{q2}\right\rangle_t = \frac{\delta\boldsymbol{\xi}(t) - \delta\boldsymbol{\sigma}(t)}{2}, \tag{3.3}$$

рівняння Блоха (3.2) записуються у вигляді

$$\frac{\hbar}{k_B}\frac{d\boldsymbol{x}(t)}{dt} = A_0\boldsymbol{x}(t) + [2\tilde{\psi}_4\delta\varepsilon_4(t) - \tilde{\mu}\cdot\delta E_{1k}(t)]\cdot\boldsymbol{b}, \tag{3.4}$$



де матриця $A_0$ та вектори $\boldsymbol{x}(t)$, $\boldsymbol{b}$ визначаються виразами (2.14) та (2.15) при $\boldsymbol{k}$=0.

Динаміку компоненти $\varepsilon_4$ тензора деформацій будемо описувати класичними (ньютонівськими) рівняннями руху

$$\rho\frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \sum_j \frac{\partial\sigma_{ij}}{\partial x_j} \tag{3.5}$$

де $\rho = 1.767$ г/см$^3$ є густина кристала, $u_i$ є $i$-компонента поля зміщень, і $\sigma_{ij}$ є $ij$-компонента тензора деформацій ($\sigma_{yz} = \sigma_4$).

Розглянемо в рамках запропонованого методу відгук тонкої квадратної пластинки $l \times l$, вирізаної у (100)-площині, на зовнішнє електричне поле $E_1(t)$. Електричне поле та механічна напруга індукують деформацію $\varepsilon_4(t)$, яка визначається з поля зміщень як

$$\varepsilon_4(t) = \frac{\partial u_y}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial y}. \tag{3.6}$$

Обмежимося розглядом випадку, коли всі компоненти тензора деформацій $\varepsilon_{ij}$, окрім $\varepsilon_4$, рівні нулю. Цим ми дещо спрощуємо задачу, оскільки у сегнетоелектричній фазі за рахунок ненульових відповідних пружних сталих при наявній напрузі $\sigma_4$ повинні бути присутні також і деформації $\varepsilon_{1,2,3}$. Внаслідок запропонованого спрощення, рівняння руху (3.4), після розкладу величин на суму рівноважної та флуктуаційної частин $u_{y,z}(t) = u_{y,z}^{(0)} + \delta u_{y,z}(t)$, $\quad \sigma_4(t) = \sigma_4^{(0)} + \delta\sigma_4(t)$, запишуться у вигляді:

$$\begin{aligned} \rho\frac{\partial^2\delta u_y(t,z)}{\partial t^2} &= \frac{\partial\delta\sigma_4(t,y,z)}{\partial z} \\ \rho\frac{\partial^2\delta u_z(t,y)}{\partial t^2} &= \frac{\partial\delta\sigma_4(t,y,z)}{\partial y}, \end{aligned} \tag{3.7}$$

де враховано, що $\varepsilon_2 = \frac{\partial u_y}{\partial y} = 0$, $\quad \varepsilon_3 = \frac{\partial u_z}{\partial z} = 0$ і, отже, $u_y \neq f(y)$, $\quad u_z \neq f(z)$, рівноважні зміщення $u_{y,z}^{(0)}$ і зовнішня напруга $\sigma_4^{(0)}$ відсутні, а також враховано незалежність фізичних величин від координати $x$.

На основі виразу (1.24) для флуктуації напруги можемо записати

$$\delta\sigma_4 = c_{44}^{E0}\delta\varepsilon_4 + 2\frac{\tilde{\psi}_4}{\tilde{v}}\delta\xi^z - e_{14}^0\delta E_1. \tag{3.8}$$

Прийнявши до уваги, що

$$\delta\varepsilon_4 = \frac{\partial\delta u_y}{\partial z} + \frac{\partial\delta u_z}{\partial y}$$

і підставивши (3.8) у (3.7) отримаємо рівняння руху у вигляді

$$\left.\begin{aligned}\rho\frac{\partial^2\delta u_y(t,z)}{\partial t^2} &= c_{44}^{E0}\frac{\partial^2\delta u_y(t,z)}{\partial z^2} + 2\frac{\tilde{\psi}_4}{\tilde{v}}\frac{\partial\delta\xi^z(t)}{\partial z} - e_{14}^0\frac{\partial\delta E_1(t)}{\partial z}\\ \rho\frac{\partial^2\delta u_z(t,y)}{\partial t^2} &= c_{44}^{E0}\frac{\partial^2\delta u_z(t,y)}{\partial y^2} + 2\frac{\tilde{\psi}_4}{\tilde{v}}\frac{\partial\delta\xi^z(t)}{\partial y} - e_{14}^0\frac{\partial\delta E_1(t)}{\partial y}\end{aligned}\right\} \quad (3.9)$$

де виключено із розгляду флуктуації напруження $\delta\sigma_4$. Обмежившись розглядом безградієнтних полів випишемо всю систему, яку слід розв'язати:

$$\left.\begin{aligned}\frac{\hbar}{k_B}\frac{d\boldsymbol{x}(t)}{dt} &= A_0\boldsymbol{x}(t) + [2\tilde{\psi}_4\delta\varepsilon_4(t,y,z) - \tilde{\mu}\cdot\delta E_1(t)]\cdot\boldsymbol{b}\\ \delta\varepsilon_4(t,y,z) &= \frac{\partial\delta u_y(z,t)}{\partial z} + \frac{\partial\delta u_z(y,t)}{\partial y}\\ \rho\frac{\partial^2\delta u_y(t,z)}{\partial t^2} &= c_{44}^{E0}\frac{\partial^2\delta u_y(t,z)}{\partial z^2} + 2\frac{\tilde{\psi}_4}{\tilde{v}}\frac{\partial\delta\xi^z(t)}{\partial z}\\ \rho\frac{\partial^2\delta u_z(t,y)}{\partial t^2} &= c_{44}^{E0}\frac{\partial^2\delta u_z(t,y)}{\partial y^2} + 2\frac{\tilde{\psi}_4}{\tilde{v}}\frac{\partial\delta\xi^z(t)}{\partial y}.\end{aligned}\right\} \quad (3.10)$$

Здійснивши часове перетворення Фур'є можна розв'язати перше рівняння системи (3.10) відносно $\delta\xi^z(\omega)$:

$$\delta\xi^z(\omega) = [\tilde{\mu}\cdot\delta E_1(\omega) - 2\tilde{\psi}_4\delta\varepsilon_4(y,z,\omega)]\cdot F_1(\mathbf{0},\mathrm{i}\omega). \quad (3.11)$$

Підставивши сюди замість $\delta\varepsilon_4$ його вираз через $\delta u_y$ і $\delta u_z$ (друге рівняння системи (3.10)) і підставивши одержаний результат у третє і четверте рівняння системи (3.10), зменшимо кількість рівнянь і невідомих до двох:

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial^2\delta u_y(\omega,z)}{\partial z^2} + k^2\delta u_y(\omega,z) = 0,\\ \frac{\partial^2\delta u_z(\omega,y)}{\partial y^2} + k^2\delta u_z(\omega,y) = 0,\end{aligned}\right\} \quad (3.12)$$

де $k$ залежить від $\omega$ згідно наступного закону дисперсії

$$k = \omega\sqrt{\frac{\rho}{c_{44}^E(\omega)}} \quad (3.13)$$

і

$$c_{44}^E(\omega) = c_{44}^{E0} - \frac{4\tilde{\psi}_4^2}{\tilde{v}}F_1(\mathbf{0},\mathrm{i}\omega) \quad (3.14)$$



є динамічною пружною сталою, яка у граничному випадку $\omega\to 0$ співпадає із статичною (1.42).

Розв'язавши рівняння (3.12), розрахувавши із розв'язку деформацію та наклавши на неї граничні умови у вигляді

$$\delta\varepsilon_4(\omega,0,0) = \delta\varepsilon_4(\omega,0,l) = \delta\varepsilon_4(\omega,l,0) = \delta\varepsilon_4(\omega,l,l) = \delta\varepsilon_4^{(0)}(\omega) \quad (3.15)$$

одержимо, що флуктуація деформації записується у вигляді

$$\delta\varepsilon_4(\omega,y,z) = \delta\varepsilon_4^{(0)}(\omega)f(\omega,y,z), \quad (3.16)$$

$$f(\omega,y,z) = \frac{1}{1+\alpha}\left[\cos kz + \alpha\cos ky + \tan\frac{kl}{2}(\sin kz + \alpha\sin ky)\right], \quad (3.17)$$

де $\alpha$ визначається додатковими умовами коливного процесу і є функцією частоти.

Із умови термодинамічної рівноваги (3.8) можемо виключити варіацію $\delta\xi^z$. Скориставшись розв'язком (3.11), одержимо

$$\delta\sigma_4 = c_{44}^E(\omega)\delta\varepsilon_4 - e_{14}(\omega)\delta E_1(\omega), \quad (3.18)$$

де $c_{44}^E(\omega)$ визначається згідно (3.14), а динамічний коефіцієнт п'єзоелектричної напруги $e_{14}(\omega)$ є таким:

$$e_{14}(\omega) = e_{14}^0 - \frac{2\tilde{\mu}\tilde{\psi}_4}{\tilde{v}}F_1(\mathbf{0},\mathrm{i}\omega). \quad (3.19)$$

Приймемо до уваги, що розглядається динаміка вільного кристала, і, отже, покладемо у виразі (3.18) на границі кристала $\delta\sigma_4 = 0$. Тепер одразу можемо знайти $\delta\varepsilon_4^{(0)}$:

$$\delta\varepsilon_4^{(0)}(\omega) = \frac{e_{14}(\omega)}{c_{44}^E(\omega)}\delta E_1(\omega). \quad (3.20)$$

Щоб знайти динамічну сприйнятливість вільного кристала, запишемо вираз для варіації поляризації, який одержується із умови термодинамічної рівноваги (1.25):

$$\delta P_1(\omega) = e_{14}^0\delta\varepsilon_4(\omega) + \chi_{11}^{\varepsilon 0}\delta E_1(\omega) + \frac{\tilde{\mu}}{\tilde{v}}\delta\xi^z(\omega), \quad (3.21)$$

де всі варіації, крім варіації поля, залежать від просторових координат $y$, $z$. Виключивши, як раніше, варіацію $\delta\xi^z(\omega)$, одержимо:

$$\delta P_1(\omega,y,z) = e_{14}(\omega)\delta\varepsilon_4(\omega,y,z) + \chi_{11}^{\varepsilon}(\omega)\delta E_1(\omega), \quad (3.22)$$

де $e_{14}(\omega)$ приведено у (3.19), а $\chi_{11}^{\varepsilon}(\omega)$ є динамічною сприйнятливістю затиснутого кристала (2.23) при $\boldsymbol{k} = \mathbf{0}$. Перепишемо ще раз вираз (3.22), врахувавши, що варіація деформації має вигляд (3.16) із позначенням (3.20):

$$\delta P_1(\omega, y, z) = \left[\frac{e_{14}^2(\omega)}{c_{44}^E(\omega)} f(\omega, y, z) + \chi_{11}^{\varepsilon}(\omega)\right] \delta E_1(\omega). \tag{3.23}$$

Спостережувана динамічна сприйнятливість рівна відношенню середньої варіації поляризації, розрахованої по всьому об'єму кристала до варіації поля:

$$\tilde{\chi}_{11}^{\sigma}(\omega) = \frac{1}{l^2} \frac{1}{\delta E_1(\omega)} \int_0^l dy \int_0^l dz \delta P_1(\omega, y, z). \tag{3.24}$$

Розрахунок інтеграла приводить до наступного результату для динамічної сприйнятливості вільного кристала:

$$\tilde{\chi}_{11}^{\sigma}(\omega) = \chi_{11}^{\varepsilon}(\omega) + T(\omega) \left[\chi_{11}^{\sigma}(\omega) - \chi_{11}^{\varepsilon}(\omega)\right]. \tag{3.25}$$

Тут

$$T(\omega) = \frac{2}{kl} \tan \frac{kl}{2}, \tag{3.26}$$

$$\chi_{11}^{\sigma}(\omega) = \chi_{11}^{\varepsilon}(\omega) + \frac{e_{14}^2(\omega)}{c_{44}^E(\omega)}. \tag{3.27}$$

Величина $k$ визначається дисперсійним співвідношенням (3.13), а $\chi_{11}^{\sigma}(\omega)$ — частотнозалежний аналог величини $\chi_{11}^{\sigma}$ (див. (1.45)), що співпадає із нею у границі $\omega \to 0$. Необхідно також зауважити, що динамічна сприйнятливість вільного кристала $\tilde{\chi}_{11}^{\sigma}(\omega)$ не залежить від величини $\alpha$, що фігурує у виразі для $f(\omega, y, z)$.

Проаналізуємо одержаний результат. У статичній границі $\omega \to 0$ маємо $T(\omega) \to 1$, і, отже, динамічна сприйнятливість вільного кристала співпадає із статичною. У високочастотній границі маємо $T(\omega) \to 0$, тобто одержуємо статичну сприйнятливість затиснутого кристала, яка має дисперсію у мікрохвильовій області.

У проміжній області частот динамічна сприйнятливість має численні резонансні піки на частотах, які, приблизно, можна визначити із рівності $\mathrm{Re}[1/T(\omega_n)] = 0$ або $\mathrm{Re}[k_n l/2] = \pi(2n+1)/2$. Залежність динамічної пружної сталої $c_{44}^E(\omega)$ від частоти є відчутною лише в області мікрохвильової дисперсії діелектричної сприйнятливості $10^9 \sim 10^{12}$ Гц. Нижче цієї частоти величина $c_{44}^E(\omega)$ майже не



залежить від $\omega$ і її можна вважати такою, що співпадає із статичною пружною сталою (1.42). Ми проводитимемо розрахунки для пластинки кристала розмірами 1см×1см, для якої очікуємо виявити резонанс на частотах $10^4$–$10^8$ Гц, що є значно нижче області дисперсії. Це дозволяє записати розв'язок рівняння для резонансних частот у явному вигляді:

$$\omega_n = \frac{\pi(2n+1)}{l} \sqrt{\frac{c_{44}^E}{\rho}}. \tag{3.28}$$

З останнього виразу видно, що перша частота, на якій спостерігається резонанс рівна

$$\omega_0 = (\pi/l)\sqrt{c_{44}^E/\rho}. \tag{3.29}$$

Цей результат співпадає із результатом роботи [38], одержаним в рамках аналогічної моделі без поперечного поля. Він також узгоджується із результатом роботи [49], де дослідження проводилося для випадку кристала із п'єзоелектричним зчепленням поля $E_1$ та деформації $\varepsilon_1$[5]. Існує також і максимальна резонансна частота, яку, однак, не можна визначити із рівності (3.28). Це пояснюється зростанням релаксаційної складової в законі дисперсії при наближенні частоти до мікрохвильової області, де останній вираз для резонансних частот стає не дійсний.

## 4. Поширення та поглинання ультразвуку

Потужним методом дослідження динамічних властивостей кристалів є вивчення проходження через них ультразвукових хвиль. При проходженні звукових хвиль у кристалі виникають осциляції деформації, які в свою чергу викликають осциляції параметра порядку. Проте дальній порядок не може встановитися миттєво, тому миттєве значення параметра порядку відрізняється від рівноважного. Релаксація, що виникає, спричиняє поглинання і дисперсію звука. Існує і інше джерело поглинання ультразвуку, а саме взаємодія акустичних хвиль із термічними флуктуаціями параметра порядку. Досліджуючи теоретично дисперсію та поглинання ультразвуку ми не враховуватимемо останній механізм поглинання ультразвуку, оскільки його внесок у загальну картину явища є малий.

[5] Таке зчеплення є причиною того, що у виразі для першої резонансної частоти роботи [49] фігурує не поздовжній розмір пластинки $l$, а її товщина $t$.

Нехай вздовж напрямку [001] поширюється поперечна звукова хвиля, поляризована вздовж напрямку [010][6]. Усі динамічні змінні (елементарні зміщення, параметр порядку, тощо) залежать лише від координати вздовж напрямку поширення хвилі.

Система рівнянь динаміки (3.10), побудована у попередньому розділі залишається справедливою і тут. Ця система була зведена до двох незалежних хвильових рівнянь (3.12). Нас цікавитиме розв'язок залежний лише від координати $z$, тому із другого рівняння системи (3.12) одержуємо, що $\delta u_z(\omega, y) = 0$. Вираз для флуктуації деформації запишеться у вигляді (3.16) із позначенням (3.17), проте тепер параметр $\alpha$ є визначений і рівний нулю. Перше рівняння системи (3.12), яке залишилося від системи (3.10) описує поширення вздовж осі $z$ поперечно поляризованої звукової хвилі. Закон дисперсії поширення звукової хвилі записується у вигляді (3.13).

Із закону дисперсії визначаємо швидкість ультразвукової хвилі $V(\omega) = \omega/\mathrm{Re}[k]$, а також внесок псевдоспінової підсистеми у коефіцієнт поглинання звука $\varkappa_t(\omega) = -\mathrm{Im}[k]$. Внески ж інших механізмів у поглинання (включно з впливом експериментальної установки) описуємо сталим (частотно і температурно незалежним) доданком $\varkappa_0$, так що

$$V(\omega) = \mathrm{Re}\sqrt{\frac{c_{44}^E(\omega)}{\rho}}, \tag{4.1}$$

$$\varkappa(\omega) = \varkappa_0 - \mathrm{Im}\left[\frac{\sqrt{\rho}\omega}{\sqrt{c_{44}^E(\omega)}}\right]. \tag{4.2}$$

Обмежимося вкладом першої релаксаційної моди у дисперсію діелектричної проникності. Тоді згідно з (2.25) маємо $F_1(\mathbf{0}, \mathrm{i}\omega) \simeq (k_i\tau_i)/(1 + \mathrm{i}\omega\tau_i)$ і для динамічної пружної сталої можемо записати

$$c_{44}^E(\omega) \simeq c_{44}^{E0} + \left[c_{44}^E - c_{44}^{E0}\right]\frac{1 - \mathrm{i}\omega\tau_1}{1 + \omega^2\tau_1^2},$$

де $c_{44}^{E0}$ — затравочна пружна стала, а $c_{44}^E$ — статична пружна стала (1.42). Слід сказати, що на "нескінченній" частоті зміна механічної напруги відбувається настільки швидко, що параметр порядку не встигає за ним слідувати. Зрозуміло, що на цій частоті пружна стала повинна бути рівна $c_{44}^{E0}$.

[6]Експеримент в такому випадку зазвичай проводиться на $90^o$ Z-зрізі кристала, який має форму тонкого бруска вирізаного уздовж напрямку [001].



У випадку низьких частот, коли $\omega\tau_1 \ll 1$ (що справедливо до $\sim$ 100МГц, за винятком найближчого околу точки переходу), в квадратичному за $\omega\tau_1$ наближенні можемо записати остаточні вирази для швидкості поширення звука та коефіцієнта поглинання:

$$V^2(\omega) = V_\infty^2 + \frac{V_0^2 - V_\infty^2}{1 + (\omega\tau_1)^2}, \tag{4.3}$$

$$\varkappa(\omega) = \varkappa_0 + \omega^2\tau_1\frac{V_\infty^2 - V_0^2}{2{V_0}^3}, \tag{4.4}$$

де величини $V_\infty = \sqrt{c_{44}^{E0}/\rho}$ і $V_0 = \sqrt{c_{44}^E/\rho}$ є швидкості звука на нескінченній і нульовій частоті відповідно.

## 5. Обговорення отриманих результатів

### 5.1. Процедура вибору модельних параметрів теорії

Запропонована модель була використана для дослідження фізичних властивостей кристала сегнетової солі, що не зазнає зовнішніх впливів ($E_1 = 0$, $\sigma_4 = 0$). Для проведення конкретних числових розрахунків перш за все необхідно визначити модельні параметри теорії. Слід визначити наступні параметри:

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

при чому параметр $\tilde{\mu}$ вважатимемо лінійно залежним від температури. Параметри $T_1$ та $T_2$ ми визначимо пізніше при розгляді динаміки. Модельні параметри теорії ми вибирали з умови найкращої згоди теорії з експериментом сукупно для термодинамічних та динамічних характеристик. Ми опишемо процедуру вибору параметрів лише в загальних рисах.

Почнемо з того, що модельні параметри теорії повинні забезпечувати наявність двох фазових переходів другого роду, як це спостерігається на експерименті. Питання про залежність фазової поведінки моделі Міцуї від параметрів теорії у наближенні молекулярного поля було розв'язане в роботі [33]. В цій роботі було побудовано повну фазову діаграму моделі Міцуї, що враховує поперечне поле; п'єзоелектрична взаємодія не враховувалася. Для вибору параметрів теорії скористаємося результатами цієї роботи.

Фазова діаграма моделі Міцуї в роботі [33] була побудована у відносних параметрах $\omega$, $\gamma$, $a$, $t$, які виражаються через звичайні параметри. У випадку моделі із п'єзоелектричною взаємодією у виразах

для відносних параметрів слід замість $\tilde{R}^+$ писати $\tilde{R}'^+$:

$$\omega = \frac{\tilde{\Omega}}{2\tilde{R}'^+}, \quad a = -\frac{\tilde{R}^-}{\tilde{R}'^+}, \quad \gamma = \frac{\Delta}{2\tilde{R}'^+}, \quad t = \frac{T}{2\tilde{R}'^+}, \tag{5.1}$$

Це можна побачити, якщо проаналізувати систему рівнянь для визначення параметрів порядку (1.18) та вирази для локальних полів у вигляді (1.27) для моделі із п'єзоелектричною взаємодією та без неї.

Отже, фазова поведінка моделі повністю визначається відносними параметрами $\omega$, $\gamma$, $a$. При цьому, для будь-якого набору цих параметрів, що забезпечують два фазових переходи другого роду завжди можна знайти такий параметр $\tilde{R}'^+$ і відповідно $\tilde{\Omega}$, $\tilde{R}^-$, $\tilde{\Delta}$, які дозволять отримати правильне (експериментальне) значення температури нижнього фазового переходу. Саме з цієї умови при відомих $\omega$, $\gamma$, $a$ ми знаходили параметри $\tilde{R}'^+$, $\tilde{\Omega}$, $\tilde{R}^-$, $\tilde{\Delta}$.

На рисунках 1, 2 приведено фазову діаграму моделі Міцуї без поперечного поля, а на рисунках 3, 4 при поперечному полі $\omega = 0.10$. В обидвох випадках показано повну фазову діаграму, і певну її ділянку в збільшеному масштабі. Кожна з областей мікропараметрів на фазових діаграмах відповідає певній послідовності фазових переходів, що відбуваються при зростанні температури. Нижче приведено, які саме фазові переходи спостерігаються в кожній з цих областей.

I — основний стан впорядкований; ф.п. 2-го роду із впорядкованого в невпорядкований стан;

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;

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

V — основний стан невпорядкований; два ф.п. 2-го роду **(випадок кристала Rs)**



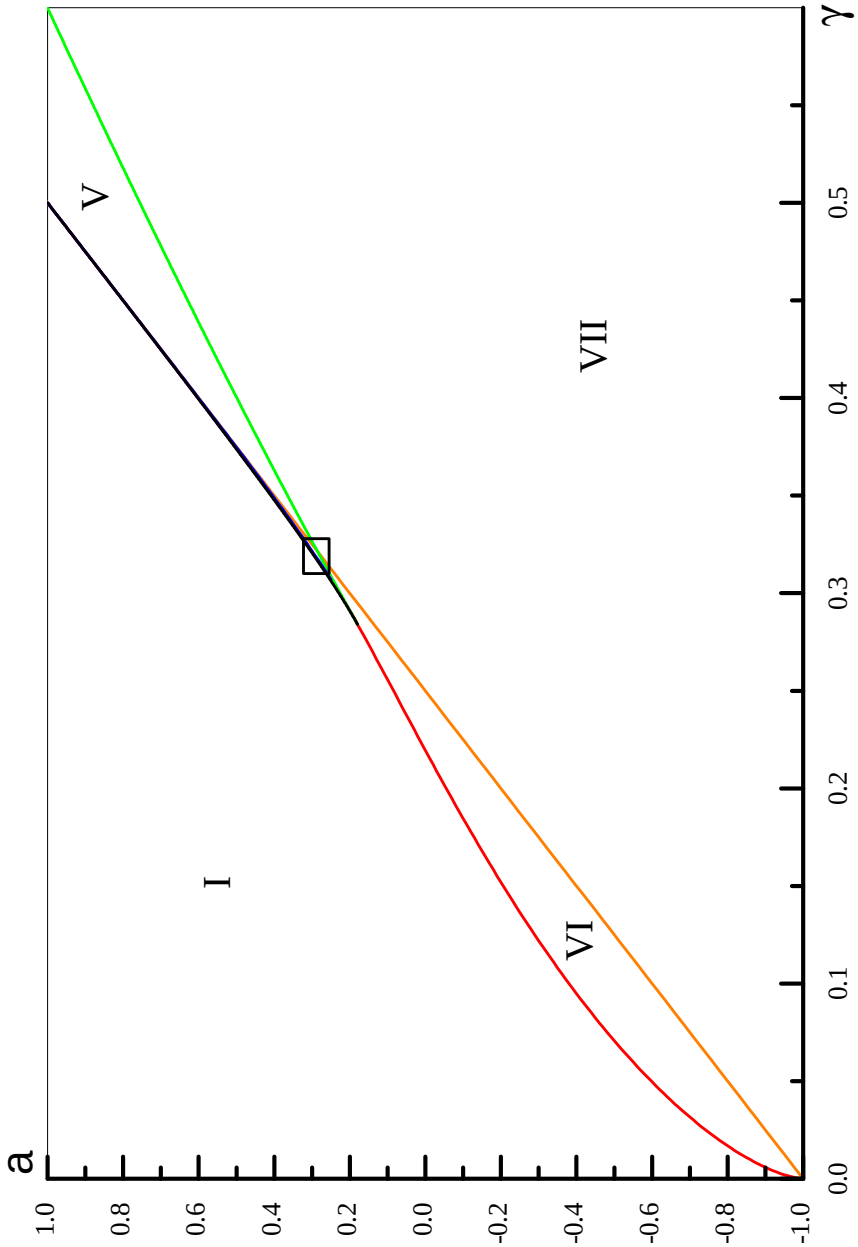


Рис. 1. Фазова діаграма моделі Міцуї без поперечного поля. Прямокутник позначає область фазової діаграми, яку у збільшеному масштабі показано на рисунку нижче.

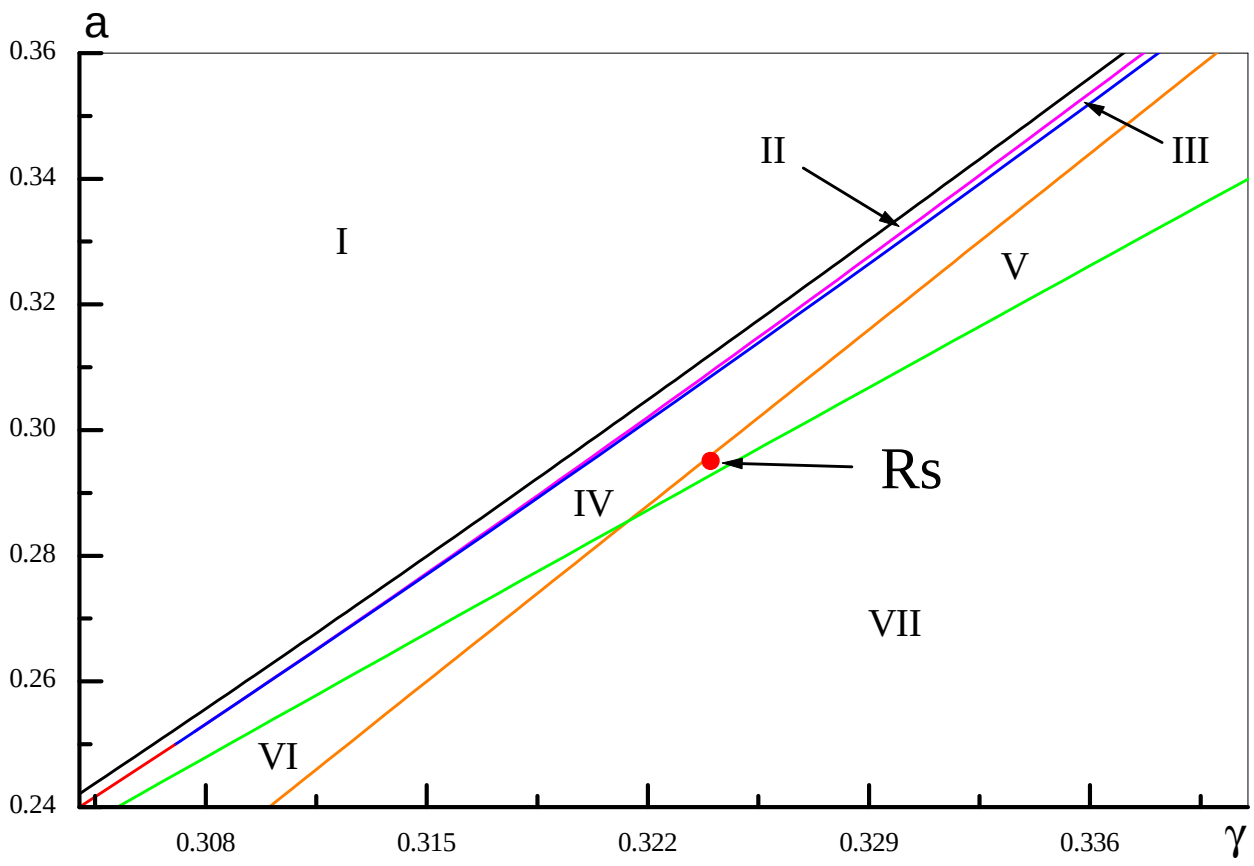


Рис. 2. Фрагмент фазової діаграми моделі Міцуї без поперечного поля. Точка на рисунку відповідає параметрам для сегнетової солі, одержаним в роботі [37].



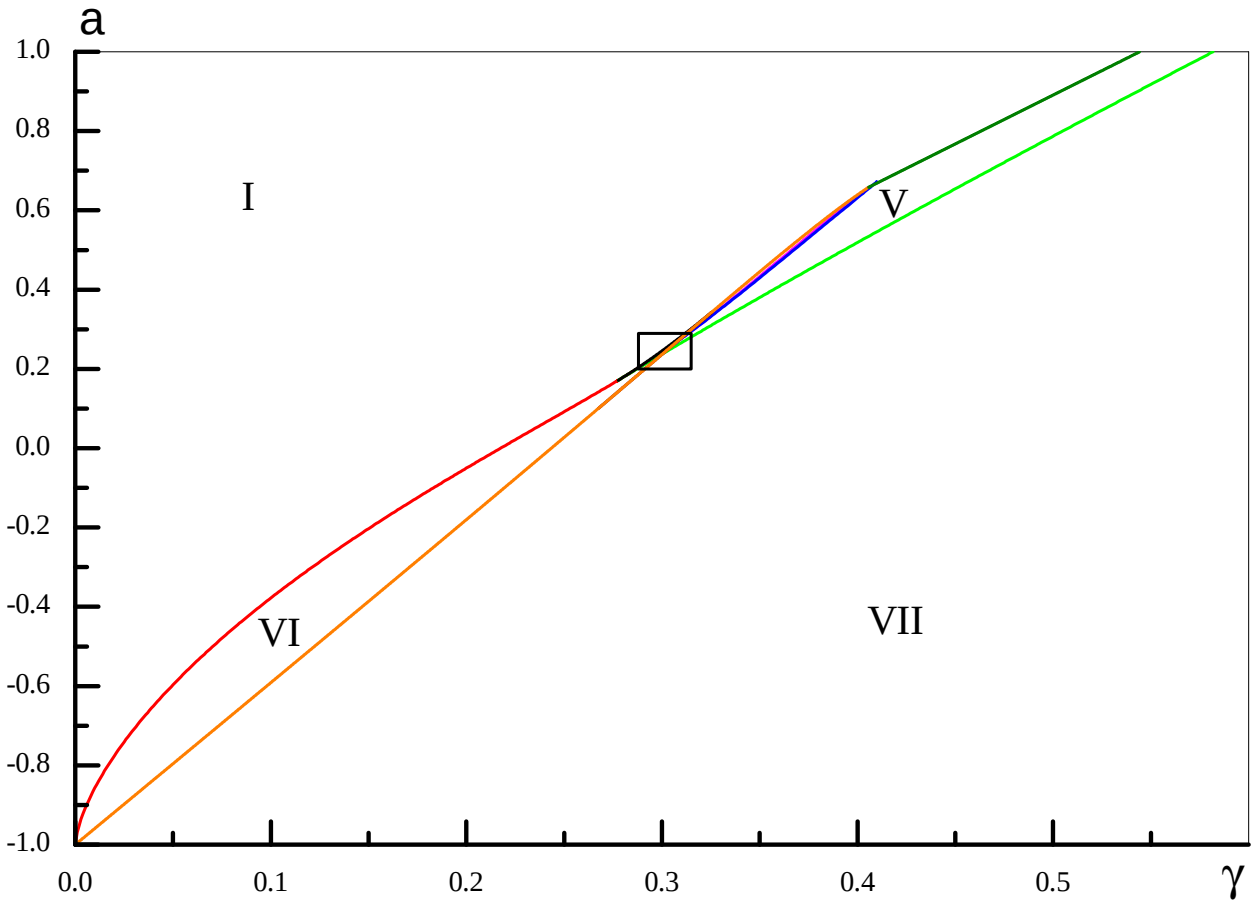


Рис. 3. Фазова діаграма моделі Міцуї із поперечним полем $\omega = 0.10$. Прямокутник позначає область фазової діаграми, яку у збільшеному масштабі показано на рисунку нижче.

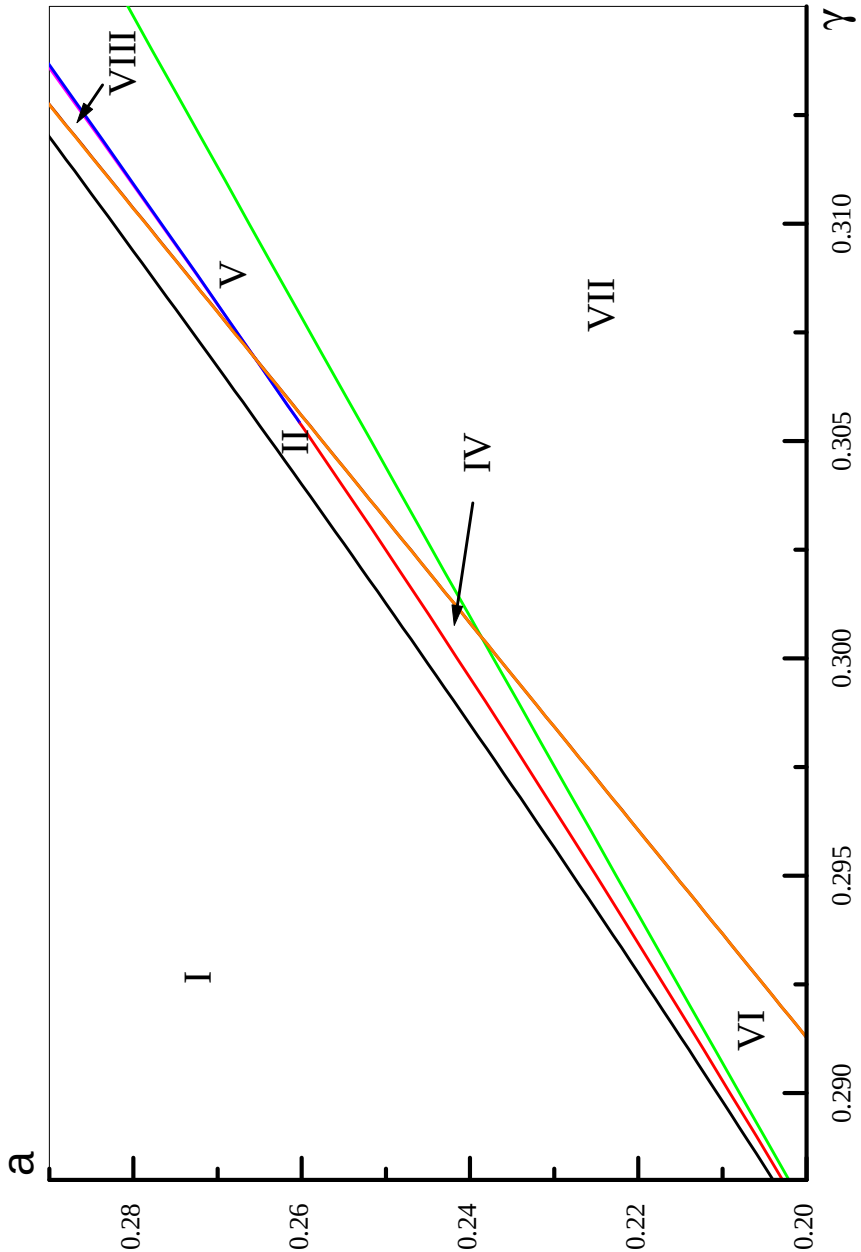


Рис. 4. Фрагмент фазової діаграми моделі Міцуї із поперечним полем $\omega = 0.10$.



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

VII — фазові переходи відсутні, стійким є невпорядкований стан;

VIII — основний стан невпорядкований; один низькотемпературний ф.п. перехід 1-го роду, та один ф.п. 2-го роду.

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

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

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

Області I – VII є на фазових діаграмах як моделі з поперечним полем так і моделі без поперечного поля; області VIII – XIV присутні лише на фазовій діаграмі моделі з поперечним полем. Як видно з рисунків, для кристала сегнетової солі параметри слід вибирати із області V.

На рисунку 5 показано повну фазову діаграму моделі Міцуї із поперечним полем $\omega = 0.05$, а також область, в якій спостерігається два фазових переходи другого роду, що відповідає сегнетовій солі. Також на цьому рисунку показано лінію, що відповідає експериментальному значенню відношення температур фазових переходів $T_{c1}$ і $T_{c2}$ для кристала Rs: $T_{c1}/T_{c2} = 0.8586$ ($T_{c1} = 255$K, $T_{c2} = 297$K). Отже точка

на фазовій діаграмі, що відповідає параметрам $\gamma$ та $a$, придатним для опису фізичних властивостей сегнетової солі, повинна знаходитись на зазначеній лінії. Таким чином, для вибору пари $\gamma$, $a$ є лише один ступінь вільності. Як згадувалося вище, для кожної точки цієї лінії можна вибрати таке значення параметра $\tilde{R}'^{+}$, що забезпечуватиме правильне значення температури нижнього фазового переходу; разом із нею температура верхнього фазового переходу теж відповідатиме експериментальній. При заданих $\omega$, $\gamma$, $\tilde{\psi}_4$ (параметр $a$ при відомому $\gamma$ визначався із умови $T_{c1}/T_{c2} = 0.8586$) і обчисленому $\tilde{R}'^{+}$ параметри $c_{44}^{E0}$, $e_{14}^{0}$, $\chi_{11}^{\varepsilon 0}$, $\mu(T)$ ми шукали з наступних умов:

1) згода теорії з експериментом для пружної сталої при температурі приблизно посередині сегнетофази: $T = 274.12$K, $c_{44}^{E} = 7.7873 \cdot 10^{-11}$ Н/м$^2$ [50], з цієї умови визначався параметр $c_{44}^{E0}$;

2) згода теорії та експерименту для сприйнятливості затиснутого кристала в точках фазових переходів: $\chi_{11}^{\varepsilon}(T_{c1}) = 1/0.045$, $\chi_{11}^{\varepsilon}(T_{c2}) = 1/0.054$ [13][7], з цієї умови (вже при відомому $c_{44}^{E0}$) визначався ефективний дипольний момент $\mu(T)$;

3) згода теорії та експерименту для діелектричної сприйнятливості затиснутого кристала у високотемпературній парафазі: $T_m = 313$K, $\chi_{11}^{\varepsilon}(T_m) = 1/0.151$ [13];

4) згоди теорії та експерименту для діелектричної сприйнятливості вільного кристала у високотемпературній парафазі: $T_l = 312.71$K, $\chi_{11}^{\sigma}(T_l) = 1/0.0912$ [51]. З цієї і з попередньої умови (при відомих $c_{44}^{E0}$ і $\mu(T)$) сукупно визначалися параметри $e_{14}^{0}$ і $\chi_{11}^{\varepsilon 0}$.

Згідно даних роботи [52] об'єм комірки, що містить пару псевдоспінів з одного вузла $\mathbf{q}$ і різних підграток $f = 1, 2$ при розрахунках ми вважаємо рівним:

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

Отже, при кожному фіксованому поперечному полі невідомими залишаються дві величини: точка параметрів ($\gamma$, $a$) на лінії фазової діаграми (рисунок 5 b) та параметр $\tilde{\psi}_4$. При різних поперечних полях ці дві невідомих ми шукали із умови найкращої згоди теорії та експерименту для термодинамічних характеристик: $P_1$, $\varepsilon_4$, $1/\chi_{11}^{\varepsilon}$, $1/\chi_{11}^{\sigma}$, $e_{14}$, $d_{14}$, $c_{44}^{E}$. В результаті було одержано, що найкраща згода досягається, коли точка параметрів ($\gamma$, $a$) знаходиться на границі області V. Наприклад, як показано на рис. 5. При всіх значеннях

[7] Справжні експериментальні значення цих величин 1/0.041 і 1/0.055 відповідно. Нам довелося тут дещо погіршити згоду теорії з експериментом, щоб досягти прийнятної згоди для динамічних характеристик.



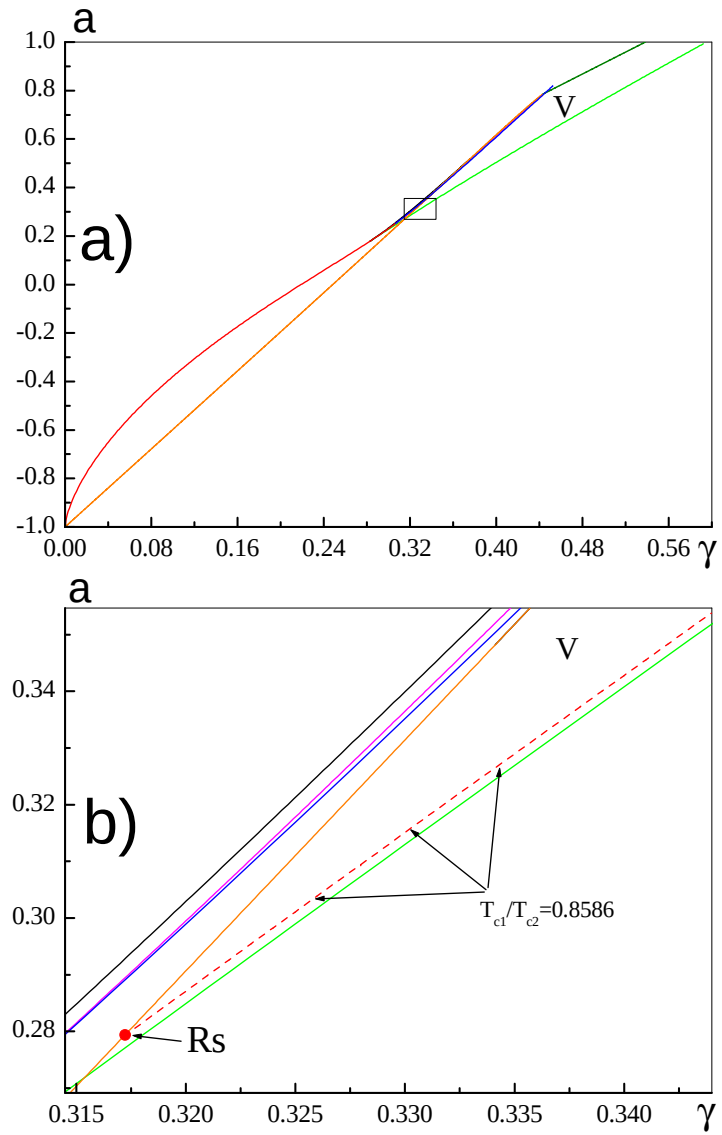


Рис. 5. Фазова діаграма моделі Міцуї із поперечним полем $\omega = 0.05$. На рисунку a) прямокутником виділено область, яку детальніше показано на рисунку b). На штриховій лінії рисунку b) відношення температур нижнього і верхнього фазових переходів відповідає спостережуваному для сегнетової солі значенню. На рисунку b) також показано точку параметрів, які найкраще описують фізичні властивості сегнетової солі.

поперечного поля для граничної точки параметрів ($\gamma$, $a$) існує оптимальне значення параметра $\tilde{\psi}_4$ з яким опис фізичних характеристик є найкращим.

Таку процедуру вибору параметрів було реалізовано для кількох різних значень поперечних полів і було одержано, що при кожному поперечному полі зазначена процедура приводить до однаково доброї згоди теорії з експериментом для всіх термодинамічних характеристик за виключенням поляризації. При нульовому поперечному полі теоретично розрахована поляризація насичення значно менша за експериментальну. При зростанні поперечного поля поляризація насичення зростає. При поперечному полі $\omega = 0.05$ (для граничної точки на фазовій діаграмі $\gamma = 0.3172$, $a = 0.2794$; $\tilde{R}'^{+} = 1134.67$K) теоретично розрахована поляризація насичення зрівнюється із її експериментальним значенням. Одержане таким чином поперечне поле ми вважаємо оптимальним для опису фізичних характеристик кристала сегнетової солі і питання вибору параметрів теорії вважаємо розв'язаним.

В таблиці 1 приведено параметри теорії одержані нами в рамках моделі із поперечним полем а також приведено параметри, одержані в роботі [37] в рамках моделі без поперечного поля. Загалом, порівняно з моделлю без поперечного поля параметри змінилися мало. Єдине виключення становить параметр $e_{14}^0$, який збільшився майже вдесятеро. Це пов'язано, імовірніше за все, з дещо іншою процедурою вибору параметрів теорії, використаною в роботі [37].

### 5.2. Статичні діелектричні, пружні та п'єзоелектричні властивості

Результати розрахунків статичних діелектричних характеристик, проведені на основі моделі з поперечним полем і без (із відповідними параметрами теорії, одержаними в даній роботі і в роботі [37], див. табл. 1), разом із експериментальними даними приведено на рисунку 6.

Одержана залежність поляризації від температури у випадку моделі із поперечним полем значно краще узгоджується із експериментальними даними, ніж без нього. А саме, в рамках моделі із поперечним полем вдалося досягнути експериментального значення поляризації насичення. Слід звернути увагу, що ми досягли зростання поляризації насичення не за рахунок зростання ефективного дипольного моменту, оскільки при врахуванні поперечного поля ефективний дипольний момент навіть зменшився. Тому зростання поляризації насичення можна вважати повністю наслідком врахування попере-



Табл. 1. Оптимальні значення параметрів теорії для кристала сегнетової солі у випадку моделі з поперечним полем і без нього. Параметри при $\omega = 0.0$ отримано в роботі [37].

| | $\omega = 0.0$ | $\omega = 0.05$ |
|---|---|---|
| $\tilde{\Omega}$, K | 0.0 | 113.467 |
| $\tilde{J}_0$, K | 797.36 | 813.216 |
| $\tilde{K}_0$, K | 1468.83 | 1447.17 |
| $\tilde{\Delta}$, K | 737.33 | 719.937 |
| $\tilde{\psi}_4$, K | -760.0 | -720.0 |
| $c_{44}^{E0}$, $10^{10}$Н/м$^2$ | 1.28 | 1.224 |
| $e_{14}^0$, $10^{-2}$Кл/м$^2$ | 3.336 | 31.64 |
| $\chi_{11}^{\varepsilon 0}$ | 0.318 | 0.0 |
| $\mu(T) = a + k(T - 297)$ | | |
| $a$, $10^{-30}$ Кл·м | 8.41 | 8.157 |
| $k$, $10^{-30}$ Кл·м/K | -0.022 | -0.0185 |

чного поля. Проте, на відміну від експерименту, теоретично розрахована поляризація є суттєво асиметричною (температура насичення поляризації сильно зміщена в бік нижнього фазового переходу), і врахування поперечно поля не виправило ситуацію.

Врахування поперечного поля дещо покращило згоду теорії та експерименту для спонтанної деформації.

Діелектрична сприйнятливість затиснутого кристала розрахована в рамках моделі із поперечним полем краще узгоджується із експериментом, ніж розрахована без поперечного поля. Тут вдалося покращити згоду теорії з експериментом в сегнетофазі та у низькотемпературній парафазі. Щодо сприйнятливості вільного кристала, а також пружної сталої $c_{44}^E$, то врахування поперечного поля не призвело до помітних змін. Так само, як і для моделі без поперечного поля не було досягнуто згоди теорії з експериментом для обидвох цих характеристик у низькотемпературній парафазі. Як буде показано нижче, динамічна діелектрична проникність розрахована для обидвох моделей у низькотемпературній парафазі теж погано узгоджується із експериментом (проте у випадку моделі з поперечним полем згода є кращою).

Щодо коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги та деформації $e_{14}$, $d_{14}$, то врахування поперечного поля покращило згоду теорії з експериментом у сегнетофазі, а у високотемпературній парафазі згода теорії з експериментом майже не змінилася.

Врахування поперечного поля дещо підвищило молярну теплоємність, проте принципово не змінило її температурну поведінку. Оскільки на даний момент немає достовірних експериментальних даних для теплоємності, ми залишили поза розглядом питання згоди теорії та експерименту для цієї характеристики. Проблему неузгодженості вимірів для теплоємності різних експериментальних робіт обговорено у [37].

Щодо одержаних результатів для спонтанної поляризації та діелектричної проникності вільного кристала, то слід зробити одне зауваження. Рівень згоди теорії з експериментом для спонтанної поляризації і діелектричної проникності вільного кристала можна регулювати зміною дипольного моменту. Так, якщо припустити, що справжня залежність дипольного моменту від температури є слабшою, а саме припустити, що в нижній точці фазового переходу він є дещо меншим, а у верхній — дещо більшим, то можна сподіватися усунути асиметричність поляризації і одночасно узгодити теоретично розраховану діелектричну проникність вільного кристала із експериментом у низькотемпературній парафазі. Проте ці сподіван-



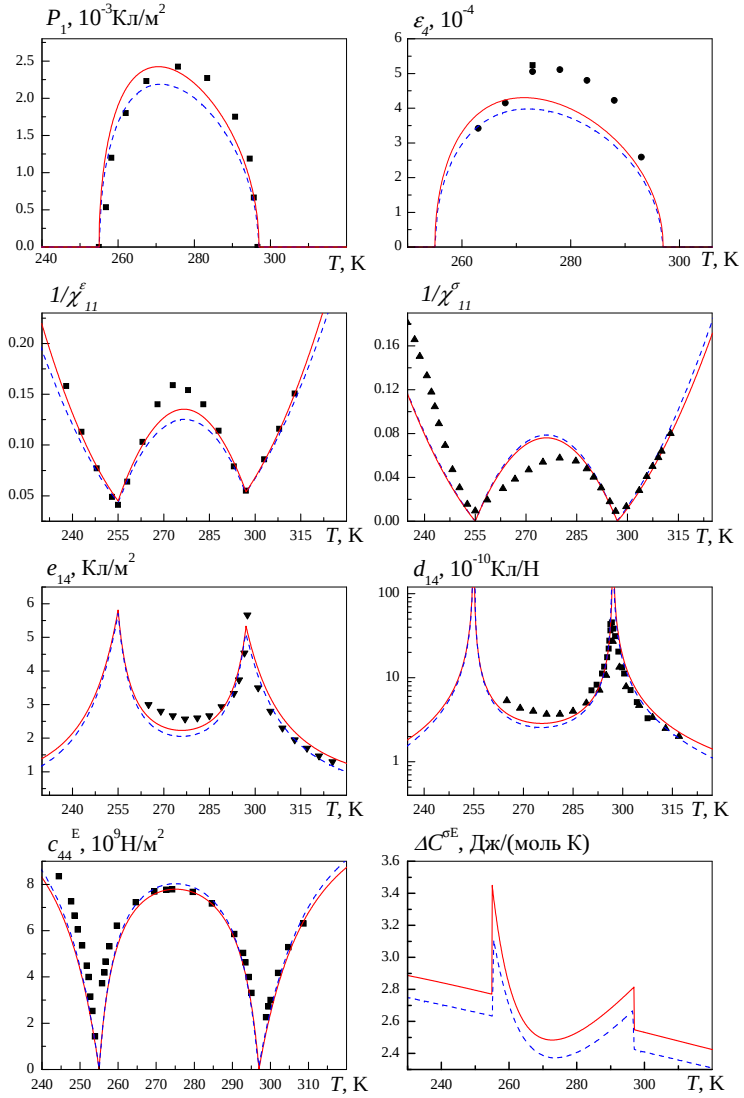


Рис. 6. Теоретичні та експериментальні фізичні характеристики сегнетової солі. Суцільна крива відповідає розрахункам, проведеним при $\omega = 0.05$, штрихова крива відповідає розрахункам, проведеним при $\omega = 0.00$ із наборами параметрів, одержаними в роботі [37]. Експериментальні дані $P_1(T)$: ■ — [53], $\varepsilon_4(T)$: ■ — [54], ● — $P_1 d_{14}/\chi^{\sigma}_{11}$ [55], $1/\chi^{\varepsilon}_{11}(T)$: ■ — [13], $1/\chi^{\sigma}_{11}(T)$: ▲ — [51], $e_{14}(T)$: ▼ — [56], $d_{14}(T)$: ■ — [56], ▲ — [57], $c_{44}^E$: ■ — [50].

ня не справджуються, оскільки сама залежність параметра порядку від температури є суттєво асиметричною (рисунок 7) і незначне коректування дипольного моменту не усуває асиметричність поляризації, а значне коректування - суттєво спотворює інші розраховані характеристики.

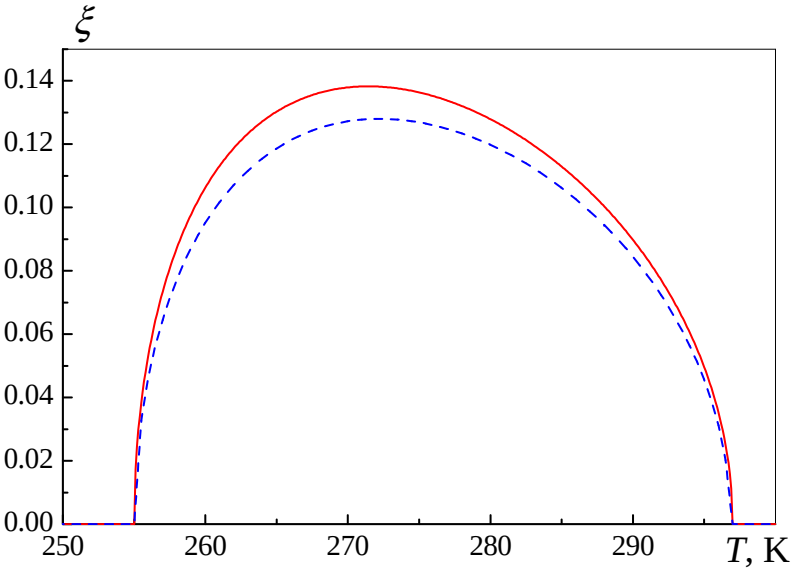


Рис. 7. Залежність параметра сегнетоелектричного впорядкування $\xi$ від температури. Штрихова лінія — результати, отримані в рамках моделі без поперечного поля на основі параметрів роботи [37]. Суцільна лінія — результати, отримані в даній роботі в рамках моделі з поперечним полем при $\omega = 0.05$.

### 5.3. Динамічні діелектричні властивості затиснутого частотою кристала

Для розрахунку динамічних характеристик необхідно визначити часи поздовжньої і поперечної релаксації $T_1$, $T_2$. Дослідження показало, що зміна часу $T_2$ від $0.1T_1$ до $\infty$ майже не впливає на розраховані динамічні характеристики; це проілюстровано на рисунку 8. Тому при розрахунках ми поклали $T_2 = \infty$ і цим повністю знехтували додатковим затуханням поперечної компоненти псевдоспіна, зумовленим зовнішніми чинниками (наприклад, взаємодією із термоста-



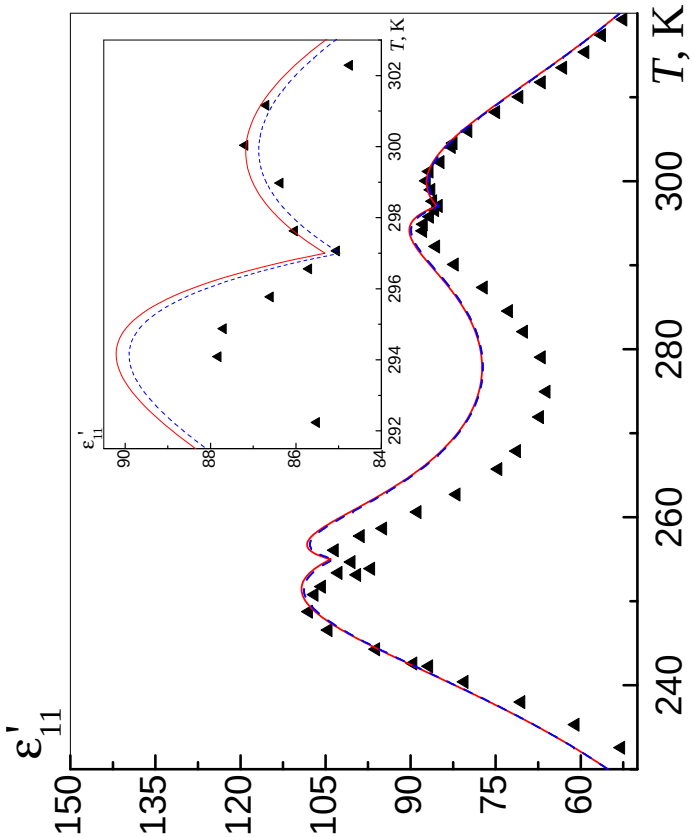


Рис. 8. Залежність дійсної частини діелектричної проникності від температури на частоті $\nu = 5.1$ГГц. Суцільна лінія — розрахунки при $T_1 = 1.767 \cdot 10^{-13}$с, $T_2 = \infty$. Штрихова — розрахунки при $T_1 = 1.767 \cdot 10^{-13}$с, $T_2 = 0.1T_1$. Точки — експериментальні дані роботи [13].

том). Слід сказати, чисельні розрахунки показують, що при $T_2 = \infty$ в усьому температурному діапазоні затухання поперечної компоненти все одно відбувається (в цьому випадку теж всі полюси функції $F_1(\mathbf{0}, \mathrm{i}\omega)$ мають від'ємну дійсну частину) проте тепер воно зумовлене виключно внутрішньою динамікою системи та релаксацією поздовжньої компоненти псевдоспіна до свого квазірівноважного значення.

Значення параметра $T_1$

$$T_1 = 1.767 \cdot 10^{-13}\mathrm{c}$$

було одержане нами із згоди теорії та експериментальних даних роботи [13] для $\varepsilon'_{11}$ у верхній точці фазового переходу при $\nu = 2.5$ГГц: $\varepsilon'_{11} = 164.53$[8]. Для порівняння значення параметра $\alpha$, який визначає часовий масштаб в моделі Глаубера і який було одержано із цієї ж умови рівне $1.7 \cdot 10^{-13}$с [37].

На початку приведемо результати розрахунку спектру збуджень, який визначається полюсами функції $F_1(\mathbf{0}, \mathrm{i}\omega)$. В усьому температурному інтервалі ця функція має два дійсних від'ємних полюси $\lambda_{1,2} = -1/\tau_{1,2}$, що визначають дві релаксаційні моди, і чотири комплексних із від'ємною дійсною частиною. Така характеристика спектру збуджень зберігається і у випадку скінченного $T_2$. В рамках моделі без поперечного поля динаміка визначається лише двома релаксаційними модами.

Температурні залежності двох часів релаксації одержані в даній роботі, аналогічні результати роботи [37] (модель без поперечного поля) та дані для часу релаксації, одержані із аналізу експерименту для $\varepsilon'_{11}(\nu, T)$, представлено на рисунку 9. Як видно з цього рисунку, модель із поперечним полем забезпечує кращу згоду теорії з експериментом, порівняно із моделлю без поперечного поля.

На рисунку 10 приведено залежності від температури дійсної та уявної частин всіх полюсів функції $F_1(\mathbf{0}, \mathrm{i}\omega)$. Кожен з полюсів визначає моду діелектричної проникності. Перша мода (релаксаційна мода із часом релаксації $\tau_1$) відповідає за сегнетоелектричну нестійкість системи. Слід зазначити, що розрахунок із скінченним часом поперечної релаксації $T_2$ приводить до зростання релаксаційної компоненти (зростає $|\mathrm{Re}(\lambda_i)|$) всіх мод крім першої. Моди 2, 4 і спряжена до моди 4 не дають внеску в діелектричну проникність у парафазі.

[8]Зауважимо додатково, що розрахунок для діелектричної проникності ведеться по формулах, одержаних для затиснутого кристала. На частотах, вищих за частоти п'єзоелектричного резонансу ($10^4$Гц–$10^7$Гц) відбувається затискання кристала частотою, і за рахунок цього експериментально виміряна діелектрична проникність $\varepsilon'_{11}$ фактично співпадає із проникністю затиснутого кристала $\varepsilon^{\varepsilon}_{11}{}'$.



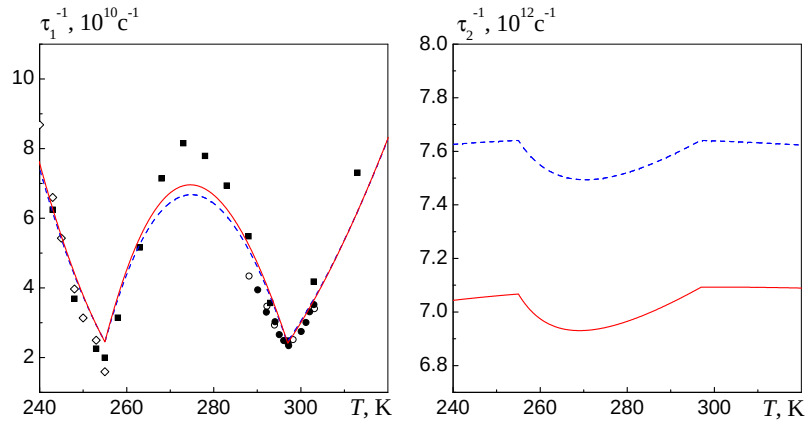


Рис. 9. Залежність обернених часів релаксації від температури. Суцільна крива відповідає розрахункам, проведеним при $\omega = 0.05$, штрихова крива відповідає розрахункам, проведеним при $\omega = 0.00$ із наборами параметрів роботи [37]. Точки — експериментальні дані: ◇ — [58], ○ — [59], ● — [14], ■ — [13].

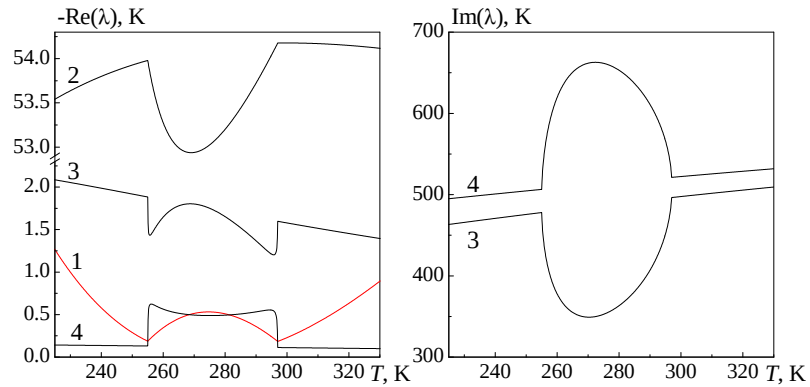


Рис. 10. Залежності від температури дійсних та уявних частин полюсів функції $F_1(\mathbf{0}, \mathrm{i}\omega)$. Номер біля кривої позначає номер полюсу і моди, яку він визначає.

На рисунках 11, 12 приведено розраховані в рамках моделей із поперечним полем і без нього (робота [37]) частотні залежності діелектричної проникності в області дисперсії ($10^9$Гц–$10^{12}$Гц) при різних температурах поряд із експериментальними даними.

Як видно з рисунків, обидві моделі забезпечують хорошу згоду теорії з експериментом. Щодо порівняння результатів, одержаних в рамках обидвох моделей, то модель з поперечним полем забезпечує кращу згоду теорії з експериментом роботи [13] при $T = 235$K і $T = 245$K (низькотемпературна парафаза). При інших температурах згода результатів, одержаних для обидвох моделей, із експериментальними даними є приблизно однаковою.

Аналіз показує, що в широкому температурному інтервалі (230K–340K) внесок всіх мод крім першої у діелектричну проникність складає менше 1% порівняно із внеском першої релаксаційної моди. Таким чином, високочастотна динаміка є релаксаційною, дебаївського типу. Аналогічний висновок було зроблено в роботі [37].

Нижче, на рисунках 13, 14, 15, 16, 17 показано розраховані на різних частотах температурні залежності діелектричної проникності $\varepsilon_{11}$ разом із експериментальними даними. На рисунку 14 ми не привели уявну частину діелектричної проникності, розраховану в рамках моделі без поперечного поля, проте зазначимо, що тут обидві моделі забезпечують приблизно однакову згоду теорії з експериментом. Як видно з рисунку 13, модель із поперечним полем забезпечує кращу згоду теорії з експериментом для дійсної частини діелектричної проникності. Слід також зазначити, що врахування поперечного поля дещо виправляє проблему поганої згоди теорії [37] з експериментом у низькотемпературній парафазі.

### 5.4. Динамічні діелектричні властивості вільного кристала. П'єзоелектричний резонанс

Приведемо результати розрахунку динамічної проникності вільного кристала для тонкої пластинки X-зрізу кристала сегнетової солі з поздовжніми розмірами 1×1 см. На рисунку 18 показано частотні залежності динамічної проникності у сегнетоелектричній фазі. Як видно з рисунку, в області частот $10^5$–$10^7$ Гц присутні численні резонансні піки. Результати розрахунків цілком узгоджуються із аналогічними результатами, одержаними в рамках моделі без поперечного поля та експериментом [60], за виключенням області частот, нижчих за 1 кГц, де дисперсію визначає динаміка доменних стінок. Аналогічна поведінка динамічної проникності вільного кристала спостерігається у низькотемпературній та високотемпературній парафазах. Слід ска-



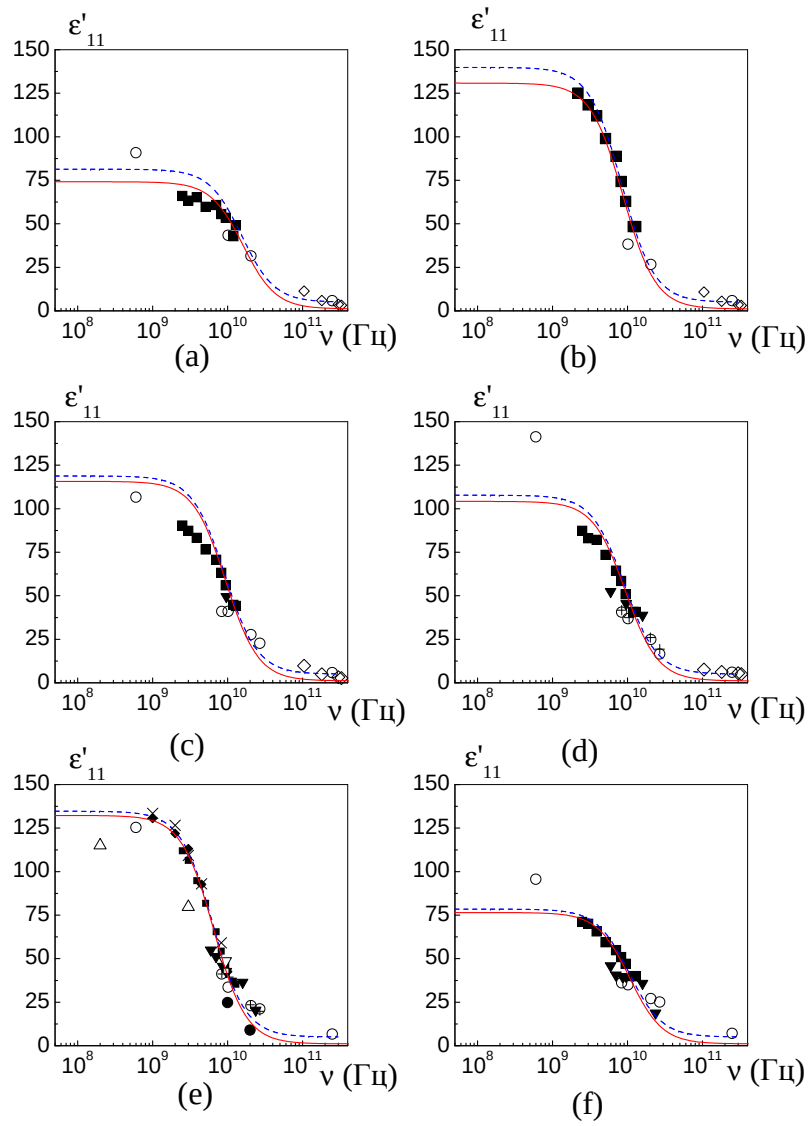


Рис. 11. Частотні залежності дійсної частини діелектричної проникності, розраховані в рамках моделі із поперечним полем (суцільна лінія) і без поперечного поля (штрихова лінія) при різних температурах $T$ (K): (a) 235, (b) 245, (c) 265, (d) 285, (e) 305 і (f) 315. Точки позначають експериментальні дані: ■ [13], ○ [60, 61], + [62], ▼ [63], ● [15], ♦ [14], × [59], ◇ [58], △ [64], ▽ [65].

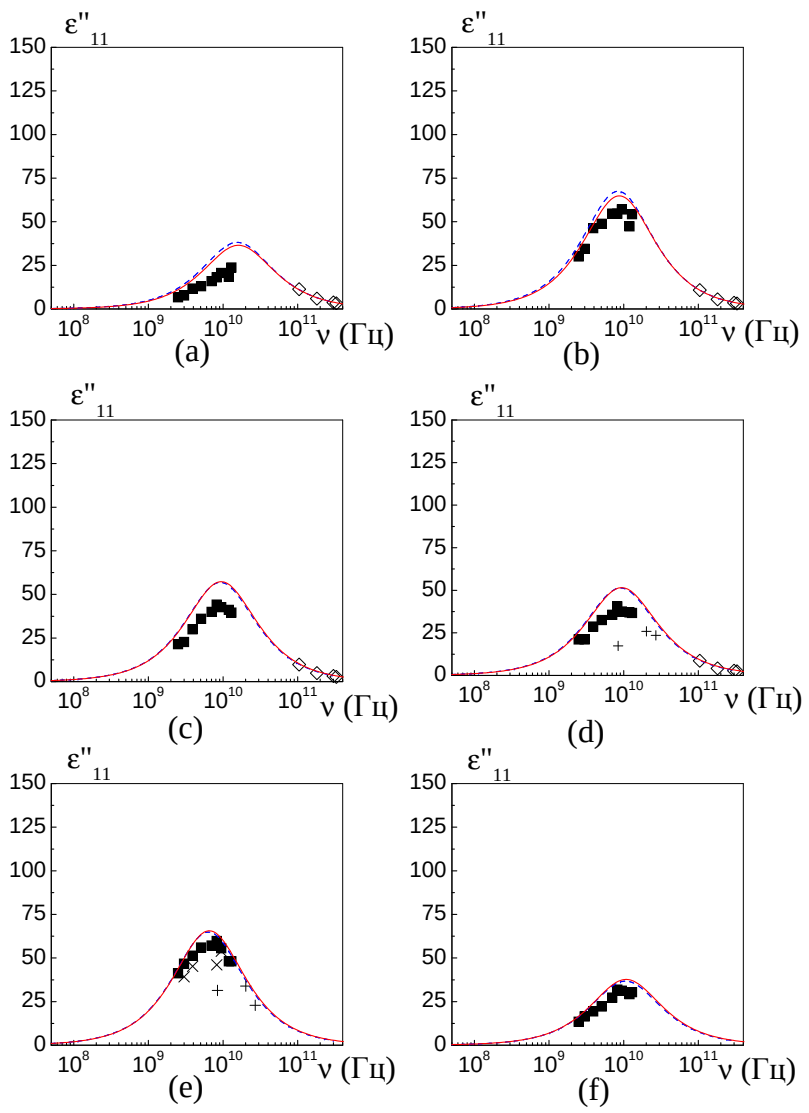


Рис. 12. Частотні залежності уявної частини діелектричної проникності, розраховані в рамках моделі із поперечним полем (суцільна лінія) і без поперечного поля (штрихова лінія) при різних температурах $T$ (K): (a) 235, (b) 245, (c) 265, (d) 285, (e) 305 і (f) 315. Точки позначають експериментальні дані: ■ [13], ○ [60, 61], + [62], ▼ [63], ● [15], ♦ [14], × [59], ◇ [58], △ [64], ▽ [65].



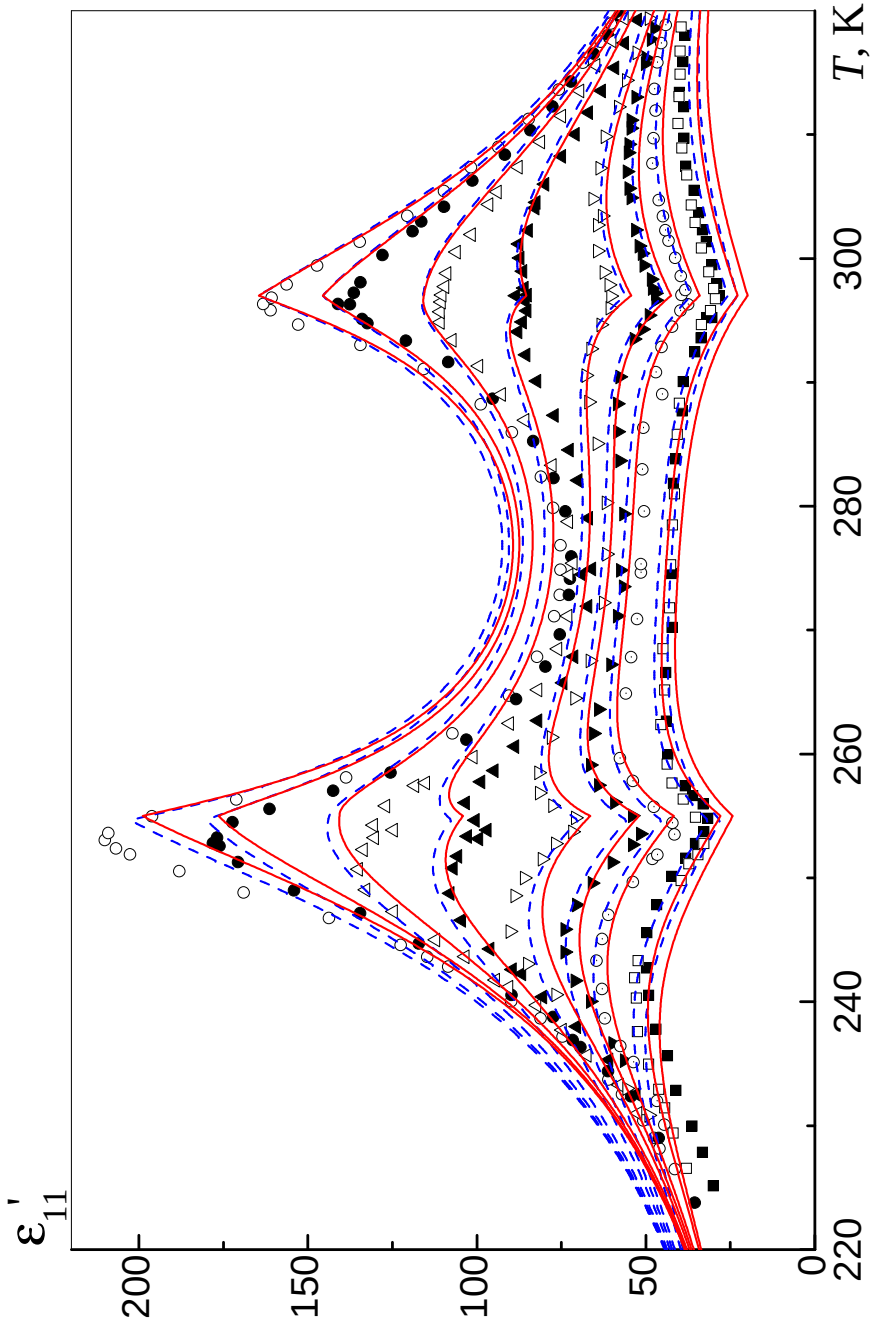


Рис. 13. Температурні залежності дійсної частини діелектричної проникності на різних частотах. Точки — виміри роботи [13] на частотах (ГГц): ○ 2.5, ● 3, △ 3.9, ▲ 5.1, ▽ 7.05, ▼ 8.25, ⊙ 9.45, □ 11.96, ■ 12.95. Лінії — результати теоретичних розрахунків в рамках моделі із поперечним полем (суцільна лінія) і без поперечного поля (штрихова лінія) на частотах, відповідних експериментальним.

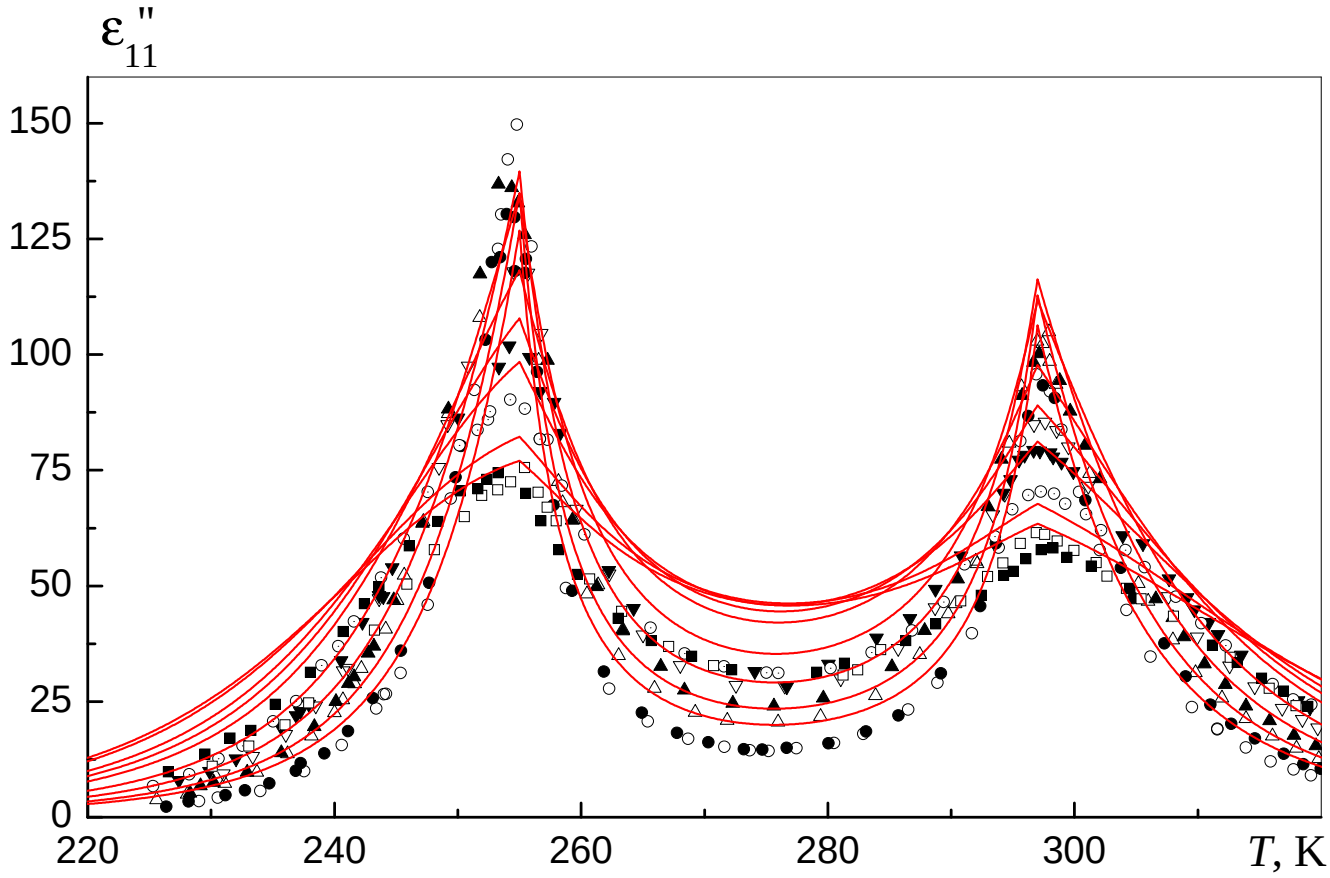


Рис. 14. Температурні залежності уявної частини діелектричної проникності на різних частотах. Точки — виміри роботи [13] на частотах (ГГц): ○ 2.5, ● 3, △ 3.9, ▲ 5.1, ▽ 7.05, ▼ 8.25, ⊙ 9.45, □ 11.96, ■ 12.95. Лінії — результати теоретичних розрахунків в рамках моделі із поперечним полем (суцільна лінія) і без поперечного поля (штрихова лінія) на частотах, відповідних експериментальним.



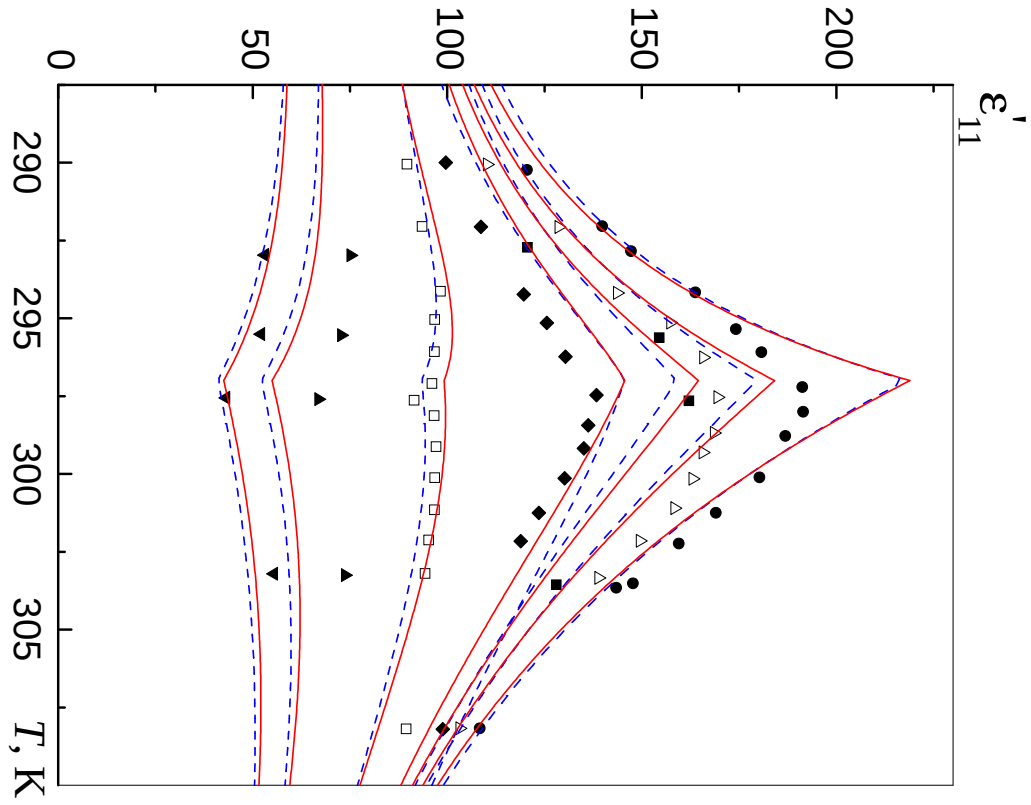


Рис. 15. Температурні залежності дійсної частини діелектричної проникності на різних частотах. Точки — виміри роботи [59] на частотах (ГГц): ● 1, △ 2, ■ 2.5, ◇ 3, □ 4.5, ▲ 7, ▼ 8.25. Лінії — результати теоретичних розрахунків в рамках моделі із поперечним полем (суцільна лінія) і без поперечного поля (штрихова лінія) на частотах, відповідних експерименту.

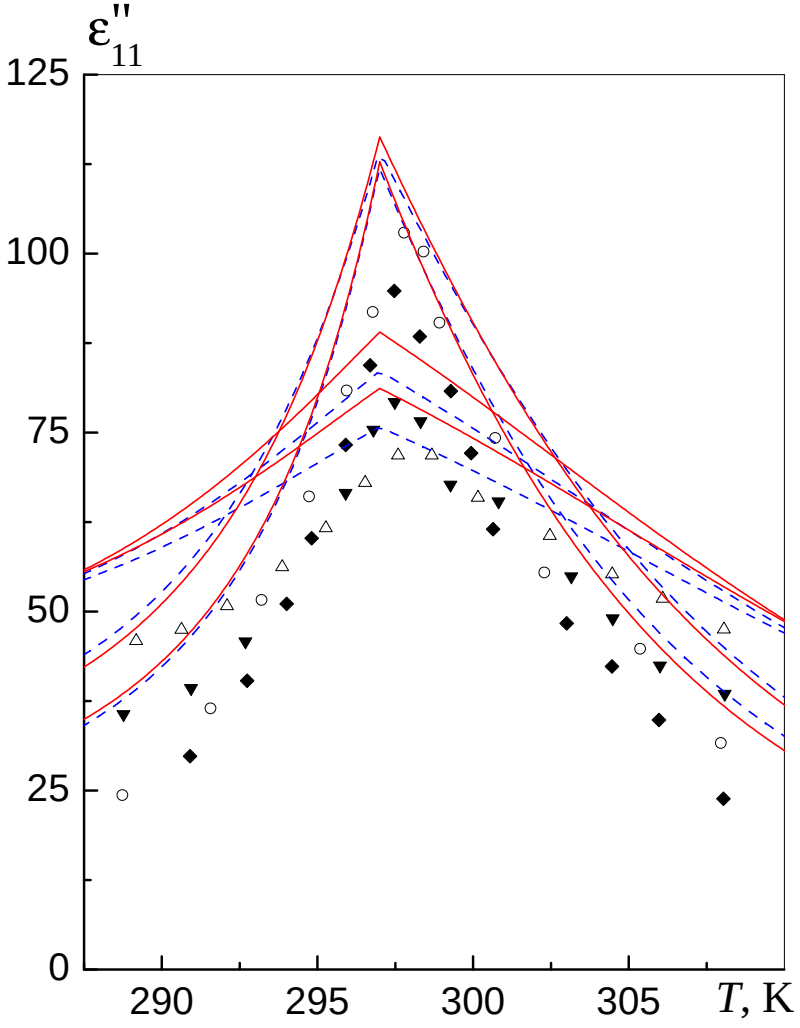


Рис. 16. Температурні залежності уявної частини діелектричної проникності на різних частотах. Точки — виміри роботи [59] на частотах (ГГц): • 1, △ 2, ■ 2.5, ◇ 3, □ 4.5, ▲ 7, ▼ 8.25. Лінії — результати теоретичних розрахунків в рамках моделі із поперечним полем (суцільна лінія) і без поперечного поля (штрихова лінія) на частотах, відповідних експерименту.



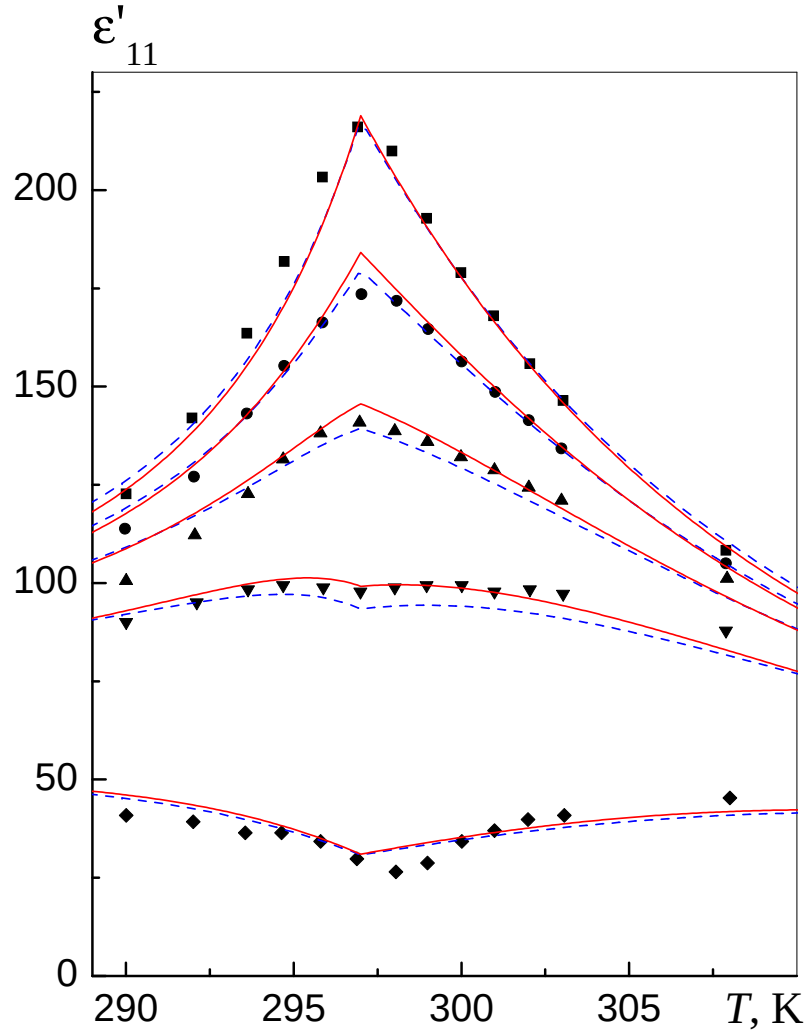


Рис. 17. Температурні залежності діелектричної проникності на різних частотах. Точки — виміри роботи [14] на частотах $\nu$ (ГГц): ■ 1, • 2, ▲ 3, ▼ 4.5, ◇ 10. Лінії — результати теоретичних розрахунків в рамках моделі із поперечним полем (суцільна лінія) і без поперечного поля (штрихова лінія) на частотах, відповідних експерименту.

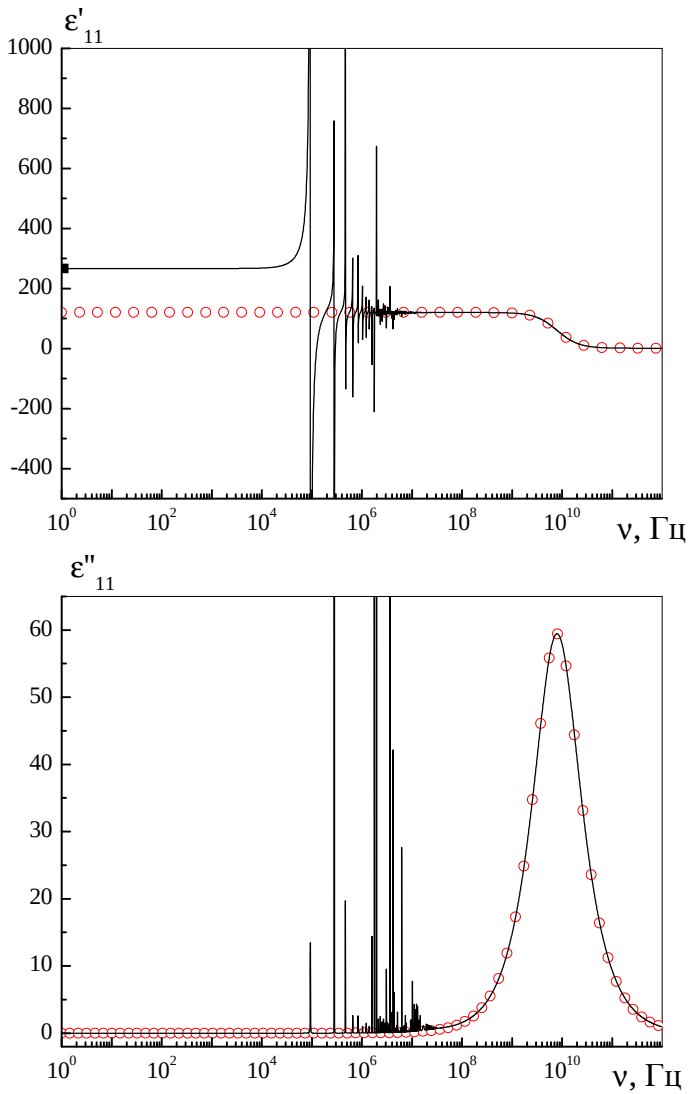


Рис. 18. Частотні залежності діелектричної проникності при $T = 289$ K. Лінія — результат розрахунку згідно (3.25). ∘ — проникність затиснутого кристала (1.30), ■ — статична проникність вільного кристала (1.33).



зати, що при наближенні температури до точок фазових переходів перша резонансна частота, згідно виразу (3.29), зміщується до нижчих частот (оскільки $c_{44}^E \to 0$ при наближенні до фазового переходу), і чисельні розрахунки підтверджують цей результат.

Як видно з цього рисунку при $\omega \to 0$ одержуємо статичну проникність вільного кристала. Нижче частоти першого резонансного піку діелектрична проникність майже співпадає із статичною діелектричною проникністю вільного кристала. В області $10^4$–$10^8$ Гц одержуємо резонансну дисперсію. Вище області резонансу, кристал "затискається" частотою і на частотах $10^9$–$10^{11}$ Гц для динамічної проникності одержуємо, досліджену у попередньому розділі, дисперсію релаксаційного типу.

На рисунках 19, 20, 21, 22 показано температурні залежності динамічної проникності при різних частотах, розраховані як в рамках моделі з поперечним полем, так і без нього. З рисунків видно, що при частоті $10^4$ Гц в околі фазових переходів з'являються перші резонансні піки. При зростанні частоти вздовж проникності вільного кристала з'являються численні резонансні піки, які поступово поширюються на весь температурний діапазон. При цьому висота піків спадає. При частоті $2{\cdot}10^7$ Гц п'єзорезонанс виявляє себе лише на уявній частині діелектричної проникності, тоді як дійсна частина проникності вже є гладкою кривою. При частоті $5{\cdot}10^7$ Гц п'єзорезонанс практично відсутній. При подальшому зростанні частоти проникність вільного кристала перетвориться на проникність затиснутого кристала, виявляючи дисперсію у мікрохвильовому діапазоні.

Порівнюючи результати, одержані в рамках моделі із поперечним полем і без нього можемо сказати, що врахування поперечного поля практично не впливає на результати для п'єзоелектричного резонансу.

### 5.5. Поглинання звука

Всі розрахунки у цьому розділі проводилися згідно виразів (4.1) і (4.2). При розрахунках параметр $\varkappa_0$ було взято рівним 0.5 см$^{-1}$.

На рисунку 23 показано температурну залежність коефіцієнта поглинання ультразвукової хвилі в кристалі сегнетової солі, що поширюється вздовж $z$-осі і поляризованої вздовж $y$-осі при частотах $5 \cdot 10^6$ Гц та $10^7$ Гц. Поблизу точок фазового переходу спостерігається різке зростання коефіцієнта поглинання, що було передбачено в рамках теорії Ландау і Халатнікова [66]. Як видно з рисунку, отриманий результат якісно узгоджується із експериментальними даними.

У параелектричних фазах досягнуто навіть хорошої кількісної згоди, проте у сегнетоелектричній фазі експериментальні дані суттєво перевищують результати розрахунку, що на нашу думку слід віднести до доменних ефектів. Наявна незначна відмінність між теорією та експериментом і у параелектричній фазі. При цьому теоретичні значення завжди менші від експериментальних, що ми пояснюємо наявністю додаткових механізмів розсіювання звука, які у пропонованій моделі не враховано.

З рис. 24 видно, що у низькочастотній області ($\omega \lesssim 10^6$ Гц), як і очікувалося, коефіцієнт поглинання змінюється пропорційно до квадрата частоти; швидкість зростання з частотою тим більша, чим ближча температура до точки Кюрі.

Точно так само як і в моделі без поперечного поля тут наявна обрізаюча частота пропускання звука: дещо нижче області, де має місце високочастотна дисперсія діелектричної проникності, різко зростає коефіцієнт поглинання звука з частотою, після чого частотна крива поглинання виходить на насичення (рис. 24). Значення коефіцієнта поглинання при насиченні настільки великі, що фактично, це означає відсутність поширення звука. Слід зауважити, що значення обрізаючої частоти співпадає із значенням частоти різкого зростання уявної частини діелектричної проникності (рис. 24). У параелектричній фазі обрізаюча частота (рис. 25) тим нижча, чим ближча температура до точки фазового переходу.

До цього часу явище поглинання звука у сегнетовій солі обмежувалося мегагерцовим діапазоном. Проведення експерименту на вищих частотах, зокрема у мікрохвильовому діапазоні буде цінним з огляду на перевірку передбачення теорії щодо наявності обрізаючої частоти.

На тих же самих частотах, де спостерігається мікрохвильова дисперсія діелектричної проникності, має місце різке зростання швидкості поширення звука (рис. 25), після чого частотна крива $V(\nu)$ виходить на насичення $V(\nu) \to V_\infty$. Значення швидкості звука при насиченні не залежить від температури і дорівнює $\sqrt{c_{44}^{E0}/\rho}$. При низьких частотах швидкість звука залежить від температури, і ця залежність повністю визначається пружною сталою $c_{44}^E(T)$ (4.3).

Порівнюючи результати, одержані в рамках моделі із поперечним полем і без нього (див. рис. 24, 25), ми прийшли до висновку, що врахування поперечного поля не приводить до помітної зміни коефіцієнта поглинання та швидкості звука у кристалі сегнетової солі.



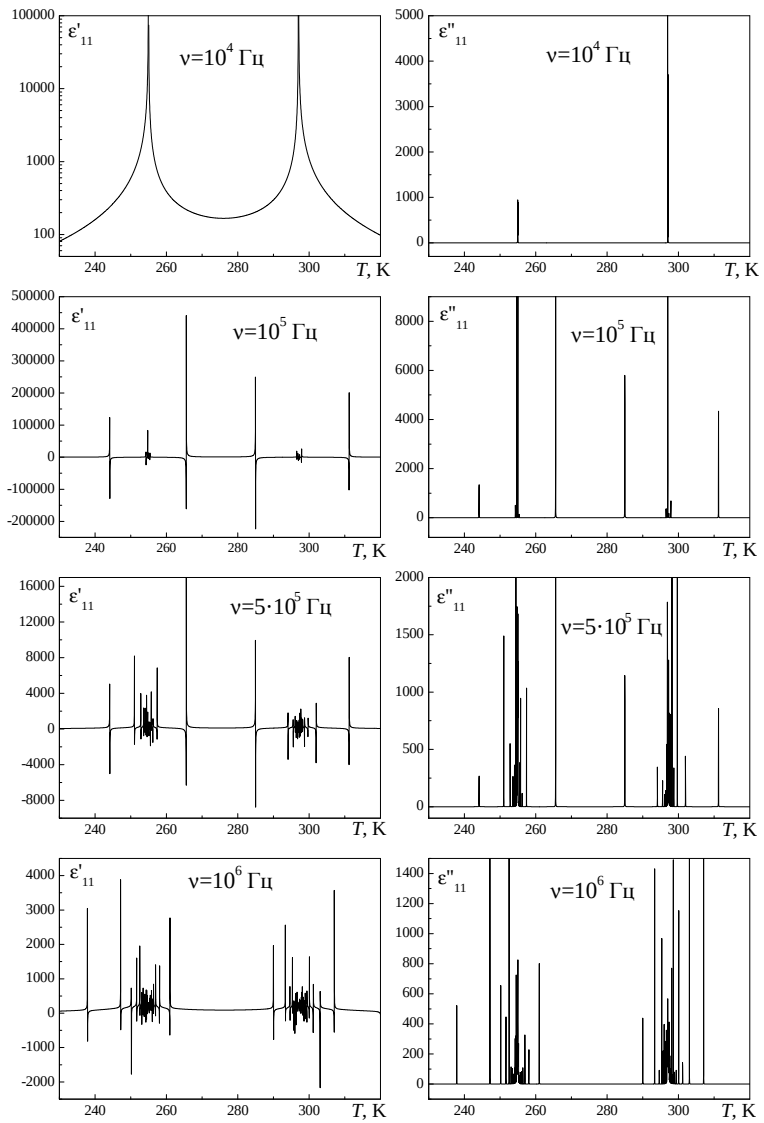


Рис. 19. Залежності діелектричної проникності від температури при різних частотах. Модель з поперечним полем.

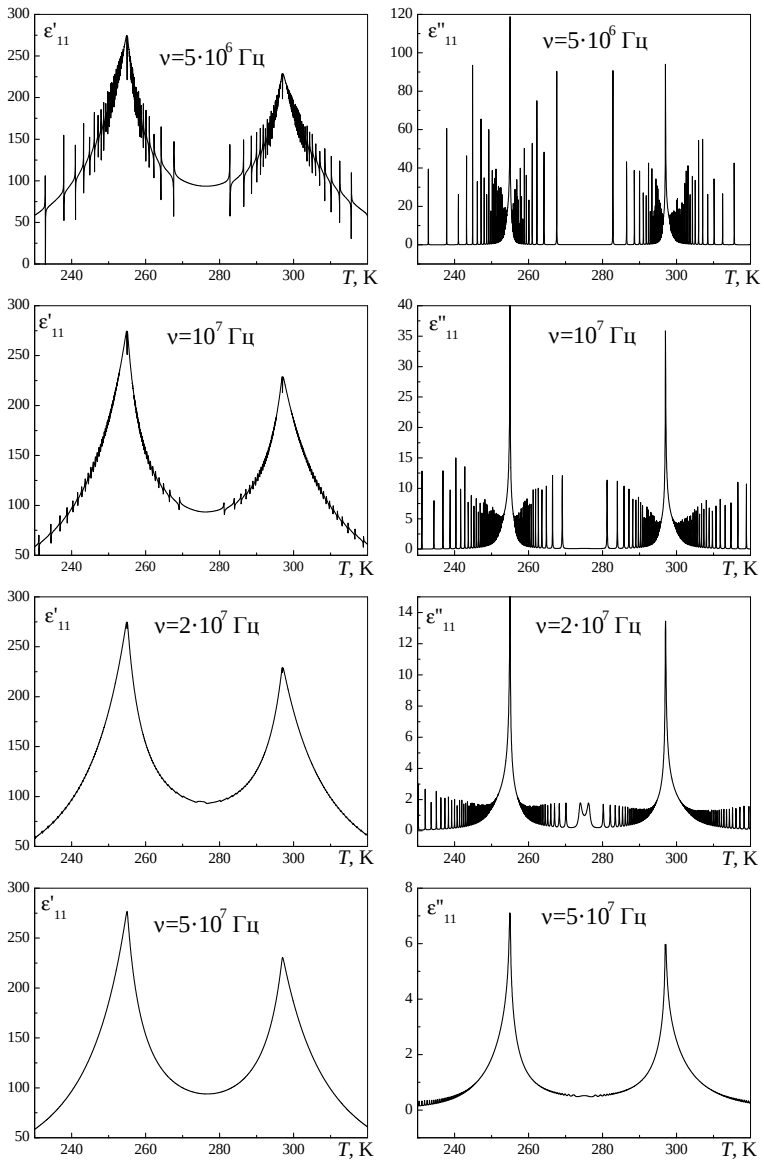


Рис. 20. Залежності діелектричної проникності від температури при різних частотах. Модель з поперечним полем.



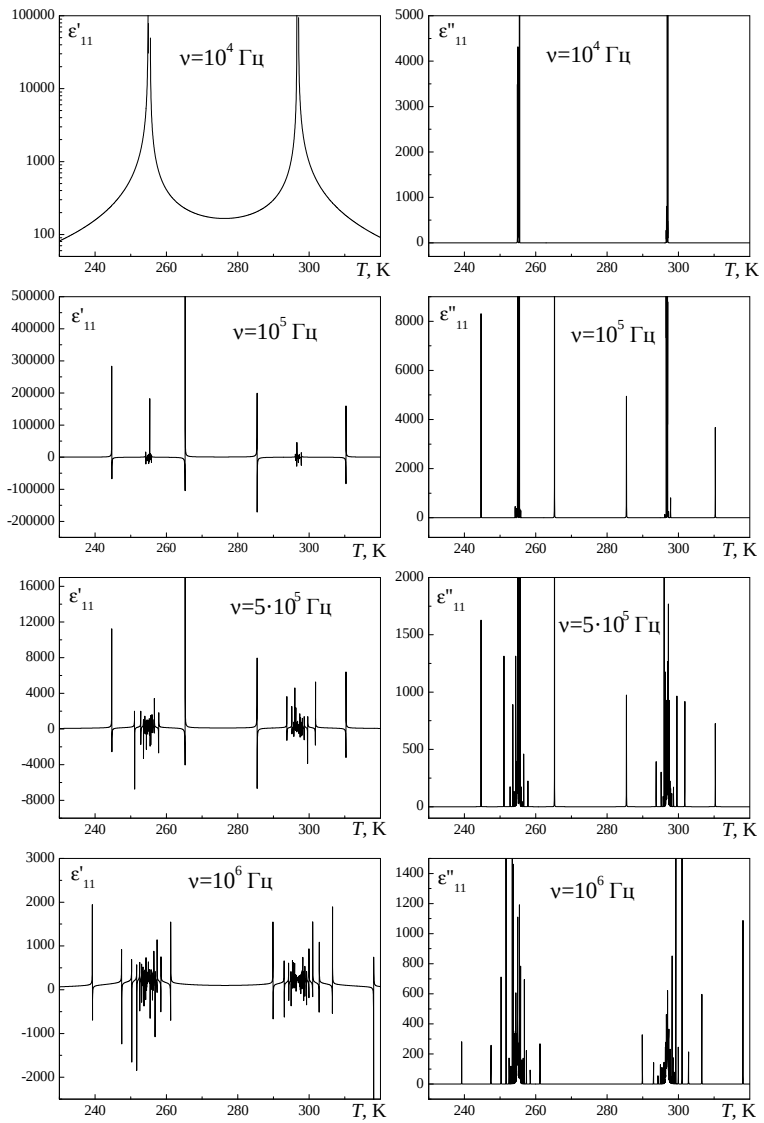


Рис. 21. Залежності діелектричної проникності від температури при різних частотах. Модель без поперечного поля.

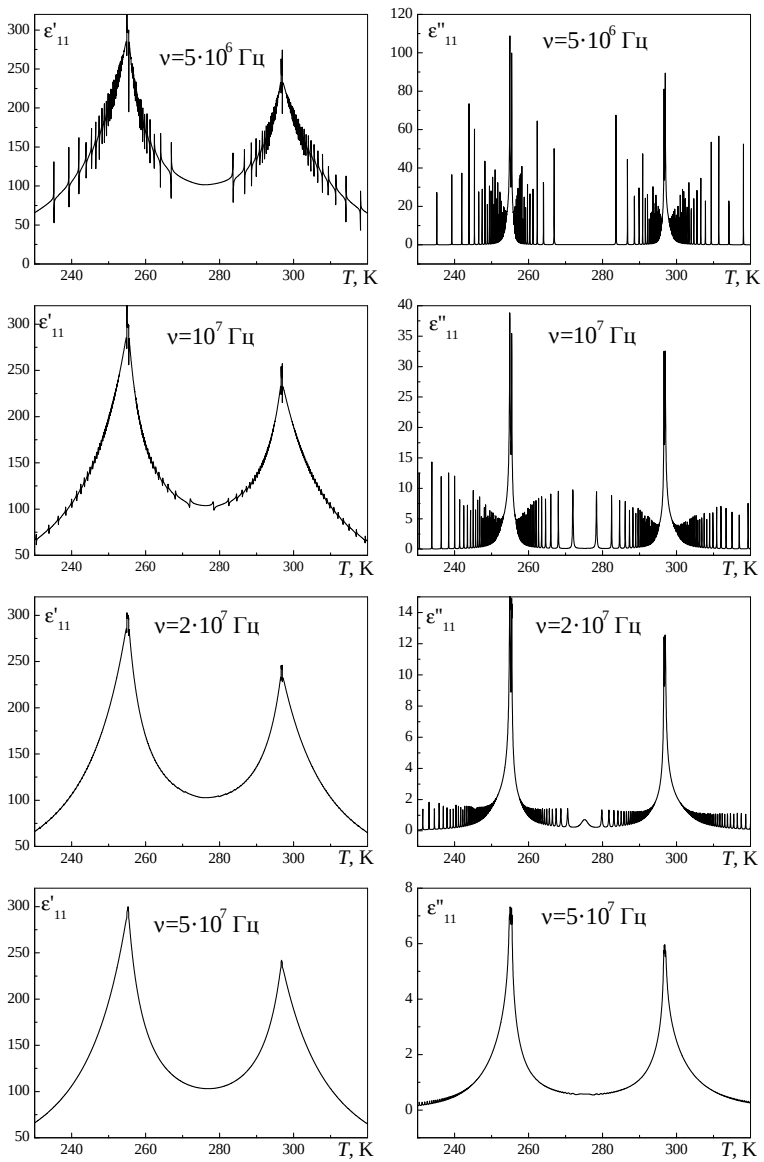


Рис. 22. Залежності діелектричної проникності від температури при різних частотах. Модель без поперечного поля.



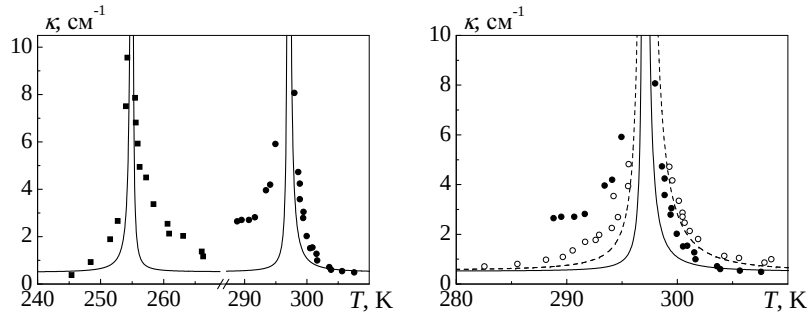


Рис. 23. Температурна залежність коефіцієнта поглинання звука при $\nu = 5 \cdot 10^6$ Гц (суцільні лінії, ■ [67], ● [68]) і $\nu = 10^7$ Гц, (штрихова лінія, ○ [69]).

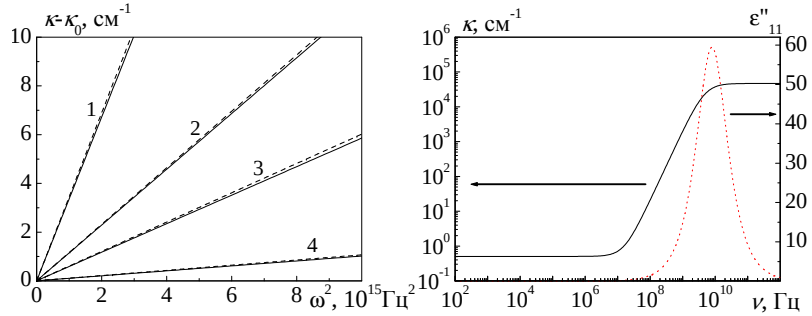


Рис. 24. Частотна залежність коефіцієнта поглинання звука при різних температурах (К), ліворуч: 1 — 298, 2 — 299, 3 — 300, 4 — 305; праворуч – 289. Суцільною лінією зображено результати, одержані в рамках моделі із поперечним полем, штриховою — без поперечного поля.

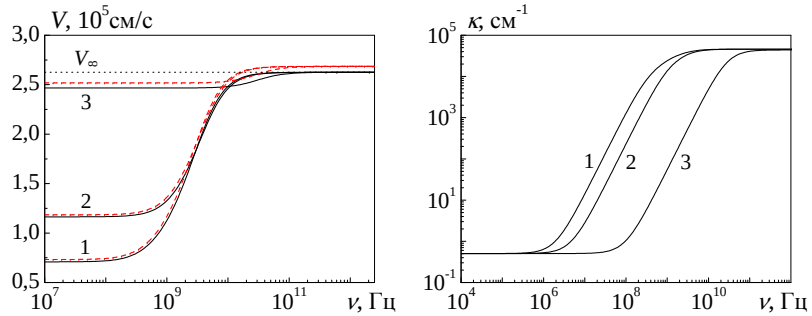


Рис. 25. Частотна залежність швидкості поширення і коефіцієнта поглинання звука при різних температурах (К): 1 – 298, 2 – 300, 3 – 350. Суцільною лінією зображено результати, одержані в рамках моделі із поперечним полем, штриховою — без поперечного поля.

## 6. Заключні зауваження

Дослідження моделі Міцуї, в тому числі і модифікованої, з поперечним полем, представляє значний інтерес. Адже дана модель широко використовується а теорії твердого тіла. У зв'язку з тим, що до цього часу не на належному рівні розкрито суть мікроскопічного механізму фазових переходів в Rs, актуальною задачею є вивчення впливу різних факторів на поведінку фізичних характеристик цього типу сполук. Приймаючи до уваги, що структурні елементи, які впорядковуються в Rs, рухаються в ангармонічних потенціалах, ми узагальнили модифіковану модель Міцуї [37] врахувавши поперечне поле. Ми не розглядали питання мікроскопічного механізму виникнення цього поперечного поля в гамільтоніані, залишивши його предметом майбутніх досліджень. Врахуванням поперечного поля ми спробували покращити згоду теоретичних результатів з експериментальними даними, зокрема вирішити існуючу проблему заниженої теоретично розрахованої поляризації порівняно із експериментальними даними.

В рамках проведеного дослідження вдалося вибрати набір параметрів, який забезпечив хорошу згоду теорії з експериментом для діелектричних (статичних і високочастотних динамічних), пружних і п'єзоелектричних характеристик сегнетової солі. Порівнюючи результати, одержані раніше в рамках моделі без поперечного поля і результати даної роботи можна стверджувати, що саме врахування поперечного поля є необхідною умовою покращення згоди теорії та експерименту для поляризації. При цьому ефективний дипольний момент одержаний в рамках моделі із поперечним полем є навіть меншим ніж в рамках моделі без поперечного поля. Важливо відзначити дуже цікаву поведінку спонтанної поляризації Rs при зміні поперечного поля. З однієї сторони ріст поперечного поля веде до покращення згоди теорії з експериментом для спонтанної поляризації. З другої сторони, з ростом поперечного поля посилюється асиметрія залежності спонтанної поляризації від температури. Звідси випливає, що існує обмеження на величину поперечного поля в Rs, яке дозволяє покращувати згоду теорії з експериментом для спонтанної поляризації, зокрема.

Серед невирішених питань залишається незадовільна згода теорії та експерименту для пружної сталої $c_{44}^E$ та статичної проникності вільного кристала $\chi_{11}^\sigma$ у низькотемпературній парафазі. Крім того теоретично розрахована температурна залежність поляризації має асиметричну форму із температурою насичення поляризації зміщеною у бік нижнього фазового переходу, тоді як на експерименті форма температурної залежності поляризації є більш симетричною.



Високочастотна динаміка розглядалася в рамках методу рівнянь Блоха. Зокрема було встановлено, що у сегнетоелектричній фазі динаміка описується двома релаксаційними модами і чотирма модами, що містять як резонансну так і релаксаційну складову. У параелектричній фазі динаміка описується однією релаксаційною і двома модами із резонансною і релаксаційною складовою. Однак вклад всіх мод, окрім однієї релаксаційної, у діелектричну проникність як у пара-, так і у сегнетофазі для частот $< 10^{12}$ Гц є мізерний. Тому можна впевнено стверджувати, що динаміка сегнетової солі в досліджуваному частотному діапазоні є релаксаційного типу. Цей результат є аналогічним одержаному в рамках моделі без поперечного поля і відповідає експериментальним даним. Також було показано, що в рамках моделі із поперечним полем нижче температури фазового переходу одержується краща згода теорії з експериментом для високочастотної діелектричної проникності, порівняно із моделлю без поперечного поля. Проте, незважаючи на покращення, теоретичні значення тут є і далі вищі за експериментальні.

Досліджуючи динамічні властивості вільного кристала та п'єзоелектричний резонанс, в рамках єдиного підходу було описано динамічні властивості кристала сегнетової солі у трьох частотних діапазонах: низькі частоти 0–$10^3$ Гц (статичні властивості), середні частоти $10^4$–$10^7$ Гц (область п'єзоелектричного резонансу) та мікрохвильова область $10^8$–$10^{11}$ Гц (область дисперсії релаксаційного типу). Так само, як і у випадку моделі, що не враховує поперечне поле, тут було явно одержано явище затискання кристала частотою. Врахування поперечного поля не приводить до помітних змін у поведінці діелектричної проникності в області п'єзоелектричного резонансу.

Так само, як і у випадку моделі без поперечного поля для коефіцієнту поглинання звуку тут було показано, що існує певна обрізаюча частота, вище якої звукові хвилі практично не поширюються у кристалі. Врахування поперечного поля майже не вплинуло на результати розрахунків для коефіцієнта поглинання та швидкості звукової хвилі у кристалі сегнетової солі.

У наступній роботі, присвяченій дослідженню сегнетової солі ми намагатимемось з'ясувати мікроскопічний механізм появи доданку типу поперечного поля у гамільтоніані Міцуї. Також у рамках запропонованої тут моделі розглянемо динаміку сегнетової солі у субміліметровому діапазоні, в якому може проявити себе резонансна мода.

Автори висловлюють глибоку подяку проф. І.В.Стасюку за цінні

поради і детальне обговорення отриманих результатів.

## 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. Solans X., Gonzalez-Silgo C., and Ruiz-Perez C. A Structural Study on the Rochelle Salt // *J. Solid State Chem.*, 1997, **131**, №2, pp. 350–357.
4. Beevers C.A. and Hughes W. // *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 1941, **177**, p. 251.
5. Frazer B.C. McKeown M., Pepinsky R. // *Phys. Rev.*, 1954, **94**, p. 1435.
6. Frazer B.C. // *J. Phys. Soc. Jpn. (Suppl. B-II)*, 1962, **17**, p. 376.
7. Mitsui T. Theory of the ferroelectric effect in Rochelle salt. // *Phys. Rev.*, 1958, **111**, №5, p. 1529–1567.
8. Iwata Y., Mitani S., Shibuya O. // *Ferroelectrics*, 1989, **96**, p. 215.
9. Iwata Y., Mitani S., Shibuya O. // *Ferroelectrics*, 1990, **107**, p. 287.
10. Suzuki E., Shiozaki Y. // *Phys. Rev. B*, 1996, **53**, 5217.
11. Shiozaki Y., Shimizu K., Suzuki E., and Nozaki R. Structural change in the paraelectric phase of Rochelle salt. // *J Korean Phys Soc.*, 1998, **32**, pp. S192ЦS194.
12. Kulda J., Hlinka J., Kamba S., Petzelt J. // ILL: Annual Report 2000. (www.ill.fr/AR-00/p-48.htm).
13. Sandy F., Jones R.V. Dielectric Relaxation of Rochelle salt. // *Phys. Rev.*, 1968, **168**, №2, p. 481–493.
14. Müser H.E. and Pottharst J. // *Phys. Status Solidi*, 1967, **109**.
15. Akao H. and Sasaki T. // *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, p. 2210.
16. Volkov A.A., Kozlov G.V., Kryukova Ye.B., and Petzelt J., // *Zh. Éksp. Teor. Fiz.*, 1986, **90**, p. 192 [*Sov. Phys. JETP*, 1986, **63**, p. 110].
17. Horioka M., Satuma Y., and Yanagihara H. // *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1993, **62**, p. 2233.
18. Kamba S., Schaack G., Petzelt J. // *Phys. Rev. B*, 1995, **51**, p. 14988.
19. Hlinka J., Kulda J., Kamba S., Petzelt J. // *Phys. Rev. B*, 2001, **63**, 052102.
20. Noda N., Nozaki R., Shiozaki Y. Calorimetric measurements of the phase transition in Rochelle saltЦammonium Rochelle salt mixed crystals. // *Phys Rev B.*, 2000, **62**, 12040–12044.





21. Shiozaki Y, Shimizu K, Nozaki R Disordered feature in Rochelle salt. // *Ferroelectrics*, 2001, **261**, pp. 239-Ц244.
22. Žekš B., Shukla G.G., Blinc R., Dynamics of ferroelectric Rochelle salt. // *Phys. Rev. B*, 1971, **3**, p. 2306–2311.
23. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М.: Наука, 1973, 328с.
24. Kalenik J. Pseudospin model for the ferroelectric Rochelle salt in the molecular field approximation. // *Acta Phys. Pol.*, 1975, **A48**, №3, p. 387–395.
25. Mori K. Isotope effects in Rochelle salt. // *Ferroelectrics*, 1981, **31**, p. 173–178.
26. Блат Д.И., Зиненко В.И. К теории сегнетоэлектриков типа кислого сульфата амония. // *ФТТ*, 1976, **18**, с. 3599–3604.
27. Žekš B., Shukla G.G., Blinc R., Dynamics of ferroelectric Rochelle salt. // *J. Phys. Colloq., Suppl.*, 1972, **33**, №4, p. C2-67.
28. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Вараницкий В.И. Релаксационные явления в соединениях типа порядок-беспорядок с асиметричным одночастичным потенциалом с двумя мимимумами. // Киев, 1979, 47с. (Препринт/ИТФ-79-78Р).
29. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Вараницкий В.И. Релаксационная динамика сегнетоактивных соединений типа порядок-беспорядок с асиметричным одночастичным потенциалом с двумя мимимумами. // *УФЖ*, 1980, **25**, №11, с. 1766–1774.
30. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Вараницкий В.И. Релексационная динамика сегнетоэлектрика $RbHSO_4$. // *ФТТ*,1980, **22**, с. 2750–2755.
31. Левицкий Р.Р., Антоняк Ю.Т., Зачек И.Р. Релаксационные явления в дейтерированной сегнетовой соли. // *УФЖ*, 1981, **26**, №11, с. 1835–1838.
32. Levitskii R.R., Sokolovskii R.O. Relaxation dynamics of disordered Ising-like models. // *Condens. Matter Phys.*, 1999, **2**, pp. 393–400.
33. Дубленич Ю.І. Фазові переходи в моделі Міцуї. // Львів, 2002, 37с. (Препринт/ICMP-02-15U).
34. 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.
35. Ambrazyavichene V.A., Volkov A.A., Kozlov A.A., Krasikov V.S., Kryukova E.B. // *Fiz. Tverd. Tela*, (Leningrad), 1983, **25**, p. 1605 [*Sov. Phys. Solid State*, 1983, **25**, p. 925]
36. 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.
37. Levitskii R.R., Zachek I.R., Verkholyak T.M., Moina A.P. Dielectric, piezoelectric, and elastic properties of the Rochelle salt $NaKC_4H_4O_6{\cdot}4H_2O$: A theory. // *Phys. Rev. B*, 2003, **67**, 174112.
38. Moina A.P., Levitskii R.R., Zachek I.R. Piezoelectric resonance and sound attenuation in the Rochelle salt $NaKC_4H_4O_6{\cdot}4H_2O$ // *Phys. Rev. B*, 2005, **71**, 134108.
39. Moina A.P., Slivka A.G., Kedyulich V.M. Longitudinal-electric-field influence on Rochelle salt crystals. // *Phys. Stat. Sol. B.*, 2007, **244**, №7, pp. 2641–2656.
40. Levitskii R.R., Moina A.P., Andrusyk A.Ya., Slivka A.G., Kedyulich V.M. The study of the hydrostatic pressure effect on the thermodynamic properties of the Rochelle salt $NaKC_4H_4O_6{\cdot}4H_2O$. vol. 11, number 2 // *J. Phys. Stud.*, 2008, **11**, №2, 2603.
41. Levitskii R.R., Zachek I.R., Moina A.P., Verkholyak T.M. Influence of the shear stress $\sigma_4$ on the physical properties of Rochelle salt. // *J. Phys. Stud.*, 2003, **7**, №1, pp. 106–113.
42. Levitskii R.R., Zachek I.R., Moina A.P., Andrusyk A.Ya. Isotopic effects in partially deuterated piezoelectric crystals of Rochelle salt. // *Condens. Matter Phys.*, 2004, **7**, №1(37), pp. 111–139.
43. Slivka A.G., Kedyulich V.M., Levitskii R.R., Moina A.P., Romanyuk M.O., Guivan A.M. The effect of external factors on dielectric permittivity of Rochelle salt: humidity, annealing, stresses, electric field. // *Condens. Matter Phys.*, 2005, **8**, №3(43), pp. 623–638.
44. Левицький Р.Р., Зачек І.Р., Вдович А.С. Вплив поперечних електричних полів на діелектричні, п'єзоелектричні, пружні і теплові властивості сегнетової солі. // Львів, 2009, (Препринт/ICMP-09-02U).
45. Stasyuk I. V., Velychko O. V. Theory of Rochelle Salt: Beyond the Mitsui Model. // *Ferroelectrics*, 2005, **316**, pp. 51–58.
46. Стасюк І., Величко О. Спектр псевдоспінових збуджень у моделі Міцуї у симетричному поздовжньому випадковому полі. // *Фізичний збірник НТШ*, 1998, **3**, с. 294–315.
47. Danyliv O.D. // *Physica C.*, 1998, **309**, p. 303.
48. 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).
49. Benes E., Groschl M., Burger W. and Schmid M. Sensors based on piezoelectric resonators. // *Sensors and Actuators A*, 1995, **48**, pp. 1–21.



50. Сердобольская О.Ю. Упругие свойства сегнетової соли — системы с двойной критической точкой. // *Sol. Stat. Phys.*, 1996, **38**, №5, pp. 1529–1535.
51. 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**, pp. 3685–3699.
52. Bronowska W.J. Thermal expansion and phase transitions of sodium potassium tartrate tetrahydrate (Rs). // *J. Appl. Crystallogr.*, 1981, **14**, pp. 203–207.
53. Hablützel J. Диэлектрические исследования сегнетовой соли на тяжёлой воде. // *Helv. Phys. Acta*, 1939, **12**, p. 489–510.
54. Ubbelohde A.R., Woodward I. Структурные и тепловые свойства кристаллов. Роль водородных связей в сегнетовой соли. // *Proc. Roy. Soc.*, 1946, **185**, p. 448–452.
55. Cady W.G., Piezoelectricity; an introduction to the theory and application ofelectromechanical phenomena in crystals. New York, London. McGraw Hill BookCompany, Inc., 1946.
56. Гутин Л. О постоянных сегнетовой соли. // *ЖЭТФ*, 1945, **15**, №4–5, с. 199–207.
57. Beige H., Kühnel A. Electromechanical Coefficients at Ferroelectric Phase Transitions, Rochelle Salt and $RbHSO_4$. // *Phys. Status Solidi A*, 1984, **84**, p. 433–437.
58. Volkov A.A., Kozlov G.V., and Lebedev S.P. // *Zh. Éksp. Teor. Fiz.*, 1980, **79**, p. 1430. [*Sov. Phys. JETP*, 1980, **52**, pp. 722].
59. Kolodziej, in *Dielectric and Related Molecular Processes* (The Chemical Society Burlington House, London, 1975), **2**, pp. 249–287.
60. Poplavko Yu.M., Meriakri V.V., Pereverzeva P., Alesheckin V.V., and Molchanov V.I. // *Fiz. Tverd. Tela* (Leningrad), 1974, **15**, p. 2515. [*Sov. Phys. Solid State*, 1974, **15**, p. 1672].
61. Poplavko Yu.M., and Solomonova L.P., // *Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser.* (Engl. Transl.), 1967, p. 1771.
62. Pereverzeva L.P., in *Mechanisms of Relaxation Phenomena in Solids* (Kaunas), 1974, p. 223 (in Russian).
63. Deyda H. Das Temperaturrerhalten der Dielectrizitatskonstante von Seignettesaltz im Mikrowellengebiet. // *Z. Naturforschg*, 22a, 1967, pp. 1139–1140.
64. Petrov V.M. // *Sov. Phys. Crystallogr.*, 1962, **7**, p. 403.
65. Jäckle W. // *Z. Angew. Phys.*, 1960, **12**, p. 148.
66. Ландау Л.Д., Халатников И.М. Об аномальном поглощении звука вблизи точек перехода второго рода. // *Доклады Академии Наук СССР*, 1954, **96**, №3, с. 469Ц-472.

67. Яковлев И.Я., Величкина Т.С., Баранский К.Н. // *ЖЭТФ*, 1957, **32**, с. 935–936.
68. Шустин О.А., Величкина Т.С., Баранский К.Н., Яковлев И.Я. // *ЖЭТФ*, 1961, **40**, с. 979–980.
69. Price W.J. // *Phys. Rev.*, 1949, **75**, pp. 946–952.

# 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 Alrting Services
- INSPEC
- Elsevier Bibliographic Databases (EMBASE, EMNursing, Compendex, GEOBASE, Scopus)
- "Referativnyi Zhurnal"
- "Dzherelo"

---



**CONTACT INFORMATION:**
Institute for Condensed Matter Physics
of the National Academy of Sciences of Ukraine
1 Svientsitskii Str., 79011 Lviv, Ukraine
Tel: +38(032)2760908; Fax: +38(032)2761978
E-mail: cmp@icmp.lviv.ua http://www.icmp.lviv.ua