

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

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

Роман Романович Левицький
Андрій Ярославович Андрусик

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ТА ДИНАМІЧНИХ
ВЛАСТИВОСТЕЙ КРИСТАЛА RbHSO_4 В РАМКАХ МОДЕЛІ МІЦУЇ ІЗ
ПОПЕРЕЧНИМ ПОЛЕМ

Роботу отримано 24 березня 2011 р.

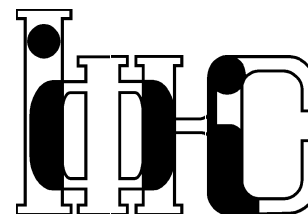
Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку відділом теорії модельних спінових систем

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені

Національна академія наук України



ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-11-03U

Р.Р.Левицький, А.Я.Андрусик

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ТА ДИНАМІЧНИХ
ВЛАСТИВОСТЕЙ КРИСТАЛА RbHSO_4
В РАМКАХ МОДЕЛІ МІЦУЇ ІЗ ПОПЕРЕЧНИМ ПОЛЕМ

ЛЬВІВ

УДК: 538.9

PACS: 64.60.Cn, 77.22.Ch, 77.80.-e

Дослідження термодинамічних та динамічних властивостей кристала RbHSO_4 в рамках моделі Міцуї із поперечним полем

Р.Р.Левицький, А.Я.Андрусик

Анотація. На основі моделі Міцуї з поперечним полем в наближенні середнього поля було розраховано та досліджено термодинамічні та діелектричні характеристики кристала RbHSO_4 . При належному виборі параметрів теорії було досягнуто добру згоду отриманих теоретичних результатів з наявними експериментальними даними. Було з'ясовано, що найкраща згода запропонованої теорії з експериментом має місце при нульовому поперечному полі.

Study of RbHSO_4 crystal thermodynamic and dynamic properties within the Mitsui model with transverse field

R.R.Levitskii, A.Ya.Andrusyk

Abstract. We studied dielectric (static and dynamic) and thermal characteristics of RbHSO_4 crystal within the Mitsui model with transverse field. Within the research we derived optimal theory parameters yielding good agreement between theory and experiment for all calculated characteristics. We found out, the best agreement between theory and experiment can be achieved at zero transverse field.

Подается в Condensed Matter Physics
Submitted to Condensed Matter Physics

© Інститут фізики конденсованих систем 2011
Institute for Condensed Matter Physics 2011

Вступ

Дослідження сегнетоактивних кристалів з асиметричним двоімунним потенціалом показало, що вони володіють цілим рядом незвичайних властивостей. Особливий інтерес серед них представляють такі сполуки, як подвійний тартрат натрію-калію $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (сегнетова сіль або RS), $\text{NaNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (амонієва сіль або ARS), гідросульфат рубідію RbHSO_4 (або RHS) та гідросульфат амонію NH_4HSO_4 (або AHS). Структури цих сполук, їх основні фізичні властивості та уявлення про можливі механізми фазових переходів добре описані в монографіях [1,2]. Спільним для усіх цих сегнетоелектричних кристалів є існування структурних елементів, які мають два рівноважні положення (у випадку RHS та AHS це комплекси SO_4 [3–5]). Їх упорядкування в одному з положень рівноваги призводить до виникнення незкомпенсованого електричного дипольного моменту що має своїм наслідком появу спонтанної поляризації у впорядкованій фазі. Потенціали, в яких рухаються елементи структури, що упорядковуються (надалі ЕСУ) є асиметричними і дзеркально відображають один одного. Модель, що використовує описану особливість кристалічної будови цих сполук для пояснення спостережуваного в них сегнетоелектричного фазового переходу називається моделлю Міцуї.

Історично, першою сполукою, для опису фізичних властивостей якої було запропоновано модель Міцуї [6] була сегнетова сіль. Результати, одержані для сегнетової солі, сприяли розвитку і вдосконаленню моделі Міцуї, яка згодом була використана для дослідження інших кристалів, зокрема RHS. Коротко зупинимось на основних результатах, які були отримані в рамках цих досліджень.

В роботах [7–10] в рамках моделі Міцуї в НМП були розраховані і досліджені спонтанна поляризація, діелектрична проникність та інші термодинамічні характеристики кристалів RS, DRS та RHS. Релаксаційна динаміка цих кристалів вивчалась в роботах [7, 10–15]. В цих роботах було розраховано температурну залежність часів релаксації і динамічну проникність досліджуваних кристалів.

Для сегнетової солі, зокрема, було встановлено, що час релаксації зазнає критичного сповільнення в точках фазових переходів, тоді як експеримент [16] однозначно показав, що час релаксації в цих точках є хоч і великий, проте скінченний. Крім того для сегнетової солі залишалася невирішеною проблема відмінності сприйнятливостей вільного і затиснутого кристала. Обидві проблеми були успішно вирішені врахуванням п'єзоелектричного зв'язку компоненти тензора

деформації ε_4 із псевдоспіноюю підсистемою [17]. Загалом для часу релаксації і діелектричних проникностей вільного і затиснутого кристала було одержано добру 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. Єдиною термодинамічною характеристикою, яку не вдалося описати належним чином в рамках модифікованої моделі є спонтанна поляризація.

В роботі [17] окрім статичних були досліджені і динамічні характеристики сегнетової солі. В рамках методу Глаубера була розрахована динамічна проникність сегнетової солі і було описано спостережувану на експерименті дисперсію в мікрохвильовій області частот. Розрахунки показали, що основний вклад в дисперсію сегнетової солі дає одна релаксаційна мода, що і підтверджується експериментом.

Проте, проведені у субміліметровому діапазоні діелектричні [18], спектроскопічні (спектри раманівського розсіяння [19]) і структурні (розсіяння нейтронів [20]) дослідження свідчать про резонансний відгук системи, який передемпфується при наближенні до точки фазового переходу із низькотемпературної парафази. Така динамічна поведінка не описується моделлю Міцуї, з врахуванням п'єзоелектричного зв'язку.

Для вирішення проблеми незадовільної згоди теорії з експериментом для спонтанної поляризації а також опису резонансної динаміки сегнетової солі у субміліметровому діапазоні частот було запропоновано [21, 22] додатково врахувати в моделі динамічні перескоки ЕСУ між двома положеннями рівноваги, що виражається у появі в гамільтоніані доданку, який описує взаємодію ЕСУ з поперечним полем.

В рамках розширеної моделі було досліджено термодинамічні [21] та динамічні [22] властивості RS. Ці дослідження показали, що врахування поперечного поля дозволяє досягти кращої згоди теорії з експериментом для спонтанної поляризації сегнетової солі (інші діелектричні, пружні та п'єзоелектричні характеристики в рамках модифікованої моделі помітно не змінилися).

Було також показано, що динамічний діелектричний відгук для моделі із поперечним полем складається із двох релаксаційних і двох резонансних мод. При чому одна релаксаційна мода при всіх температурах має домінуючий вклад (більше 0.99 від повної проникності) в мікрохвильовому діапазоні і одна резонансна мода при температурах значно нижчих за температуру нижнього фазового переходу

(~ 50 K) має домінуючий вклад (більше 0.99 від повної проникності) у субміліметровому діапазоні.

Отже, врахування поперечного поля дозволило краще описати динамічні характеристики RS в області дисперсії (мікрохвильовий діапазон), а також дозволило показати існування резонансної моди в RS у субміліметровому діапазоні. Проте виявилось, що при теоретичних розрахунках резонансна мода проявляє себе на значно вищих частотах, ніж це має місце на експерименті. Крім того зміна резонансного діелектричного відгуку при наближенні до температури нижнього фазового переходу виявилася суттєво іншою, ніж це спостерігається експериментально. Отримані результати з одного боку показали важливість врахування поперечного поля для пояснення температурної поведінки спонтанної поляризації а з другого показали обмеження моделі Міцуї із поперечним полем в описі сегнетової солі. Правильний опис резонансного діелектричного відгуку вимагає врахування додаткових (імовірно фононних) ступенів вільності, а також використання для розрахунків в цьому випадку більш послідовного підходу-методу нерівноважного статистичного оператора.

В даній роботі ми провели аналогічне дослідження для кристала RHS. В рамках моделі Міцуї із поперечним полем було досліджено термодинамічні і динамічні властивості RHS і було встановлено, чи є важливим поперечне поле для опису фізичних властивостей цього сегнетоелектрика. Зауважимо, що раніше дослідження кристала RHS в рамках моделі Міцуї без поперечного поля проводилося в ряді робіт [14, 23–25]. Проте з тих чи інших причин ці дослідження не можна вважати вичерпними. Так, в жодній з робіт окрім [25] не було отримано єдиного оптимального набору параметрів, на основі якого були б проведені розрахунки усіх фізичних характеристик. В роботі [25] розрахунки проводилися на основі єдиного набору параметрів теорії, проте було не на належному рівні визначено структурні елементи, які приймають участь у сегнетоелектричному фазовому переході. Внаслідок цього було отримано неправильний температурний хід теплоємності. В роботі [24] для одержання правильних значень констант Кюри-Вейса нижче і вище температури фазового переходу було зроблено припущення про різні значення ефективного дипольного моменту нижче і вище T_c . З огляду на те, що в RHS має місце фазовий перехід другого роду, при якому перебудова структури відбувається плавно, таке припущення є не вповні виправданим. В роботі [23] було проведено розрахунки лише для спонтанної поляризації. Отже, проблема дослідження кристала RHS в рамках моделі Міцуї залишається досі актуальною.

У зв'язку з цим в даній роботі проведено аналіз структури RbHSO_4 і встановлено, що двоїдграткова модель Міцуї є застосовною до опису фізичних властивостей RbHSO_4 . Цей висновок було перевірено безпосереднім розрахунками термодинамічних та динамічних характеристик RHS. В результаті було одержано хорошу згоду теорії з експериментом для температурних залежностей поляризації, діелектричної проникності, теплоємності а також було описано діелектричну дисперсію.

1. Аналіз структури кристала RbHSO_4 і її зв'язок із моделлю Міцуї

Структура кристала RbHSO_4 у параелектричній фазі, одержана в роботі [4]. Елементарна комірка RHS разом із атомами, що їй належать, представлена на рисунку 1. У параелектричній і сегнетоеле-

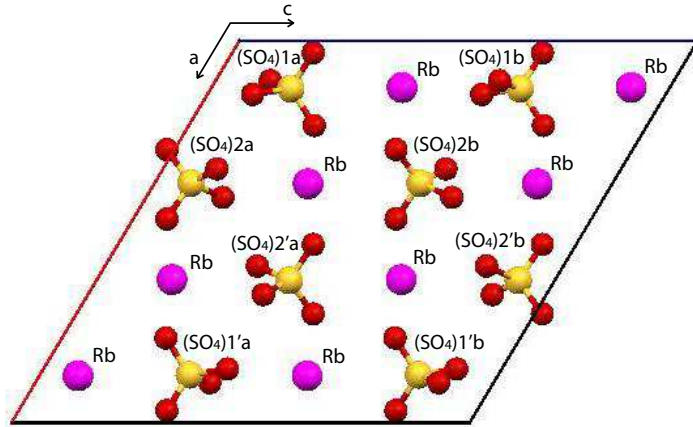


Рис. 1. Структура кристала RbHSO_4 зображена у площині $[010]$. Водневі зв'язки не зображено.

ктричній фазах структура є моноклінною і у параелектричній фазі описується просторовою групою симетрії $P2_1/c - C_{2h}^5$, а у сегнетоелектричній групою $Pc - C_s^2$. У обидвох фазах вісім молекулярних одиниць складають елементарну комірку: $Z = 8$. Фазовий перехід із сегнетоелектричної фази у параелектричну відбувається при температурі $T = 265 \text{ K}$ і є фазовим переходом другого роду.

Фазовий перехід в RHS пов'язаний із рухом сульфатних комплексів типу "1" (комплекси цього типу складають комплекси $(\text{SO}_4)1a$,

$(\text{SO}_4)1'a$, $(\text{SO}_4)1b$, $(\text{SO}_4)1'b$ з елементарної комірки) між двома положеннями рівноваги. Комплекси типу "2" є повністю упорядковані у всьому температурному діапазоні і не відіграють безпосередньої ролі у сегнетоелектричному фазовому переході. Комплекси типу "1" формують сітку елементарних диполів напрямлених вздовж осі x , різне впорядкування яких нижче T_c приводить до появи незкомпенсованого дипольного моменту і, відповідно, до появи спонтанної поляризації.

Аналіз симетрії допоможе краще зрозуміти природу фазового переходу у кристалі RHS і побудувати адекватну йому модель. Як згадувалося вище, просторова група симетрії у параелектричній фазі є $P2_1/c - C_{2h}^5$. Ця група є несиморфною і її елементи симетрії можна записати у наступному вигляді:

$$\begin{aligned} E &: x, y, z \\ P &: x, -y + 1/2, z + 1/2 \\ C &: -x, -y, -z \\ L_2 &: -x, y + 1/2, -z + 1/2, \end{aligned} \quad (1.1)$$

де E — операція тотожності, P — дзеркальне відбивання в площині ac з наступною трансляцією на вектор $(0, 1/2, 1/2)$, C — операція інверсії, L_2 — поворот на 180° навколо осі b з наступною трансляцією на вектор $(0, 1/2, 1/2)$.

Комплекси $(\text{SO}_4)1a$ та $(\text{SO}_4)2a$ є твірними при побудові елементарної комірки у параелектричній фазі; координати усіх інших сульфатних комплексів, що належать елементарній комірці можуть бути отримані з них шляхом застосування відповідних операцій симетрії.

Так, координати комплексу $1'a$ отримуються застосуванням операції симетрії L_2 до $1a$ з наступною його трансляцією на вектор ґратки $(1, 0, 0)$.

Комплекс $2'a$ отримується застосуванням операції L_2 до $2a$ з наступною його трансляцією на вектор ґратки $(1, -1, 0)$.

Комплекс $1b$ отримується застосуванням операції P до $1a$.

Комплекс $2b$ отримується застосуванням операції P до $2a$ з наступною його трансляцією на вектор ґратки $(0, 1, 0)$.

Комплекс $1'b$ отримується застосуванням операції C до $1a$. з наступною його трансляцією на вектор ґратки $(1, 1, 1)$.

Комплекс $2'b$ отримується застосуванням операції C до $2a$ з наступною його трансляцією на вектор ґратки $(1, 1, 1)$.

Отже, оскільки комплекс $1'a$ отримується шляхом повороту комплексу $1a$ на 180° навколо осі b , то дипольний момент, який створюється цим комплексом у параелектричній фазі має протилежний

напрямок до дипольного моменту, створеного комплексом 1a. Аналогічно, дипольний момент, який створюється комплексом 2'a у парале́лектричній фазі має протилежний напрямок до дипольного моменту, створеного комплексом 2a. Оскільки комплекс 1b отримується шляхом дзеркального відбивання комплексу 1a в площині ac , то дипольний момент який він створює вздовж осі c має те саме значення, що і дипольний момент комплексу 1a. Аналогічно, дипольний момент, створений комплексом 1'b має протилежний напрямок до дипольного моменту, створеного комплексом 1b, і дипольний момент, створений комплексом 2'b має протилежний напрямок до дипольного моменту, створеного комплексом 2b.

У сегнетоелектричній фазі зникають елементи симетрії L_2 та C , відповідно елементи симетрії просторової групи симетрії є наступні:

$$\begin{aligned} E: & x, y, z \\ P: & x, -y + 1/2, z + 1/2. \end{aligned} \quad (1.2)$$

Комплекси 1'a та 2'a у сегнетоелектричній фазі вже не отримуються застосуванням операцій симетрії до комплексів 1a та 2a і, отже, їх дипольні моменти не компенсують дипольні моменти комплексів 1a та 2a, що є причиною виникнення спонтанної поляризації. Комплекси 1b та 2b отримуються у сегнетоелектричній фазі із 1a та 2a застосуванням тієї самої операції симетрії, що й у парафазі. Комплекси 1'b і 2'b одержуються у сегнетоелектричній фазі (що справедливо також і для парафаз) із 1'a і 2'a застосуванням операції симетрії P з наступною трансляцією $(-1, 0, -1)$ і P з наступною трансляцією $(-1, -1, -1)$ відповідно.

Така взаємна симетрія сульфатних комплексів вище T_c дозволяє припустити, що два положення рівноваги (потенціальні ями) не є еквівалентними. Вище T_c комплекси "1" знаходяться кожен у своєму більш енергетично вигідному положенні рівноваги (глибшій потенціальної ямі). Математично нееквівалентність положень рівноваги виражається у появі додаткового поздовжнього поля, що діє на диполь сформований сульфатним комплексом. Причому це поле є протилежно напрямлене для комплексів 1a та 1'a, а також для комплексів 1b та 1'b.

При побудові моделі ми знехтуємо можливими компонентами дипольного моменту вздовж осей a та b . Відповідно в моделі комплекси "b" є повністю еквівалентні комплексам "a". Елементарна комірка модельного гамільтоніана буде вдвічі меншою за справжню елементарну комірку і міститиме лише комплекси типу "a".

Проведений аналіз природнім чином обґрунтовує можливість

опису кристала RHS в рамках моделі Міцці. Саму модель Міцці і дослідження на її основі фізичних можливостей RHS буде приведено нижче.

Слід зауважити, що група симетрії сегнетоелектричної фази не є центросиметричною, і, отже, у сегнетоелектричній фазі кристал RbHSO_4 є п'єзоелектричним. Проте ми не враховуватимемо цей факт у даній роботі.

2. Статичні діелектричні, пружні, п'єзоелектричні і теплові характеристики моделі Міцці із п'єзоелектричною взаємодією та поперечним полем

Розглянемо сегнетоелектричну систему типу лад-безлад з асиметричним двомінімунним потенціалом. Вважатимемо, що поляризація в ній напрямлена вздовж осі c і виникає за рахунок впорядкування елементів структури в одному з двох можливих положень рівноваги. Саме така ситуація має місце у випадку кристала RbHSO_4 . Для дослідження поведінки ЕСУ в RbHSO_4 ми використаємо модель Міцці із поперечним полем, сформульовану у термінах псевдоспінових операторів [7, 16]:

$$\begin{aligned} H = & - \sum_{qf} [\Omega S_{qf}^x + (\Delta_f + \mu E_3) S_{qf}^z] \\ & - \sum_{q,q'} \left[\frac{J_{qq'}}{2} (S_{q1}^z S_{q'1}^z + S_{q2}^z S_{q'2}^z) + K_{qq'} S_{q1}^z S_{q'2}^z \right]. \end{aligned} \quad (2.3)$$

У першій сумі перший доданок є взаємодією з поперечним полем, яке описує динамічні перескоки ЕСУ між двома положеннями рівноваги (Ω - частота перескоків); другий доданок описує а) енергію, пов'язану з асиметрією потенціалу (Δ_f - параметр асиметрії потенціалу, в якому рухаються ЕСУ: $\Delta_1 = -\Delta_2 = \Delta$), б) взаємодію із зовнішнім електричним полем E_3 (μ - ефективний дипольний електричний момент яким володіє елементарна комірка). Друга сума описує пряму взаємодію між ЕСУ: $J_{qq'} = J_{q'q}$ - потенціал взаємодії між ЕСУ, що належать до однакових підґраток ($J_{qq} = 0$), а $K_{qq'} = K_{q'q}$ - потенціал взаємодії між ЕСУ, що належать до різних підґраток.

Основні термодинамічні характеристики, одержані у наближенні молекулярного поля (МФА) зручно представляти в змінних ξ^z , σ^z , які є сегнетоелектричним і антисегнетоелектричним параметра-

ми порядку

$$\xi^z = \langle S_{q1}^z \rangle_0 + \langle S_{q2}^z \rangle_0, \quad \sigma^z = \langle S_{q1}^z \rangle_0 - \langle S_{q2}^z \rangle_0 \quad (2.4)$$

та із параметрами теорії

$$\begin{aligned} \tilde{\Omega} &= \Omega/k_B, \quad \tilde{\Delta} = \Delta/k_B, \quad \tilde{\mu} = \mu/k_B, \\ \tilde{R}^\pm &= \frac{\tilde{J}_0 \pm \tilde{K}_0}{2}, \quad \tilde{J}_0 = \frac{1}{k_B} \sum_{q'} J_{qq'}, \quad \tilde{K}_0 = \frac{1}{k_B} \sum_{q'} K_{qq'}, \end{aligned} \quad (2.5)$$

де k_B — постійна Больцмана і μ — ефективний дипольний момент, що припадає на елементарну комірку.

Термодинамічні характеристики моделі Міцуї із поперечним полем та п'єзоелектричним зв'язком були раніше отримані в роботі [21] тому тут лише коротко приведемо основні результати, попередньо модифікувавши їх (усунувши з розгляду п'єзоелектричний зв'язок) до нашого випадку.

Вільна енергія:

$$f = \frac{1}{2} \left[\tilde{R}^+ (\xi^z)^2 + \tilde{R}^- (\sigma^z)^2 \right] - T \sum_f \ln \left(2 \cosh \frac{\tilde{\lambda}_f}{2T} \right), \quad (2.6)$$

де

$$\begin{aligned} \tilde{\lambda}_f &= \sqrt{\tilde{\varepsilon}_f^2 + \tilde{\Omega}^2}, \quad (f = 1, 2) \\ \tilde{\varepsilon}_1 &= \tilde{R}^+ \xi^z + \tilde{R}^- \sigma^z + \tilde{\Delta} + \tilde{\mu} E_3, \\ \tilde{\varepsilon}_2 &= \tilde{R}^+ \xi^z - \tilde{R}^- \sigma^z - \tilde{\Delta} + \tilde{\mu} E_3, \end{aligned} \quad (2.7)$$

Система рівнянь для визначення параметра порядку:

$$\begin{cases} \xi^z = \frac{1}{2} \left[\frac{\tilde{\varepsilon}_1}{\tilde{\lambda}_1} \tanh \frac{\tilde{\lambda}_1}{2T} + \frac{\tilde{\varepsilon}_2}{\tilde{\lambda}_2} \tanh \frac{\tilde{\lambda}_2}{2T} \right], \\ \sigma^z = \frac{1}{2} \left[\frac{\tilde{\varepsilon}_1}{\tilde{\lambda}_1} \tanh \frac{\tilde{\lambda}_1}{2T} - \frac{\tilde{\varepsilon}_2}{\tilde{\lambda}_2} \tanh \frac{\tilde{\lambda}_2}{2T} \right]. \end{cases} \quad (2.8)$$

Система рівнянь для визначення температури фазового переходу T_c (другого роду):

$$\begin{cases} T_c \frac{2\tilde{\varepsilon}\tilde{\lambda}^2}{\tilde{\varepsilon}^3(1 - (\sigma^z)^2) + \tilde{\Omega}^2\sigma^z(2T_c - \sigma^z\tilde{\varepsilon})} - \tilde{R}^+ = 0, \\ \sigma^z = \frac{\tilde{\varepsilon}}{\tilde{\lambda}} \tanh \frac{\tilde{\lambda}}{2T_c}, \end{cases} \quad (2.9)$$

де $\tilde{\varepsilon}$, $\tilde{\lambda}$ мають наступний вигляд:

$$\tilde{\lambda} = \sqrt{\tilde{\varepsilon}^2 + \tilde{\Omega}^2}, \quad \tilde{\varepsilon} = \tilde{R}^- \sigma^z + \tilde{\Delta}. \quad (2.10)$$

Поляризація:

$$P_3 = \chi_{33}^0 E_3 + \frac{\tilde{\mu}}{\tilde{v}} \xi^z, \quad (2.11)$$

де $\tilde{v} = v/k_B$, v — об'єм елементарної комірки, що містить пару псевдоспінів (диполів) з одного вузла \mathbf{q} і різних підґраток $f = 1, 2$.

Сприйнятливість:

$$\chi_{33} = \chi_{33}^0 + \frac{\tilde{\mu}^2}{\tilde{v}} \frac{e_1 - \tilde{R}^-(e_1^2 - e_2^2)}{1 - e_1(\tilde{R}^+ + \tilde{R}^-) + \tilde{R}^+\tilde{R}^-(e_1^2 - e_2^2)}, \quad (2.12)$$

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

$$\begin{aligned} e_1 &= \frac{a_1 + a_2}{4T} + \frac{\tilde{\Omega}^2(b_1 + b_2)}{2}, \quad e_2 = \frac{a_1 - a_2}{4T} + \frac{\tilde{\Omega}^2(b_1 - b_2)}{2}, \\ a_f &= \frac{\tilde{\varepsilon}_f^2}{\tilde{\lambda}_f^2} - \eta_f^2, \quad b_f = \frac{\eta_f}{\tilde{\varepsilon}_f \tilde{\lambda}_f^2}, \quad f = 1, 2; \\ \eta_1 &= \xi^z + \sigma^z, \quad \eta_2 = \xi^z - \sigma^z. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Молярна ентропія:

$$\begin{aligned} S &= -\frac{R}{2m} \left(\frac{\partial f(4)}{\partial T} \right)_{E_1} = \\ &= \frac{R}{2m} \left\{ \sum_f \left[\ln \left(2 \cosh \frac{\tilde{\lambda}_f}{2T} \right) - \frac{\tilde{\lambda}_f}{2T} \tanh \frac{\tilde{\lambda}_f}{2T} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (2.14)$$

де R — універсальна газова стала, m — кількість молекул (формульних одиниць), що формують один квазіспін (дипольний момент). Для кристала RHS слід покласти $m = 2$.

Молярну теплоємність, обумовлену псевдоспіною підсистемою, при постійному зовнішньому полі зручно обчислювати чисельним диференціюванням ентропії:

$$\Delta C^E = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{E_1}. \quad (2.15)$$

3. Динамічні властивості кристала RbHSO₄

Динамічні властивості системи, що описується гамільтоніаном (2.3) ми будемо вивчати в рамках методу рівнянь Блоха

$$\hbar \frac{d\langle \mathbf{S}_{qf} \rangle_t}{dt} = -i\langle [\mathbf{S}_{qf}, H] \rangle - \frac{\hbar}{T_1} \left[\langle \mathbf{S}_{qf} \rangle_{t\parallel} - \overline{\langle \mathbf{S}_{qf} \rangle_t} \right] - \frac{\hbar}{T_2} \langle \mathbf{S}_{qf} \rangle_{t\perp}. \quad (3.1)$$

Права частина цього рівняння складається з трьох доданків. Перший доданок походить від рівняння руху Гайзенберга, який ми будемо розглядати у наближенні хаотичних фаз (НХФ). Другий і третій доданки описують релаксацію псевдоспіна до квазірівноважного значення, які визначаються миттєвими значеннями молекулярних полів. Зокрема другий доданок описує релаксацію компоненти псевдоспіна $\langle \mathbf{S}_{qf} \rangle_{t\parallel}$ (паралельної миттєвому значенню локального поля) до свого квазірівноважного значення за характеристичний час T_1 . Третій доданок описує затухання поперечної компоненти псевдоспіна $\langle \mathbf{S}_{qf} \rangle_{t\perp}$ за характеристичний час T_2 .

Детально рівняння блохівської динаміки були розглянуті раніше у [22]. Тут приведемо остаточний вираз для динамічної проникності кристала RbHSO₄:

$$\varepsilon_{33}(\omega) = \varepsilon_{33}(\infty) + 4\pi \frac{\tilde{\mu}^2}{\tilde{v}} F_1(i\omega), \quad (3.2)$$

де $\varepsilon_{33}(\infty) = 1 + 4\pi\chi_{33}^0$ і

$$F_1(i\omega) = \left[\left(A - i \frac{\hbar}{k_B} \omega \cdot I \right)^{-1} b \right]_1. \quad (3.3)$$

Нижній індекс “1” у виразі (3.3) означає першу компоненту вектора, що одержується при множенні матриці $\left(A - i \frac{\hbar}{k_B} \omega \cdot I \right)^{-1}$ на вектор b .

Матриця A і вектор b мають наступний вигляд:

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & -\tilde{\Omega} & 0 & a_{15} & a_{16} \\ a_{21} & a_{22} & 0 & -\tilde{\Omega} & a_{16} & a_{15} \\ a_{31} & a_{32} & -\frac{1}{T_2'} & 0 & a_{35} & a_{36} \\ a_{41} & a_{42} & 0 & -\frac{1}{T_2'} & a_{36} & a_{35} \\ a_{51} & a_{52} & -a_{35} & -a_{36} & a_{55} & a_{56} \\ a_{61} & a_{62} & -a_{36} & -a_{35} & a_{56} & a_{55} \end{pmatrix}, \quad b = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \xi^x \\ \sigma^x \\ b_5 \\ b_6 \end{pmatrix}. \quad (3.4)$$

Компоненти матриці A і вектора b наступні:

$$\begin{aligned} a_{11} &= -1/T_2' + U_1 + \tilde{R}^+(Q_1 + G_1), \\ a_{12} &= U_2 + \tilde{R}^-(Q_2 + G_2), \quad a_{15} = V_1, \\ a_{16} &= V_2, \quad a_{21} = U_2 + \tilde{R}^+(Q_2 + G_2), \\ a_{22} &= -1/T_2' + U_1 + \tilde{R}^-(Q_1 + G_1), \\ a_{31} &= \tilde{\Omega} - \tilde{R}^+ \xi^x, \quad a_{35} = -\tilde{R}^+ \xi^z, \\ a_{32} &= -\tilde{R}^- \sigma^x, \quad a_{36} = -\left[\tilde{R}^- \sigma^z + \tilde{\Delta} \right], \\ a_{41} &= -\tilde{R}^+ \sigma^x, \quad a_{42} = \tilde{\Omega} - \tilde{R}^- \xi^x, \\ a_{51} &= V_1 + \tilde{R}^+ H_1, \quad a_{52} = V_2 + \tilde{R}^- H_2, \\ a_{55} &= -1/T_2' + W_1, \quad a_{56} = W_2, \\ a_{61} &= V_2 + \tilde{R}^+ H_2, \quad a_{62} = V_1 + \tilde{R}^- H_1; \end{aligned} \quad (3.5)$$

$$b_1 = -(Q_1 + G_1), \quad b_2 = -(Q_2 + G_2), \quad b_5 = -H_1, \quad b_6 = -H_2, \quad (3.6)$$

де використано наступні позначення:

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

Часи релаксації T'_1 і T'_2 мають наступний вигляд:

$$T'_1 = \frac{k_B}{\hbar} T_1, \quad T'_2 = \frac{k_B}{\hbar} T_2. \quad (3.7)$$

Функція $F_1(i\omega)$ є правильним раціональним дробом $i\omega$, чисельник якого є поліномом не вище 5-го степеня, а знаменник є поліномом 6-го степеня. Тому функцію $F_1(i\omega)$ можна представити у вигляді суми простих дробів:

$$F_1(i\omega) = \sum_{i=1}^n \frac{k_i \tau_i}{1 + i\omega \tau_i} + \sum_{j=1}^m \frac{M_j(i\omega) + N_j}{(i\omega)^2 + p_j(i\omega) + q_j}. \quad (3.8)$$

Тут коефіцієнти k_i , τ_i , M_j , N_j , p_j , q_j є дійсні числа, n є число дійсних (рівних $-1/\tau_i$) власних значень, а $2m$ є число комплексних власних значень матриці A . Конкретне число дійсних і комплексних власних значень матриці A визначається параметрами теорії і температурою. Проте зрозуміло, що загалом матриця A має 6 власних значень. Перша сума у виразі (3.8) є вкладом Дебаївських (релаксаційних) мод у динамічну діелектричну проникність, а друга сума є вкладом резонансних мод.

У параелектричній фазі вираз для динамічної діелектричної проникності записується наступним чином:

$$\varepsilon_{33}^{(0)}(\omega) = \varepsilon_{33}(\infty) + 4\pi \frac{\tilde{\mu}^2}{\tilde{v}} F_1^{(0)}(i\omega), \quad (3.9)$$

$$F_1^{(0)}(i\omega) = \left[\left(A^{(0)} - i \frac{\hbar}{k_B} \omega \cdot I \right)^{-1} b^{(0)} \right]_1. \quad (3.10)$$

Тут матриця $A^{(0)}$ та вектор $b^{(0)}$ мають вигляд

$$A^{(0)} = \begin{pmatrix} a_{11} & -\tilde{\Omega} & a_{16} \\ a_{31} & -\frac{1}{T'_2} & -\tilde{\varepsilon} \\ a_{61} & \tilde{\varepsilon} & a_{55} \end{pmatrix}, \quad b^{(0)} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_3 \\ b_6 \end{pmatrix}, \quad (3.11)$$

де

$$\begin{aligned} a_{11} &= -1/T'_2 + U + \tilde{R}_k^+(Q + G), & a_{31} &= \tilde{\Omega} - \tilde{R}_k^+ \xi^x, \\ a_{16} &= V, & a_{61} &= V + \tilde{R}_k^+ H, & a_{55} &= -1/T'_2 + W; \end{aligned} \quad (3.12)$$

компоненти вектора $b^{(0)}$:

$$b_1 = -(Q + G), \quad b_3 = \xi^x, \quad b_6 = -H, \quad (3.13)$$

і використано наступні позначення:

$$\begin{aligned} Q &= \frac{1}{T'_2} \frac{\sigma^z}{\tilde{\varepsilon}}, & U &= \left(\frac{1}{T'_2} - \frac{1}{T'_1} \right) \frac{\tilde{\varepsilon}^2}{\tilde{\lambda}^2}, & V &= \left(\frac{1}{T'_2} - \frac{1}{T'_1} \right) \frac{\tilde{\Omega} \tilde{\varepsilon}}{\tilde{\lambda}^2}, \\ W &= \left(\frac{1}{T'_2} - \frac{1}{T'_1} \right) \frac{\tilde{\Omega}^2}{\tilde{\lambda}^2}, & G &= 2K \frac{\tilde{\varepsilon}^2}{\tilde{\lambda}^2}, & H &= 2K \frac{\tilde{\Omega} \tilde{\varepsilon}}{\tilde{\lambda}^2} \\ K &= \frac{1}{T'_1} \frac{1}{4T \left(\cosh \frac{\tilde{\lambda}}{2T} \right)^2} - \frac{1}{2T'_2} \frac{\sigma^z}{\tilde{\varepsilon}}, \\ \tilde{\lambda} &= \sqrt{\tilde{\Omega}^2 + \tilde{\varepsilon}^2}, & \tilde{\varepsilon} &= \tilde{R}^- \sigma^z + \tilde{\Delta}. \end{aligned} \quad (3.14)$$

Отже, в залежності від власних значень матриці $A^{(0)}$ динаміка у парафазі описується або трьома релаксаційними модами або однією релаксаційною і однією резонансною модами.

4. Обговорення одержаних результатів

4.1. Термодинамічні властивості кристала RHS

Проведення конкретних розрахунків вимагає вибір модельних параметрів теорії. Для вибору параметрів теорії скористаємося фазовою діаграмою моделі Міццї [25, 26], яка будується у відносних параметрах

$$\omega = \frac{\tilde{\Omega}}{2\tilde{R}^+}, \quad a = -\frac{\tilde{R}^-}{\tilde{R}^+}, \quad \gamma = \frac{\tilde{\Delta}}{2\tilde{R}^+}, \quad t = \frac{T}{2\tilde{R}^+}. \quad (4.15)$$

Фазові переходи, їх рід і послідовність повністю визначаються параметрами ω , γ , a .

Фазова діаграма при $\omega = 0$ представлена на рис. 2 (а), а при $\omega = 0.1$ на рис. 5 (а). Лінії на фазовій діаграмі поділяють її на області, в кожній з яких відбувається своя послідовність фазових переходів. Детально фазову діаграму було описано в роботі [26]. Нас цікавитиме область I, в якій відбувається один фазовий перехід другого роду, саме так, як має місце в RHS.

Слід визначити наступні параметри теорії:

$$\tilde{\Omega}, \quad \tilde{J}_0, \quad \tilde{K}_0, \quad \tilde{\Delta}, \quad \tilde{\mu}, \quad \chi_{33}^0,$$

при чому параметр $\tilde{\mu}$ вважатимемо лінійно залежним від температури. Параметри теорії ми вибирали з умови найкращої згоди теорії з експериментом для термодинамічних характеристик.

На початку здійсимо вибір модельних параметрів теорії в рамках моделі Міцуї без поперечного поля. На фазовій діаграмі моделі Міцуї для кожної точки області I, в якій спостерігається один фазовий перехід другого роду можна вибрати параметр \tilde{R}^+ (що одразу дозволяє однозначно визначити параметри \tilde{J}_0 , \tilde{K}_0 , $\tilde{\Delta}$), який забезпечуватиме правильне значення температури фазового переходу: $T_c = 265$ К. Ще однією умовою, з якої вибиратимемо параметри теорії є згода теорії з експериментом для стрибка теплоємності в точці фазового переходу: $\Delta C = 8.98$ Дж/(моль·К) [5,27]. При розрахунках слід врахувати, що лише одна з сульфатних груп приймає участь у сегнетоелектричному русі (див. [4,28]), тому квазіспін (елементарний диполь) формується двома молекулами, а не однією, як було прийнято вважати при розрахунках в роботі [25]. Тобто для RHS у формулі (2.14) слід покласти $m = 2$. Помилка, допущена в роботі [25] стала причиною того, що розраховане значення стрибка теплоємності в точці фазового переходу було вдвічі менше за експериментальне значення.

Експериментальне значення стрибка теплоємності в точці фазового переходу спостерігається лише на певній лінії в області I. Шуканий оптимальний набір модельних параметрів теорії знаходиться на зазначеній лінії.

На рисунку 2 (а) показано фазову діаграму моделі Міцуї без поперечного поля із п'ятьма точками на ній з області I, для яких значення стрибка теплоємності співпадає із експериментальними даними. Для кожної з цих точок були проведені розрахунки фізичних характеристик. При розрахунках значення об'єму, що припадає на два квазіспіни згідно з [4] ми взяли рівним

$$v = 4.2104 \times 10^{-22} \text{ см}^3.$$

Дипольний момент ми визначали із умови співпадіння теорії та експерименту для поляризації при $T = 172.95$ К. Високочастотний внесок у діелектричну проникність визначався із умови найкращої згоди теорії та експерименту для залежності оберненої діелектричної проникності від температури.

На рисунках 2 (b) та 3 (a) (b) представлено результати розрахунків фізичних характеристик кристала RHS одержані на основі знайдених нами параметрів. Параметри для точки 1 із фазової діаграми 2 (a) представлено у таблиці 1 (перша стрічка). Дипольний момент, з яким проводилися розрахунки поляризації і сприйнятливості із параметрами точки 1, а також високочастотний внесок у

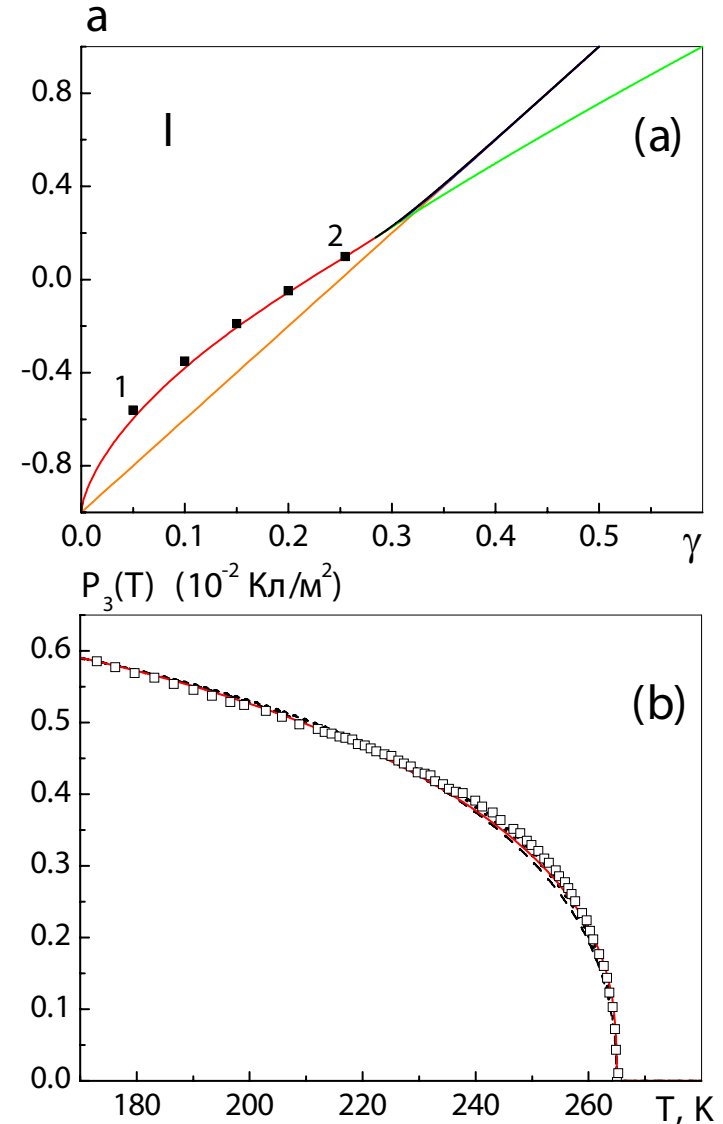


Рис. 2. Результати розрахунків при $\omega = 0$. (а): Фазова діаграма. ■ — точки параметрів, для яких $\Delta C(T_c) = 8.98$ Дж/(моль·К). (b): Спонтанна поляризація. Суцільна лінія — результат, отриманий для точки 1, штрихова — для точки 2. Точки — експериментальні дані [29].

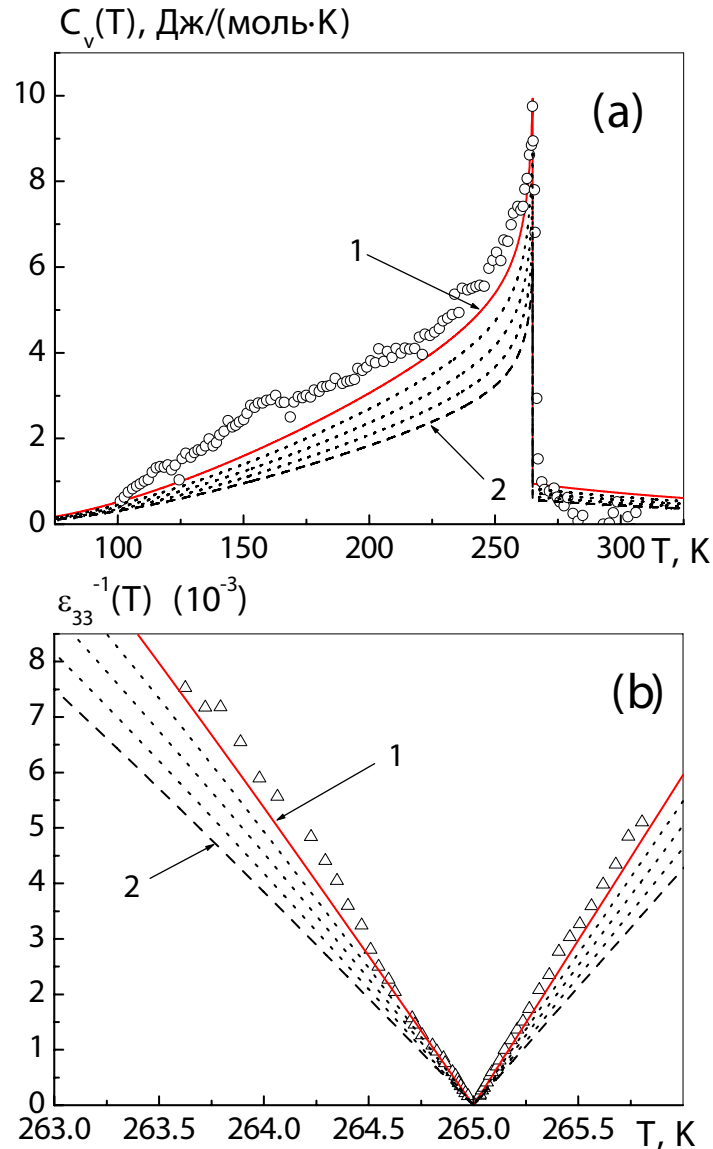


Рис. 3. Результати розрахунків фізичних характеристик при $\omega = 0$. (a): Теплоємність. (b): Сприйнятливість. Суцільна лінія — результат, отриманий для точки **1**, штрихова — для точки **2**. Точки — експериментальні дані: \circ — [5], \triangle — [29].

діелектричну проникність рівні відповідно

$$\begin{aligned} \mu &= 5.160 \times 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м} \\ \varepsilon_{\infty} &= 13.73. \end{aligned} \quad (4.16)$$

Суцільна лінія позначає результати розрахунків, одержані для точки параметрів **1**, штрихова для точки параметрів **2**. Пунктирні лінії позначають результати, одержані для проміжних між **1** і **2** точок зображених на фазовій діаграмі.

Порівнюючи результати згоди теорії з експериментом для термодинамічних характеристик кристала RHS можна зауважити, що для всіх точок фазової діаграми, що забезпечують правильне значення стрибка теплоємності в точці фазового переходу можна підібрати такий ефективний дипольний момент, який забезпечуватиме дуже хорошу згоду теорії з експериментом для температурної залежності поляризації. Проте теплоємність найкраще описується параметрами, що представлені точкою **1** з фазової діаграми. Щодо теплоємності, то слід зауважити, що ми порівнюємо результати розрахунків не із повною теплоємністю, а з вкладом ЕСУ у теплоємність, який ми визначаємо як різницю повною теплоємності та ґраткової. Для ґраткової теплоємності ми припускаємо лінійну залежність від температури, та припускаємо, що при температурах, далеких від точки фазового переходу вона співпадає із повною. Експериментальні дані для повної теплоємності та ґраткову теплоємність представлено на рисунку 4.

Так само як і теплоємність діелектрична проникність (у парафазі та сегнетофазі) теж найкраще описується параметрами представленими точкою **1**. Для порівняння, експериментальні значення констант Кюрі-Вейса у сегнетофазі і парафазі рівні: $C_{T < T_c} = 172 \text{ К}$, $C_{T > T_c} = 155 \text{ К}$ [29], а відповідні значення розраховані теоретично для точки параметрів **1**: $C_{T < T_c} = 177 \text{ К}$, $C_{T > T_c} = 159 \text{ К}$. Одержану згоду результатів розрахунку із параметрами, представленими точкою **1** з експериментом для всіх фізичних характеристик на нашу думку є дуже доброю.

На рисунках 5, 6 приведено аналогічні результати розрахунків при поперечному полі $\omega = 0.10$. Як можна бачити з рисунку, результати, одержані при наявності поперечного поля цілком аналогічні результатам, одержаним при $\omega = 0.00$. А саме, набір параметрів, що представляється точкою **1** з фазової діаграми на рис. 5 (а) забезпечує найкращу згоду теорії з експериментом для всіх термодинамічних характеристик кристала RHS.

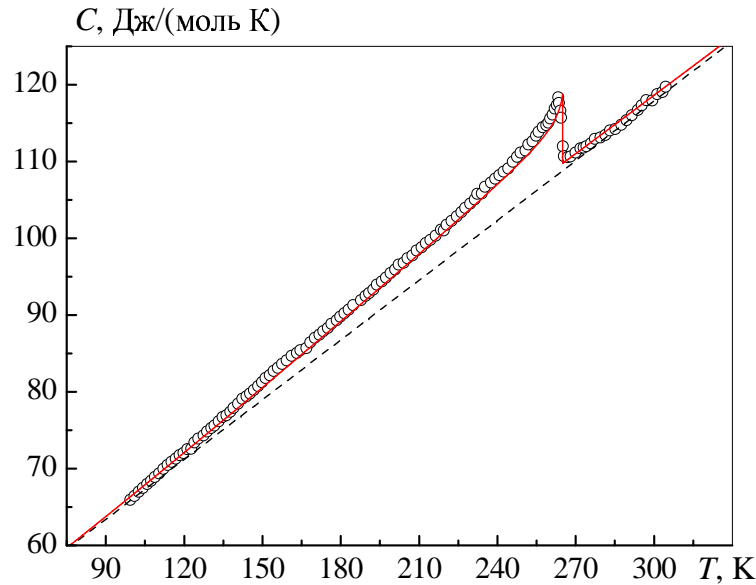


Рис. 4. Молярна теплоємність кристала RHS. Точки — експериментальні дані роботи [5], суцільна лінія — результат розрахунку із параметрами, представленими точкою **1** на фазовій діаграмі рис. 2 (а). Конкретні значення параметрів представлено в табл. 1 (перша стрічка) Поряд із повною теплоємністю показано також ґратковий вклад у теплоємність (штрихова лінія).

Порівняння результатів, одержаних при відсутності і при наявності поперечного поля свідчить, що модель без поперечного поля краще описує термодинамічні характеристики (теплоємність та діелектричну проникність). В таблиці 1 представлено параметри, одержані в даній роботі для точки **1** в моделі без поперечного поля (перша стрічка таблиці), а також параметри, одержані в інших роботах. Оскільки дослідження, проведені в попередніх роботах не приймали до уваги згоди теорії з експериментом для теплоємності, то відповідні набори параметрів не можуть описати цієї термодинамічної характеристики.¹

¹В роботі [25] при виборі модельних параметрів теорії використовувалися дані для теплоємності. Проте, як було зауважено вище, при розрахунках не було враховано, що у сегнетоелектричному русі приймає участь лише одна з сульфатних груп, тобто у виразі 2.14 було взято значення $m = 1$. Це призвело до вдвічі заниженого значення стрибка теплоємності в точці фазового переходу.

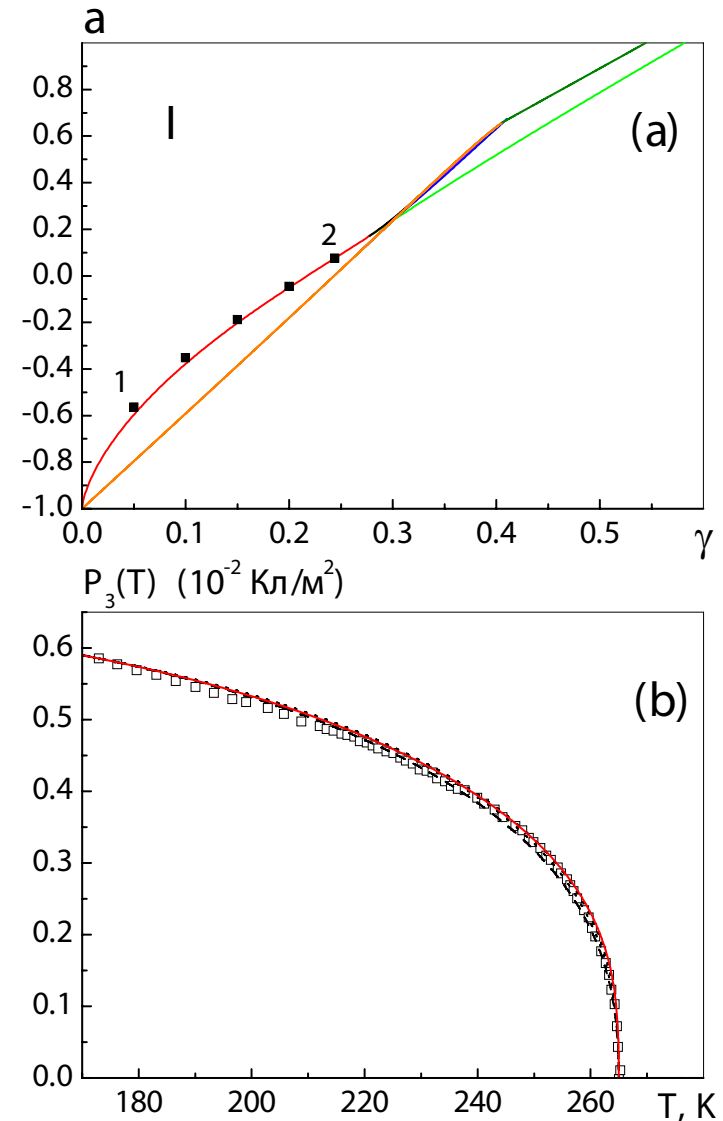


Рис. 5. Результати розрахунків при $\omega = 0$. (а): Фазова діаграма. ■ — точки параметрів, для яких $\Delta C(T_c) = 8.98$ Дж/(моль·К). (б): Спонтанна поляризація. Суцільна лінія — результат, отриманий для точки **1**, штрихова — для точки **2**. Точки — експериментальні дані [29].

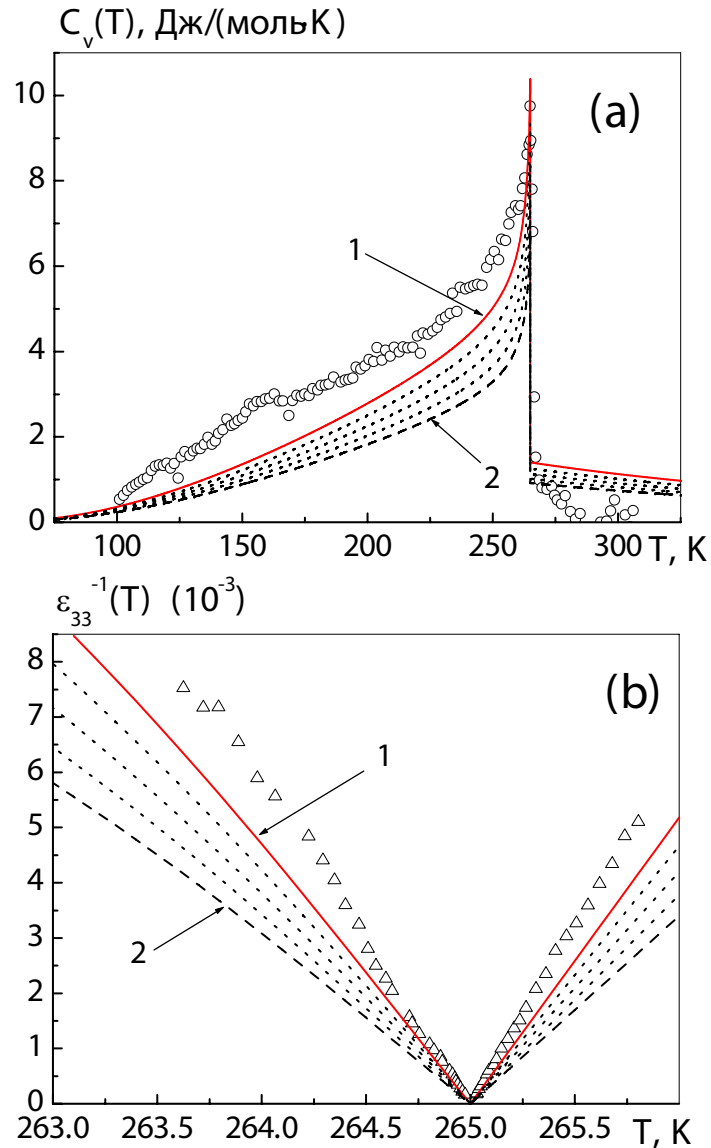


Рис. 6. Результати розрахунків фізичних характеристик при $\omega = 0$. (a): Теплоємність. (b): Сприйнятливість. Суцільна лінія — результат, отриманий для точки **1**, штрихова — для точки **2**. Точки — експериментальні дані: \circ — [5], \triangle — [29].

Табл. 1. Набори параметрів для RHS отримані в різних роботах.

| № | Робота: | \tilde{J}_0, K | \tilde{K}_0, K | $\tilde{\Delta}, K$ | a | γ |
|----------|---------|------------------|------------------|---------------------|-----------------|-------------|
| 1 | | 883.278 | 248.731 | 56.6005 | -0.56055 | 0.05 |
| 2 | [5] | 784 | 616 | 245 | -0.12 | 0.175 |
| 3 | [14] | 784 | 616 | 244 | -0.12 | 0.174 |
| 4 | [24] | 777.2 | 616 | 244 | -0.116 | 0.175 |
| 5 | [23] | 228 | 1040 | 468 | 0.64 | 0.369 |
| 6 | [25] | 780.9 | 880.64 | 398.8 | 0.06 | 0.24 |

На рис. 7 (a) показано взаємне розташування на фазовій діаграмі точок параметрів, одержаних в різних роботах. На рис. 7 (b) приведені результати розрахунків для теплоємності, одержані нами на основі набору параметрів **1**, результати, одержані на основі параметрів робіт [14, 23–25] (набори **2–6** із таблиці 1) а також експериментальні дані. Порівняння показує, що модель без поперечного поля та одержаний нами набір параметрів найкраще описують термодинамічні властивості RHS.

Зрозуміло, що судити про адекватність запропонованої моделі кристалам RHS можна лише по всій сукупності фізичних характеристик: статичних і динамічних. Тому важливим також є дослідження динамічних характеристик.

4.2. Динамічні властивості кристала RHS в області дисперсії

Динамічні властивості RHS досліджувалися раніше [14, 23–25, 30]. Ці дослідження проводилися на основі моделі Міцуї без поперечного поля в рамках методу Глаубера. Одержані набори параметрів дозволили досягнути хорошу згоду теорії з експериментом для динамічних характеристик, проте залишилося не вирішеним питання, чи спроможна модель Міцуї сукупно описати термодинамічні і динамічні характеристики на основі єдиного набору параметрів. В роботі [25] було здійснено спробу описати статичні і динамічні характеристики RHS на основі єдиного набору параметрів, проте, як було зазначено вище, було одержано вдвічі занижене значення стрибка теплоємності в точці фазового переходу. Отже питання можливості опису сегне-

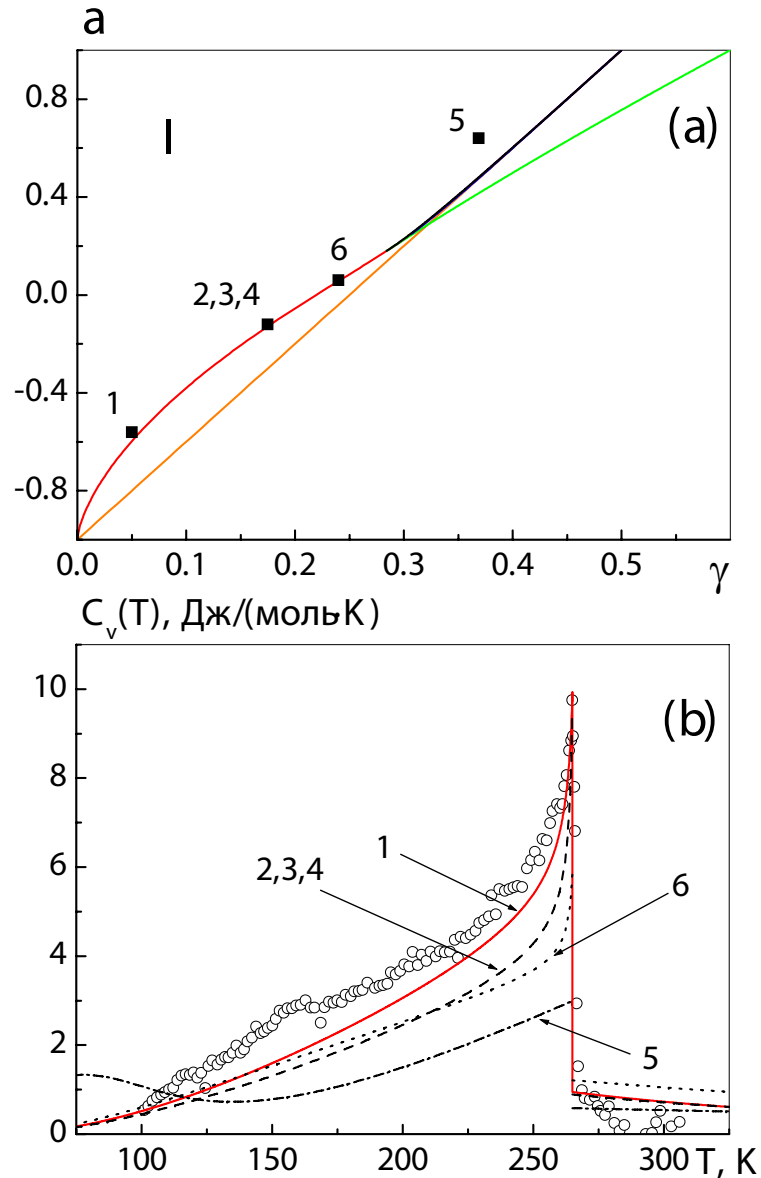


Рис. 7. (а): Фазова діаграма моделі Міцуї із точками параметрів представленими в табл. 1. (б): Теплоємність, розрахована на основі параметрів із табл. 1 поряд із експериментальними даними.

тової солі єдиним набором параметрів залишилося відкритим.

Ми спробували описати динамічні характеристики RHS на основі набору параметрів, одержаного нами вище (набір 1 в табл. 1) із згоди теорії та експерименту для термодинамічних характеристик. Розрахунок динамічних характеристик вимагає визначення ще параметра T_1 .² Аналіз показав, що найкраща згода теорії з експериментом для динамічної діелектричної проникності досягається при $T_1 = 5.04 \times 10^{12} \text{ с}$. Для порівняння, у [25] цей параметр був рівним $4.80 \times 10^{12} \text{ с}$, а в роботі [24] він був рівним $5.10 \times 10^{12} \text{ с}$.

На рисунках 8, 9, 10 приведені отримані відповідні результати розрахунку температурних залежностей динамічної діелектричної проникності на різних частотах, частотних залежностей динамічної діелектричної проникності при різних температурах а також залежність оберненого часу релаксації від температури. Поряд із нашими результатами розрахунків приведено також результати розрахунків роботи [25] а також відповідні експериментальні дані.

Як видно з цих рисунків, загалом було досягнуто дуже хорошу згоду теорії з експериментом. Порівняння наших результатів із результатами розрахунків роботи [25] показує, що одержані нами результати дещо краще описують експеримент.

Заключні зауваження

В даній роботі на основі детально проведеного аналізу структури гідросульфату рубідію обґрунтовано адекватність моделі Міцуї даному кристалу. В рамках моделі Міцуї із поперечним полем проведено дослідження термодинамічних та динамічних властивостей кристала RHS. Встановлено, що найкраще фізичні властивості RHS описуються при нульовому поперечному полі. Вперше було отримано єдиний оптимальний набір параметрів теорії, який дозволив одночасно описати належним чином наявні експериментальні дані як для термодинамічних так і динамічних характеристики RHS. Було показано, що в області дисперсії спостережувана динамічна проникність головним чином описується однією релаксаційною модою.

²Оскільки термодинамічні властивості RHS найкраще описуються при поперечному полі рівному нулю, то поперечна одночастинкова релаксація в цьому випадку перестає давати внесок у динамічну проникність і параметр T_2 не впливає на розрахунки. Рівняння Блоха в цьому випадку співпадає із рівнянням Глаубера.

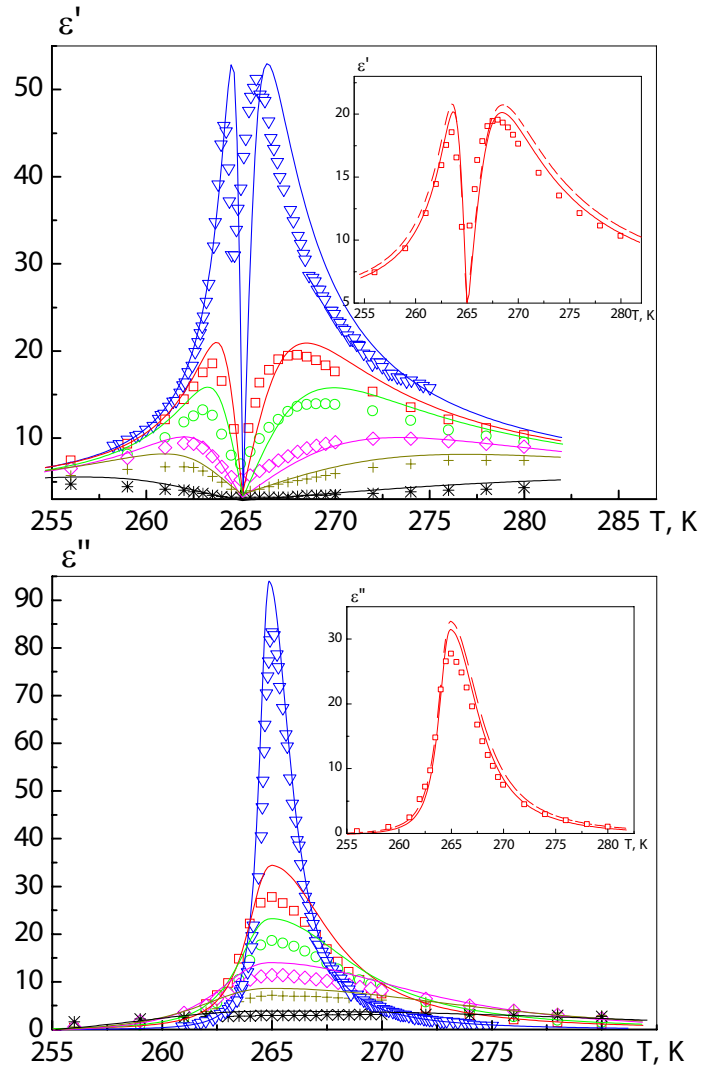


Рис. 8. Температурні залежності динамічної діелектричної проникності кристала RHS виміряні у [24] на різних частотах (ГГц): ∇ – 3.27, \square – 8.75, \circ – 12.5, \diamond – 22.5, $+$ – 32.6, $*$ – 78.7. Суцільні лінії – результат теоретичних розрахунків, проведених в даній роботі. Штрихові лінії – результат розрахунків роботи [25].

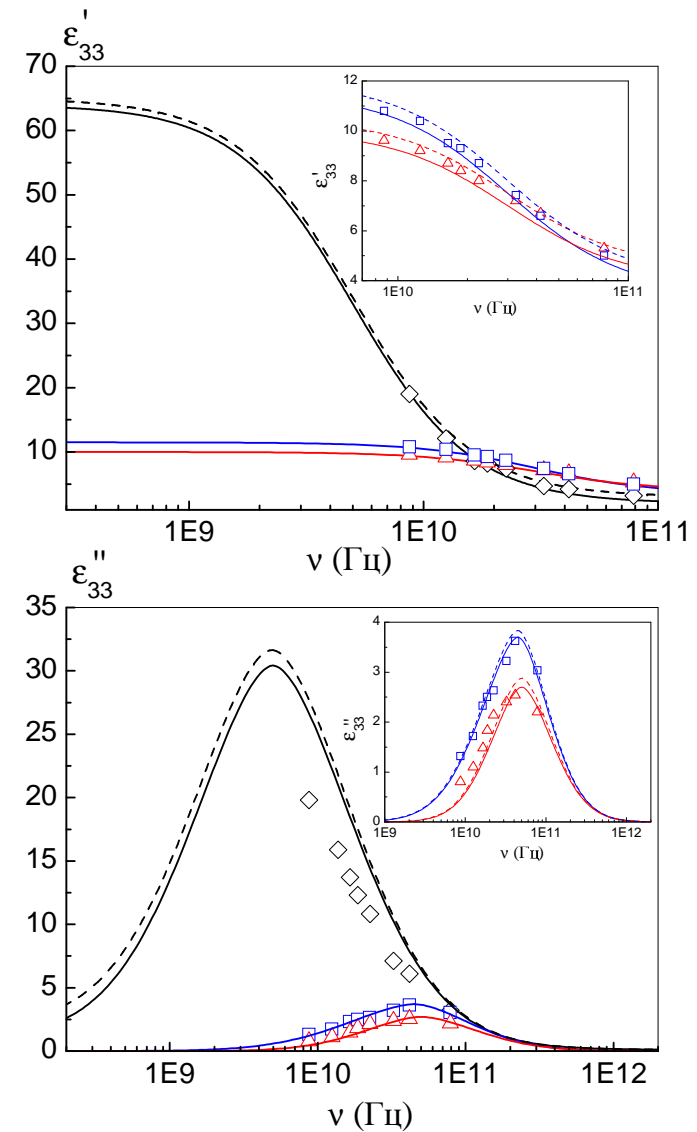


Рис. 9. Частотні залежності динамічної діелектричної проникності кристала RHS виміряні у [24] при різних температурах (К): \triangle – 259, \diamond – 267, \square – 280. Суцільні лінії – результати відповідних теоретичних розрахунків, проведених в даній роботі. Штрихові лінії – результати розрахунків, проведених в роботі [25].

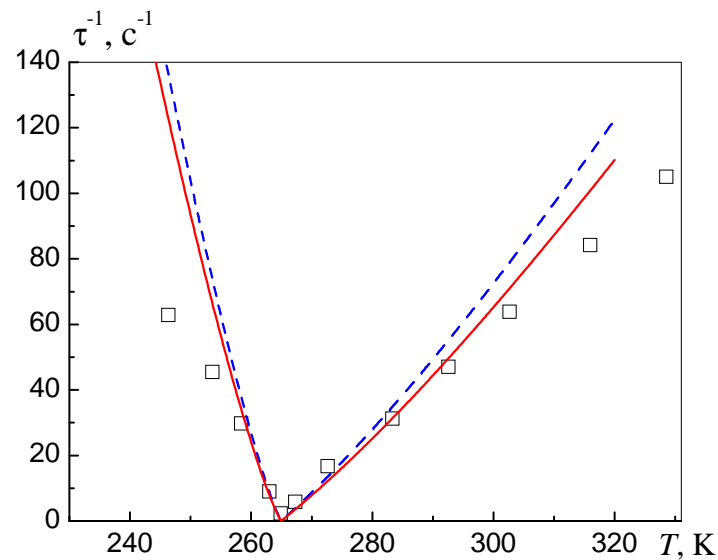


Рис. 10. Залежність оберненого часу релаксації від температури. Точками показано дані експерименту [24]. Суцільні лінії — результат теоретичних розрахунків, проведених в даній роботі. Штрихові лінії — результат розрахунків роботи [25].

Література

1. Иона, Ф. Сегнетоэлектрические кристаллы / Ф. Иона, Д. Шираниэ. — Москва: Мир, 1965. — С. 555.
2. Смоленский, Г. А. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Г. А. Смоленский. — Москва: Наука, 1971. — С. 476.
3. Nelmes, R. J. The structure of ammonium hydrogen sulphate in its ferroelectric phase and the ferroelectric phase and the ferroelectric transition / R. J. Nelmes // *Ferroelectrics*. — 1972. — Vol. 4. — Pp. 133–140.
4. Ashmore, J. P. The structure of RbHSO_4 in its paraelectric phase / J. P. Ashmore, H. E. Petch // *Can. J. Phys.* — 1975. — Vol. 53. — Pp. 2694–2702.
5. Properties of NH_4HSO_4 and RbHSO_4 single crystals near their Curie points / K. S. Alexandrov, A. T. Anistratov, D. X. Blat et al. // *Ferroelectrics*. — 1976. — Vol. 12, no. 1. — Pp. 191–193.
6. Mitsui, T. Theory of the ferroelectric effect in Rochelle salt / T. Mitsui // *Phys. Rev.* — 1958. — Vol. 111, no. 5. — Pp. 1529–1567.
7. Žekš, B. Dynamics of ferroelectric Rochelle salt / B. Žekš, G. G. Shukla, R. Blinc // *Phys. Rev. B*. — 1971. — Apr. — Vol. 3, no. 7. — Pp. 2306–2309.
8. Вакс, В. Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков / В. Г. Вакс. — Москва: Наука, 1973. — С. 328.
9. Kalenik, J. Pseudospin model for the ferroelectric Rochelle salt in the molecular field approximation / J. Kalenik // *Acta Phys. Pol.* — 1975. — Vol. A48, no. 3. — Pp. 387–395.
10. Mori, K. Isotope effects in Rochelle salt / K. Mori // *Ferroelectrics*. — 1981. — Vol. 31. — Pp. 173–178.
11. Žekš, B. Dynamics of ferroelectric Rochelle salt / B. Žekš, G. Shukla, R. Blinc // *J. Phys. C*. — 1972. — Vol. 33. — Pp. 67–68.
12. Левицкий, Р. Р. Релаксационные явления в соединениях типа порядок-беспорядок с асимметричным одночастичным потенциалом с двумя минимумами: Препринт ИТФ-79-78Р / Р. Р. Левицкий, И. Р. Зачек, В. И. Вараницкий. — Киев: ИТФ, 1979. — 47 с.
13. Левицкий, Р. Р. Релаксационная динамика сегнетоактивных соединений типа порядок-беспорядок с асимметричным одночастичным потенциалом с двумя минимумами / Р. Р. Левицкий, И. Р. Зачек, В. И. Вараницкий // *УФЖ*. — 1980. — Т. 25, № 11. — С. 1766–1774.
14. Левицкий, Р. Р. Релаксационная динамика сегнетоэлектрика RbHSO_4 / Р. Р. Левицкий, И. Р. Зачек, В. И. Вараницкий //

- ФТТ.* — 1980. — Т. 22. — С. 2750–2755.
15. *Левицкий, Р. Р.* Релаксационные явления в дейтерированной сегнетовой соли / Р. Р. Левицкий, Ю. Т. Антоняк, И. Р. Зачек // *УФЖ.* — 1981. — Т. 26, № 11. — С. 1835–1838.
 16. *Sandy, F.* Dielectric relaxation of Rochelle salt / F. Sandy, R. V. Jones // *Phys. Rev.* — 1968. — Vol. 168, no. 2. — Pp. 481–493.
 17. Dielectric, piezoelectric, and elastic properties of the Rochelle salt $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: A theory / R. R. Levitskii, I. R. Zachek, T. M. Verkholyak, A. P. Moina // *Phys. Rev. B.* — 2003. — May. — Vol. 67, no. 17. — P. 174112.
 18. Обнаружение мягкого оптического фонона в сегнетовой соли / А. А. Волков, Ю. Г. Гончаров, Г. В. Козлов и др. // *Письма в ЖЭТФ.* — 1985. — Т. 41, № 1. — С. 16–18.
 19. *Kamba, S.* Vibrational spectroscopy and soft-mode behavior in Rochelle salt / S. Kamba, G. Schaack, J. Petzelt // *Phys. Rev. B.* — 1995. — Vol. 51. — P. 14998–15007.
 20. Resonant soft mode in Rochelle salt by inelastic neutron scattering / J. Hlinka, J. Kulda, S. Kamba, J. Petzelt // *Phys. Rev. B.* — 2001. — Vol. 63. — Pp. 052102–4.
 21. *Levitskii, R. R.* The thermodynamics of the Rochelle salt $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ crystal studied within the Mitsui model extended by piezoelectric interaction and transverse field / R. R. Levitskii, I. R. Zachek, A. Ya. Andrusyk // *J. Phys. Stud.* — 2010. — Vol. 14, no. 3. — P. 3701.
 22. *Levitskii, R. R.* Dynamics of the rochelle salt $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ crystal studied within the Mitsui model extended by piezoelectric interaction and transverse field / R. R. Levitskii, A. Ya. Andrusyk, I. R. Zachek // *Condens. Matter Phys.* — 2010. — Vol. 13, no. 1. — P. 13705.
 23. *Блат, Д. И.* К теории сегнетоэлектриков типа кислого сульфата аммония / Д. И. Блат, В. И. Зиненко // *ФТТ.* — 1976. — Т. 18. — С. 3599–3604.
 24. Изотопический эффект в RbHSO_4 / Ё. Григас, И. Р. Зачек, В. С. Красилов и др. // *Лит. физ. сборник.* — 1984. — Т. 24, № 6. — С. 33–45.
 25. Investigation of ferroelectric order-disorder type compounds with asymmetric double-well potential / R. R. Levitskii, T. M. Verkholyak, I. V. Kutny, I. G. Hil. — 2004. — 42 pp. — (Preprint cond-mat/0106351v1: arXiv).
 26. *Дубленич, Ю. І.* Фазові переходи в моделі Міцурі: Препринт

- ICMP-02-15U / Ю. І. Дубленич. — Львів: ІФКС НАН України, 2004. — 37 с.
27. *Chihara, H.* Thermal properties of the rubidium hydrogen sulphate / H. Chihara, Y. Higashigaki. — unpublished.
 28. Incoherent neutron scattering from ferroelectric RbHSO_4 / S. Kosegawa, S. Ikeda, Ya. Wada, K. Itoh // *J. Phys. Soc. Jpn.* — 1995. — Vol. 64. — Pp. 1435–1436.
 29. *Kajikava, H.* Dielectric phenomena in RbHSO_4 / H. Kajikava, T. Ozaki, E. Nakamura // *J. Phys. Soc. Jpn.* — 1977. — Vol. 37. — Pp. 167–170.
 30. Сегнетоэлектрическая динамика кристаллов RbHSO_4 / В. А. Амбразевичене, А. А. Волков, А. А. Козлов и др. // *ФТТ.* — 1983. — Т. 25, № 6. — С. 1605–1611.