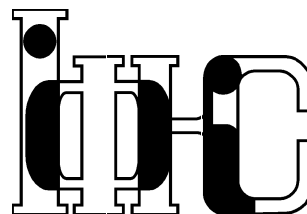


Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

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/>)

Національна академія наук України



ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

Ігор Романович Зачек
Роман Романович Левицький
Андрій Степанович Вдович

Поздовжні статичні діелектричні, п'єзоелектричні,
пружні, динамічні та теплові властивості
квазіодновимірних сегнетоелектриків з водневими
зв'язками типу CsH_2PO_4

Роботу отримано 28 грудня 2011р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку відділом теорії модельних спінових систем

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені

ICMP-11-17U

І.Р.Зачек*, Р.Р.Левицький, А.С.Вдович

ПОЗДОВЖНІ СТАТИЧНІ ДІЕЛЕКТРИЧНІ,
П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНІ, ПРУЖНІ,
ДИНАМІЧНІ ТА ТЕПЛОВІ ВЛАСТИВОСТІ
КВАЗІОДНОВИМІРНИХ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ
З ВОДНЕВИМИ ЗВ'ЯЗКАМИ ТИПУ CsH_2PO_4

*Національний університет "Львівська Політехніка", 79013 Львів,
вул. Бандери, 12

ЛЬВІВ

УДК: 537.226.83/.86, 538.91

PACS: 77.22.Ch, 77.84.-s, 77.80.-e, 77.80.Bh, 77.65.Bn, 77.22.Ej

Поздовжні статичні діелектричні, п'єзоелектричні, пружні, динамічні та теплові властивості квазіодновимірних сегнетоелектриків з водневими зв'язками типу CsH₂PO₄.

I.P.Zachek, P.R.Levitsky, A.S.Vdovych

Анотація. У рамках модифікованої моделі протонного впорядкування квазіодновимірних сегнетоелектриків з водневими зв'язками типу CsH₂PO₄ з врахуванням лінійних за деформаціями ε_i і ε_5 внесків в енергію протонної системи, але без врахування тунелювання в наближенні двочастинкового кластера розраховано і досліджено їх термодинамічні і динамічні характеристики. При належному виборі мікропараметрів отримано добрий кількісний опис відповідних експериментальних даних для Cs(H_{1-x}D_x)₂PO₄.

Longitudinal static dielectric, piezoelectric, elastic, dynamic and thermal properties of quasi-one-dimensional CsH₂PO₄ type ferroelectrics with hydrogen bonds.

I.R.Zachek, R.R.Levitsky, A.S.Vdovych

Abstract. Within modified proton ordering model of quasi-one-dimensional CsH₂PO₄ type ferroelectrics with hydrogen bonds with taking into account linear on strains ε_i and ε_5 contributions into energy of proton system, but without taking into account tunneling, within the two-particle cluster approximation their thermodynamic and dynamic characteristics are studied and calculated. At the proper set of the parameters good quantitative description of the corresponding experimental data for Cs(H_{1-x}D_x)₂PO₄ is obtained.

Подается в Фізика і хімія твердого тіла
Submitted to Physics and Chemistry of Solid State

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

1. Вступ

Особливе місце в сім'ї кристалів KH₂PO₄ займають низькосиметричні представники цієї сім'ї – кристали Cs(H_{1-x}D_x)₂PO₄. Це моноклінні кристали просторової групи симетрії P2₁/m в параелектричній фазі та параметрами елементарної комірки $a = 7,90065 \text{ \AA}$, $b = 6,36890 \text{ \AA}$, $c = 4,87254 \text{ \AA}$, $\beta = 107,742^\circ$ [1]. При температурах $T_c^{(H,D)}$ в CsH₂PO₄ і CsD₂PO₄, відповідно, відбуваються фазові переходи другого роду. Дані робіт [1–25] дають для $T_c^{(H)}$ різні результати ($150 \text{ K} \leq T_c^{(H)} \leq 156 \text{ K}$). Для високодейтерованого кристалу Cs(H_{0,02}D_{0,98})₂PO₄ $T_c = 268,3 \text{ K}$ [13–16]. Сегнетоелектрична фаза в Cs(H_{1-x}D_x)₂PO₄ характеризується просторовою групою симетрії P2₁ з віссю поляризації в напрямку b -осі кристалу. І в сегнетофазі ці кристали мають п'єзоелектричні властивості. В елементарній комірці кристалів Cs(H_{1-x}D_x)₂PO₄ міститься дві формульні одиниці.

Характерною рисою кристалічної структури сегнетоелектриків типу CsH₂PO₄ є наявність двох типів водневих зв'язків [1, 5–8], що з'єднують тетраедри PO₄. Більш короткі зв'язки ($R_{0-0} = 2,48 \text{ \AA}$) з'єднують групи PO₄ в нескінченні зигзагоподібні ланцюги, що тягнуться вздовж b -осі. Протони (дейтрони) на цих зв'язках у параелектричній фазі розп'оділені статистично рівномірно по двох можливих положеннях рівноваги, в сегнетоелектричній же фазі появляється спонтанна асиметрія заселеності. Це приводить до зміщення важких іонів кристалу і незначного обертання тетраедрів навколо P-O-зв'язку [6]. Протони (дейтрони) на довших водневих зв'язках ($R_{0...0} = 2,56 \text{ \AA}$) є впорядковані при довільних температурах. Про важливу роль колективної поведінки протонів (дейтронів) у наявності сегнетоелектричних властивостей у кристалах Cs(H_{1-x}D_x)₂PO₄ свідчить помітна зміна при дейтеруванні температури фазового переходу [1–28], діелектричних [1–4, 9–17] і теплових [18, 19] характеристик. Для сегнетоелектриків Cs(H_{1-x}D_x)₂PO₄ вважається добре встановленим [5–8] квазіодновимірний характер впорядкування протонів (дейтронів) на коротких водневих зв'язках.

Зупинимось тепер на експериментальних даних для кристалів Cs(H_{1-x}D_x)₂PO₄. Для деяких концентрацій дейтерію x є дані для спонтанної поляризації $P_s(T)$ і температурної залежності статичної проникності $\varepsilon_{22}(0, T)$ [1–4, 12, 14], для дійсної $\varepsilon'_{22}(\nu, T)$ та уявної $\varepsilon''_{22}(\nu, T)$ частин комплексної діелектричної проникності [9–13, 15, 17, 29, 30] і для теплоємності [18, 19]. Крім цього, в роботах [9–11, 17] шляхом порівняння за методом найменших квадратів дані для $\varepsilon'_{22}(\nu, T)$ і $\varepsilon''_{22}(\nu, T)$ з моделлю Дебая визначено час релаксації поляризації $\tau(T)$

і $\varepsilon_{22}(0, T) - \varepsilon_{22}^0$. Оцінені таким чином $\varepsilon_{22}(0, T)$ і $\tau(T)$ практично вважалися даними експерименту. Але проведений нами аналіз показує, що за допомогою оцінених $\varepsilon_{22}(0, T)$ і $\tau(T)$ задовільно не відтворюються навіть значення $\varepsilon'_{22}(\nu, T)$ і $\varepsilon''_{22}(0, T)$ [9, 10], які використані для їх оцінки. Це не можна вяснити відносно оцінених $\tau(T)$ і $\varepsilon_{22}(0, T)$ у роботі [26] через обмеженість наведених у ній даних для $\varepsilon'_{22}(\nu, T)$ і $\varepsilon''_{22}(\nu, T)$.

Тепер перейдемо до аналізу експериментальних даних для термодинамічних і діелектричних характеристик $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$. Погано між собою узгоджуються дані різних робіт для $T_c^{(H)}$, $P_s(T)$ і $\varepsilon_{22}(0, T)$ у випадку CsH_2PO_4 . Крім цього, в області температур $0 \leq |T - T_c^x| \leq 40$ К якісно незвичайний температурний хід $\varepsilon_{22}(0, T)$, характерний для результатів робіт [3, 17]. Непогано узгоджуються між собою дані робіт [4, 14] для $\varepsilon_{22}(0, T)$ у випадку $x = 0, 14$. Добре узгоджуються між собою дані робіт [9, 15] для $\varepsilon'_{22}(\nu, T)$ і $\varepsilon''_{22}(\nu, T)$ у випадку CsH_2PO_4 .

У роботі [31] було проведено вимірювання повного набору пружних сталей c_{ij} кристалу CsH_2PO_4 і наведено результат для них лише при температурі 20°C . Отримано зв'язок пружних сталей із швидкостями поздовжніх і поперечних ультразвукових хвиль. Експериментально температурні залежності швидкостей та загасання поздовжніх та поперечних ультразвукових хвиль кристалів CsH_2PO_4 визначені в роботі [32].

Фазовий перехід, статичні і динамічні характеристики квазіодновимірних сегнетоелектриків (КС) $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ обговорювались в роботах [3, 7, 10–21] на основі теоретичних результатів [12, 26–28], які отримані для анізотропної квазіодновимірної моделі Ізінга (КМІ). В роботах [26–28] вивчались статичні властивості КС, а в роботах [12, 28] на основі методу Глаубера [33, 34] – і їх динамічні характеристики. При розгляді динамічних властивостей КС, що описуються КМІ на основі методу Глаубера, отримується ланцюжок рівнянь для залежних від часу функцій розподілу (ФР). У роботі [12] наведено інтерполяційне рівняння для унарної ФР, яке сконструйоване таким чином, щоб в статичній границі отримати відомі результати для параметра порядку і статичної діелектричної проникності для КМІ [35, 36]. В роботі же [12] використано просте розщеплення ланцюжка рівнянь для функцій розподілу і отримано деякий інтерполяційний результат для унарної ФР. Обидва підходи до розщеплення ланцюжка рівнянь для залежних від часу ФР, які використані в [12, 28], не є обґрунтованими. В роботі [37] отримано і детально проаналізовано ланцюжок рівнянь для залежних від часу ФР КМІ,

розглянуто ряд його наближених розв'язків.

Отримані в [12, 26–28] результати в ряді робіт [3, 7, 12–18, 21] використовувались для обговорення відповідних експериментальних даних для $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$. Але це питання розглядалося непослідовно. Автори робіт [3, 7, 12–18, 21] зосередили свою увагу на обговоренні на основі теорії даних окремих експериментів, визначивши шляхом прив'язки теорії до експерименту невідомих параметрів теорії. Розрахунок інших характеристик кристалів $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ на основі знайдених параметрів не проводився. Тому до висновків цих робіт, що стосуються можливостей запропонованої в [12, 26–28] теорії, пояснення ряду експериментальних результатів і питання адекватності досліджуваної моделі CsH_2PO_4 , яка використана у згаданих вище роботах, реальним об'єктам треба відноситись обережно.

Наближення двочастинкового кластера (НДК) в КМІ при розгляді статичних та динамічних діелектричних характеристик на основі методу Глаубера запропоноване в роботах [38–40]. При цьому в роботах [39, 40] була врахована і далекодія. Але на основі результатів цих робіт не обговорювались експериментальні дані для кристалів $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$. У роботах [29, 30, 41] запропонована кластерна динамічна модель КС, визначені параметри моделі і отримано адекватний опис експериментальних даних для поляризацій, статичних та динамічних діелектричних проникностей і теплоємностей кристалів $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$.

У роботі [42] для отримання динамічних характеристик $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ був використаний метод нерівноважного статистичного оператора. Отримано добрий кількісний опис експериментальних даних [15, 30] для динамічних діелектричних проникностей кристалів CsH_2PO_4 і CsD_2PO_4 .

У роботах [43–45] були взяті до уваги ефекти тунелювання при вивченні статичних і динамічних властивостей сегнетоелектриків CsH_2PO_4 в рамках анізотропної КМІ. Використовуючи ряд наближень, автори цих робіт розраховували в парафазі $\varepsilon_{22}(0, T)$, $\varepsilon_{22}(\nu, T)$ і $\tau(T)$. Вони стверджують, що при знайдених ними параметрах теорії досягнуто задовільної згоди запропонованої теорії з даними робіт [12–16]. Із рисунків, наведених у роботах [43–45], видно, що в області фазового переходу при знайдених параметрах теорії для $\varepsilon_{22}^{-1}(0, T)$ і $\tau^{-1}(T)$, як і в [14–16], отримані незадовільні результати. Крім цього, сумнівним є таке значне тунелювання, яке прийняте авторами робіт [43–45] при розрахунку статичних і динамічних властивостей CsH_2PO_4 . Аналіз показує, що в роботах [43–45] навіть при врахуванні тунелювання згода теорії з даними робіт [12–16] гірша порівняно

з роботою [41], де тунелювання до уваги не береться. Протиріччя теорії з експериментом в області фазового переходу в роботах [44, 45] пов'язане, напевно, з невдалим вибором параметрів теорії авторами цих робіт.

У цій роботі запропонована модифікована модель протонного впорядкування квазіодновимірних сегнетоелектриків з водневими зв'язками типу CsH_2PO_4 з врахуванням лінійних за деформаціями ε_i і ε_5 внесків в енергію протонної системи. В наближенні двочастинкового кластера розраховано їх термодинамічні і динамічні характеристики. Отримано добрий кількісний опис відповідних експериментальних даних для $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$.

2. Модельний гамільтоніан кристалу CsH_2PO_4

Розглянемо систему протонів у CsH_2PO_4 , що рухаються на О-Н...О зв'язках, що утворюють зигзагоподібні ланцюжки вздовж b -осі кристалу. В ролі примітивної комірки ґратки Браве виберемо розширену примітивну комірку, проекція атомів якої у площині $[001]$ наведена на рис.1. Цю комірку утворюють два ланцюжки, кожний з

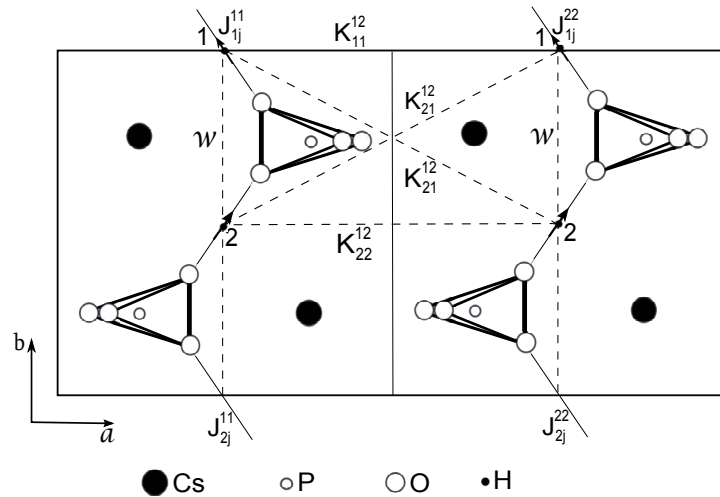


Рис. 1. Примітивна комірка кристалу CsH_2PO_4 .

яких містить два сусідні тетраедри PO_4 разом з двома короткими водневими зв'язками, що відносяться до одного з них (тетраедра ти-

пу "А"). Водневі зв'язки, які підходять до другого тетраедра (типу "В"), належать двом найближчим структурним елементам, які його оточують.

Гамільтоніан протонної системи CsH_2PO_4 з врахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій і електричного поля E_2 вздовж кристалографічної осі b , нехтуючи тунелюванням протонів на водневих зв'язках, складається із "затравочної" і псевдоспінової частин. "Затравочна" енергія U_{2seed} відповідає ґратці важких іонів і явно не залежить від конфігурації протонної підсистеми. Псевдоспінова частина враховує короткосяжні \hat{H}_{2short} і далекосяжні \hat{H}_{2long} взаємодії протонів поблизу тетраедрів PO_4 , а також ефективну взаємодію з електричним полем E_2 . Отже,

$$\hat{H} = Nv_2U_{2seed} + \hat{H}_{2short} + \hat{H}_{2long} - \sum_q \mu_2 E_2 \left(\frac{\sigma_{q1}^{(1)}}{2} + \frac{\sigma_{q2}^{(1)}}{2} + \frac{\sigma_{q1}^{(2)}}{2} + \frac{\sigma_{q2}^{(2)}}{2} \right), \quad (2.1)$$

де v_2 – об'єм розширеної примітивної комірки, N – загальна кількість примітивних комірок ґратки Браве, $\sigma_{qf}^{(l)}$ – z -компонента оператора псевдоспіна, що відповідає протону, який знаходиться в q -ій комірці на f -ому зв'язку ($f = 1, 2$) l -го ланцюжка. Власні значення оператора $\sigma_{qf}^{(l)} = \pm 1$ відповідають двом можливим положенням протона на водневому зв'язку, μ_2 – проекція ефективного дипольного моменту на вісь b . Ланцюжки $l = 1$ утворюють підґратку "а", а ланцюжки $l = 2$ – підґратку "b".

"Затравочна" енергія виражається через деформації ε_i , ε_5 і електричне поле E_2 та складається із пружної, п'єзоелектричної і діелектричної частин:

$$U_{2seed} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 c_{ij}^{E0} \varepsilon_i \varepsilon_j + \sum_{i=1}^3 c_{i5}^{E0} \varepsilon_i \varepsilon_5 + \frac{1}{2} c_{55}^{E0} \varepsilon_5^2 - \sum_{i=1}^3 e_{2i}^0 E_2 \varepsilon_i - e_{25}^0 E_2 \varepsilon_5 - \frac{1}{2} \chi_{22}^{\varepsilon 0} E_2^2, \quad (2.2)$$

де c_{ij}^{E0} , c_{i5}^{E0} , c_{55}^{E0} , e_{2i}^0 , e_{25}^0 , $\chi_{22}^{\varepsilon 0}$ – "затравочні" пружні сталі, коефіцієнти п'єзоелектричної напруги і діелектрична сприйнятливості механічно затиснутого кристалу.

Гамільтоніан короткосяжних взаємодій має такий вигляд:

$$\hat{H}_{2short} = -2w_2 \sum_{qq'} \left(\frac{\sigma_{q1}^{(1)} \sigma_{q2}^{(1)}}{2} + \frac{\sigma_{q1}^{(2)} \sigma_{q2}^{(2)}}{2} \right) (\delta_{\mathbf{R}_q \mathbf{R}_{q'}} + \delta_{\mathbf{R}_q + \mathbf{r}, \mathbf{R}_{q'}}). \quad (2.3)$$

Перший символ Кронекера відповідає взаємодії протонів у ланцюжках поблизу тетрадрів типу “А”, а другий – поблизу тетрадрів типу “В”, \mathbf{r} – радіус-вектор відносного положення протонного зв'язку в комірі. Величину w_2 , яка описує короткосяжні взаємодії протонів у ланцюжках, розкладаємо в ряд за деформаціями ε_i , ε_5 , обмежуючись лінійними доданками:

$$w_2 = w + \sum_{i=1}^3 \delta_{2i} \varepsilon_i + \delta_5 \varepsilon_5. \quad (2.4)$$

\hat{H}_{2long} – гамільтоніан, який описує ефективну далекосяжну диполь-дипольну взаємодію між протонами, які знаходяться, відповідно, на однакових і різних ланцюжках, яка включає і непрямі міжпротонні взаємодії через коливання ґратки:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{2long} = & \frac{1}{2} \sum_{\substack{qq' \\ ff'}}^2 \sum_{l=1}^2 J_{ff'}^{ll'}(qq') \frac{\sigma_{qf}^{(l)} \sigma_{q'f'}^{(l)}}{2} - \\ & - \frac{1}{2} \sum_{\substack{qq' \\ ff'}}^2 \sum_{ll'} K_{ff'}^{ll'}(qq') \frac{\sigma_{qf}^{(l)} \sigma_{q'f'}^{(l')}}{2}. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Далекосяжні взаємодії будемо враховувати в наближенні середнього поля. В результаті

$$\begin{aligned} \hat{H}_{2MF} = & \frac{1}{2} \sum_{\substack{qq' \\ ff'}}^2 \sum_{l=1}^2 J_{ff'}^{ll'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf}^{(l)} \rangle \langle \sigma_{q'f'}^{(l)} \rangle}{2} - \sum_{\substack{qq' \\ ff'}}^2 \sum_{l=1}^2 J_{ff'}^{ll'}(qq') \frac{\langle \sigma_{q'f'}^{(l)} \rangle \sigma_{qf}^{(l)}}{2} - \\ & - \frac{1}{2} \sum_{\substack{qq' \\ ff'}}^2 \sum_{ll'} K_{ff'}^{ll'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf}^{(l)} \rangle \langle \sigma_{q'f'}^{(l')} \rangle}{2} - \sum_{\substack{qq' \\ ff'}}^2 \sum_{ll'} K_{ff'}^{ll'}(qq') \frac{\langle \sigma_{q'f'}^{(l')} \rangle \sigma_{qf}^{(l)}}{2}, \end{aligned} \quad (2.6)$$

де перші два доданки описують ефективну далекосяжну взаємодію між протонами підґраток a або b , а два наступні – між протонами підґраток a і b .

Враховуючи симетрію унарних функцій розподілу протонів

$$\eta^{(1)} = \langle \sigma_{q1}^{(1)} \rangle = \langle \sigma_{q2}^{(1)} \rangle = \langle \sigma_{q1}^{(2)} \rangle = \langle \sigma_{q2}^{(2)} \rangle$$

і розкладаючи константи далекосяжних взаємодій між протонами в ряд за деформаціями ε_i , ε_5 , обмежуючись лінійними доданками:

$$J_{ff'}^{ll} = J + \sum_{i=1}^3 \psi_{1i} \varepsilon_i + \psi_5 \varepsilon_5, \quad (2.7)$$

$$K_{ff'}^{ll'} = K_1 + \sum_{i=1}^3 \varphi_{1i} \varepsilon_i + \varphi_{15} \varepsilon_5, \quad K_{ff'}^{l'l} = K_2 + \sum_{i=1}^3 \varphi_{2i} \varepsilon_i + \varphi_{25} \varepsilon_5,$$

де $J_{ff'}^{ll} = \sum_{\mathbf{R}_q - \mathbf{R}_{q'}} J_{ff'}^{ll}(qq')$, $K_{ff'}^{ll'} = \sum_{\mathbf{R}_q - \mathbf{R}_{q'}} K_{ff'}^{ll'}(qq')$ – фур'є-образи

констант далекосяжних взаємодій, отримуємо гамільтоніан \hat{H}_{2MF} у наступному вигляді:

$$\hat{H}_{2MF} = 2N\nu_2(\eta^{(1)})^2 - 2\nu_2\eta^{(1)} \left(\frac{\sigma_1^{(1)}}{2} + \frac{\sigma_2^{(1)}}{2} + \frac{\sigma_1^{(2)}}{2} + \frac{\sigma_2^{(2)}}{2} \right),$$

де

$$\nu_2 = \nu + \sum_i \psi_i \varepsilon_i + \psi_5 \varepsilon_5, \quad \nu = \frac{1}{4}(2J + K_1 + K_2),$$

$$\psi_i = \frac{1}{4}[2\psi_{1i} + (\varphi_{1i} + \varphi_{2i})], \quad \psi_5 = \frac{1}{4}(2\psi_{15} + \varphi_{15} + \varphi_{25}).$$

Для розрахунку фізичних характеристик сегнетоактивних сполук типу CsH_2PO_4 використаємо наближення двочастинкового кластера (НДК). В цьому наближенні термодинамічний потенціал CsH_2PO_4 має такий вигляд:

$$\begin{aligned} G_2 = & NU_{2seed} + 2N\nu_2(\eta^{(1)})^2 - \\ & - k_B T \sum_q \left\{ \ln \text{Spe}^{-\beta \hat{H}_{qA2}^{(2)}} + \ln \text{Spe}^{-\beta \hat{H}_{qB2}^{(2)}} - \right. \\ & \left. - \frac{1}{2} \ln \text{Spe}^{-\beta \hat{H}_{q2}^{(1)2}} - \frac{1}{2} \ln \text{Spe}^{-\beta \hat{H}_{q2}^{(1)2}} \right\} - N\nu_2 \sum_i \sigma_i \varepsilon_i - N\sigma_5 \varepsilon_5, \end{aligned} \quad (2.8)$$

де $\hat{H}_{qA2}^{(2)}$, $\hat{H}_{q2}^{(1)2}$ – двочастинкові і одночастинкові гамільтоніани, що задаються такими виразами:

$$\hat{H}_{qA2}^{(2)} = -2w_2 \left(\frac{\sigma_{q1}^{(1)} \sigma_{q2}^{(1)}}{2} + \frac{\sigma_{q1}^{(2)} \sigma_{q2}^{(2)}}{2} \right) -$$

$$-\frac{y}{\beta} \left(\frac{\sigma_{q1}^{(1)}}{2} + \frac{\sigma_{q2}^{(1)}}{2} + \frac{\sigma_{q1}^{(2)}}{2} + \frac{\sigma_{q2}^{(2)}}{2} \right), \quad (2.9)$$

$$\hat{H}_{q2}^{(1)1} = -\frac{\bar{y}}{\beta} \frac{\sigma_{qf}^{(1)}}{2}, \quad \hat{H}_{q2}^{(1)2} = -\frac{\bar{y}}{\beta} \frac{\sigma_{qf}^{(2)}}{2}. \quad (2.10)$$

Тут використані такі позначення:

$$y = \beta \left\{ -\Delta^b + 2\nu_2\eta^{(1)} + \mu_2 E_2 \right\}, \quad (2.11)$$

$$\bar{y} = -\beta\Delta^b + y, \quad \beta = 1/k_B T,$$

де Δ^b – ефективне поле, створене сусідніми зв'язками поза границями кластера. У кластерному наближенні поле Δ^b визначається з умови самоузгодження: середнє значення псевдоспіна $\langle \sigma_{qf}^{(l)} \rangle$ не повинно залежати від того, за яким розподілом Гіббса (з двочастинковим чи одночастинковим гамільтоніаном) воно розраховано:

$$\frac{\text{Sp} \sigma_{qf}^{(l)} e^{-\beta \hat{H}_{qA2}^{(2)}}}{\text{Sp} e^{-\beta \hat{H}_{qA2}^{(2)}}} = \frac{\text{Sp} \sigma_{qf}^{(l)} e^{-\beta \hat{H}_{q2}^{(1)l}}}{\text{Sp} e^{-\beta \hat{H}_{q2}^{(1)l}}}. \quad (2.12)$$

Тоді на основі (2.12) з врахуванням (2.9) і (2.10), отримуємо рівняння для середнього значення псевдоспіна в такому вигляді:

$$\eta^{(1)} = \frac{\text{sh}y}{a_2 + \text{ch}y} = \frac{\text{sh}y}{D}, \quad (2.13)$$

де

$$y = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta^{(1)}}{1 - \eta^{(1)}} + \beta\nu_2\eta^{(1)} + \frac{\beta\mu_2 E_2}{2},$$

$$a_2 = e^{-\frac{1}{k_B T} \left(w + \sum_{i=1}^3 \delta_i \varepsilon_i + \delta_5 \varepsilon_5 \right)}.$$

3. Статичні поздовжні діелектричні, п'єзоелектричні, пружні та теплові характеристики CsH_2PO_4

Розрахувавши власні значення дво- і одночастинкових гамільтоніанів, представимо термодинамічний потенціал (2.8) у розрахунку на одну примітивну комірку в наступному вигляді:

$$g_2 = \frac{G_2}{N} = \nu_2 U_{pseed} - 4k_B T \ln 2 -$$

$$-2(w + \delta_1 \varepsilon_1 + \delta_2 \varepsilon_2 + \delta_3 \varepsilon_3 + \delta_5 \varepsilon_5) +$$

$$+ 2(\nu_2 + \psi_1 \varepsilon_1 + \psi_2 \varepsilon_2 + \psi_3 \varepsilon_3 + \psi_5 \varepsilon_5) \eta^{(1)2} -$$

$$- 2k_B T \ln(1 - \eta^{(1)2}) - 4k_B T \ln(a_2 + \text{ch}y) -$$

$$- \nu_2 (\sigma_1 \varepsilon_1 + \sigma_2 \varepsilon_2 + \sigma_3 \varepsilon_3) - \nu_2 \sigma_5 \varepsilon_5. \quad (3.1)$$

Використовуючи рівняння рівноваги

$$\frac{1}{\nu_2} \left(\frac{\partial g_2}{\partial \varepsilon_i} \right)_{E_2} = 0, \quad \frac{1}{\nu_2} \left(\frac{\partial g_2}{\partial E_2} \right)_{\varepsilon_i} = -P_2,$$

отримуємо рівняння для деформацій ε_i , ε_5 та поляризації P_2 :

$$0 = c_{i1}^{E0} \varepsilon_1 + c_{i2}^{E0} \varepsilon_2 + c_{i3}^{E0} \varepsilon_3 + c_{i5}^{E0} \varepsilon_5 - e_{2i}^0 E_2 -$$

$$- \frac{2\delta_i \text{ch}y - a_2}{\nu_2} \frac{\text{ch}y - a_2}{a_2 + \text{ch}y} - \frac{2\psi_i}{\nu_2} \eta^{(1)2}, \quad (3.2)$$

$$0 = c_{15}^{E0} \varepsilon_1 + c_{25}^{E0} \varepsilon_2 + c_{35}^{E0} \varepsilon_3 + c_{55}^{E0} \varepsilon_5 - e_{25}^0 E_2 -$$

$$- \frac{2\delta_5 \text{ch}y - a_2}{\nu_2} \frac{\text{ch}y - a_2}{a_2 + \text{ch}y} - \frac{2\psi_5}{\nu_2} \eta^{(1)2},$$

$$P_2 = \chi_{22}^{\varepsilon_0} E_2 + e_{21}^0 \varepsilon_1 + e_{22}^0 \varepsilon_2 + e_{23}^0 \varepsilon_3 + e_{25}^0 \varepsilon_5 + 2 \frac{\mu_2}{\nu_2} \eta^{(1)}. \quad (3.3)$$

На основі співвідношень (3.2) і (3.3) отримуємо такі термодинамічні характеристики кристалу CsH_2PO_4 :

ізотермічну статичну сприйнятливість механічно затиснутого кристалу

$$\chi_{22}^{\varepsilon T} = \left(\frac{\partial P_2}{\partial E_2} \right)_{\varepsilon_i} = \chi_{22}^{\varepsilon_0} + \frac{\mu_2^2}{\nu_2} \frac{\beta \kappa}{D - \kappa \varphi^n}, \quad (3.4)$$

де використані такі позначення:

$$\kappa = \text{ch}y - \eta^{(1)} \text{sh}y, \quad \varphi^n = \frac{1}{1 - \eta^{(1)2}} + \beta\nu_2;$$

ізотермічні коефіцієнти п'єзоелектричної напруги

$$e_{2i}^T = \left(\frac{\partial P_2}{\partial \varepsilon_i} \right)_{E_2} = e_{2i}^0 + 2 \frac{\mu_2}{\nu_2} \frac{\beta (\psi_i \kappa + \delta_i a_2)}{D - \kappa \varphi^n} \eta^{(1)}, \quad (3.5)$$

$$e_{25}^T = \left(\frac{\partial P_2}{\partial \varepsilon_5} \right)_{E_2} = e_{25}^0 + 2 \frac{\mu_2}{\nu_2} \frac{\beta (\psi_5 \kappa + \delta_5 a_2)}{D - \kappa \varphi^n} \eta^{(1)};$$

ізотермічні пружні сталі при сталому полі

$$\begin{aligned}
c_{ij}^E &= \left(\frac{\partial \sigma_i}{\partial \varepsilon_j} \right)_{E_2} = c_{ij}^{E0} - \frac{4}{v_2} \delta_i \delta_j \frac{\beta a_2 \text{ch} y}{D^2} - \\
&- \frac{4}{v_2} \frac{\beta \eta^{(1)2}}{D - \varkappa \varphi^\eta} \left\{ \delta_i \delta_j \frac{\varphi^\eta a_2^2}{D} + \psi_i \psi_j \varkappa + (\delta_i \psi_j + \delta_j \psi_i) a_2 \right\} + \\
c_{i5}^E &= c_{i5}^{E0} - \frac{4\beta \delta_1 \delta_5 \text{ch} y}{v_2 D^2} - \\
&- \frac{4\beta \eta^{(1)2}}{v_2 (D - \varkappa \varphi^\eta)} \left\{ \delta_i \delta_5 \frac{a_2^2 \varphi^\eta}{D} + \psi_i \psi_5 \varkappa + (\delta_i \psi_5 + \psi_i \delta_5) a_2 \right\} + \\
c_{55}^{E0} &= c_{55}^{E0} - \frac{4\beta \delta_5^2 \text{ch} y}{v_2 D^2} - \\
&- \frac{4\beta \eta^{(1)2}}{v_2 (D - \varkappa \varphi^\eta)} \left\{ \delta_5^2 \frac{a_2^2 \varphi^\eta}{D} + \psi_5^2 \varkappa + 2\delta_5 \psi_5 a_2 \right\}.
\end{aligned} \tag{3.6}$$

Інші діелектричні, п'єзоелектричні і пружні характеристики CsH_2PO_4 можна розрахувати, використовуючи отримані вище результати. Зокрема, матрицю ізотермічних податливостей при сталому полі s_{ij}^E , обернену до матриці пружних сталей c_{ij}^E :

$$\widehat{C}^E = \begin{pmatrix} c_{11}^E & c_{12}^E & c_{13}^E & c_{15}^E \\ c_{12}^E & c_{22}^E & c_{23}^E & c_{25}^E \\ c_{13}^E & c_{23}^E & c_{33}^E & c_{35}^E \\ c_{15}^E & c_{25}^E & c_{35}^E & c_{55}^E \end{pmatrix}, \quad \widehat{S}^E = (\widehat{C}^E)^{-1},$$

ізотермічні сталі п'єзоелектричної деформації

$$d_{2i}^T = \sum_j s_{ij}^E e_{2i}^T, \quad (i, j = 1, 2, 3, 5), \tag{3.7}$$

ізотермічну діелектричну сприйнятливність вільного кристалу

$$\chi_{22}^{\sigma T} = \chi_{22}^{\varepsilon T} + \sum_i e_{2i}^T d_{2i}^T. \tag{3.8}$$

У кристалі CsH_2PO_4 відбувається фазовий перехід другого роду із параелектричної фази в сегнетоелектричну при температурі, що задовільняє рівняння

$$e^{-\frac{1}{k_B T_c} w_2} = \frac{1}{k_B T_c} \nu_2. \tag{3.9}$$

Молярну ентропію кристалу, що обумовлена протонною підсистемою, отримуємо безпосереднім диференціюванням термодинамічного потенціалу.

$$S = -N_A \left(\frac{\partial g_2}{\partial T} \right)_{\sigma_i}, \tag{3.10}$$

де N_A – стала Авогадро,

Молярну теплоємність CsH_2PO_4 , обчислюємо диференціюючи ентропію (3.10):

$$\Delta C^\sigma = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\sigma_i}. \tag{3.11}$$

4. Релаксаційна поздовжня динаміка механічно затиснутого кристалу CsH_2PO_4

У цьому розділі зупинимось на розгляді динамічних явищ у CsH_2PO_4 при прикладанні до кристалу електричного поля E_2 . При розрахунках динамічних характеристик цього типу сегнетоелектриків використаємо отримане на основі методу нерівноважного статистичного оператора Зубарева [46, 47] кінетичне рівняння [42, 48].

Кінетичне рівняння для середніх значень псевдоспінових операторів має такий вигляд:

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{p}_m \rangle = - \sum_{qf} \sum_{\mu\alpha} \left\{ Q_{qf\mu\alpha}^- \langle \hat{p}_m \rangle + \text{th} \frac{\beta \Omega_\mu^\alpha}{2} Q_{qf\mu\alpha}^+ \langle \hat{p}_m \rangle \right\} K_\mu^\alpha, \tag{4.1}$$

де

$$\begin{aligned}
Q_{qf\mu\alpha}^\mp \langle \hat{p}_m \rangle &= \langle [[\hat{p}_m, \sigma_{qf}^{-\alpha}(\Omega_\mu^{\alpha'})], \sigma_{qf}^\alpha(\Omega_\mu^\alpha)]^\mp \rangle_q, \\
K_\mu^\alpha &= \int_0^\infty dt e^{-\varepsilon t} \cos \Omega_\mu^\alpha t \text{Re} \langle \bar{u}(t) \bar{u}^+ \rangle_q, \quad \alpha = 0, \pm 1,
\end{aligned}$$

а $\langle \bar{u}^\alpha(t) \bar{u}^{\alpha'} \rangle_q$ – кореляційні функції термостату, $\sigma_{qf}^\alpha(\Omega_\mu^\alpha)$ – фур'є-компонента оператора $\sigma_{qf}^\alpha(t)$, Ω_μ^α – власні частоти гамільтоніана псевдоспінової моделі (2.10), $\sigma_{qf}^0 = \sigma_{qf}$, $\sigma_{qf}^\pm = \sigma_{qf}^x \pm i \sigma_{qf}^y$.

Розглянемо випадок $p < p_k$ і тоді

$$\hat{H}_{qA}^{(2)} = -2w_2 \left(\frac{\sigma_{q1}^{(1)} \sigma_{q2}^{(1)}}{2} + \frac{\sigma_{q1}^{(2)} \sigma_{q2}^{(2)}}{2} \right) -$$

$$-\frac{y_s}{\beta} \left(\frac{\sigma_{q1}^{(1)}}{2} + \frac{\sigma_{q2}^{(1)}}{2} + \frac{\sigma_{q1}^{(2)}}{2} + \frac{\sigma_{q2}^{(2)}}{2} \right), \quad (4.2)$$

$$\hat{H}_q^{(1)1} = -\frac{\bar{y}_s}{\beta} \left(\frac{\sigma_{q1}^{(1)}}{2} + \frac{\sigma_{q2}^{(1)}}{2} \right), \quad \hat{H}_q^{(1)2} = -\frac{\bar{y}_s}{\beta} \left(\frac{\sigma_{q1}^{(2)}}{2} + \frac{\sigma_{q2}^{(2)}}{2} \right), \quad (4.3)$$

де $y_s = \beta \left\{ -\Delta^b + 2\nu_s \eta_s^{(1)} + \mu_2 E_2 \right\}$, $\bar{y}_s = -\beta \Delta^b + y_s$.

Визначимо закон еволюції для псевдоспінових операторів:

$$\begin{aligned} \sigma_{qf}^{\alpha(l)}(t) &= \exp \left[i \hat{H}_{qA}^{(2)} t \right] \sigma_{qf}^{\alpha(l)} \exp \left[-i \hat{H}_{qA}^{(2)} t \right] = \\ &= \sigma_{qf}^{\alpha(l)} + it \left[\hat{H}_{qA}^{(2)}, \sigma_{qf}^{\alpha} \right] + \frac{1}{2!} (it)^2 \left[\hat{H}_{qA}^{(2)}, \left[\hat{H}_{qA}^{(2)p}, \sigma_{qf}^{\alpha(l)} \right] \right]. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Розрахувавши комутатори, що входять у (4.4), використовуючи перестановочні співвідношення для спінових операторів, отримуємо, що

$$\sigma_{qf}^{\alpha(l)}(t) = \sigma_{qf}^{\alpha(l)} e^{-it\alpha\bar{\Omega}_f^{(l)}}, \quad (\alpha = 0, \pm 1), \quad (4.5)$$

де $\bar{\Omega}_1^{(l)} = w_2 \sigma_{q2}^{(l)} + \frac{y_s}{\beta}$, $\bar{\Omega}_2^{(l)} = w_2 \sigma_{q1}^{(l)} + \frac{y_s}{\beta}$, а в одночастинковому наближенні

$$\sigma_{qf}^{\alpha(l)}(t) = \sigma_{qf}^{\alpha(l)} e^{-it\alpha\bar{\Omega}}, \quad \bar{\Omega} = \frac{y_s}{\beta}. \quad (4.6)$$

Враховуючи, що псевдоспінові оператори $\sigma_{qf}^{(l)}$ набувають значення ± 1 , власні частоти гамільтоніана (4.2) мають такий вигляд:

$$\Omega_1 = w_2 + \frac{y_s}{\beta}, \quad \Omega_{-1} = -w_2 + \frac{y_s}{\beta}. \quad (4.7)$$

Перейдемо в (4.5) до частотного представлення:

$$\sigma_{qf}^{\alpha(l)}(t) = \sum_{\mu=-1}^1 \sigma_{qf}^{\alpha(l)}(\Omega_\mu) e^{-it\alpha\Omega_\mu}. \quad (4.8)$$

Тут

$$\sigma_{qf}^{\alpha(l)}(\Omega_\mu) = \sigma_{qf}^{\alpha(l)} R_{qf}(\Omega_\mu^{(l)}), \quad (4.9)$$

де

$$\begin{aligned} R_{q1}(\Omega_\mu^{(l)}) &= \frac{1}{2} (1 + \mu \sigma_{q2}^{(l)}), \\ R_{q2}(\Omega_\mu^{(l)}) &= \frac{1}{2} (1 + \mu \sigma_{q1}^{(l)}), \quad \mu = \pm 1. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Аналогічно можна перетворити і (4.6). В результаті отримуємо

$$\sigma_{qf}^{\alpha(l)}(t) = \sigma_{qf}^{\alpha(l)} R_{qf}(\Omega_0) e^{-it\alpha\Omega_0}, \quad (4.11)$$

де $R_{qf}(\Omega_0) = 1$, $\Omega_0 = \frac{\bar{y}_s}{\beta}$.

Вибір операторів \hat{p}_m , що входять у кінетичне рівняння, визначається властивостями фізичної системи, що досліджується, і видом її гамільтоніана. В нашому випадку

$$\hat{p}_{qf} = \sigma_{qf}^{(l)}, \quad \hat{p}_{q12} = \sigma_{q1}^{(l)} \sigma_{q2}^{(l)}. \quad (4.12)$$

В результаті кінетичне рівняння (4.1) з врахуванням (4.8), (4.11) і (4.12) представимо в наступному вигляді:

$$\frac{d}{dt} \left\langle \prod_{f \in \{1,2\}} \sigma_{qf}^{(l)} \right\rangle = - \sum_{qf} \sum_{\mu\alpha} \left\{ Q_{qf\mu\alpha}^- (\hat{p}_{qf}) + Z_\mu Q_{qf\mu\alpha}^+ (\hat{p}_{qf}) \right\} K_\mu^\alpha, \quad (4.13)$$

де

$$Z_\mu = \text{th} \frac{\beta \Omega_\mu}{2},$$

$$Q_{qf\mu\alpha}^\mp (\hat{p}_{qf}) = \left\langle \left[\prod_{f \in \{1,2\}} 2\sigma_{qf}^{(l)}, \sigma_{qf}^{-\alpha(l)} R_{qf}(\Omega_\mu^{(l)}) \right], \sigma_{qf}^{-\alpha(l)} R_{qf}(\Omega_\mu^{(l)}) \right\rangle_q^\mp.$$

Здійснивши розрахунок виразів $Q_{qf\mu\alpha}^\mp (\hat{p}_{qf})$, отримуємо кінетичне рівняння (4.13) в такому вигляді:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left\langle \prod_{f \in \{1,2\}} \sigma_{qf}^{(l)} \right\rangle &= -2 \sum_\mu K_\mu \left\{ \left\langle \prod_{f \in \{1,2\}} \sigma_{qf}^{(l)} \sum_{f \in \{1,2\}} R_{qf}(\Omega_\mu^{(l)}) \right\rangle_q - \right. \\ &\quad \left. - Z_\mu \left\langle \prod_{f \in \{1,2\}} \sigma_{qf}^{(l)} \sum_{f \in \{1,2\}} \sigma_{qf}^{(l)} R_{qf}(\Omega_\mu^{(l)}) \right\rangle_q \right\}, \end{aligned} \quad (4.14)$$

де використано таке позначення:

$$K_\mu = K_\mu^{-1} + K_\mu^1 = \int_0^\infty dt e^{-\varepsilon t} \cos(\Omega_\mu t) \text{Re} \left\{ \langle \bar{u}^-(t) \bar{u}^+ \rangle_q + \langle \bar{u}^+(t) \bar{u}^- \rangle_q \right\}. \quad (4.15)$$

Враховуючи, що

$$\begin{aligned} \langle \sigma_{q1}^{(1)} \rangle &= \langle \sigma_{q2}^{(1)} \rangle = \langle \sigma_{q1}^{(2)} \rangle = \langle \sigma_{q2}^{(2)} \rangle = \eta_{ps}^{(1)}, \\ \langle \sigma_{q1}^{(1)} \sigma_{q2}^{(1)} \rangle &= \langle \sigma_{q1}^{(2)} \sigma_{q2}^{(2)} \rangle = \eta_{ps}^{(2)}, \end{aligned}$$

на основі (4.14) отримаємо систему рівнянь для унарної і парної функцій розподілу дейтронів CsH_2PO_4 в НДК:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\eta_s^{(1)} &= b_{11}\eta_s^{(1)} + b_{12}\eta_s^{(2)} + b_1, \\ \frac{d}{dt}\eta_s^{(2)} &= b_{21}\eta_s^{(1)} + b_{22}\eta_s^{(2)} + b_2,\end{aligned}\quad (4.16)$$

а також рівняння для унарної функції в одночастинковому наближенні:

$$\frac{d}{dt}\eta_s^{(1)} = -2K_0\eta_s^{(1)} + 2K_0\text{th}\frac{\beta\Omega_0}{2}.\quad (4.17)$$

Тут використані наступні позначення:

$$\begin{aligned}b_{11} &= -(K_1 + K_{-1}) + K_1Z_1 - K_{-1}Z_{-1}, \\ b_{12} &= -K_1 + K_{-1}, \quad b_1 = K_1Z_1 + K_{-1}Z_{-1}, \\ b_{21} &= -2(K_1 - K_{-1}) + 2(K_1Z_1 + K_{-1}Z_{-1}), \\ b_{22} &= -2(K_1 + K_{-1}), \quad b_2 = 2(K_1Z_1 - K_{-1}Z_{-1}).\end{aligned}$$

У випадку, коли $K_0 = K_{-1} = K_1 = \frac{1}{2\alpha}$, отримана в цьому розділі система рівнянь узгоджується з рівняннями, отриманими в роботах [29, 30, 41] у рамках стохастичної моделі Глаубера [33, 48]. Рівняння Глаубера описують таку фізичну ситуацію, в якій фур'є-образи кореляторів термостата не залежать від частоти [49–51]. Фізичні умови, що необхідні для незалежності K_μ від частоти Ω_μ наперед не очевидні і повинні аналізуватися для кожного механізму релаксації окремо. В тих випадках, наприклад, коли рух змінних термостату може бути апроксимований як випадковий процес Маркова, тобто коли $a_{\alpha'\alpha}(t) = \frac{1}{2}\langle [\bar{u}^{\alpha'}, \bar{u}^\alpha] \rangle_q e^{-\frac{t}{\tau_{f\alpha}}}$, де $\tau_{f\alpha}$ – час кореляції, то для виконання умови незалежності K_μ від Ω_μ необхідно, щоб $|\Omega_\mu|\tau_{f\alpha} \ll 1$.

В результаті із (4.16) і (4.17) знаходимо, що

$$\alpha \frac{d}{dt}\eta_s^{(1)} = -(1 - P_s)\eta_s^{(1)} + L_s,\quad (4.18)$$

$$\alpha \frac{d}{dt}\eta_s^{(1)} = -\eta_s^{(1)} + \text{th}\frac{\bar{y}_s}{2},\quad (4.19)$$

де використані такі позначення:

$$\begin{aligned}P_s &= \frac{1}{2} \left[\text{th} \left(\frac{\beta w_2}{2} + \frac{y_s}{2} \right) - \text{th} \left(-\frac{\beta w_2}{2} + \frac{y_s}{2} \right) \right], \\ L_s &= \frac{1}{2} \left[\text{th} \left(\frac{\beta w_2}{2} + \frac{y_s}{2} \right) + \text{th} \left(-\frac{\beta w_2}{2} + \frac{y_s}{2} \right) \right].\end{aligned}\quad (4.20)$$

Обмежимося при розв'язку рівнянь (4.18) і (4.19) випадком малих відхилень від стану рівноваги. Для цього представимо $\eta_s^{(1)}$ і ефективні поля у вигляді суми двох доданків – рівноважних значень і їх відхилень від стану рівноваги:

$$\begin{aligned}\eta_s^{(1)} &= \tilde{\eta}_s^{(1)} + \eta_{st}^{(1)}, \quad y_s = \tilde{y}_s + y_{st} = \tilde{y}_s - \beta\Delta_t^b + 2\beta\nu_s\eta_{st}^{(1)} + \beta\mu_2 E_{2t}, \\ E_{2t} &= E_2 e^{i\omega t}, \quad \bar{y}_s = \tilde{\bar{y}}_s - 2\beta\Delta_t^b + 2\beta\nu_s\eta_{st}^{(1)} + \beta\mu_2 E_{2t}.\end{aligned}\quad (4.21)$$

Розкладемо коефіцієнти P_s і L_s (4.20) в ряд по $\frac{y_{st}}{2}$, обмежуючись лінійними доданками:

$$P_s = P_s^{(0)} + \frac{y_{st}}{2}P_s^{(1)}, \quad L_s = L_s^{(0)} + \frac{y_{st}}{2}L_s^{(1)},\quad (4.22)$$

де використані такі позначення:

$$\begin{aligned}P_s^{(0)} &= \frac{1 - a_2^2}{1 + a_2^2 + 2a_2\text{ch}\tilde{y}_s}, \quad L_s^{(0)} = \frac{2a_2\text{sh}\tilde{y}_s}{1 + a_2^2 + 2a_2\text{ch}\tilde{y}_s}, \\ P_s^{(1)} &= -\frac{4a_2(1 - a_2^2)\text{sh}\tilde{y}_s}{[1 + a_2^2 + 2a_2\text{ch}\tilde{y}_s]^2}, \quad L_s^{(1)} = \frac{4a_2[2a_2 + (1 + a_2^2)\text{ch}\tilde{y}_s]}{[1 + a_2^2 + 2a_2\text{ch}\tilde{y}_s]^2},\end{aligned}\quad (4.23)$$

Підставляючи розклади (4.21) і (4.22) в рівняння (4.18) і (4.19) та виключаючи параметр Δ_t^b , отримуємо наступне диференціальне рівняння для часозалежної унарної функції розподілу дейтронів CsH_2PO_4 :

$$\dot{\eta}_{st}^{(1)} - m_{0s}\eta_{st}^{(1)} = \frac{\beta\mu_2 E_{2t}}{2}m_s^{(0)},\quad (4.24)$$

де

$$m_{0s} = \frac{1}{\alpha} \left\{ -(1 - P_s^{(0)}) + \beta\nu_s Y_s + K_{2s} [P_s^{(0)} + \beta\nu_s (Y_s - \varphi_s)] \right\},$$

$$m_s^{(0)} = \frac{1}{\alpha} K_{2s} \varphi_s,$$

а

$$Y_s = P_s^{(1)}\tilde{\eta}_s^{(1)} + L_s^{(1)}, \quad K_{2s} = \frac{Y_s}{2\varphi_s - Y_s},$$

$$\varphi_s = 1 - (\tilde{\eta}_s^{(1)})^2.$$

Розв'язуючи рівняння (4.24), отримуємо, що

$$\eta_{st}^{(1)} = \eta_s^{(1)} e^{-\frac{t}{\tau_{ps}}} + \frac{\beta\mu_2 E_{2t}}{2} \frac{\tau_s m_s^{(0)}}{1 + i\omega\tau_s},\quad (4.25)$$

де τ_s – час релаксації, який має такий вигляд:

$$\tau_s = -\frac{1}{m_{0s}}.$$

У випадку парафази для часу релаксації отримується простіше співвідношення:

$$\tau_s = \alpha \frac{1 + a_2^2}{2a_2(a_2 - \beta\nu_s)}. \quad (4.26)$$

Динамічну сприйнятливість затиснутого кристалу CsH_2PO_4 визначаємо наступним чином:

$$\chi_{22}^\varepsilon(\omega) = \chi_{22}^{\varepsilon_0} + \lim_{E_2 \rightarrow 0} 2 \frac{\mu_2}{v_2} \frac{d\eta_{st}^{(1)}}{dE_{2t}} = \chi_{22}^{\varepsilon_0} + \frac{\chi_s^\varepsilon}{1 + i\omega\tau_s}, \quad (4.27)$$

де

$$\chi_s^\varepsilon = \frac{\mu_2^2}{v_2} \beta \tau_s m_s^{(0)}.$$

Комплексна діелектрична проникність дейтронної системи CsH_2PO_4 дорівнює:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{22}'^\varepsilon(\omega) &= \varepsilon_{22}^{\varepsilon_0} + \frac{4\pi\chi_s^\varepsilon}{1 + (\omega\tau_s)^2}, \\ \varepsilon_{22}''^\varepsilon(\omega) &= \frac{4\pi\omega\tau_s\chi_s^\varepsilon}{1 + (\omega\tau_s)^2}. \end{aligned} \quad (4.28)$$

5. Динамічні повздовжні характеристики механічно вільного кристалу CsH_2PO_4

Розглянемо коливання тонкої квадратної пластинки кристалу CsH_2PO_4 , яка вирізана в площині (010) зі сторонами завдовжки l , під дією зовнішніх змінних електричного поля $E_{2t} = E_2 e^{i\omega t}$ або зсувної напруги $\sigma_{5t} = \sigma_5 e^{i\omega t}$. Такі зовнішні поля, окрім зсувної деформації ε_5 , індуюють у кристалі і діагональні компоненти тензора деформації ε_i . Однак для простоти розгляду динамічних характеристик будемо нехтувати часовими залежностями діагональних деформацій.

Динаміку деформаційних процесів у кристалі будемо описувати мовою класичних рівнянь руху елементарного об'єму кристалу, які мають такий вигляд:

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \sum_k \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k}, \quad (5.1)$$

де ρ – густина кристалу, u_i – зміщення елементарного об'єму вздовж осі x_k , σ_{ik} – механічна напруга. Зсувну деформацію ε_5 визначають зміщення u_1 і u_3 :

$$\varepsilon_5 = \frac{\partial u_1}{\partial z} + \frac{\partial u_3}{\partial x}. \quad (5.2)$$

У цьому випадку відмінною від нуля є напруга σ_5 , яка дається виразом (3.2).

Отже,

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} &= c_{55}^{E_0} \frac{\partial \varepsilon_5}{\partial z} - \frac{2}{v^2} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{2\delta_5 \text{ch} y_s}{a_2 + \text{ch} y_s} + \psi_{5s} \eta_s^{(1)2} \right), \\ \rho \frac{\partial^2 u_3}{\partial t^2} &= c_{55}^{E_0} \frac{\partial \varepsilon_5}{\partial x} - \frac{2}{v^2} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{2\delta_5 \text{ch} y_s}{a_2 + \text{ch} y_s} + \psi_{5s} \eta_s^{(1)2} \right). \end{aligned} \quad (5.3)$$

При малих відхиленнях від стану рівноваги виділимо в рівняннях (4.18), (5.3) статичну і часозалежну частини, представивши функцію розподілу, ефективні зміщення u_1 , u_3 та деформацію ε_5 у вигляді двох доданків – рівноважних функцій та їх відхилень від стану рівноваги:

$$\begin{aligned} \eta_s^{(1)} &= \tilde{\eta}_s^{(1)} + \eta_{st}^{(1)}, \\ \varepsilon_5 &= \varepsilon_{05} + \varepsilon_{5t}, \quad u_1 = \tilde{u}_1 + u_{1t}, \quad u_3 = \tilde{u}_3 + u_{3t}, \\ y_s &= \tilde{y}_s + y_{st} = -\beta \tilde{\Delta}^b + 2\beta(\nu_s + \sum_i \psi_{is} \varepsilon_i + \psi_{55} \varepsilon_{05}) \tilde{\eta}_s^{(1)} - \\ &\quad - \beta \Delta_t^b + 2\beta \nu_s \eta_{st}^{(1)} + 2\beta \psi_{5s} \tilde{\eta}_s^{(1)} \varepsilon_{5t} + \beta \mu_2 E_{2t}. \end{aligned} \quad (5.4)$$

Розкладемо коефіцієнти P_s , L_s в ряд за часозалежними доданками:

$$\begin{aligned} P_s &= P_s^{(0)} + \left(-\frac{\beta \Delta_t^b}{2} + \frac{\beta \mu_2 E_{2t}}{2} \right) P_s^{(1)} + \beta \nu_s P_s^{(1)} \eta_{st}^{(1)} + \\ &\quad + \beta \psi_{5s} \tilde{\eta}_s^{(1)} P_s^{(1)} \varepsilon_{5t} + \frac{\beta \delta_5}{2} L_s^{(1)} \varepsilon_{5t}, \\ L_s &= L_s^{(0)} + \left(-\frac{\beta \Delta_t^b}{2} + \frac{\beta \mu_2 E_{2t}}{2} \right) L_s^{(1)} + \beta \nu_s L_s^{(1)} \eta_{st}^{(1)} + \\ &\quad + \beta \psi_{5s} \tilde{\eta}_s^{(1)} L_s^{(1)} \varepsilon_{5t} + \frac{\beta \delta_5}{2} P_s^{(1)} \varepsilon_{5t}. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Підставивши розклади (5.4) і (5.5) в рівняння (4.18) і (4.19) і виключаючи параметр Δ_t^b , знаходимо, що

$$\begin{aligned} \dot{\eta}_{st}^{(1)} - m_{0s} \eta_{st}^{(1)} &= \frac{\beta \mu_2 E_{2t}}{2} m_s^{(0)} + \\ &\quad + \beta \psi_{5s} \tilde{\eta}_s^{(1)} m_s^{(0)} \varepsilon_{5t} + \beta \delta_s m_s^{(0)} \varepsilon_{5t}, \end{aligned} \quad (5.6)$$

де

$$m_5^{(0)} = \frac{1}{2\alpha} \frac{L_s^{(1)} \tilde{\eta}_s^{(1)} + P_s^{(1)}}{P_s^{(1)} \tilde{\eta}_s^{(1)} + L_s^{(1)}} K_{2s} \varphi_s.$$

Враховуючи вирази (5.4), співвідношення (5.3) отримуємо в такому вигляді:

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial^2 u_{1t}}{\partial t^2} &= c_{15} \frac{\partial \varepsilon_{5t}}{\partial z} + c_{25} \frac{\partial \eta_{st}^{(1)}}{\partial z}, \\ \rho \frac{\partial^2 u_{3t}}{\partial t^2} &= c_{15} \frac{\partial \varepsilon_{5t}}{\partial x} + c_{25} \frac{\partial \eta_{st}^{(1)}}{\partial x}, \end{aligned} \quad (5.7)$$

де використані такі позначення:

$$\begin{aligned} c_{15} &= c_{55}^{E0} - \frac{4\beta\delta_5^2 a_2 \text{ch} \tilde{y}_s}{v_2 D_s^2} - \frac{4\beta\delta_5 \psi_{5s} a_2 \tilde{\eta}_s^{(1)}}{v_2 D_s}, \\ c_{25} &= -\frac{4}{v_2} \psi_{5s} \tilde{\eta}_s^{(1)} - \frac{4}{v_2} \frac{\delta_5 a_2 \varphi_s^\eta}{D_s} \tilde{\eta}_s^{(1)}. \end{aligned}$$

Розв'язки рівнянь (5.6) і (5.7) будемо шукати у вигляді гармонічних хвиль:

$$\begin{aligned} \eta_{st}^{(1)} &= \eta_E^{(1)}(5, x, z) e^{i\omega t}, \quad \varepsilon_{5t} = \varepsilon_{5E}(x, z) e^{i\omega t}, \\ u_{1t} &= u_{1E}(z) e^{i\omega t}, \quad u_{3t} = u_{3E}(x) e^{i\omega t}. \end{aligned} \quad (5.8)$$

В результаті, розв'язуючи рівняння (5.6), отримуємо

$$\eta_E^{(1)}(5, x, z) = \frac{\beta\mu_2}{2} F_E(\omega) E_2 + \left[\beta\psi_{5s} \tilde{\eta}_s^{(1)} F_\psi(\omega) + \beta\delta_5 F_\delta(\omega) \right] \varepsilon_{5E}(x, z), \quad (5.9)$$

де

$$F_E(\omega) = \frac{m_s^{(0)}}{i\omega - m_{05}}, \quad F_\psi(\omega) = \frac{m_s^{(0)}}{i\omega - m_{05}}, \quad F_\delta(\omega) = \frac{m_5^{(0)}}{i\omega - m_{05}}.$$

Враховуючи (5.8) і (5.9), із (5.7) отримуємо наступну систему рівнянь:

$$\begin{aligned} c_{55}^E(\omega) \frac{\partial^2 u_{1E}}{\partial z^2} + \rho\omega^2 u_{1E} &= 0, \\ c_{55}^E(\omega) \frac{\partial^2 u_{3E}}{\partial x^2} + \rho\omega^2 u_{3E} &= 0, \end{aligned} \quad (5.10)$$

де

$$\begin{aligned} c_{55}^E(\omega) &= c_{55}^{E0} - \frac{4\beta\delta_5^2 a_2 \text{ch} \tilde{y}_s}{v_2 D_s^2} - \frac{4\beta\delta_5 \psi_{5s} a_2 \tilde{\eta}_s^{(1)2}}{v_2 D_s} - \\ &- \frac{4\beta}{v_2} \left(\psi_{5s} + \frac{\delta_5 a_2 \varphi_s^\eta}{D_s} \right) \tilde{\eta}_s^{(1)} \left[\psi_{5s} \tilde{\eta}_s^{(1)} F_\psi(\omega) + \delta_5 F_\delta(\omega) \right]. \end{aligned} \quad (5.11)$$

Рівняння (5.10) запишемо в такому вигляді:

$$\frac{\partial^2 u_{1E}}{\partial z^2} + k_5^2 u_{1E} = 0, \quad \frac{\partial^2 u_{3E}}{\partial x^2} + k_5^2 u_{3E} = 0, \quad (5.12)$$

де k_5 – хвильове число і

$$k_5 = \frac{\omega\sqrt{\rho}}{\sqrt{c_{55}^E(\omega)}}. \quad (5.13)$$

Розв'язки рівнянь (5.12) шукатимемо в такому вигляді:

$$u_{1e} = A_1 \cos k_5 z + B_1 \sin k_5 z, \quad u_{3e} = A_2 \cos k_5 x + B_2 \sin k_5 x.$$

В результаті

$$\begin{aligned} \varepsilon_{5E}(x, z) &= \frac{\partial u_{1E}}{\partial z} + \frac{\partial u_{3E}}{\partial x} = \\ &= k_5 \left[-(A_1 \sin k_5 z + A_2 \sin k_5 x) + (B_1 \cos k_5 z + B_2 \cos k_5 x) \right]. \end{aligned} \quad (5.14)$$

Граничні умови задаємо в такому вигляді:

$$\varepsilon_{0E5} = \varepsilon_{5E}(l, l) = \varepsilon_{5E}(0, 0) = \varepsilon_{5E}(l, 0) = \varepsilon_{5E}(0, l). \quad (5.15)$$

Значення ε_{0E} визначаємо із (3.6), враховуючи співвідношення (5.9)

$$\varepsilon_{0E5} = \frac{e_{25}(\omega)}{c_{55}^E(\omega)} E_2, \quad (5.16)$$

де

$$e_{25}(\omega) = e_{25}^0 + \frac{\beta\mu_2}{v_2} \left[\psi_{5s} \tilde{\eta}_s^{(1)} F_\psi(\omega) + \delta_5 F_\delta(\omega) \right]. \quad (5.17)$$

Враховуючи граничні умови (5.16) і співвідношення (5.14) знаходимо, що

$$\begin{aligned} \varepsilon_{5e}(x, z) &= \frac{\varepsilon_{0E5}}{2} \left[-\frac{\cos k_5 l - 1}{\sin k_5 l} (\sin k_5 z + \sin k_5 x) + \right. \\ &\quad \left. + (\cos k_5 z + \cos k_5 x) \right]. \end{aligned} \quad (5.18)$$

Використовуючи вираз (3.7), а також (5.9), матимемо:

$$P_2(x, z, t) = P_{2E}(x, z)e^{i\omega t}, \quad (5.19)$$

де $P_{2E}(x, z) = e_{25}(\omega)\varepsilon_{5E}(x, y) + \chi_{22}^\varepsilon(\omega)E_2$.

Розрахуємо тепер діелектричну сприйнятливість $\chi_{22}^\sigma(\omega)$ вільного кристалу, яка визначається наступним чином:

$$\chi_{22}^\sigma(\omega) = \frac{1}{l^2} \frac{\partial}{\partial E_2} \int_0^l \int_0^l P_{2E}(x, z) dx dz. \quad (5.20)$$

Враховуючи вираз (5.18), знаходимо, що

$$\frac{1}{l^2} \int_0^l \int_0^l \varepsilon_{5E}(x, z) dx dz = \frac{2\varepsilon_{0E5}}{k_5 l} \text{th} \frac{k_5 l}{2} = \frac{\varepsilon_{0E5}}{R_5(\omega)}, \quad (5.21)$$

де

$$\frac{1}{R_5(\omega)} = \frac{2}{k_5 l} \text{th} \frac{k_5 l}{2}.$$

Беручи до уваги співвідношення (5.19) і (5.21), на основі виразу (5.20), отримуємо діелектричну сприйнятливість вільного кристалу CsH_2PO_4 :

$$\chi_{22}^\sigma(\omega) = \chi_{22}^\varepsilon(\omega) + \frac{1}{R_5(\omega)} \frac{e_{25}^2(\omega)}{c_{55}^E(\omega)}, \quad \omega = 2\pi\nu. \quad (5.22)$$

Проаналізуємо отримані вище результати. У статичній границі ($\omega \rightarrow 0$, $R_5 \rightarrow 1$) з виразу (5.22) отримуємо статичну сприйнятливість вільного кристалу, а в границі високих частот $\omega \gg \omega_0$ ($R_5 \rightarrow \infty$) – динамічну сприйнятливість для механічно затиснутого кристалу.

У проміжній області в частотній залежності сприйнятливості спостерігатиметься дисперсія резонансного типу з численними піками на частотах, для яких $\text{Re}[R_5(\omega)] = 0$ або $\text{Re} \left[\frac{k_5 l}{2} \right] = \frac{\pi}{2}(2n + 1)$. Враховуючи вираз (5.13), знаходимо рівняння для резонансних частот

$$\omega_n = \frac{\pi(2n + 1)}{l} \sqrt{\frac{c_{55}^E(\omega)}{\rho}}. \quad (5.23)$$

6. Ефекти другого порядку у кристалі CsH_2PO_4

Запишемо спочатку "затравочну" енергію примітивної комірки, яка відповідає квадратичним діелектричним сприйнятливостям і коефіцієнтам електрострикцій:

$$\begin{aligned} U_{seed} = & -\frac{1}{2}\chi_{211}^{\varepsilon_0} E_2 E_1^2 - \frac{1}{3}\chi_{222}^{\varepsilon_0} E_2^3 - \frac{1}{2}\chi_{233}^{\varepsilon_0} E_2 E_3^2 - \chi_{123}^{\varepsilon_0} E_1 E_2 E_3 - \\ & - \sum_{i=1}^3 H_{11i}^0 E_1^2 \varepsilon_i - H_{115}^0 E_1^2 \varepsilon_5 - \sum_{i=1}^3 H_{22i}^0 E_2^2 \varepsilon_i - H_{225}^0 E_2^2 \varepsilon_5 - \\ & - \sum_{i=1}^3 H_{33i}^0 E_3^2 \varepsilon_i - H_{335}^0 E_3^2 \varepsilon_5 - 2H_{234}^0 E_2 E_3 \varepsilon_4 - 2H_{236}^0 E_2 E_3 \varepsilon_6 - \\ & - 2 \sum_{i=1}^3 H_{13i}^0 E_1 E_3 \varepsilon_i - 2H_{135}^0 E_1 E_3 \varepsilon_5 - \\ & - 2 \sum_{i=1}^4 H_{12i}^0 E_1 E_2 \varepsilon_i - 2H_{126}^0 E_1 E_2 \varepsilon_6. \end{aligned} \quad (6.1)$$

Квадратична статична діелектрична сприйнятливість механічно затиснутого кристалу CsH_2PO_4 отримана в такому вигляді:

$$\begin{aligned} \chi_{222}^\varepsilon = & \frac{1}{2} \frac{\partial \chi_{22}^\varepsilon}{\partial E_2} = \chi_{222}^{\varepsilon_0} + \frac{\mu_2^3}{2v_2} \beta^2 \frac{a_2^2 - 1}{(D_s - \varkappa_s \varphi_s^\eta)^2} \tilde{\eta}_s^{(1)} + \\ & + \frac{\mu_2^2}{2v_2} \beta^2 \frac{\varkappa_s}{(D_s - \varkappa_s \varphi_s^\eta)^3} \left[(a_2^2 - 1) \varphi_s^\eta \tilde{\eta}_s^{(1)} - D_s \text{sh} \tilde{y}_s + \varkappa_s^2 \frac{2\tilde{\eta}_s^{(1)}}{(1 - \tilde{\eta}_s^{(1)2})^2} \right]. \end{aligned} \quad (6.2)$$

Коефіцієнти електрострикції знаходимо в такому вигляді:

$$\begin{aligned} H_{22i} = & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \chi_{22}^\varepsilon}{\partial \varepsilon_i} \right) = H_{22i}^0 + \\ & + \frac{\mu_2^2}{2v_2} \beta^2 \frac{1}{(D_s - \varkappa_s \varphi_s^\eta)^2} \left\{ a_2 \delta_i \varkappa_s + \psi_{is} \left[(a_2^2 - 1) \eta_s^{(1)2} + \varkappa_s^2 \right] \right\} + \\ & + \frac{\mu_2^3}{2v_2^2} \beta^2 \frac{(\psi_{is} \varkappa_s + \delta_i a_2)}{(D_s - \varkappa_s \varphi_s^\eta)^3} \tilde{\eta}_s^{(1)} \times \\ & \times \left[(a_2^2 - 1) \varphi_s^\eta \tilde{\eta}_s^{(1)} - D_s \text{sh} \tilde{y}_s + \varkappa_s^2 \frac{2\tilde{\eta}_s^{(1)}}{(1 - \tilde{\eta}_s^{(1)2})^2} \right], \\ H_{225} = & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \chi_{22}^\varepsilon}{\partial \varepsilon_5} \right) = H_{225}^0 + \frac{\mu_2^2}{2v_2} \beta^2 \frac{a_2 \delta_5 \varkappa_s}{(D_s - \varkappa_s \varphi_s^\eta)^2} + \end{aligned} \quad (6.3)$$

$$+ \frac{\mu_2^3}{2v_2^2} \beta^2 \frac{\beta_5 a_2}{(D_s - \kappa_s \varphi_s^\eta)^3} \left[(a_2^2 - 1) \varphi_s^\eta \tilde{\eta}_s^{(1)} - D_s \text{sh} \tilde{y}_s + \kappa_s^2 \frac{2\tilde{\eta}_s^{(1)}}{(1 - \tilde{\eta}_s^{(1)})^2} \right].$$

У парафазі згадані характеристики мають такий вигляд

$$\begin{aligned} \chi_{222}^e &= 0, \\ H_{22i} &= H_{22i}^0 + \frac{\mu_2^2}{2v_2} \beta^2 \frac{a_2 \delta_i + \psi_{is}}{(a_2 - \beta \nu_s)^2}, \\ H_{225} &= H_{225}^0 + \frac{\mu_2^2}{2v_2} \beta^2 \frac{a_2 \delta_5}{(a_2 - \beta \nu_s)^4}. \end{aligned}$$

7. Порівняння числових розрахунків з експериментальними даними. Обговорення отриманих результатів

Перед тим, як перейти до обговорення на основі розвиненої теорії експериментальних даних, відзначимо, що ця теорія, строго кажучи, справедлива для дейтерованих квазіодновимірних сегнетоелектриків. Термодинамічні і динамічні характеристики сегнетоелектриків з водневими зв'язками з врахуванням тунелювання Ω суттєво визначаються ефективним параметром тунелювання $\bar{\Omega}$, який перенормований короткодійними взаємодіями [52]. При цьому $\bar{\Omega} \ll \Omega$, тобто має місце суттєве пригнічення тунелювання короткосяжними взаємодіями. Далі передбачатимемо, що запропонована нами теорія справедлива і для кристалів $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ із усередненими ефективними мікропараметрами.

Для кількісної оцінки температурних і частотних залежностей відповідних фізичних характеристик кристалів $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$, отриманих у рамках запропонованої теорії, необхідно задати значення таких параметрів:

- параметрів двочастинкового кластера w_H, w_D ;
- параметрів далекоюсяжної взаємодії ν_H, ν_D ;
- ефективних дипольних моментів μ_{2H}, μ_{2D} ;
- деформаційних потенціалів $\delta_{iH}, \delta_{5H}, \delta_{iD}, \delta_{5D}, \psi_{isH}, \psi_{5sH}, \psi_{isD}, \psi_{5sD}$;
- “затравочних” діелектричних сприйнятливостей $\chi_{22H}^0, \chi_{22D}^0$;
- “затравочних” коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{2i}^0, e_{25}^0 ;

- “затравочних” пружних сталих $c_{ij}^{E0}, c_{i5}^{E0}, c_{55}^{E0}$;
- параметрів α_H, α_D , що визначають часову шкалу релаксаційних процесів.

Індекс “H” у параметрах теорії відповідає кристалу CsH_2PO_4 , а індекс “D” – CsD_2PO_4 . Вважатимемо, що кристалам $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ з різними значеннями x відповідають усереднені ефективні параметри:

$$\begin{aligned} w(x) &= w_H(1-x) + w_D x, & \nu_s(x) &= \nu_{2sH}(1-x) - \nu_{2sD} x, \\ \mu_{2H} &= \mu_H(1-x) + \mu_D x, & \alpha(x) &= \alpha_H(1-x) + \alpha_D x. \end{aligned}$$

Для вибору оптимальних параметрів теорії необхідно використовувати залежність температури переходу T_c від концентрації дейтерію x . На жаль, при $x = 0$ різні автори наводять різні значення для T_c від 150 К до 156 К. Надалі ми будемо “прив'язуватись” до $T_c(0) = 156$ К [14].

Для визначення перерахованих нижче мікропараметрів використаємо температурні залежності фізичних характеристик $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$, які отримані експериментально, а саме $T_c(x)$ [14], $P_s(T)$ [14], $\Delta C_p(T)$ [18], $\varepsilon_i(T), \varepsilon_5(T)$ [53], $\varepsilon_{22}^\sigma(0)$ [14], $\varepsilon_{22}(\omega)$ [15], а також залежності значень $T_c(x, p)$ [54] від величини гідростатичного тиску.

Зупинимось тепер на методиці знаходження параметрів теорії на прикладі кристалу CsH_2PO_4 . Спочатку розглянемо випадок, коли п'єзоелектричний зв'язок відсутній і деформаційні потенціали дорівнюють нулю. У випадку сегнетоелектричної фази основним завданням є розв'язок рівняння для параметра порядку $\tilde{\eta}_s^{(1)}$. Фізичні характеристики CsH_2PO_4 визначають ті розв'язки рівняння для $\tilde{\eta}_s^{(1)}$, які задовольняють умову мінімуму термодинамічного потенціалу. Візьмемо до уваги, що фазовий перехід у кристалі CsH_2PO_4 є переходом другого роду. Тому при певному значенні параметра w_H величину параметра далекоюсяжної взаємодії ν_s визначаємо з умови, щоб температура, при якій появлялось відмінне від нуля значення $\tilde{\eta}_s^{(1)}$, дорівнювала T_c . Вибираючи різні значення параметра w_H і знаходячи величини ν_s , знаходимо ті значення параметрів, які найкраще відтворюють температурний хід спонтанної поляризації $P_s(T)$ і протонної теплоємності ΔC_p .

Значення ефективного дипольного моменту μ_{2H}^- у сегнетоелектричній фазі визначаємо шляхом узгодження теорії з експериментом для поляризації насичення, а в парафазі μ_{2H}^+ – шляхом узгодження теорії з експериментом для $\varepsilon_{22}^\sigma(T)$.

При врахуванні п'єзоелектричного зв'язку величини $\eta_s^{(1)}$ і деформацій ε_i і ε_5 знаходимо з умови абсолютного мінімуму термодинамічного потенціалу при таких значеннях w_H і ν_s і деформаційних потенціалів ψ_{isH} , ψ_{5sH} , δ_{iH} , δ_{5H} , щоб температурний хід ε_i та ε_5 якісно відповідав даним роботи [53], відтворювалась залежність $T_c(p)$ роботи [54]. Для цього, як виявляється, необхідно, щоб значення w_H в цьому випадку було дещо меншим, ніж без врахування п'єзоелектричного зв'язку і які використовувались раніше для опису статичних і динамічних характеристик кристалів $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ [29, 30, 41].

“Затравочні” величини $\chi_{22H}^{\varepsilon_0}$, c_{2i}^0 , c_{25}^0 , c_{ij}^{E0} , c_{i5}^{E0} , c_{55}^{E0} визначаються з умови найкращого узгодження теорії з відповідними експериментальними даними у температурних областях, які значно віддалені від температури переходу T_c .

Параметр α_H визначаємо з умови, щоб теоретично розраховані криві частотних залежностей $\varepsilon_{22}(\omega)$ узгоджувались з кривими, які отримано експериментально. При цьому передбачалось, що параметр α_H незначно змінюється з температурою:

$$\alpha_H = [P_H + R_H(\Delta T)] \cdot 10^{-14}, \quad \Delta T = T - T_c.$$

Об'єм примітивної комірки $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ взято рівним $v_2 = 0,467 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$, а $\rho = 3.22 \text{ г/см}^3$.

Отриманий таким чином набір оптимальних параметрів наведено в табл. 1.

Табл. 1. Набір параметрів теорії для кристалів $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$

T_c (K)	x	$\frac{w}{k_B}$ (K)	$\frac{\nu}{k_B}$ (K)	$\mu_2^-, 10^{-18}$ (esu · cm)	$\mu_3^+, 10^{-18}$ (esu · cm)	$\chi_{22}^{\varepsilon_0}$
156	0,00	660	2.19	3.77	4.8	0.35
268,3	0,98	1230	2.70	4.35	4.7	0.35

x	$\frac{\delta_1}{k_B}$ (K)	$\frac{\delta_2}{k_B}$ (K)	$\frac{\delta_3}{k_B}$ (K)	$\frac{\delta_5}{k_B}$ (K)	$\frac{\psi_1}{k_B}$ (K)	$\frac{\psi_2}{k_B}$ (K)	$\frac{\psi_3}{k_B}$ (K)	$\frac{\psi_5}{k_B}$ (K)
0,00	108	-1450	350	-450	129.6	69.4	189	26
0,98	108	-1450	350	-450	125.5	69.4	189	26

x	P_- (S)	R_- (S/K)	P_+ (S)	R_+ (S/K)
0,00	1.73	0.1	2.23	0.0
0,98	3.00	0.1	3.30	0.0

“Затравочні” $e_{21}^0 = e_{22}^0 = e_{23}^0 = e_{25}^0 = 2 \cdot 10^4 \frac{\text{esu}}{\text{cm}^2}$,
 $c_{11}^{0E} = 28,83 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$, $c_{12}^{E0} = 11,4 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$, $c_{13}^{E0} = 42,87 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$,

$$c_{22}^{E0} = 26,67 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}, c_{23}^{E0} = 14,5 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}, c_{33}^{E0} = 65,45 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2},$$

$$c_{15}^{E0} = 5,13 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}, c_{25}^{E0} = 8,4 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}, c_{35}^{E0} = 7,50 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2},$$

$$c_{55}^{E0} = 5,20 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}.$$

Тепер зупинимось на отриманих результатах. На рис. 2 наведена температурна залежність деформацій ε_i і ε_5 . При збільшенні темпе-

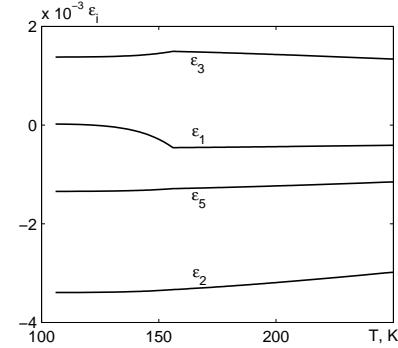


Рис. 2. Температурні залежності деформацій ε_i і ε_5 .

ратури величини ε_i і ε_5 незначно збільшуються. Знаки деформацій ε_i і ε_5 узгоджуються з наведеними в [53]. Розрахунки показують, що температурний хід деформацій ε_i і ε_5 визначаються значеннями “затравочних” пружних сталей c_{ij}^{E0} [31], а деформаційні потенціали δ_i , δ_5 , φ_i , φ_5 лише незначно впливають на значення деформацій ε_i і ε_5 .

Температурні залежності спонтанної поляризації P_s при різних степенях дейтерування x і даними експериментів [14] зображені на рис. 3. Отримано хороший опис поляризації насичення і дещо гірше узгодження із формою кривої $P_s(T)$ при $0 < T_c - T \leq 40 \text{ K}$. При збільшенні ступеня дейтерування x зростає поляризація насичення.

Температурні залежності коефіцієнтів п'єзоелектричної деформації d_{2i} і d_{25} та коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{2i} і e_{25} наведені на рис. 4 і 5. В парафазі ці коефіцієнти дорівнюють нулю, а в сегнетофазі при збільшенні температури до T_c значення їх зростають і досягають максимуму при $T = T_c$.

На рис. 6 зображено температурні залежності пружних сталей c_{ij}^E . В сегнетофазі при наближенні до температури переходу c_{ij}^E зменшується, досягаючи мінімуму при $T = T_c$ і при цій температурі стрибкоподібно значення c_{ij}^E зростає і при наступному рості температури c_{ij}^E незначно зменшується.

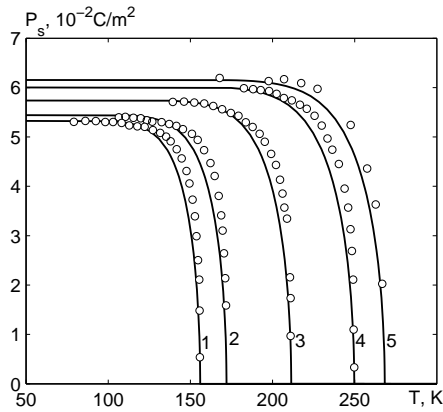


Рис. 3. Температурні залежності спонтанної поляризації $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ при різних x : 0.0 – 1, 0.14 – 2, 0.48 – 3, 0.82 – 5, 0.98 – 5; \circ [14].

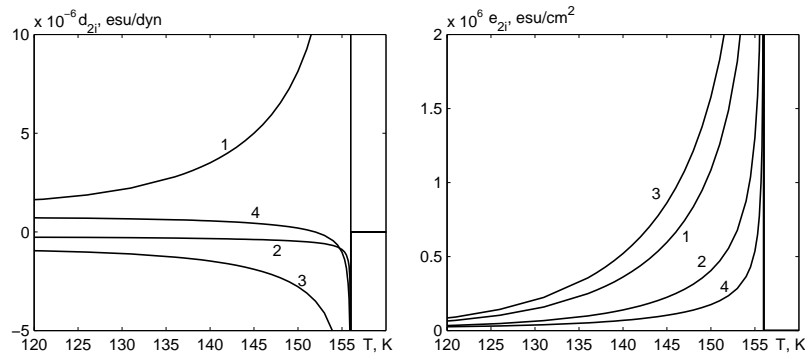


Рис. 4. Температурні залежності коефіцієнтів п'єзоелектричної деформації d_{21} –1, d_{22} –2, d_{23} –3, d_{25} –4 кристалу CsH_2PO_4 .

Рис. 5. Температурні залежності коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{21} –1, e_{22} –2, e_{23} –3, e_{25} –4 кристалу CsH_2PO_4 .

Температурна залежність теплоємності для кристалів CsH_2PO_4 і CsB_2PO_4 разом з експериментальними даними роботи [18] наведені на рис. 7. Штриховою лінією показаний ефективний ґратковий

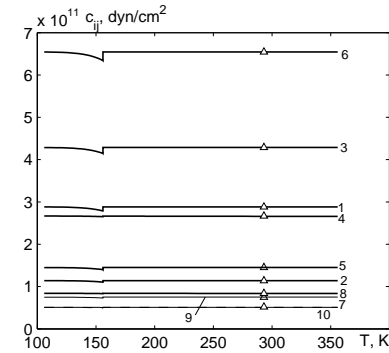


Рис. 6. Температурні залежності пружних сталей c_{ij}^E кристалу CsH_2PO_4 : 1– c_{11}^E , 2– c_{12}^E , 3– c_{13}^E , 4– c_{22}^E , 5– c_{23}^E , 6– c_{33}^E , 7– c_{15}^E , 8– c_{25}^E , 9– c_{35}^E , 10– c_{55}^E ; Δ – [31].

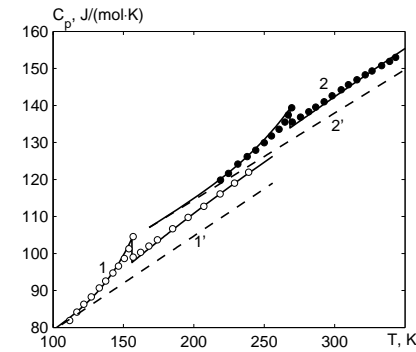


Рис. 7. Температурна залежність теплоємності кристалу $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ при різних x : 0.0–1, \circ , [18]; 0.98–2, \bullet , [18].

внесок C_0 в теплоємність, який оцінений нами як середнє різниці $C_{\text{експ}}(T) - \Delta C(T)$. На основі квазіодновимірної моделі Ізінга з використанням знайдених нами параметрів теорії досягнуто кількісно хороший опис даних роботи [18]. Добре корелює з експериментом і величина розрахованого скачка теплоємності. При збільшенні x величина теплоємності зростає.

На рис. 8 наведені температурні залежності статичних діеле-

ктричних проникностей механічно затиснутого $\varepsilon_{22}^{\varepsilon}(0, T)$ і механічно вільного $\varepsilon_{22}^{\sigma}(0, T)$ кристалів $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$, які розраховані на основі мікротеорії, і результати експериментальних досліджень [1, 4, 13, 14, 41, 54], які, на жаль, не узгоджуються між собою. Значення проникності $\varepsilon_{22}^{\sigma}(0, T)$ більше від $\varepsilon_{22}^{\varepsilon}(0, T)$ на дуже малу ве-

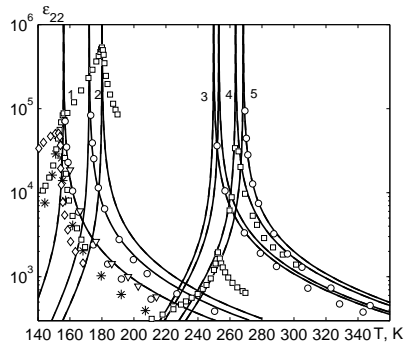


Рис. 8. Температурна залежність діелектричної проникності кристалу $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ при різних x : 0.0 – 1, \circ [14], \square [54], ∇ [41], \diamond [4], $*$ [1], \triangle [13]; 0.14 – 2, \circ [14]; 0.82 – 3, \circ [14]; 0.94 – 2, \square [41]; 0.98 – 2, \circ [14].

личину. Збільшення концентрації дейтерію приводить до збільшення величини проникності $\varepsilon_{22}^{\varepsilon}(0, T)$ при всіх температурах. Як видно з рис.8, результати теоретичного розрахунку $\varepsilon_{22}^{\sigma}(0, T)$ в цілому добре кількісно узгоджуються з експериментальними даними, отриманими авторами [13, 14, 41]. Для температурного ходу $(\varepsilon_{22}^{\sigma}(0, T))^{-1}$ характерна типова для квазіодновимірних сегнетоелектриків нелінійність, яка добре описується моделлю, що нами розглядається. При температурі $T = T_c$ проникність $\varepsilon_{22}^{\sigma}(0, T)$ набуває дуже великих значень, що характерно для кристалів з фазовим переходом другого роду. В той же час в роботі [54] експериментальне значення $\varepsilon_{22}^{\sigma}(0, T)$ є скінченим і порядку $\sim 10^5$. Відзначимо, що величина проникності $\varepsilon_{22}^{\varepsilon}(0, T)$ в кристалах $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ більш ніж на порядок більша від величини $\varepsilon_{33}^{\varepsilon}(0, T)$ в $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ [55].

На рис. 9 наведено температурну залежність коефіцієнта електромеханічного зв'язку k_2^2 . Незначна величина k_2^2 пов'язана з тим, що, незважаючи на великі абсолютні значення п'єзomodулів e_{2i} , d_{2i} , внесок добутків цих величин у $\varepsilon_{22}^{\sigma}$ є малим, оскільки п'єзomodул d_{21} , d_{22} є додатні, а d_{23} , d_{25} – від'ємні.

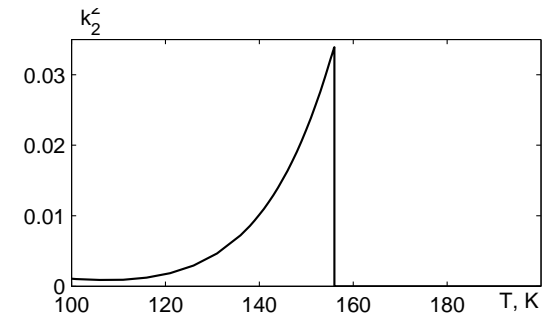


Рис. 9. Температурна залежність коефіцієнта електромеханічного зв'язку $k_2^2 = (\varepsilon_{22}^{\sigma} - \varepsilon_{22}^{\varepsilon})/\varepsilon_{22}^{\sigma}$ кристалу CsH_2PO_4 .

На рис. 10-12 наведені температурні залежності дійсної $\varepsilon_{22}'(\nu, T)$ і уявної $\varepsilon_{22}''(\nu, T)$ частин динамічної діелектричної проникності при різних частотах кристалів $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ при $x = 0, 0; 0,94; 0,98$, а також дані експериментів робіт [15, 30].

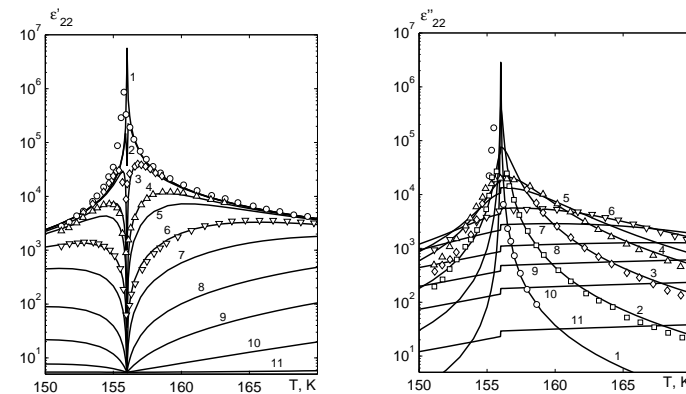


Рис. 10. Температурні залежності дійсної ε_{22}' і уявної ε_{22}'' частин діелектричної проникності CsH_2PO_4 при різних частотах ν (ГГц): 0.001 – 1, \circ [15]; 0.012 – 2, \square [15]; 0.0724 – 3, \diamond [15]; 0.2512 – 4, \triangle [15]; 0.413 – 5; 1.0 – 6, ∇ [15]; 2.0 – 7; 5.0 – 8; 11.5 – 9; 30.73 – 10; 189.0 – 11.

Як видно із цих рисунків, кластерна модель в широкій темпе-

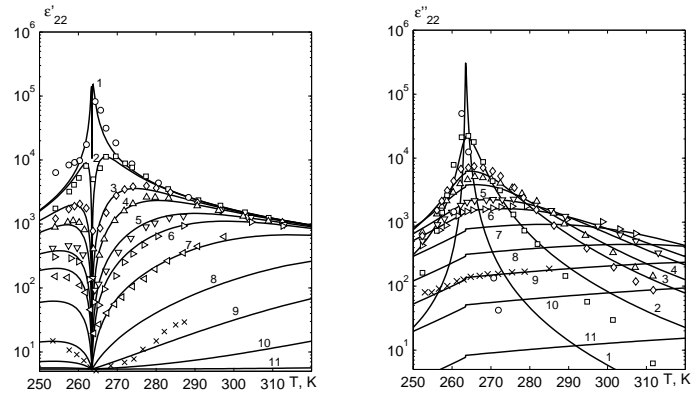


Рис. 11. Температурні залежності дійсної ϵ'_{22} і уявної ϵ''_{22} частин діелектричної проникності $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ при $x = 0.94$ і різних частотах ν (ГГц): 0.0051 – 1, \circ [30]; 0.0724 – 2, \square [30]; 0.251 – 3, \diamond [30]; 0.413 – 4, \triangle [30]; 0.73 – 5, ∇ [30]; 1.044 – 6, \triangleright [30]; 2.0 – 7, \triangleleft [30]; 5.0 – 8; 11.5 – 9, \times [30]; 30.73 – 10; 189.0 – 11.

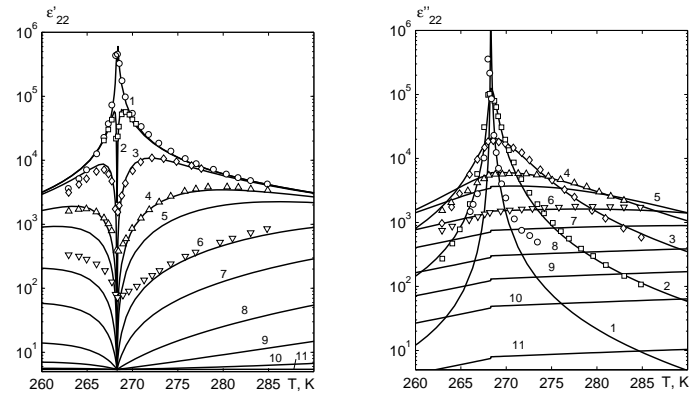


Рис. 12. Температурні залежності дійсної ϵ'_{22} і уявної ϵ''_{22} частин діелектричної проникності $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ при $x = 0.98$ і різних частотах ν (ГГц): 0.001 – 1, \circ [15]; 0.012 – 2, \square [15]; 0.0724 – 3, \diamond [15]; 0.2512 – 4, \triangle [15]; 0.413 – 5; 1.0 – 6, ∇ [15]; 2.0 – 7; 5.0 – 8; 11.5 – 9; 30.73 – 10; 189.0 – 11.

ратурній області при різних частотах добре якісно описує експериментальні дані для кристалів $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$. При всіх частотах при $\Delta T = 0$ К замість максимуму $\epsilon'_{22}(\nu, T)$ виникає гострий провал – мінімум, рівний ϵ_{22}^0 , який при збільшенні частоти розширюється. Максимум у температурному ході $\epsilon'_{22}(\nu, T)$ з ростом частоти зменшується, розмивається і зміщується в область вищих температур. Дисперсія дійсної частини проникності у сегнетофазі спостерігається у вужчому температурному діапазоні, ніж у парафазі.

Дослідження частотних залежностей дійсної та уявної частин діелектричної проникності є одним із важливих методів дослідження властивостей сегнетоелектриків. На рис.13, наведено результати розрахунку частотних залежностей $\epsilon'_{22}(\nu)$ і $\epsilon''_{22}(\nu)$ для $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ при $\Delta T=10$ К і різних значеннях x , а на рис.14 – при $x = 0.94$ і різних значеннях ΔT , а також експериментальні дані. Як видно з

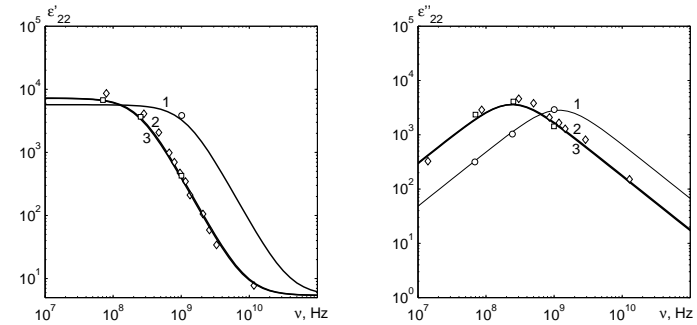


Рис. 13. Частотні залежності дійсної ϵ'_{22} і уявної ϵ''_{22} частин діелектричної проникності $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ при $\Delta T=10$ К і різних x : 0.0 – 1, \circ [15]; 0.94 – 2, \square [30]; 0.98 – 3, \diamond [15].

рисуноків, теорія добре описує експериментальні дані. З ростом концентрації дейтерію в кристалах $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ дисперсія $\epsilon_{22}(\nu, T)$ зміщується в бік менших частот, а з ростом ΔT – в бік більших частот. Частотний інтервал дисперсії в кристалах $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ на порядок менший, ніж в кристалах $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$.

На рис.15 зображено частотні залежності дійсної та уявної частин динамічної діелектричної проникності механічно вільного кристалу CsH_2PO_4 у сегнетофазі при температурі $\Delta T=5$ К. В області частот $3 \cdot 10^4 - 3 \cdot 10^7$ Гц для CsH_2PO_4 має місце дисперсія резонансного типу. При $\omega \rightarrow 0$ отримуємо статичну діелектричну проникність

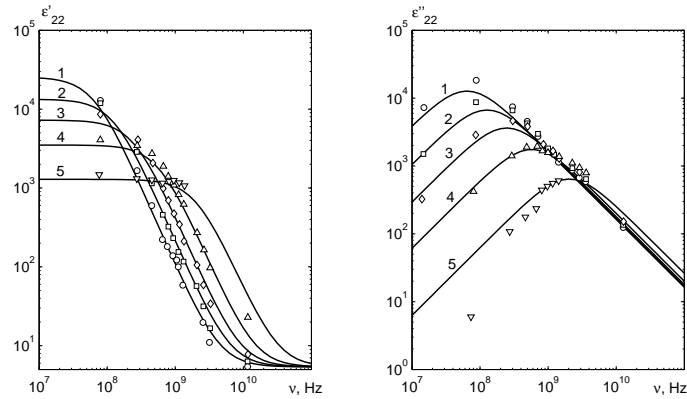


Рис. 14. Частотні залежності дійсної ε'_{22} і уявної ε''_{22} частин діелектричної проникності $\text{Cs}(\text{H}_{0.06}\text{D}_{0.94})_2\text{PO}_4$ при різних $\Delta T(\text{K})$: 3.0 – 1, \circ [30]; 5.6 – 2, \square [30]; 10.0 – 3, \diamond [30]; 19.4 – 4, \triangle [30]; 44.9 – 5, ∇ [30].

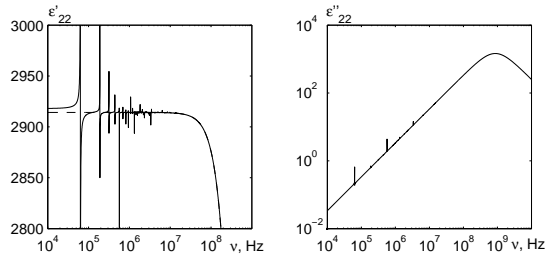


Рис. 15. Частотні залежності дійсної ε'_{22} і уявної ε''_{22} частин діелектричної проникності механічно вільного (суцільна лінія) і затиснутого (штрихова лінія) кристалу CsH_2PO_4 .

вільного кристалу. Резонансні частоти обернено пропорційні до розмірів зразка. Штрихова лінія на рис.15 відповідає низькочастотному ходу проникності затиснутого кристалу. Вище від області резонансу спостерігається затискання кристалу високочастотним полем і для проникності затиснутого кристалу вище частоти 10^7 Гц має місце дисперсія релаксаційного типу.

На рис.16 зображено температурну залежність квадратичної статичної діелектричної сприйнятливості χ_{222}^ε , а на рис.17 – температур-

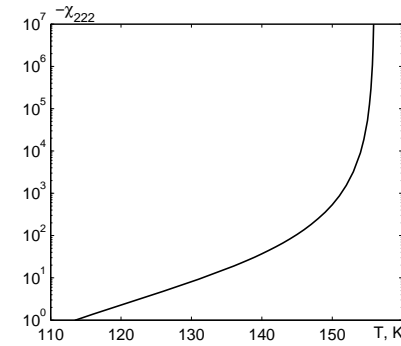


Рис. 16. Температурна залежність квадратичної статичної діелектричної сприйнятливості χ_{222}^ε кристалу CsH_2PO_4 .

ні залежності коефіцієнтів електрострикції H_{22i}^ε кристалу CsH_2PO_4 . В околі температури переходу T_c спостерігається різке зростання ко-

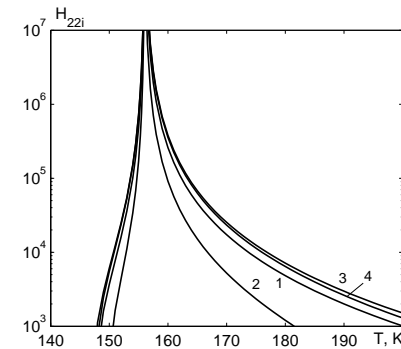


Рис. 17. Температурні залежності коефіцієнтів електрострикції кристалу CsH_2PO_4 : H_{221}^ε – 1, H_{222}^ε – 2, H_{223}^ε – 3, H_{225}^ε – 4.

ефіцієнтів електрострикції. В сегнетофазі зі зменшенням температури коефіцієнти електрострикції зменшуються значно швидше, ніж у парафазі.

8. Висновки

У даній роботі на основі модифікованої моделі протонного впорядкування без врахування тунелювання протонів на водневих зв'язках у наближенні двочастинкового кластера розвинена теорія термодинамічних та поздовжніх діелектричних, п'єзоелектричних, пружних та динамічних властивостей квазіодновимірних сегнетоелектриків типу CsH_2PO_4 . Проведено ґрунтовний числовий аналіз залежності розрахованих характеристик від параметрів теорії і деформаційних параметрів. Знайдено оптимальні набори цих параметрів і "затравочних" характеристик для кристалів $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$, які дали можливість описати наявні для них відповідні експериментальні дані.

Встановлено, що запропонована модифікація моделі сегнетоелектриків типу CsH_2PO_4 практично не впливає на їх спонтанну поляризацію, теплоємність та поздовжню статичну діелектричну проникність, а приводить до появи п'єзоелектричних і пружних характеристик цих кристалів.

При збільшенні ступеня дейтерування в кристалах $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ зростає температура фазового переходу, поляризація насичення, молярна теплоємність, діелектрична проникність, а частота дисперсії зменшується.

Література

1. Uesu Y., Kobayashi J. Crystal Structure and Ferroelectricity of Cesium Dihydrogen Phosphate CsH_2PO_4 // *Phys. Stat. Sol. (a)*. – 1976. – Vol. 34. – p.475-481.
2. Levstik A., Blinc R., Kadaba P., Cizikov S., Levstik I., Filipic C. Dielectric Properties of CsH_2PO_4 and CsH_2PO_4 // *Solid State Commun.* – 1975. – Vol. 16. – p.1339-1341.
3. Blinc R., Zeks B., Levstik A., Filipic C., Slak S., Burgar M., Zupencic I., Shuvalov L.A., Baranov A.I. Pseudo-One-Dimensional Ferroelectric Ordering and Critical Properties of CsH_2PO_4 and CsH_2PO_4 // *Phys. Rev. Lett.* – 1979. – Vol. 43, N 3. – p.231-234.
4. Baranov A.I., Ryabkin V.S., Shuvalov L.A. Some Dielectric Properties of $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ Crystals // *Ferroelectrics*. – 1980. – Vol. 25. – p.471-474.
5. Nelmess R.J. Choudhary R.N.P. Structural Studies of the Monoclinic Dihydrogen Phosphates: A Neutron-Diffraction Study of Paraelectric CsH_2PO_4 // *Sol. State Commun.* – 1978. – Vol. 26, N 11. – p.823-826.

6. Iwata Y., Koyano N., Shibuya I. A Neutron Diffraction Study of the Ferroelectric Transition of CsH_2PO_4 // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1980. – Vol. 49, N 1. – p.304-307.
7. Fraser B.C., Semmingsen D., Ellenson W.D., Shirane D. One-Dimensional Ordering in Ferroelectric CsH_2PO_4 and CsH_2PO_4 as Studies with Neutron Scattering // *Phys. Rev. B*. – 1979. – Vol. 20, N 7. – p.2745-2754.
8. Itoh K., Hagiwara T., Nakamura E. Order-Disorder Type Phase Transition in Ferroelectric CsH_2PO_4 Studied by X-Ray Structure Analysis // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1983. – Vol. 52, N 8. – p.2626-2629.
9. Волков А.А., Козлов Г.В., Лебедев С.П., Мальцев В.И. Субмиллиметровый ЛОВ-спектрометр "Эпсилон". - Москва, 1981. - 16 с. (Препринт АН СССР, ФИАН, N 80).
10. Крюкова Е.Б. Сегнетоэлектрическая динамика кристаллов CsH_2PO_4 // *ФТТ*. – 1984. – Т. 26, N 3. – с.717-723.
11. Kozlov G.V., Kriukova E.V., Lebedev S.P., Grigas J., Paprotny W., Uesu Y. Relaxation Mode in Dielectric Spectra of CsH_2PO_4 // *Ferroelectrics*. – 1984. – Vol. 54. – p.321-324.
12. Kanda E., Tamaki A., Fujimura T. Critical Slowing Down in the One-Dimensional Ferroelectric CsH_2PO_4 // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1982. – Vol. 15. – p.3401-3410.
13. Deguchi K., Okaue E., Nakamura E. Static and Dynamic Critical Properties of Dielectric Constant in Ferroelectric CsH_2PO_4 and CsH_2PO_4 // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1982. – Vol. 51, N 2. – p.349-350.
14. Deguchi K., Okaue E., Nakamura E. Effect of Deuteration on the Dielectric Properties of Ferroelectric CsH_2PO_4 . I. Static Dielectric Properties // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1982. – Vol. 51, N 11. – p.3569-3574.
15. Deguchi K., Nakamura E., Okaue E., Aramaki N. Effect of Deuteration on the Dielectric Properties of Ferroelectric CsH_2PO_4 . II. Dynamic Dielectric Properties // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1982. – Vol. 51, N 11. – p.3575-3582.
16. Deguchi K., Nakamura E., Okaue E. Isotope Effect on the Activation Energy of Dielectric Relaxation in Ferroelectrics $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1984. – Vol. 53, N 3. – p.1160-1163.
17. Levstik A., Zeks B., Levstik I., Unruh H.G., Luther G., Roemer H. Dielectric Relaxation in Pseudo-One-Dimensional Ferroelectric CsH_2PO_4 // *Phys. Rev. B*. – 1983. – Vol. 27, N 9. – p.5706-5711.
18. Kanda E., Yoshizawa M., Yamakami T., Fujimura T. Specific Study of Ferroelectric CsH_2PO_4 and CsH_2PO_4 // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1982. – Vol. 15. – p.6823-6831.

19. Imai K. Anomalous Behavior in the Heat Capacities of Pseudo-One-Dimensional Ferroelectrics CsH_2PO_4 and CsH_2PO_4 // J. Phys. Soc. Japan. – 1983. – Vol. 52, N 11. – p.3960-3965.
20. Kanda E., Tamaki A., Yamakami T., Fujimura T. Study of Ferroelectric CsH_2PO_4 by Ultrasonic Velocity and Attenuation Measurements // J. Phys. Soc. Japan. – 1983. – N 9. – p.3085-3092.
21. Aksenov V.L., Didyk A.Yu., Plakida N.M. Ultrasonic Attenuation in Quasi-One-Dimensional Ferroelectrics // Phys. Stat. Sol. (b). – 1984. – Vol. 124, N 1. – p.45-54.
22. Takeuchi K., Abe R. ESR Study of the Ferroelectric Phase Transition in CsH_2PO_4 // J. Phys. Soc. Japan. – 1980. – Vol. 49, N 4. – p.1413-1420.
23. Marchon D., Novak A. Antiferroelectric Fluctuations in CsH_2PO_4 and Raman Spectroscopy // Ferroelectrics. – 1984. – Vol. 55. – p.55-58.
24. Kasahara M., Aoki M., Tatsuzaki I. Raman Study of the Phase Transition in CsH_2PO_4 and CsH_2PO_4 // Ferroelectrics. – 1984. – Vol. 55. – p.47-50.
25. Ti S.S., Rumble S., Ninio F. Infrared Spectra of Paraelectric and Ferroelectric CsH_2PO_4 // Solid State Commun. – 1982. – Vol. 44, N 2. – p.129-135.
26. Scalapino D.J., Imry Y., Pincus P. Generalized Ginzburg-Landau Theory of Pseudo-One-Dimensional Systems // Phys. Rev. B. – 1975. – Vol. 11, N 5. – p.2042-2048.
27. de Carvalho A.V., Salinas S.R. Theory of the Phase Transition in the Quasi-One-Dimensional Hydrogen-Bonded Ferroelectric Crystal PbHPO_4 // J. Phys. Soc. Jpn. – 1978. – Vol. 44, N 1. – p.238-243.
28. Zumer S. Pseudo-One-Dimensional Kinetic Ising Model // Phys. Rev. B. – 1980. – Vol. 21, N 3. – p.1298-1303.
29. Levitsky R.R., Grigas J., Zachek I.R., Mits Ye.V., Paprotny W. Relaxational dynamics of quasi-one-dimensional CsH_2PO_4 -type ferroelectrics // Ferroelectrics. – 1986. – Vol. 67. – pp.109-124.
30. Григас И., Зачек И.Р., Зайцева Н., Левицкий Р.Р., Мищерис Р., Миц Е.В. Сегнетоэлектрическая дисперсия в CsD_2PO_4 // Лит. физ. сб. – 1988. – Т. 28(4). – сс. 486-498.
31. Praver S., Smith T.F., Finlayson T.R. The Room Temperature Plastic Behaviour of CsH_2PO_4 // Aust. J. Phys. – 1985. – Vol. 38, p.63-83.
32. Kityk A.V., Shchur Ya.I., Lutsiv-Shumskii L.R., Vloch O.G. On the acoustic properties of CsH_2PO_4 and RbD_2PO_4 crystals near phase transitions under hydrostatic pressure // J. Phys. Condens. Matter.

- 1994. – Vol. 6. – p.699-712.
33. Glauber J. Time-dependent statistics of the Ising model // J. Math. Phys. – 1963. – Vol. 4, N2. – P. 294-307.
34. Suzuki H., Kubo R. Dynamics of the Ising Model Near the Curie Temperature // J. Phys. Soc. Jpn. – 1968. – Vol. 24, N 1. – p.51-60.
35. Дайсон Ф., Монтролл Э., Кац М., Фишер М. Устойчивость и фазовые переходы. - М: Мир, 1973. - 373 с.
36. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. - М: Наука, 1973. - 328 с.
37. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Миц Е.В. Релаксационная динамика квазиодномерных сегнетоэлектриков типа порядок-беспорядок. - Киев, 1985, 41 с. (Препринт АН УССР, Ин-т теор. физики, ИТФ-85-104Р).
38. Власова А.А., Шнейдер В.Е. Релаксационная динамика модели Изинга в кластерном приближении // ЖЭТФ. – 1977. – Т. 73, N 10. – с.1493-1498.
39. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Вараницкий В.И. Функции распределения и релаксационные процессы в модели Изинга. Кластерное приближение. - Киев, 1978. - 40 с. - (Препринт АН УССР, Ин-т теор. физики, ИТФ-78-41Р).
40. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Вараницкий В.И. Релаксационные процессы, описываемые моделью Изинга. Кластерное приближение // УФЖ. – 1979. – Т. 24, N 10. – с.1486-1495.
41. Grigas J., Levitsky R.R., Mits Ye.V., Paprotny W., Zachek I.R. Relaxational dynamics of quasi-one-dimensional CsD_2PO_4 - type ferroelectrics // Ferroelectrics. – 1985. – Vol. 64, N 1-3. – P. 33-35.
42. Levitskii R.R., Zachek I.R., Sokolovskii R.O. To the theory of relaxational phenomena in quasi-one-dimensional ferroelectrics with hydrogen bonds. Nonequilibrium statistical operator approach // Condens. Matter Phys.- 1998. - Vol. 1, N 4(16). - P. 849-872.
43. Plascak J.A., Pires A.S.T., Sa Baretto F.S. A Dynamic Study of the Quasi-One-Dimensional Hydrogen-Bonded Ferroelectric Crystal CsH_2PO_4 // Sol. State Commun. - 1982. - Vol. 44, N 6. - P. 787-789.
44. Watarai S., Matsubara T. A Model of the Ferroelectric Phase Transition in CDP and DCDP // Progr. Theor. Phys. - 1984. - Vol. 71, N 4. - P. 840-842.
45. Watarai S., Matsubara T. Application of the Transverse Ising Model to CsH_2PO_4 and CsD_2PO_4 // J. Phys. Soc. Japan. - 1984. - Vol. 53, N 10. - P. 3648-3656.
46. Зубарев Д.Н. Неравновесная статистическая термодинамика. - М.: Наука, 1971. - 416 с.

47. Зубарев Д.Н. Современные методы статистической теории неравновесных процессов // В кн. Итоги науки и техники. Современные проблемы математики. - М.:Винити, 1980. - Т.15. - С.131-226.
 48. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Токарчук М.В. К теории релаксационных явлений в квазиодномерных сегнетоэлектриках типа порядок-беспорядок. Метод неравновесного статистического оператора. - Львов, 1991. - 40 с. (Препринт/ИФКС НАН Украины; ИФКС-91-65Р).
 49. Berim G.O., Kessel A.R. Kinetics of the Ising magnet. I. General theory // Physica. - 1980. - Vol.101A, N 1. - P. 112-126.
 50. Berim G.O., Kessel A.R. Kinetics of the Ising magnet. II. One-dimensional model // Physica. - 1980. - Vol. 101 A, N 1, - P.127-144.
 51. Кессель А.Р., Берим Г.О. Магнитный резонанс изинговских магнетиков. - М.: Наука, 1982. - 147 с.
 52. Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Korinevskii N.A. Collective vibrations of protons in compounds of KH_2PO_4 -type. The cluster approximation // Phys. Stat. Sol. (b). - 1979. - Vol. 91, N 2. - P. 541-550.
 53. Deguchi K., Okaue E., Ushio S., Nakamura E., Abe K. Dilatometric Study of the Phase Transition of Quasi-One-Dimensional Ferroelectric CsH_2PO_4 // J. Phys. Soc. Japan. - 1984. - Vol. 53, N 9. - P.3074-3080.
 54. Magome E., Tomiaka S., Tao Y., Komukae M. Pressure Effect on Phase Transition in Partially Deuterated $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ // J. Phys. Soc Jpn. - 2010. - Vol. 79, N 2. - P. 025002-1-025002-2.
 55. Levitsky R.R., Zachek I.R., Vdovych A.S., Moyna A.P. Longitudinal dielectric, piezoelectric, elastic, and thermal characteristics of the KH_2PO_4 type ferroelectrics // J. Phys. Study. - 2010. - Vol. 14, N 1. - P. 1701(17p.)
-

CONDENSED MATTER PHYSICS

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

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

ABSTRACTED/INDEXED IN:

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

EDITOR IN CHIEF: Ihor Yukhnovskii

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

CONTACT INFORMATION:

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