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/)

Ігор Романович Зачек
Роман Романович Левицький

Релаксаційна динаміка сегнетової солі. Врахування п'єзоелектричного зв'язку

Роботу отримано 16 липня 2012 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу теорії модельних спінових систем

Виготовлено при ІФКС НАН України

Національна академія наук України

ІНСТИТУТ ФІЗИКИ КОНДЕНСОВАНИХ СИСТЕМ

ICMP–12–05U

І.Р.Зачек, Р.Р.Левицький

РЕЛАКСАЦІЙНА ДИНАМІКА СЕГНЕТОВОЇ СОЛІ. ВРАХУВАННЯ П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ

ЛЬВІВ

УДК: 532; 533; 533.9:530.182; 536.75; 536-12.01.

PACS: 05.60.+w, 05.70.Ln, 05.20.Dd, 52.25.Dg, 52.25.Fi

Релаксаційна динаміка сегнетової солі. Врахування п'єзоелектричного зв'язку

І.Р.Зачек, Р.Р.Левицький

Анотація. У рамках модифікованої чотирипідграткової моделі з врахуванням п'єзоелектричного зв'язку із деформаціями ε_4, ε_5 і ε_6 методом нерівноважного статистичного оператора Д.М.Зубарєва вивчаються релаксаційні явища в сегнетовій солі. В наближенні молекулярного поля розраховано компоненти тензора динамічної діелектричної проникності механічно затиснутого та механічно вільного кристалів сегнетової солі. Показано, що при належному виборі параметрів теорії запропонована теорія добре описує наявні експериментальні дані для температурних і частотних залежностей поздовжньої діелектричної проникності кристалів звичайної та дейтерованої сегнетової солі. .

Relaxation dynamics of Rochelle salt. Taking into account of piezoelectric coupling

I.R.Zachek, R.R.Levitsky

Abstract. Within the modified four-sublattice model by taking into account piezoelectric coupling with shear strains ε_4, ε_5 and ε_6, relaxation phenomena in Rochelle salt are studying by D.N.Zubarev nonequilibrium statistical operator method. Components of dynamic dielectric permittivity tensor for both mechanically clamped and free crystals are derived in the mean field approximation. At the proper choice of model parameters proposed theory provides a good quantitative description of the available experimental data for temperature and frequency dependencies for longitudinal dielectric permittivity for ordinary and deuterated Rochelle salt crystals.

Подається в Вісник НУЛП
Submitted to Journal of LPNU

1. Вступ

Сегнетова сіль (Rochelle salt – Rs) займає особливе місце в сім'ї сегнетоактивних сполук з водневими зв'язками. Хоча вивчення її властивостей триває понад триста років, деякі особливості структури та точний механізм сегнетоелектричних фазових переходів у цьому кристалі все ще не з'ясовані. Структура Rs, її властивості та існуючі на цей час уявлення про можливий механізм фазових переходів у ній описані в [1, 2]. Найбільш характерною особливістю Rs є наявність у неї двох точок Кюрі. Фазові переходи в Rs є переходами другого роду. Сегнетоелектрична фаза, що існує в Rs в інтервалі температур 255–297 K, є моноклінною і належить до просторової групи C_2^2–$P2_1$. Спонтанна поляризація в Rs напрямлена вздовж a-осі. У низько- та високотемпературній параелектричних фазах Rs описується ромбічною просторовою групою D_2^3–$P2_12_12_1$. Елементарна комірка містить чотири формульні одиниці.

Дослідження структури [3, 4] не дають чіткої відповіді на питання про мікроскопічну природу фазових переходів в Rs. Діелектрична релаксація в мікрохвильовому діапазоні частот та критичне сповільнення в околі точок фазових переходів вказують на сценарій типу лад-безлад [5]. Водночас присутність в Rs м'якої моди, що спостерігається в інфрачервоному спектрі відбивання і методом комбінаційного розсіяння в низькотемпературній парафазі [6] та виявлена мікрохвильовими діелектричними вимірюваннями [7], є ознакою фазових переходів типу зміщення. М'яка мода в парафазі пов'язана зі змінами структури (зокрема, зміщенням кисню O(8) вздовж осі a та поворотом сильно зв'язаних молекул води з іонами O(9) і O(10)), які відбуваються при переході до сегнетофази [8]. Така картина підтверджується і даними непружного розсіяння нейтронів [9]. Відповідні статичні зміщення породжують додаткові дипольні моменти елементів структури Rs при фазових переходах у сегнетофазу. Такі зміщення можна трактувати і як зміни у відношенні заселеностей у межах подвійних позицій у невпорядкованій параелектричній структурі, які виявлені в роботах [10, 11], а великі значення анізотропних температурних факторів можна пов'язати з локальним безладом [12]. Існування подвійних позицій для атомів вивчалось у так званій моделі розщеплених атомів для Rs [13].

Сценарій типу лад-безлад для фазових переходів у Rs лежить в основі напівмікроскопічної моделі Міцуї [14], яка враховує два ключових ефекти: асиметрію заселеності двох локальних позицій атомів і компенсацію індукованих електричних дипольних моментів у парафазі. Незважаючи на спрощений підхід (лише дві підгратки), навіть у наближенні молекулярного поля (НМП) при належному виборі параметрів теорії модель Міцуї дозволила успішно пояснити існування двох точок Кюрі в Rs та описати поведінку ряду її фізичних характеристик. Пізніше в роботах [5, 15] модель Міцуї була сформульована в термінах псевдоспінових операторів. У роботах [15–17] в НМП були розраховані деякі термодинамічні характеристики моделі Міцуї. При цьому в роботах [16, 17] було враховано й ефекти тунелювання структурних елементів, які впорядковуються в Rs. Релаксаційні явища в сегнетоактивних сполуках, які описуються моделлю Міцуї, вивчались в роботах [15,18]. У [15] на основі стохастичної моделі Глаубера [19], а в [18] у рамках методу рівнянь Блоха [20] були розраховані часи релаксації для dRs (дейтерованої сегнетової солі) та Rs, відповідно. Слід відзначити, що у згаданих вище роботах основна увага була зосереджена лише на з'ясуванні можливості опису моделлю Міцуї експериментальних даних для вибраних фізичних характеристик Rs і dRs. При цьому з параметрами, які забезпечують добре узгодження теоретичних результатів з відповідними експериментальними даними для одних характеристик, інші фізичні характеристики Rs і dRs розраховані не були. Це не дало змоги впевнено відповісти на запитання щодо придатності моделі Міцуї для кристалів Rs і dRs. Слід також відзначити, що в роботі [16] вказано на необхідність грунтовного дослідження можливих фазових переходів у моделі Міцуї і побудовано доволі наближена фазова діаграма без врахування тунелювання. Пізніше фазові діаграми для моделі Міцуї (також і з врахуванням тунелювання) були більш детально вивчені в роботах [21, 22]. Однак, лише в роботі [23] побудовано повну фазову діаграму моделі Міцуї і вивчено її зміни під впливом тунелювання. В роботах [24–26] розраховано термодинамічні і (на основі стохастичної моделі Глаубера [19]) динамічні характеристики Rs і dRs та отримано параметри теорії для Rs і dRs, які дали змогу отримати задовільний опис наявних експериментальних даних для термодинамічних і динамічних характеристик цих кристалів.

Слід відзначити, що кристали Rs є нецентросиметричними і володіють п'єзоелектричними властивостями в пара- і сегнетофазах, що суттєво впливає на їх фізичні характеристики, особливо на діелектричний відгук. Досі при описі діелектричних властивостей Rs на основі класичної моделі Міцуї обмежувались статичною границею та високочастотною релаксацією. Якісно вірні теоретичні результати для високочастотних діелектричних характеристик можна отримати лише при врахуванні п'єзоелектричного зв'язку. Класична модель

Міцуї не дає змоги описати ефекти, пов'язані з різницею у режимах вільного і затиснутого кристалів у статичній границі і явище затискання кристалу високочастотним полем. На її основі розраховано діелектричну проникність і часи релаксації лише вільного кристалу [24–26]. Ці часи розбігаються в точках Кюрі, а експериментальні дані [5] свідчать про те, що вони є великими, але скінченними. Крім того, розрахована сприйнятливість має різкий мінімум у точках Кюрі при всіх частотах, що якісно відрізняється від експериментальної поведінки.

У роботах [27, 28] запропоновано модифіковану модель Міцуї, що враховує п'єзоелектричний зв'язок із зсувною деформацією ε_4. Така модифікація дала змогу розрахувати поздовжні п'єзоелектричні і пружні характеристики Rs, а також отримати поздовжні статичні діелектричні проникності вільного і затиснутого кристалів та правильно описати температурну поведінку часів релаксації та поздовжньої динамічної проникності в околі точок Кюрі. Слід також згадати модифікацію феноменологічної теорії Ландау [29], пристосовану до системи з подвійною критичною точкою, яка описує властивості Rs в широкій області температур, тисків і концентрацій при заміщенні калію амонієм. В роботі [30] розраховано термодинамічні, поздовжні, п'єзоелектричні, пружні та діелектричні характеристики невпорядкованої модифікованої моделі Міцуї. Проведено грунтовний аналіз отриманих результатів, обговорюються можливі зміни фізичних характеристик Rs при її дейтеруванні.

У роботі [31] у рамках модифікованої моделі Міцуї вивчено динамічний діелектричний відгук Rs з врахуванням динаміки п'єзоелектричної деформації. Явно описано явища затискання кристалу високочастотним електричним полем, п'єзоелектричного резонансу і НВЧ дисперсії, що спостерігаються на експерименті. Розраховано також коефіцієнт поглинання ультразвуку та описано особливості його поведінки в околі точок фазових переходів. Передбачено наявність обрізаючої частоти в частотній залежності коефіцієнта поглинання звуку.

Недавно [32, 33] у межах моделі Міцуї, що враховує п'єзоелектричний зв'язок та поперечне поле, було продовжено вивчення впливу поперечного поля на термодинамічні, діелектричні, п'єзоелектричні, пружні характеристики Rs. При цьому наявність поперечного поля пов'язувалось з можливістю динамічних перескоків структурних елементів між двома положеннями рівноваги в цьому кристалі. Встановлено, що поперечне поле слабо впливає на розраховані характеристики, але дещо покращує узгодження теорії з експериментом для спонтанної поляризації. Тому було цікаво дослідити вплив тунелювання на динамічні характеристики Rs у рамках даної моделі. Важливим є і поглиблене дослідження структурних змін Rs при фазових переходах з метою обгрунтування чи заперечення ефектів тунелювання структурних елементів, які впорядковуються в цьому кристалі. В роботі [34] у рамках моделі Міцуї, що враховує п'єзоелектричний зв'язок та поперечне поле на основі методу рівнянь Блоха розраховано динамічну діелектричну проникність Rs. Числові розрахунки було проведено на основі параметрів теорії роботи [32]. Показано, що розширення моделі Міцуї врахуванням поперечного поля та п'єзоелектричного зв'язку дозволяє послідовніше описати релаксаційну динаміку Rs. Крім того встановлено, що врахування поперечного поля у моделі Міцуї приводить до появи резонансної складової у динамічній проникності так, як це спостерігається експериментально [35].

Слід відзначити, що підхід Глаубера [19] володіє рядом недоліків. Це перш за все неоднозначність і неочевидність основного рівняння теорії, в якому еволюція досліджуваної системи описується через набір введених феноменологічних ймовірностей переорієнтації псевдоспінів, а не безпосередньо квантовомеханічними рівняннями руху. При цьому втрачається можливість отримання явних виразів для кінетичних параметрів і визначення середніх значень недіагональних операторів. Для дослідження релаксаційних явищ сегнетоактивних та магнітовпорядкованих сполук одним із найбільш ефективних методів є метод кінетичних рівнянь [36–48]. Відомий цілий ряд різних підходів для вивчення динамічних явищ в цьому напрямі. В останнє двадцятиріччя для опису релаксаційних процесів широко використовуються загальні теорії необоротніх процесів, розвинені Д.М.Зубарєвим [46]. Метод нерівноважного статистичного оператора Д.М.Зубарєва (НСО) дозволяє при наявності малого параметра в досліджуваній системі отримати узагальнені кінетичні рівняння [44,45,47,48]. Слід відзначити, що цей метод в роботах [47–49] вже використовувався для дослідження поведінки сильно нерівноважного ізінгового магнетика, який знаходиться в контакті з термостатом.

В роботах [50, 51] метод НСО був використаний для опису динамічних характеристик квазіодновимірних сегнетоактивних сполук з водневими зв'язками.

Підсумовуючи, відзначимо, що модифікована модель Міцуї [27] дозволила на належному рівні описати термодинамічні і поздовжні діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики Rs та вплив на їх поведінку зовнішнього електричного поля, спрямованого вздовж сегнетоелектричної осі, та гідростатичного тиску.

Однак ця модель спрощує дійсну структуру кристалу, постулюючи напрямок сегнетоелектричної осі серед трьох можливих кандитатів – осей другого порядку. В результаті підхід, на якому базуються попередні теоретичні роботи по Rs, стає суттєво "одновимірним" і не дозволяє здійснити повний опис діелектричних, п'єзоелектричних та пружних властивостей цього кристалу. Можливе узагальнення моделі Міцуї шляхом перетворення її у "тривимірну" модель, яка враховує всі чотири трансляційно нееквівалентні групи атомів в елементарній комірці Rs, запропоновано у роботі [52]. В рамках сценарію "лад-безлад" подвійні рівноважні позиції нееквівалентних груп атомів в Rs відтворено ефективною чотирипідгратковою псевдоспіновою моделлю, яка дає змогу розрахувати фізичні характеристики в довільному напрямку, а також вивчити ефекти, які породжені поперечними (прикладеними перпендикулярно до сегнетоосі a) полями. У цій роботі у рамках НМП показано, що прикладання поперечного електричного поля E_y веде до часткового придушення спонтанної поляризації і звуження області її існування, що приблизно відповідає ефекту, який спостерігався на експерименті [53], та появи стрибків її поперечної діелектричної проникності в точках фазових переходів, величина яких зростає пропорційно E_y^2.

Слід відзначити, що при відповідному узагальненні запропонована в роботі [52] модель може бути покладена в основу підходу, який дозволить на належному рівні розрахувати компоненти тензора статичної і динамічної діелектричних проникностей та обчислити поздовжні і поперечні п'єзоелектричні та пружні характеристики Rs, а також вивчити вплив на їх поведінку поздовжнього та поперечного електричних полів. В роботах [54, 55] була запропонована модифікована чотирипідграткова псевдоспінова модель Rs, в якій враховано п'єзоелектричний зв'язок із зсувними деформаціями ε_4, ε_5, ε_6, на основі якої було вивчено вплив поперечних електричних полів на її діелектричні, п'єзоелектричні, пружні і теплові властивості.

В даній роботі на основі даної моделі методом НСО Д.М.Зубарєва досліджуються релаксаційні явища в кристалах сегнетової солі.

2. Чотирипідграткова модель: гамільтоніан

Для опису фазових переходів у сегнетовій солі, її термодинамічних і динамічних характеристик використаємо "тривимірну" модель [52], взявши до уваги наявність чотирьох трансляційно нееквівалентних груп атомів (пов'язаних між собою операціями точкової групи кристалу) в одиничній комірці [3,4]. Такі структурні одиниці є нецентросиметричними. Припишемо їм дипольні моменти $\mathbf{d}_{qf}(f=1,\ldots,4)$. У парафазі сума цих моментів дорівнює нулеві. Зміни $\Delta\mathbf{d}_{qf}$ у таких дипольних моментах породжують спонтанну поляризацію в сегнетоелектричному стані. Вектори $\Delta\mathbf{d}_{qf}$ орієнтовані під певними кутами до кристалографічних осей і мають поздовжню і поперечну компоненти по відношенню до a-осі (рис. 1, 2).

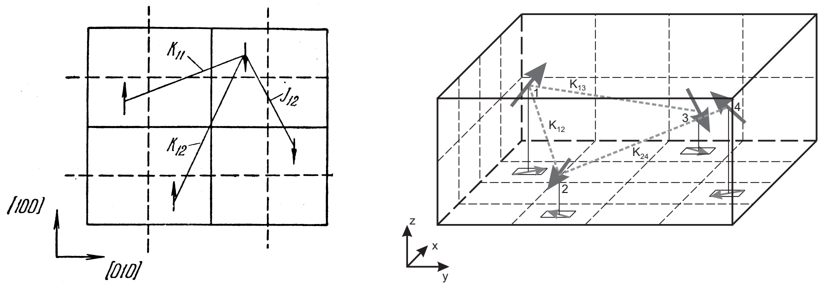


Рис. 1. Орієнтації дипольних моментів, які створюють результуючу поляризацію у примітивній комірці кристалу Rs: класична модель Міцуї (зліва) та запропонована модель (справа), де в парафазі абсолютні значення псевдоспінів рівні у всіх підгратках.

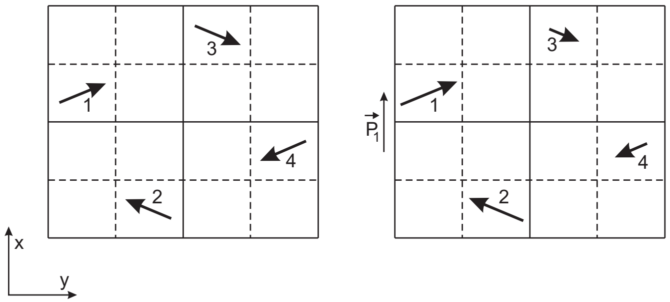


Рис. 2. Проекції дипольних моментів на площину XY: лівий стовпчик відповідає неполярному стану вздовж сегнетоосі X, правий – появі спонтанної поляризації вздовж неї.

Псевдоспінові змінні $\frac{\sigma_{q1}}{2},\ldots,\frac{\sigma_{q4}}{2}$ описують зміни, пов'язані з перевпорядкуванням дипольних моментів структурних одиниць: $\Delta\mathbf{d}_{qf}=\mu_f\frac{\sigma_{qf}}{2}$. Середні значення $\langle\frac{\sigma}{2}\rangle$ пов'язані з переорієнтацією ве-

кторів $\Delta\mathbf{d}_{qf}$, розташування яких у параелектричній фазі представлені на рис. 1 (справа).

Запишемо у псевдоспіновому представленні гамільтоніан моделі, який є узагальненням запропонованого в роботі [52] гамільтоніану шляхом врахування п'єзоелектричного зв'язку і затравочної частини, яка відповідає гратці, а також узагальненням гамільтоніану роботи [27] на "тривимірну" модель:

$$\begin{aligned}
\hat{H} = {} & \frac{N}{2}vc_{44}^{E0}\varepsilon_4^2+\frac{N}{2}vc_{55}^{E0}\varepsilon_5^2+\frac{N}{2}vc_{66}^{E0}\varepsilon_6^2-\\
& -Nve_{14}^0\varepsilon_4E_1-Nve_{25}^0\varepsilon_5E_2-Nve_{36}^0\varepsilon_6E_3-\\
& -\frac{N}{2}v\chi_{11}^{\varepsilon 0}E_1^2-\frac{N}{2}v\chi_{22}^{\varepsilon 0}E_2^2-\frac{N}{2}v\chi_{33}^{\varepsilon 0}E_3^2-\\
& -\frac{1}{2}\sum_{qq'}\sum_{f=1}^{4}J_{ff}(qq')\frac{\sigma_{qf}}{2}\frac{\sigma_{q'f}}{2}-\frac{1}{2}\sum_{qq'}\sum_{f\neq f'}K_{ff'}(qq')\frac{\sigma_{qf}}{2}\frac{\sigma_{q'f'}}{2}-\\
& -\Delta\sum_q\left(\frac{\sigma_{q1}}{2}+\frac{\sigma_{q2}}{2}-\frac{\sigma_{q3}}{2}-\frac{\sigma_{q4}}{2}\right)- \qquad (2.1)\\
& -(\mu_1E_1-2\psi_4\varepsilon_4)\sum_q\left(\frac{\sigma_{q1}}{2}+\frac{\sigma_{q2}}{2}+\frac{\sigma_{q3}}{2}+\frac{\sigma_{q4}}{2}\right)-\\
& -(\mu_2E_2-2\psi_5\varepsilon_5)\sum_q\left(\frac{\sigma_{q1}}{2}-\frac{\sigma_{q2}}{2}-\frac{\sigma_{q3}}{2}+\frac{\sigma_{q4}}{2}\right)-\\
& -(\mu_3E_3-2\psi_6\varepsilon_6)\sum_q\left(\frac{\sigma_{q1}}{2}-\frac{\sigma_{q2}}{2}+\frac{\sigma_{q3}}{2}-\frac{\sigma_{q4}}{2}\right).
\end{aligned}$$

Перші дев'ять доданків у (2.1) відповідають затравочній частині гамільтоніана, яка не залежить від псевдоспінової підсистеми і відповідає гратці. "Затравочна" енергія включає в себе пружну, п'єзоелектричну і діелектричну частини, які виражаються через електричні поля E_i $(i=1,2,3)$ та деформації ε_j $(j=i+3)$. c_{jj}^{E0}, e_{ij}^0, $\chi_{ii}^{\varepsilon 0}$ – т.зв. "затравочні" пружні сталі коефіцієнти п'єзоелектричної напруги та діелектричні сприйнятливості, N – кількість примітивних комірок, $v=\bar{v}k_B$ – об'єм примітивної комірки, k_B – стала Больцмана. У (2.1) $J_{ff'}(qq')$ і $K_{ff'}(qq')$ – потенціали взаємодії в однакових і різних підгратках відповідно. Внутрішнє поле Δ відображає асиметрію орієнтаційних станів. Останні три доданки в (2.1) описують взаємодію псевдоспінової системи з компонентами E_i зовнішнього поля і лінійні за деформаціями ε_j молекулярні поля, індуковані п'єзоелектричною взаємодією, μ_i – ефективні дипольні моменти в розрахунку на один псевдоспін; ψ_j – деформаційні потенціали. В (2.1) σ_{qf} –z-компонента оператора псевдоспіна, власне значення якого $\sigma_{qf} = \pm 1$ відповідає розташуванню іонної групи в тому чи іншому орієнтаційному стані у f-ій підгратці в комірці з вектором $\mathbf{R}_q$.

Здійснивши тотожне перетворення

$$\sigma_{qf} = \eta_f + (\sigma_{qf} - \eta_f) \quad (f = 1, \ldots, 4), \tag{2.2}$$

і нехтуючи квадратичними флуктуаціями та враховуючи симетрійні властивості констант взаємодії, представимо в наближенні молекулярного поля вихідний гамільтоніан (2.1) у вигляді:

$$\hat{H} = U + \hat{H}_s, \tag{2.3}$$

де

$$\begin{aligned} U = {} & \frac{N}{2} v c_{44}^{E0} \varepsilon_4^2 + \frac{N}{2} v c_{55}^{E0} \varepsilon_5^2 + \frac{N}{2} v c_{66}^{E0} \varepsilon_6^2 - \\ & - N v e_{14}^0 \varepsilon_4 E_1 - N v e_{25}^0 \varepsilon_5 E_2 - N v e_{36}^0 \varepsilon_6 E_3 - \\ & - \frac{N}{2} v \chi_{11}^{\varepsilon 0} E_1^2 - \frac{N}{2} v \chi_{22}^{\varepsilon 0} E_2^2 - \frac{N}{2} v \chi_{33}^{\varepsilon 0} E_3^2 + \\ & + \frac{1}{8} J(\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2 + \eta_4^2) + \frac{1}{4} K_{12}(\eta_1 \eta_2 + \eta_3 \eta_4) + \\ & + \frac{1}{4} K_{13}(\eta_1 \eta_3 + \eta_2 \eta_4) + \frac{1}{4} K_{14}(\eta_1 \eta_4 + \eta_2 \eta_3), \end{aligned} \tag{2.4}$$

$$\hat{H}_s = -\sum_q \left(\mathcal{H}_1 \frac{\sigma_{q1}}{2} + \mathcal{H}_2 \frac{\sigma_{q2}}{2} + \mathcal{H}_3 \frac{\sigma_{q3}}{2} + \mathcal{H}_4 \frac{\sigma_{q4}}{2} \right). \tag{2.5}$$

У (2.5) використані наступні позначення:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1 = {} & \frac{J}{2}\eta_1 + \frac{K_{12}}{2}\eta_2 + \frac{K_{13}}{2}\eta_3 + \frac{K_{14}}{2}\eta_4 + \Delta - \\ & - 2\psi_4 \varepsilon_4 - 2\psi_5 \varepsilon_5 - 2\psi_6 \varepsilon_6 + \mu_1 E_1 + \mu_2 E_2 + \mu_3 E_3, \\ \mathcal{H}_2 = {} & \frac{J}{2}\eta_2 + \frac{K_{12}}{2}\eta_1 + \frac{K_{13}}{2}\eta_4 + \frac{K_{14}}{2}\eta_3 + \Delta - \\ & - 2\psi_4 \varepsilon_4 + 2\psi_5 \varepsilon_5 + 2\psi_6 \varepsilon_6 + \mu_1 E_1 - \mu_2 E_2 - \mu_3 E_3, \\ \mathcal{H}_3 = {} & \frac{J}{2}\eta_3 + \frac{K_{12}}{2}\eta_4 + \frac{K_{13}}{2}\eta_1 + \frac{K_{14}}{2}\eta_2 - \Delta - \\ & - 2\psi_4 \varepsilon_4 + 2\psi_5 \varepsilon_5 - 2\psi_6 \varepsilon_6 - \mu_1 E_1 - \mu_2 E_2 + \mu_3 E_3, \\ \mathcal{H}_4 = {} & \frac{J}{2}\eta_4 + \frac{K_{12}}{2}\eta_3 + \frac{K_{13}}{2}\eta_4 + \frac{K_{14}}{2}\eta_1 - \Delta - \\ & - 2\psi_4 \varepsilon_4 - 2\psi_5 \varepsilon_5 + 2\psi_6 \varepsilon_6 + \mu_1 E_1 + \mu_2 E_2 - \mu_3 E_3. \end{aligned} \tag{2.6}$$

Звідси середні значення псевдоспінів

$$\eta_f = \mathrm{th} \frac{\beta}{2} \mathcal{H}_f. \tag{2.7}$$

Перейдемо тепер до нових змінних

$$\begin{aligned} \xi_1 &= \frac{1}{4}(\eta_1 + \eta_2 + \eta_3 + \eta_4) = \\ &= \frac{1}{4}\left(\mathrm{th}\frac{\beta}{2}\mathcal{H}_1 + \mathrm{th}\frac{\beta}{2}\mathcal{H}_2 + \mathrm{th}\frac{\beta}{2}\mathcal{H}_3 + \mathrm{th}\frac{\beta}{2}\mathcal{H}_4 \right), \\ \xi_2 &= \frac{1}{4}(\eta_1 - \eta_2 - \eta_3 + \eta_4) = \\ &= \frac{1}{4}\left(\mathrm{th}\frac{\beta}{2}\mathcal{H}_1 - \mathrm{th}\frac{\beta}{2}\mathcal{H}_2 - \mathrm{th}\frac{\beta}{2}\mathcal{H}_3 + \mathrm{th}\frac{\beta}{2}\mathcal{H}_4 \right), \\ \xi_3 &= \frac{1}{4}(\eta_1 - \eta_2 + \eta_3 - \eta_4) = \\ &= \frac{1}{4}\left(\mathrm{th}\frac{\beta}{2}\mathcal{H}_1 - \mathrm{th}\frac{\beta}{2}\mathcal{H}_2 + \mathrm{th}\frac{\beta}{2}\mathcal{H}_3 - \mathrm{th}\frac{\beta}{2}\mathcal{H}_4 \right), \\ \zeta &= \frac{1}{4}(\eta_1 + \eta_2 - \eta_3 - \eta_4) = \\ &= \frac{1}{4}\left(\mathrm{th}\frac{\beta}{2}\mathcal{H}_1 + \mathrm{th}\frac{\beta}{2}\mathcal{H}_2 - \mathrm{th}\frac{\beta}{2}\mathcal{H}_3 - \mathrm{th}\frac{\beta}{2}\mathcal{H}_4 \right), \end{aligned} \tag{2.8}$$

де самоузгоджені поля $\mathcal{H}_f$ даються виразами:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1 &= \frac{1}{\beta}(\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 + \delta), \quad \mathcal{H}_2 = \frac{1}{\beta}(\gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_3 + \delta), \\ \mathcal{H}_3 &= \frac{1}{\beta}(\gamma_1 - \gamma_2 + \gamma_3 - \delta), \quad \mathcal{H}_4 = \frac{1}{\beta}(\gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_3 - \delta), \end{aligned}$$

а

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= \beta\left(\frac{J_1}{2}\xi_1 - 2\psi_4\varepsilon_4 + \mu_1 E_1 \right), \quad \gamma_2 = \beta\left(\frac{J_2}{2}\xi_2 - 2\psi_5\varepsilon_5 + \mu_2 E_2 \right), \\ \gamma_3 &= \beta\left(\frac{J_3}{2}\xi_3 - 2\psi_6\varepsilon_6 + \mu_3 E_3 \right), \quad \delta = \beta\left(\frac{J_4}{2}\zeta + \Delta \right). \end{aligned} \tag{2.9}$$

і

$$\begin{aligned} J_1 &= J + K_{12} + K_{13} + K_{14}, \quad J_2 = J - K_{12} - K_{13} + K_{14}, \\ J_3 &= J - K_{12} + K_{13} - K_{14}, \quad J_4 = J + K_{12} - K_{13} - K_{14}. \end{aligned}$$

Параметри ξ_1, ξ_2 і ξ_3 описують дипольні впорядкування вздовж a-, b- і c-осей, відповідно, а параметр ζ відповідальний за антиполярне впорядкування псевдоспінів у параелектричній фазі.

У параелектричних фазах при відсутності зовнішніх електричних полів $E_i = 0$ та механічних напруг $\sigma_j = 0$ середні значення псевдоспінів $\eta_1 = \eta_2 = -\eta_3 = -\eta_4 = \eta$ і, відповідно, $\xi_{1p} = \xi_{2p} = \xi_{3p} = 0$, а

$$\zeta_p = \mathrm{th}\frac{\beta}{2}\left(\frac{J_4}{2}\zeta_p + \Delta\right). \tag{2.10}$$

У сегнетоелектричній фазі при нульових полях $E_i = 0$ та напругах $\sigma_j = 0$ $\eta_1 = \eta_2 = \eta_{12}$, $\eta_3 = \eta_4 = \eta_{34}$. В результаті $\xi_{2s}(0) = 0$, $\xi_{3s}(0) = 0$ і

$$\begin{aligned}\xi_{1s} &= \frac{1}{2}\left[\mathrm{th}\frac{\beta}{2}\left(\frac{J_1}{2}\xi_{1s} - 2\psi_4\varepsilon_4 + \frac{J_4}{2}\zeta_s + \Delta\right) + \right.\\ &\left. +\mathrm{th}\frac{\beta}{2}\left(\frac{J_1}{2}\xi_{1s} - 2\psi_4\varepsilon_4 - \frac{J_4}{2}\zeta_s - \Delta\right)\right], \\ \zeta_s &= \frac{1}{2}\left[\mathrm{th}\frac{\beta}{2}\left(\frac{J_1}{2}\xi_{1s} - 2\psi_4\varepsilon_4 + \frac{J_4}{2}\zeta_s + \Delta\right) - \right.\\ &\left. -\mathrm{th}\frac{\beta}{2}\left(\frac{J_1}{2}\xi_{1s} - 2\psi_4\varepsilon_4 - \frac{J_4}{2}\zeta_s - \Delta\right)\right].\end{aligned} \tag{2.11}$$

Для переходу до модифікованої моделі Міцуї [27] потрібно перейти від чотири- до двопідграткової моделі ($v_m = v/2$) і при $E_2 = E_3 = 0$ у всіх фазах $\xi_2(0) = 0$ і $\xi_3(0) = 0$. При цьому $J_m = J + K_{12}$ і $K_m = K_{13} + K_{14}$.

3. Релаксаційна динаміка механічно затиснутого кристалу сегнетової солі.

Кінетичне рівняння, що визначає динаміку псевдоспінових операторів, має такий вигляд [47–49]:

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{P}_m\rangle = -\sum_{qf}\sum_{\mu\alpha}\{Q^{-}_{qf\mu\alpha}(\hat{P}_m) + th\frac{\beta\Omega^\alpha_\mu}{2}Q^{+}_{qf\mu\alpha}(\hat{P}_m)\}K^\alpha_\mu, \tag{3.1}$$

де використано такі позначення:

$$\begin{aligned}Q^{\mp}_{qf\mu\alpha}(\hat{P}_m) &= \langle[[\hat{P}_m, \sigma^{-\alpha}_{qf}(\Omega^\alpha_\mu)]\sigma^\alpha_{qf}(\Omega^\alpha_\mu)]^{\mp}\rangle_q, \\ K^\alpha_\mu &= \int\limits_0^\infty dte^{-\varepsilon t}cos(\Omega^\alpha_\mu t)Re[\langle\bar{u}^-(t)\bar{u}^+\rangle_q + \langle\bar{u}^+(t)\bar{u}^-\rangle_q],\end{aligned} \tag{3.2}$$

а $\bar{u}^\alpha(t)$, $\bar{u}^\alpha$ – оператори, що залежать від змінних гратки-термостата, Ω^α_μ – власні значення гамільтоніана $\hat{H}_s$ (2.5). Оператори $\hat{P}_m$, що входять в кінетичне рівняння (3.1), визначається властивостями досліджуваної фізичної системи і видом її гамільтоніана. Беручи до уваги (2.5), оператори $\hat{P}_m$ мають такий вигляд:

$$\hat{P}_m = \sigma_{qf}, \tag{3.3}$$

власні значення гамільтоніана $\Omega^\alpha_\mu = H_f$.

Визначимо закон еволюції квазіспінових операторів σ^α_{qf} ($\alpha = 0, \pm$):

$$\begin{aligned}\sigma^\alpha_{qf}(t) &= exp[i\hat{H}_s t]\sigma^\alpha_{qf}exp[-i\hat{H}_s t] = \\ &= \sigma^\alpha_{qf} + it[\hat{H}_s, \sigma^\alpha_{qf}] + \frac{1}{2}(it)^2[\hat{H}_s, [\hat{H}_s, \sigma^\alpha_{qf}]] + ...\end{aligned} \tag{3.4}$$

Використовуючи переставні співвідношення для спінових операторів, розраховуємо комутатори, що входять у (3.4). В результаті

$$\sigma^\alpha_{qf}(t) = \sigma^\alpha_{qf}e^{-i\alpha tH_f} = \sigma^\alpha_{qf}(\Omega^\alpha_\mu)e^{-i\alpha tH_f}. \tag{3.5}$$

Розраховуючи вираз (3.2), кінетичне рівняння (3.1) перепишемо в такому вигляді:

$$-\frac{d}{dt}\eta_f = 2K_f\eta_f - 2K_f th\frac{\beta H_f}{2}, \tag{3.6}$$

де

$$K_f = \int\limits_0^\infty dte^{-\varepsilon t}cos(H_f t)Re[\langle\bar{u}^-(t)\bar{u}^+\rangle_q + \langle\bar{u}^+(t)\bar{u}^-\rangle_q].$$

Відмітимо, що у випадку $K_f = \frac{1}{2\alpha}$ отримане кінетичне рівняння (3.6) узгоджується із рівнянням, яке знаходиться в рамках стохастичної моделі Глаубера [19]. Рівняння Глаубера описують фактично таку фізичну ситуацію, в якій фур'є-образи кореляторів термостата не залежать від частоти [47–49]. Далі будемо працювати з рівняннями, в яких $K_f = \frac{1}{2\alpha}$. Перейдемо в рівняннях (3.6) до змінних ξ_1, ξ_2, ξ_3, ζ. В результаті отримуємо:

$$\begin{aligned}-\alpha\frac{d}{dt}\xi_1 &= \xi_1 - \frac{1}{4}(L_1 + L_2 + L_3 + L_4), \\ -\alpha\frac{d}{dt}\xi_2 &= \xi_2 - \frac{1}{4}(L_1 - L_2 - L_3 + L_4), \\ -\alpha\frac{d}{dt}\xi_3 &= \xi_3 - \frac{1}{4}(L_1 - L_2 + L_3 - L_4), \\ -\alpha\frac{d}{dt}\zeta &= \zeta - \frac{1}{4}(L_1 + L_2 - L_3 - L_4),\end{aligned} \tag{3.7}$$

де використані такі позначення:

$$L_1 = \mathrm{th}\frac{1}{2}(\gamma_1+\gamma_2+\gamma_3+\delta), \qquad L_2 = \mathrm{th}\frac{1}{2}(\gamma_1-\gamma_2-\gamma_3+\delta)$$
$$L_3 = \mathrm{th}\frac{1}{2}(\gamma_1-\gamma_2+\gamma_3-\delta), \qquad L_4 = \mathrm{th}\frac{1}{2}(\gamma_1+\gamma_2-\gamma_3-\delta). \quad (3.8)$$

Розглянемо на основі системи рівнянь (3.7) динамічні властивості Rs у випадку малих відхилень від стану рівноваги. Для цього виділимо в цих рівняннях статичну і динамічну частини. Представимо функції розподілу у вигляді суми двох доданків: рівноважних функцій і їх відхилень від стану рівноваги:

$$\xi_1 = \tilde{\xi}_1 + \xi_{it}, \ \ (i=1,2,3) \ \ \zeta = \tilde{\zeta} + \zeta_t, \quad (3.9)$$

а електричні поля $E_{it} = E_{i0}e^{i\omega t}$.

Розкладаючи вирази L_f в ряд за $\frac{1}{2}\gamma_{1t}(1),\ldots,\frac{1}{2}\delta_t(3)$ з точністю до лінійних членів і підставляючи розклади в (3.7), отримуємо наступні системи рівнянь для флуктуаційних частин у сегнетоелектричній фазі:

$$-\frac{d}{dt}\begin{pmatrix}\xi_{1ts}(1)\\ \zeta_{ts}(1)\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}a_{11} & a_{14}\\ a_{41} & a_{44}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\xi_{1ts}(1)\\ \zeta_{ts}(1)\end{pmatrix} - \frac{\beta\mu_1 E_{1t}}{2}\begin{pmatrix}a_1\\ a_4\end{pmatrix}, \quad (3.10)$$

$$-\frac{d}{dt}\begin{pmatrix}\xi_{2ts}(2)\\ \xi_{3ts}(2)\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}b_{11} & b_{12}\\ b_{21} & b_{22}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\xi_{2ts}(2)\\ \xi_{3ts}(2)\end{pmatrix} - \frac{\beta\mu_2 E_{2t}}{2}\begin{pmatrix}b_1\\ b_2\end{pmatrix}, \quad (3.11)$$

$$-\frac{d}{dt}\begin{pmatrix}\xi_{3ts}(3)\\ \xi_{2ts}(3)\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}c_{11} & c_{14}\\ c_{41} & c_{44}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\xi_{3ts}(3)\\ \xi_{2ts}(3)\end{pmatrix} - \frac{\beta\mu_3 E_{3t}}{2}\begin{pmatrix}c_1\\ c_4\end{pmatrix}, \quad (3.12)$$

де використані такі позначення:

$$a_{11} = \frac{1}{\alpha}\left(1-\rho_{1s}\frac{\beta J_1}{4}\right), \quad a_{14} = \frac{1}{\alpha}\rho_{4s}\frac{\beta J_4}{4}, \quad a_1 = \frac{1}{\alpha}\rho_{1s},$$
$$a_{41} = \frac{1}{\alpha}\tilde{\rho}_{4s}\frac{\beta J_1}{4}, \quad a_{44} = \frac{1}{\alpha}\left(1-\rho_{1s}\frac{\beta J_4}{4}\right), \quad a_4 = -\frac{1}{\alpha}\rho_{4s},$$
$$b_{11} = \frac{1}{\alpha}\left(1-\rho_{1s}\frac{\beta J_2}{4}\right), \quad b_{12} = \frac{1}{\alpha}\rho_{4s}\frac{\beta J_3}{4}, \quad b_1 = \frac{1}{\alpha}\rho_{1s},$$
$$b_{21} = \frac{1}{\alpha}\rho_{4s}\frac{\beta J_2}{4}, \quad b_{22} = \frac{1}{\alpha}\left(1-\rho_{1s}\frac{\beta J_3}{4}\right), \quad b_2 = -\frac{1}{\alpha}\rho_{4s},$$
$$c_{11} = \frac{1}{\alpha}\left(1-\rho_{1s}\frac{\beta J_3}{2}\right), \quad c_{14} = \frac{1}{\alpha}\rho_{4s}\frac{\beta J_2}{2}, \quad c_1 = \frac{1}{\alpha}\rho_{1s},$$
$$c_{41} = \frac{1}{\alpha}\rho_{4s}\frac{\beta J_3}{2}, \quad c_{44} = \frac{1}{\alpha}\left(1-\rho_{1s}\frac{\beta J_2}{2}\right), \quad c_4 = -\frac{1}{\alpha}\rho_{4s}.$$

а

$$\rho_{1s} = 1-\xi_{1s}^2-\zeta_s^2, \quad \rho_{4s} = 2\xi_{1s}\zeta_s.$$

Розв'язуючи системи рівнянь (3.10)–(3.12), знаходимо, що

$$\xi_{its}(i) = \sum_{j=1}^{2} c_{ji}e^{-\frac{t}{\tau_{jis}(0)}} + \frac{\beta\mu_i E_{it}}{2}F_{1is}(\omega), (i=1,2,3), \quad (3.13)$$

де

$$F_{1is}(\omega) = \frac{(i\omega)m^{(1)}(i)+m^{(0)}(i)}{(i\omega)^2+(i\omega)m_1(i)+m_0(i)}. \quad (3.14)$$

У співвідношенні (3.14)

$$m_1(1) = \frac{1}{\alpha}\left(1-\rho_{1s}\frac{\beta J_1}{4}\right)+\frac{1}{\alpha}\left(1-\rho_{1s}\frac{\beta J_4}{4}\right),$$
$$m_0(1) = \frac{1}{\alpha^2}\left[1-\rho_{1s}\left(\frac{\beta J_1}{4}+\frac{\beta J_4}{4}\right)+\left(\rho_{1s}^2-\rho_{4s}^2\right)\frac{\beta J_1}{4}\frac{\beta J_4}{4}\right],$$
$$m^{(1)}(1) = \frac{1}{\alpha}\rho_{1s}, m^{(0)}(1) = \frac{1}{\alpha^2}\left[\rho_{1s}-\left(\rho_{1s}^2-\rho_{4s}^2\right)\frac{\beta J_4}{4}\right],$$
$$m_1(2) = m_1(3) = \frac{1}{\alpha}\left(1-\rho_{1s}\frac{\beta J_2}{4}\right)+\frac{1}{\alpha}\left(1-\rho_{1s}\frac{\beta J_3}{4}\right),$$
$$m_0(2) = m_0(3) = \frac{1}{\alpha^2}\left[1-\rho_{1s}\left(\frac{\beta J_2}{4}+\frac{\beta J_3}{4}\right)+\left(\rho_{1s}^2-\rho_{4s}^2\right)\frac{\beta J_2}{4}\frac{\beta J_3}{4}\right],$$
$$m^{(1)}(2) = m^{(1)}(3) = \frac{1}{\alpha}\rho_{1s},$$
$$m^{(0)}(2) = \frac{1}{\alpha^2}\left[\rho_{1s}-\left(\rho_{1s}^2-\rho_{4s}^2\right)\frac{\beta J_3}{4}\right],$$
$$m^{(0)}(2) = \frac{1}{\alpha^2}\left[\rho_{1s}-\left(\rho_{1s}^2-\rho_{4s}^2\right)\frac{\beta J_2}{4}\right].$$

У (3.13) τ_{jis} – часи релаксації і

$$\tau_{\frac{1}{2}is}^{-1} = \frac{1}{2}\left[m_1(i)\mp\sqrt{m_1^2(i)-4m_0(i)}\,\right]. \quad (3.15)$$

А в параелектричних фазах, отримуємо, що

$$-\frac{d}{dt}\xi_{itp}(i) = \frac{1}{\alpha}\left(1-\rho_{1p}\frac{\beta J_i}{4}\right)\xi_{itp}(i) - \frac{\beta\mu_i E_{it}}{2}\frac{1}{\alpha}\rho_{1p}, (i=1,2,3). \quad (3.16)$$

Звідси

$$\xi_{itp}(i) = c_i e^{-\frac{t}{\tau(i)}} + \frac{\beta\mu_i E_{it}}{2} \frac{\frac{1}{\alpha}\rho_{1p}}{(i\omega) + \frac{1}{\alpha}\left(1 - \rho_{1p}\frac{\beta J_i}{4}\right)}, \qquad (3.17)$$

а обернений час релаксації

$$\tau^{-1}(i) = \frac{1}{\alpha}\left[1 - (1 - \sigma_p^2)\frac{\beta J_i}{4}\right]. \qquad (3.18)$$

В результаті, динамічні сприйнятливості затиснутого кристалу Rs в залежності від температурного діапазону та умов вимірювання мають наступний вигляд:

$$\chi_{iis}^{\varepsilon}(\omega) = \chi_{ii}^{\varepsilon 0} + \bar{v}\frac{\mu_i^2}{v^2}\frac{1}{T}F_{1is}(\omega) = \chi_{ii}^{\varepsilon 0} + \sum_{j=1}^{2}\frac{\chi_{jis}}{1 + i\omega\tau_{jis}}, \quad (3.19)$$

де

$$\chi_{1is} = \bar{v}\frac{\mu_i^2}{v^2}\frac{1}{T}\frac{\tau_{1is}\tau_{2is}}{\tau_{1is} - \tau_{2is}}\left[-m^{(1)}(i) + \tau_{1is}m^{(0)}(i)\right],$$
$$\chi_{2is} = \bar{v}\frac{\mu_i^2}{v^2}\frac{1}{T}\frac{\tau_{1is}\tau_{2is}}{\tau_{1is} - \tau_{2is}}\left[m^{(1)}(i) - \tau_{2is}m^{(0)}(i)\right],$$

а динамічна проникність

$$\varepsilon_{iis}^{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_{iis}^{\varepsilon 0} + \sum_{j=1}^{2}\frac{4\pi\chi_{jis}}{1 + (\omega\tau_{jis})^2} + i\sum_{j=1}^{2}\frac{4\pi\omega\tau_{jis}\chi_{jis}}{1 + (\omega\tau_{jis})^2}.$$

А в параелектричних фазах

$$\chi_{iip}^{\varepsilon}(\omega) = \chi_{ii}^{\varepsilon 0} + \frac{\beta\mu_i^2}{v}F_{1ip}(\omega) = \chi_{ii}^{\varepsilon 0} + \frac{\chi_{iip}}{1 + i\omega\tau(i)}, \qquad (3.20)$$

де

$$\chi_{iip} = \frac{\beta\mu_i^2}{v}\tau(i)\frac{1}{\alpha}\rho_{11},$$

а динамічна проникність

$$\varepsilon_{iip}^{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_{ii}^{\varepsilon 0} + \frac{4\pi\chi_{iip}}{1 + (\omega\tau(i))^2} + i\frac{4\pi\tau(i)\chi_{iip}}{1 + (\omega\tau(i))^2}. \qquad (3.21)$$

Слід відзначити,що отримані нами результати для поздовжніх характеристик запропонованої моделі узагальнюють і обгрунтовують отримані раніше результати роботи [27] .

4. Динамічні властивості механічно вільного кристалу Rs

Нехай до тонкої квадратної пластинки кристалу Rs зі сторонами завдовжки l, яка вирізана в площині (100), прикладено зовнішнє змінне електричне поле $E_{1t} = E_1 e^{i\omega t}$, в площині (010) – поле $E_{2t} = E_2 e^{i\omega t}$, а в площині (001) – поле $E_{3t} = E_3 e^{i\omega t}$. Задля простоти вигляду нехтуватимемо діагональними деформаціями, які індукуються в сегнетоелектричній фазі зовнішніми полями.

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

$$\rho\frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \sum_k \frac{\partial\sigma_{ik}}{\partial x_k}, \qquad (4.1)$$

де $\rho = 1,767$ г/см^3 – густина кристалу, u_i – зміщення елементарного об'єму вздовж осі x_i, σ_{ik} – механічна напруга. Зсувні деформації ε_j, зумовлені полями E_{it}, визначаються зміщеннями елементарного об'єму:

$$\varepsilon_4 = \frac{\partial u_2}{\partial z} + \frac{\partial u_3}{\partial y}, \quad \varepsilon_5 = \frac{\partial u_1}{\partial z} + \frac{\partial u_3}{\partial x}, \quad \varepsilon_6 = \frac{\partial u_1}{\partial y} + \frac{\partial u_2}{\partial x}. \qquad (4.2)$$

Враховуючи співвідношення для механічної напруги

$$\sigma_j = c_{jj}^{E0}\varepsilon_j - e_{ij}^0 E_i + 4\frac{\psi_j}{v}\xi_i. \qquad (4.3)$$

і (4.2), вирази (4.1) у трьох випадках набувають вигляду:

$$\rho\frac{\partial^2 u_2}{\partial t^2} = c_{44}^{E0}\frac{\partial\varepsilon_4}{\partial z} + \frac{4\psi_4}{v}\frac{\partial\xi_1}{\partial z}, \quad \rho\frac{\partial^2 u_3}{\partial t^2} = c_{44}^{E0}\frac{\partial\varepsilon_4}{\partial y} + \frac{4\psi_4}{v}\frac{\partial\xi_1}{\partial y}, \quad (4.4)$$

$$\rho\frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} = c_{55}^{E0}\frac{\partial\varepsilon_5}{\partial z} + \frac{4\psi_5}{v}\frac{\partial\xi_2}{\partial z}, \quad \rho\frac{\partial^2 u_3}{\partial t^2} = c_{55}^{E0}\frac{\partial\varepsilon_5}{\partial x} + \frac{4\psi_5}{v}\frac{\partial\xi_2}{\partial x}, \quad (4.5)$$

$$\rho\frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} = c_{66}^{E0}\frac{\partial\varepsilon_6}{\partial x} + \frac{4\psi_6}{v}\frac{\partial\xi_3}{\partial x}, \quad \rho\frac{\partial^2 u_2}{\partial t^2} = c_{66}^{E0}\frac{\partial\varepsilon_6}{\partial y} + \frac{4\psi_6}{v}\frac{\partial\xi_3}{\partial y}, \quad (4.6)$$

де прийнято до уваги, що

$$\varepsilon_2 = \frac{\partial u_2}{\partial y} = 0, \;\; \varepsilon_3 = \frac{\partial u_3}{\partial z} = 0; \;\; \varepsilon_1 = \frac{\partial u_1}{\partial x} = 0, \;\; \varepsilon_3 = \frac{\partial u_3}{\partial z} = 0;$$

$$\varepsilon_1 = \frac{\partial u_1}{\partial x} = 0,\ \varepsilon_2 = \frac{\partial u_2}{\partial y} = 0.$$

При малих відхиленнях системи від рівноваги деформації ε_j, як і вище величини ξ_i і σ, представимо у вигляді суми рівноважних значень та флуктуаційних відхилень від них:

$$\begin{aligned}\varepsilon_4 &= \tilde{\varepsilon}_4 + \varepsilon_{4t} = \tilde{\varepsilon}_4 + \frac{\partial u_{2t}}{\partial z} + \frac{\partial u_{3t}}{\partial y},\\ \varepsilon_5 &= \tilde{\varepsilon}_5 + \varepsilon_{5t} = \tilde{\varepsilon}_5 + \frac{\partial u_{1t}}{\partial z} + \frac{\partial u_{3t}}{\partial x},\\ \varepsilon_6 &= \tilde{\varepsilon}_6 + \varepsilon_{6t} = \tilde{\varepsilon}_6 + \frac{\partial u_{1t}}{\partial y} + \frac{\partial u_{2t}}{\partial x}.\end{aligned} \tag{4.7}$$

В результаті, на основі систем рівнянь (3.10)-(3.12) і (4.4)-(4.6) отримуємо для флуктуаційних частин у трьох випадках наступні системи рівнянь:

$$-\frac{d}{dt}\begin{pmatrix}\xi_{1t}(1)\\ \zeta_t(1)\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}a_{11} & a_{14}\\ a_{41} & a_{44}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\xi_{1t}(1)\\ \zeta_t(1)\end{pmatrix} + \beta\psi_4\varepsilon_{4t}\begin{pmatrix}a_1\\ a_4\end{pmatrix} - \frac{\beta\mu_1}{2}E_{1t}\begin{pmatrix}a_1\\ a_4\end{pmatrix}, \tag{4.8}$$

$$\begin{aligned}\rho\frac{\partial^2 u_{2t}}{\partial t^2} &= c_{44}^{E0}\frac{\partial^2 u_{2t}}{\partial z^2} + \frac{4\psi_4}{v}\frac{\partial \xi_{1t}(1)}{\partial z},\\ \rho\frac{\partial^2 u_{3t}}{\partial t^2} &= c_{44}^{E0}\frac{\partial^2 u_{3t}}{\partial y^2} + \frac{4\psi_4}{v}\frac{\partial \xi_{1t}(1)}{\partial y}.\end{aligned} \tag{4.9}$$

$$-\frac{d}{dt}\begin{pmatrix}\xi_{2t}(2)\\ \xi_{3t}(2)\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}b_{11} & b_{12}\\ b_{21} & b_{22}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\xi_{2t}(2)\\ \xi_{3t}(2)\end{pmatrix} + \beta\psi_5\varepsilon_{5t}\begin{pmatrix}b_1\\ b_2\end{pmatrix} - \frac{\beta\mu_2}{2}E_{2t}\begin{pmatrix}b_1\\ b_2\end{pmatrix}, \tag{4.10}$$

$$\begin{aligned}\rho\frac{\partial^2 u_{1t}}{\partial t^2} &= c_{55}^{E0}\frac{\partial^2 u_{1t}}{\partial z^2} + \frac{4\psi_5}{v}\frac{\partial \xi_{2t}(2)}{\partial z},\\ \rho\frac{\partial^2 u_{3t}}{\partial t^2} &= c_{55}^{E0}\frac{\partial^2 u_{3t}}{\partial x^2} + \frac{4\psi_5}{v}\frac{\partial \xi_{2t}(2)}{\partial x}.\end{aligned} \tag{4.11}$$

$$-\frac{d}{dt}\begin{pmatrix}\xi_{3t}(3)\\ \xi_{2t}(3)\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}c_{11} & c_{14}\\ c_{41} & c_{44}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\xi_{3t}(3)\\ \xi_{2t}(3)\end{pmatrix} + \beta\psi_6\varepsilon_{6t}\begin{pmatrix}c_1\\ c_4\end{pmatrix} - \frac{\beta\mu_3}{2}E_{3t}\begin{pmatrix}c_1\\ c_4\end{pmatrix}, \tag{4.12}$$

$$\begin{aligned}\rho\frac{\partial^2 u_{1t}}{\partial t^2} &= c_{66}^{E0}\frac{\partial^2 u_{1t}}{\partial y^2} + \frac{4\psi_6}{v}\frac{\partial \xi_{3t}(3)}{\partial y},\\ \rho\frac{\partial^2 u_{2t}}{\partial t^2} &= c_{66}^{E0}\frac{\partial^2 u_{2t}}{\partial x^2} + \frac{4\psi_6}{v}\frac{\partial \xi_{3t}(3)}{\partial x}.\end{aligned} \tag{4.13}$$

Розв'язки систем рівнянь (4.8)-(4.13) шукатимемо у вигляді гармонічних хвиль

$$\begin{aligned}\xi_{it} &= \xi_{iE}(i)e^{i\omega t},\ \zeta_t = \zeta_E e^{i\omega t},\\ \varepsilon_{jt} &= \varepsilon_{jE}e^{i\omega t},\ u_{it} = u_{iE}e^{i\omega t}.\end{aligned} \tag{4.14}$$

В результаті, розв'язуючи системи рівнянь (4.8), (4.10) і (4.12), знаходимо, що

$$\xi_{iE}(i) = \frac{\beta\mu_i}{2}F_{1i}(\omega)E_i - \beta\psi_j F_{1i}(\omega)\varepsilon_{jE}. \tag{4.15}$$

Враховуючи співвідношення (4.14) і (4.15), отримуємо на основі систем (4.9), (4.11) і (4.13) наступні рівняння:

$$\frac{\partial^2 u_{2E}}{\partial z^2} + k_4^2 u_{2E} = 0,\quad \frac{\partial^2 u_{3E}}{\partial y^2} + k_4^2 u_{3E} = 0, \tag{4.16}$$

$$\frac{\partial^2 u_{1E}}{\partial z^2} + k_5^2 u_{1E} = 0,\quad \frac{\partial^2 u_{3E}}{\partial x^2} + k_5^2 u_{3E} = 0, \tag{4.17}$$

$$\frac{\partial^2 u_{1E}}{\partial y^2} + k_6^2 u_{1E} = 0,\quad \frac{\partial^2 u_{2E}}{\partial x^2} + k_6^2 u_{2E} = 0, \tag{4.18}$$

де хвильові числа

$$k_j = \frac{\omega\sqrt{\rho}}{\sqrt{c_{jj}^E(\omega)}}, \tag{4.19}$$

а

$$c_{jj}^E(\omega) = c_{jj}^{E0} - \frac{4\beta\psi_j^2}{v}F_{1i}(\omega).$$

Розв'яжемо тепер систему рівнянь (4.17). В результаті отримуємо, що

$$u_{1E} = A_{1E}\cos k_5 z + B_{1E}\sin k_5 z;\ u_{3E} = A_{3E}\cos k_5 y + B_{3E}\sin k_5 y. \tag{4.20}$$

Враховуючи (4.2), знаходимо

$$\begin{aligned}&\varepsilon_{5E}(y,z) =\\ &\quad = k_5[-(A_{2E}\sin k_5 z + A_{3E}\sin k_5 y) + (B_{2E}\cos k_5 z + B_{3E}\cos k_5 y)].\end{aligned}$$

Граничні умови задамо у наступному вигляді:

$$\varepsilon_{5E}(0,0) = \varepsilon_{5E}(l,l) = \varepsilon_{5E}(0,l) = \varepsilon_{5E}(l,0) = \varepsilon_{5E}^{(0)}.$$

Значення $\varepsilon_{5E}^{(0)}$ знаходимо із (4.3), враховуючи співвідношення між ε_{5E} і ξ_{2E}. В результаті

$$\varepsilon_{5E}^{(0)} = \frac{d_{25}^0 - \frac{2\beta\mu_2\psi_5}{v} s_{55}^{E0} F_{22}(\omega)}{1 - \frac{4\beta\psi_5^2}{v} s_{55}^{E0} F_{22}(\omega)} E_2. \tag{4.21}$$

З врахуванням граничних умов отримуємо, що

$$\varepsilon_{5E}(y,z) = \frac{\varepsilon_{5E}^{(0)}}{2}\left[-\frac{\cos k_5 l - 1}{\sin k_5 l}(\sin k_5 z + \sin k_5 y) + (\cos k_5 z + \cos k_5 y)\right]. \tag{4.22}$$

Використовуючи вираз

$$P_i = e_{ij}^0 \varepsilon_j + \chi_{ii}^{\varepsilon 0} E_i + 2\frac{\mu_i}{v}\xi_i, \tag{4.23}$$

що визначає зв'язок між поляризацією P_2 та параметром порядку ξ_2 і деформацією ε_5, знаходимо, що

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

де використані наступні позначення:

$$P_{2E}(y,z) = e_{25}(\omega)\varepsilon_{5E}(y,z) + \chi_{22}^{\varepsilon}(\omega)E_2, \tag{4.24}$$

а

$$e_{25}(\omega) = e_{25}^0 - \frac{\mu_2}{v}\frac{2\tilde{\psi}_5}{T}F_{22}(\omega).$$

Тепер можна розрахувати діелектричну сприйнятливість вільного кристалу $\chi_{22}^{\sigma}(\omega)$. Цю величину визначають як відповідну похідну від інтегралу по об'єму зразка від відповідної компоненти поляризації:

$$\chi_{22}^{\sigma}(\omega) = \frac{1}{l^2}\frac{\partial}{\partial E_2}\int_0^l\int_0^l P_{2E}(y,z)dydz, \tag{4.25}$$

Враховуючи вирази (4.22), знаходимо, що

$$\frac{1}{l^2}\int_0^l dy\int_0^l dz\ \varepsilon_{5E}(y,z) = \frac{2\varepsilon_{5E}^{(0)}}{k_5 l}\tanh\frac{k_5 l}{2} = \frac{\varepsilon_{5E}^{(0)}}{R_5(\omega)},$$

де

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

В результаті отримаємо діелектричну сприйнятливість вільного кристалу $\chi_{22}^{\sigma}(\omega)$. Аналогічно розв'язуючи системи рівнянь (4.17) і (4.18), можна знайти і інші компоненти тензора діелектричної сприйнятливості $\chi_{11}^{\sigma}(\omega)$ і $\chi_{33}^{\sigma}(\omega)$. Узагальнений вираз $\chi_{ii}^{\sigma}(\omega)$ має вигляд:

$$\chi_{ii}^{\sigma}(\omega) = \frac{R_j(\omega)-1}{R_j(\omega)}\Big[\chi_{ii}^{\varepsilon 0} + \frac{\beta\mu_i^2}{v}F_{1i}(\omega)\Big] + \\ + \frac{1}{R_j(\omega)}\Big[\chi_{ii}^{\sigma 0} + \frac{\beta(\bar{\mu}_i)^2}{v}F_{2i}(\omega)\Big], \tag{4.26}$$

де використано наступне позначення:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i - 2\tilde{\psi}_j d_{ij}^0,$$

а $F_{2i}(\omega)$ отримуємо із $F_{1i}(\omega)$ при заміні в коефіцієнтах $m_1(i)$, $m_0(i)$, $m^{(1)}(i)$, $m^{(0)}(i)$ величин J_1, J_2, J_3 на

$$\bar{J}_1 = J_1 + 16\frac{\psi_4^2}{v}s_{44}^{E0}, \quad \bar{J}_2 = J_2 + 16\frac{\psi_5^2}{v}s_{55}^{E0}, \quad \bar{J}_3 = J_3 + 16\frac{\psi_6^2}{v}s_{66}^{E0},$$

відповідно.

Проаналізуємо отримані співвідношення (4.26). При $\omega \to 0$, $R_j(\omega) \to 1$ і з виразів (4.26) отримуємо статичну сприйнятливість вільного кристалу, а в границі $\omega \to \infty$ $R_j(\omega) \to \infty$ – динамічну сприйнятливість механічно затиснутого кристалу (3.19).

У проміжній частотній області в частотній залежності динамічних $\chi_{11}^{\sigma}(\omega)$ спостерігається дисперсія резонансного типу з численними піками цих характеристик на частотах, для яких $Re[R(\omega)] = 0$ або $Re\left(\frac{kl}{3}\right) = \frac{\pi}{2}(2n+1)$. Враховуючи закон дисперсії коливань (4.19), знаходимо рівняння для резонансних частот

$$\omega_{nj} = \frac{\pi(2n+1)}{l}\sqrt{\frac{c_{jj}^E}{\rho}}. \tag{4.27}$$

Тут враховано, що частоти п'єзоелектричного резонансу знаходяться в області 10^4-10^5 Гц залежно від температури і розмірів зразка, а частотна залежність $c_{jj}^E(\omega)$ спостерігається при $\omega > 10^8$ Гц. Тому і знехтувано в (4.27) частотною залежністю $c_{jj}^E(\omega)$.

5. Поглинання і швидкість ультразвуку в кристалах сегнетової солі

Ефективним методом вивчення поведінки кристалів є проходження через них ультразвукових хвиль, довжина яких набагато менша від лінійних розмірів зразка. При цьому всі динамічні змінні, а саме параметр порядку, елементарні зміщення, залежать лише від координати напрямку поширення хвилі. Нехай вздовж тонкого зразка кристалу Rs поширюється ультразвукова хвиля, поляризація якої напрямлена вздовж напрямку [100], а хвильовий вектор k_5 – вздовж [001]. Серед похідних $\frac{\partial u_i}{\partial x_j}$ відмінною від нуля є лише $\frac{\partial u_3}{\partial x}$ і тому замість рівнянь (4.10) і (4.11) можна записати наступні рівняння:

$$-\frac{d}{dt}\begin{pmatrix}\xi_{2t}(2)\\ \xi_{3t}(2)\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}b_{11} & b_{12}\\ b_{21} & b_{22}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\xi_{2t}(2)\\ \xi_{3t}(2)\end{pmatrix} + \beta\psi_5\varepsilon_{5t}\begin{pmatrix}b_1\\ b_2\end{pmatrix}, \tag{6.1}$$

$$\rho\frac{\partial^2 u_{3t}}{\partial t^2} = c_{55}^{E0}\frac{\partial^2 u_{3t}}{\partial x^2} + \frac{4\psi_5}{v}\frac{\partial \xi_{2t}(2)}{\partial x}. \tag{6.2}$$

Розв'язуючи систему рівнянь (6.1) і (6.2), отримуємо для такого вибору брусків хвильове число, яке співпадає із знайденим вище, а саме

$$k_5 = \frac{\omega\sqrt{\rho}}{\sqrt{c_{55}^E(\omega)}}. \tag{6.3}$$

Використовуючи співвідношення (6.3), можна розрахувати швидкість ультразвукової хвилі, а саме $v_3(E||X, k_5||Z)$

$$v_3(\omega) = \frac{\omega}{\mathrm{Re}(k_5)} = \mathrm{Re}\frac{\sqrt{c_{55}^E(\omega)}}{\sqrt{\rho}} \tag{6.4}$$

і внесок квазіспінової підсистеми у коефіцієнт поглинання звуку:

$$\alpha_3(\omega) = \alpha_{03} - \mathrm{Im}(k_5) = \alpha_{03} - \mathrm{Im}\left(\frac{\omega\sqrt{\rho}}{\sqrt{c_{55}^E(\omega)}}\right), \tag{6.5}$$

де α_{03} – сталий, частотно і температурно незалежний доданок, який описує внесок інших механізмів у поглинання, що спостерігається на експерименті.

Нехай тепер вздовж тонкого зразка кристалу Rs поширюється ультразвукова хвиля, поляризація якої напрямлена вздовж напрямку [100], а хвильовий вектор k_6 – вздовж [010]. Серед похідних $\frac{\partial u_i}{\partial x_j}$ відмінною від нуля є лише $\frac{\partial u_2}{\partial x}$ і тому замість рівнянь (4.12) і (4.13) можна записати наступні рівняння:

$$-\frac{d}{dt}\begin{pmatrix}\xi_{3t}(3)\\ \xi_{2t}(3)\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}c_{11} & c_{14}\\ c_{41} & c_{44}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\xi_{3t}(3)\\ \xi_{2t}(3)\end{pmatrix} + \beta\psi_6\varepsilon_{6t}\begin{pmatrix}c_1\\ c_4\end{pmatrix}, \tag{6.6}$$

$$\rho\frac{\partial^2 u_{2t}}{\partial t^2} = c_{66}^{E0}\frac{\partial^2 u_{2t}}{\partial x^2} + \frac{4\psi_6}{v}\frac{\partial \xi_{3t}(3)}{\partial x}. \tag{6.7}$$

Розв'язуючи систему рівнянь (6.6) і (6.7), отримуємо для такого вибору брусків хвильове число, яке співпадає із знайденим вище, а саме

$$k_6 = \frac{\omega\sqrt{\rho}}{\sqrt{c_{66}^E(\omega)}}. \tag{6.8}$$

Використовуючи співвідношення (6.8), можна розрахувати швидкість ультразвукової хвилі, а саме $v_2(E||X, k_6||Y)$

$$v_2(\omega) = \frac{\omega}{\mathrm{Re}(k_6)} = \mathrm{Re}\frac{\sqrt{c_{66}^E(\omega)}}{\sqrt{\rho}} \tag{6.9}$$

і внесок квазіспінової підсистеми у коефіцієнт поглинання звуку:

$$\alpha_2(\omega) = \alpha_{02} - \mathrm{Im}(k_6) = \alpha_{02} - \mathrm{Im}\left(\frac{\omega\sqrt{\rho}}{\sqrt{c_{66}^E(\omega)}}\right), \tag{6.10}$$

де α_{02} – сталий, частотно і температурно незалежний доданок, який описує внесок інших механізмів у поглинання, що спостерігається на експерименті.

6. Обговорення отриманих результатів

Запропонована в попередніх розділах теорія в даному розділі буде використана для розрахунку динамічних характеристик Rs і dRs. При цьому ми нехтуємо ефектами тунелювання структурних елементів, які впорядковуються в цих кристалах [32, 54, 55]. Ізотопічні зміни фізичних характеристик при переході від Rs до dRs будемо вважати пов'язаними, в основному, зі зміною ефективних констант взаємодії і деформації.

Для числових розрахунків залежностей від температури діелектричних, п'єзоелектричних, пружних і теплових характеристик Rs і dRs, на основі отриманих в попередніх розділах теоретичних результатів, необхідні значення наступних параметрів: потенціалів взаємодії J, K_{12}, K_{13}, K_{14} і, відповідно, J_1, J_2, J_3, J_4; величини Δ, що характеризує асиметрію в заселеностях двох положень структурних елементів, які впорядковуються в цих кристалах; деформаційних потенціалів ψ_j; ефективних дипольних моментів μ_i; "затравочних" діелектричних сприйнятливостей $\chi_{22}^{\varepsilon 0}$, $\chi_{33}^{\varepsilon 0}$, коефіцієнтів п'єзоелектричної напруги e_{ij}^0, пружних сталих c_{jj}^{E0}.

Сталі гратки сегнетової солі з ростом температури збільшуються практично лінійно [56–58], а, значить, і об'єм елементарної комірки є лінійною функцією температури. Коефіцієнт об'ємного розширення, який розрахований за даними роботи [56], дорівнює 0.00703 cm^3/K, а за даними [57] і [58] – 0.00014 cm^3/K і 0.00013 cm^3/K, відповідно. Використовуючи в наших розрахунках результати вимірювань [58], знаходимо температурну залежність об'єму, що припадає на два псевдоспіни (половина об'єму елементарної комірки)

$$v = 1.0438[1 + 0.00013(T - 190)] \cdot 10^{-21}\text{cm}^3.$$

Для визначення параметрів J, K, Δ на фазовій діаграмі в координатах $(a,\ b)$, де $\bar{a} = \frac{(K_{13}+K_{14})-(J+K_{12})}{(K_{13}+K_{14})+(J+K_{12})+\frac{8}{v}\psi_4^2 s_{44}^{E0}}$, $\bar{b} = \frac{8\Delta}{(K_{13}+K_{14})+(J+K_{12})+\frac{8}{v}\psi_4^2 s_{44}^{E0}}$ була знайдена лінія, для точок якої мають місце два фазові переходи другого роду при температурах T_{c1}=255.02K і T_{c2}=296.86K. При зменшенні $\bar{a}$ і $\bar{b}$ при русі по цій лінії зростає максимальне значення ξ_1. Нами вибрано крайню точку цієї лінії ($\bar{a}$=0.295, $\bar{b}$=0.648), тобто такі $\bar{a}$ і $\bar{b}$, при яких величина ξ_1 найбільша. Аналогічно для дейтерованої сегнетової солі вибираємо крайню точку лінії, вздовж якої $T_{c1}/T_{c2} \approx 0.82$, а саме $\bar{a}$=0.29952 і $\bar{b}$=0.650. Отже, маючи $\bar{a}$ і $\bar{b}$, можна визначити J, K, Δ, якщо задати ψ_4 і c_{44}^{E0}.

Значення параметрів ψ_4 і c_{44}^{E0} визначаємо з умови, щоб розрахована пружна стала c_{44}^E дорівнювала б виміряній c_{44}^E [59] при $T = 305$ K. Деформаційні параметри ψ_5 і ψ_6 визначаємо з умови, щоб найоптимальніше описати всі п'єзоелектричні коефіцієнти, які при T=298K приведені в роботі [60].

Маючи на меті описати п'єзоелектричні, пружні і релаксаційні характеристики сегнетової солі, визначимо μ_1, використовуючи значення статичної діелектричної проникності затиснутого кристалу в точках переходу $\varepsilon_{11}^{\varepsilon}(T_{\text{C1}})$ і $\varepsilon_{11}^{\varepsilon}(T_{\text{C2}})$, які отримані в роботі [5]. В рамках даної моделі значення $\mu_1(T_{\text{C1}})$ і $\mu_1(T_{\text{C2}})$ отримані близькими за величиною і рівними $\mu_1(T_{\text{C1}}) = 2.71 \cdot 10^{-18}$ СГСЕq $\cdot$ см і $\mu_1(T_{C2}) = 2.46 \cdot 10^{-18}$ СГСЕq $\cdot$ см. Тому в подальших розрахунках будемо вважати, що ефективний дипольний момент μ_1 з ростом температури незначно зменшується за законом $\mu_1 = [\mu_{10} + \mu_{11}(297 - T)] \cdot 10^{-18}$ СГСЕq $\cdot$ см

Значення параметрів J, K_{12}, K_{13}, K_{14}, μ_2 і μ_3 знаходимо з умови опису на основі отриманих теоретично виразів для $\varepsilon_{22}^{\varepsilon}$ і $\varepsilon_{33}^{\varepsilon}$ експериментальних даних для цих величин, наведених в роботі [61]. Ефективні дипольні моменти $\mu_2 = [\mu_{20} + \mu_{21}(T - 298)] \cdot 10^{-18}$ СГСЕq $\cdot$ см, $\mu_3 = [\mu_{30} + \mu_{31}(T - 298)] \cdot 10^{-18}$ СГСЕq $\cdot$ см.

В табл.1 приведені значення параметрів теорії, на основі яких проводиться розрахунок фізичних характеристик Rs і dRs.

Табл. 1. Набір оптимальних параметрів теорії для кристалів Rs і dRs.

	J/k_B K	K_{12}/k_B K	K_{13}/k_B K	K_{14}/k_B K	Δ/k_B K	ψ_4/k_B K	ψ_5/k_B K	ψ_6/k_B K
Rs	247.36	550	400	1068.83	737.33	-760	1650	-1550
dRs	236.633	570	410	1089.53	751.861	-600		

	J_1/k_B K	J_2/k_B K	J_3/k_B K	J_4/k_B K
Rs	2266.19	366.19	-971.47	-671.47
dRs	2306.165	346.165	-1012.899	-692.899

	μ_{10}	μ_{11}	μ_{20} СГСЕq·см	μ_{21} СГСЕq·см/K	μ_{30}	μ_{31}
Rs	2.52	0.0066	6.5	0.0065	8.67	0.0115
dRs	2.1	0.0040				

	$\chi_{11}^{\varepsilon 0}$	$\chi_{22}^{\varepsilon 0}$	$\chi_{33}^{\varepsilon 0}$
Rs	0.363	0.05	0.05
dRs	0.363		

	$e_{14}^0, 10^4$ СГСЕq/см^2	$e_{25}^0, 10^4$ СГСЕq/см^2	$e_{36}^0, 10^4$ СГСЕq/см^2	$c_{44}^0, 10^{10}$ дин/см^2	$c_{55}^0, 10^{10}$ дин/см^2	$c_{66}^0, 10^{10}$ дин/см^2
Rs	0.24	-0.2	0.2	12.8	3.6	10
dRs	0.15			10.5		

Значення параметра α знаходимо з умови, щоб величина $\varepsilon'_{11}(\nu, T)$, отримана на основі теоретичного розрахунку при $\nu = 2.5$ ГГц і $T_{C2} = 297$ K, дорівнювала б $\varepsilon'_{11}(\nu, T)$ [5]. В результаті $\alpha = 1.7 \cdot 10^{-13}\ c^{-1}$. Відмітимо, що при постійному значенні ефективного дипольного момента $\mu_1 = 2.46 \cdot 10^{-18}$ СГСЕq $\cdot$ см і вважаючи, що параметр α залежить від температури, можна знайти значення $\alpha(T_{\text{C1}})$, при якому і $\varepsilon'_{11}(\nu, T_{\text{C1}}) = \varepsilon'_{11}(\nu, T_{\text{C1}})$ [5]. Однак при такому $\alpha(T_{\text{C1}})$ теретичне значення уявної частини проникності $\varepsilon''_{11}(\nu, T_{\text{C1}})$ значно менше від експериментального [5].

Перейдемо тепер до розгляду релаксаційних явищ в кристалах Rs і dRs. Для вияснення наскільки корелюють між собою експериментальні дані для температурної залежності $\varepsilon'_{11}(\nu, T)$ і $\varepsilon''_{11}(\nu, T)$ Rs, які отримані в роботах [5, 62–72], знайдемо частотну залежність цих величин при двох температурах $T = 235$ K і 245 K в нижній парафазі, при $T = 265$ K і 285 K у сегнетоелектричній фазі і при $T = 305$ K і 315 K у верхній парафазі. Ці результати і розраховані теоретичні частотні залежності $\varepsilon^*_{11}(\nu, T)$ наведені на рис. 3, 4. Як видно, доста-

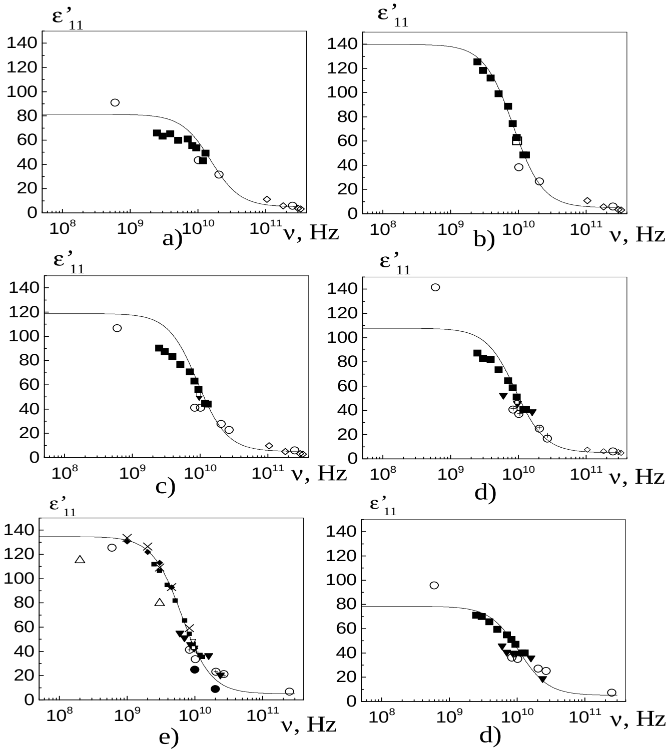


Рис. 3. Частотна залежність дійсної частини динамічної діелектричної проникності $\varepsilon'_{11}(\nu)$ Rs при різних температурах T (K): a) – 235, b) – 245, c) – 265, d) – 285, e) – 305, f) – 315. Експериментальні дані взято з робіт: ■ – [5], ○ – [67, 68], ▼ – [72], + – [69], ◊ – [66], • – [63], × – [65], △ – [62], ◊ – [64].

тньо добре узгоджуються між собою дані робіт [5,64–68,70]. Наведені частотні залежності $\varepsilon^*_{11}(\nu, T)$ свідчать про релаксаційну дисперсію діелектричної проникності в сегнетовій солі. В роботі [63] автори виявили, що при частоті, що дорівнює 25 ГГц, крива залежності ді-

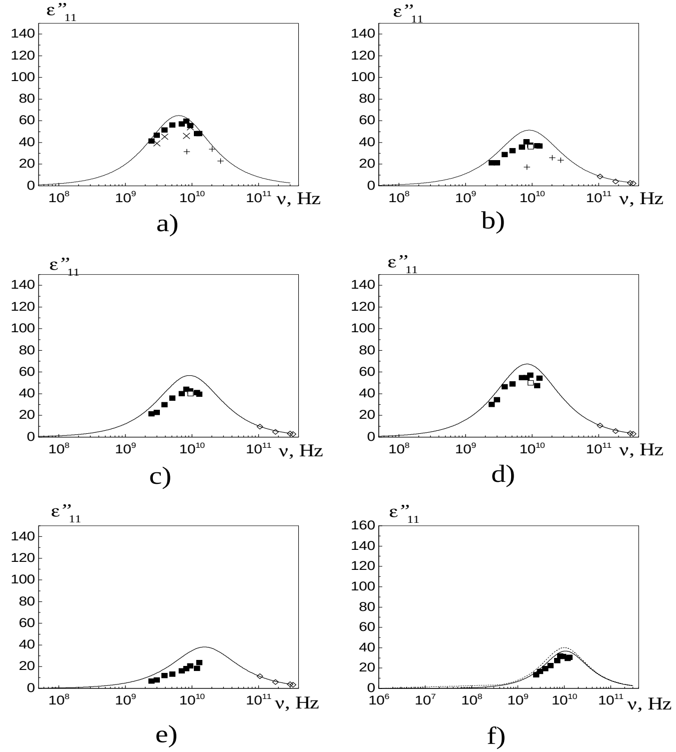


Рис. 4. Частотна залежність уявної частини динамічної діелектричної проникності $\varepsilon''_{11}(\nu)$ Rs при різних температурах T (K): a) – 235, b) – 245, c) – 265, d) – 285, e) – 305, f) – 315. Експериментальні дані взято з робіт: ■ – [5], ○ – [67, 68], ▼ – [72], + – [69], ◊ – [66], × – [65], □ – [70].

електричної проникності від температури стає практично гладкою і не має аномалій. А крива, що визначає залежність $\varepsilon'_{11}(\nu, T)$ від частоти [63] в області дисперсії розміщена лівіше від експериментальних даних, отриманих в наступних роботах, що свідчить про те, що частота релаксації $f = 1/2\pi\tau$ менша в [63], ніж в інших роботах. Однак, як показано в роботі [66], $\varepsilon'_{11}(\nu, T)$ і $\varepsilon''_{11}(\nu, T)$ характеризуються значною дисперсією в широкому інтервалі температур і на частотах 104-380 ГГц.

На рис.5 зображені частотні залежності $\varepsilon'_{11}(\nu, T)$ і $\varepsilon''_{11}(\nu, T)$ кристалу dRs при різних температурах, які отримані на основі теоретичних розрахунків і експериментально [73]. Особливо хороший кількісний опис даних роботи [73] отримано у високотемпературній фазі.

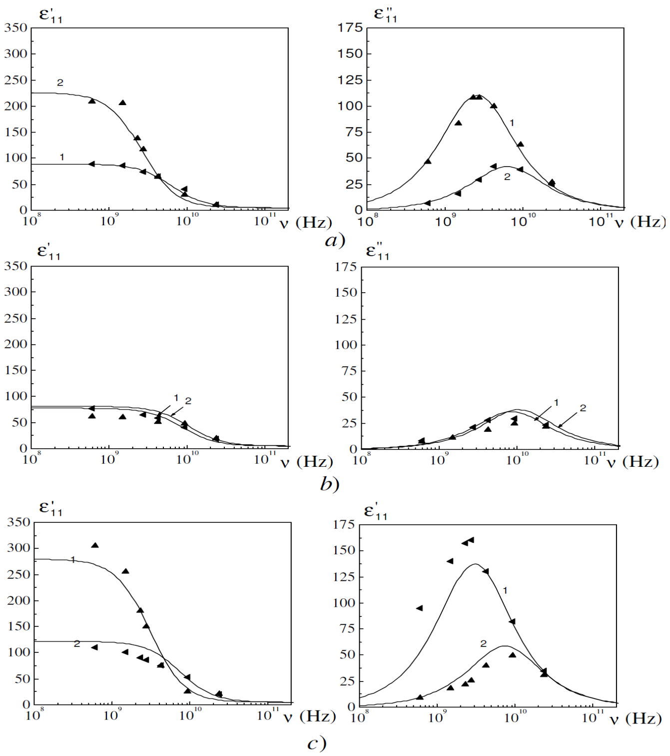


Рис. 5. Частотна залежність дійсної $\varepsilon'_{11}(\nu)$ і уявної $\varepsilon''_{11}(\nu)$ частини динамічної діелектричної проникності dRs при різних температурах T (K): a) – 308 (1), 292 (2), b) – 263 (1), 298 (2), c) – 251 (1), 243 (2). Експериментальні дані взято з роботи [73] – ▲, ◄.

Нижче наведені теоретичні температурні залежності $\varepsilon'_{11}(\nu,T)$ разом з експериментальними даними робіт [5] – рис. 6, [67,68] – рис. 7, [65] – рис. 8, [66] – рис. 9, [64] – рис. 10, [63,69,70,72] – рис. 11. Як видно, спостерігається хороший кількісний опис даних цих експериментів. Для діелектричної проникності $\varepsilon'_{11}(\nu,T)$ сегнетової солі характерним є наявність двох максимумів в точках фазових переходів T_{C2} і T_{C1}, причому $\varepsilon'_{11}(\nu,T_{C1}) > \varepsilon'_{11}(\nu,T_{C2})$. При зростанні частоти величина максимуму $\varepsilon'_{11}(\nu,T)$ зменшується, і при $\nu > 4$ ГГц з'являються мінімуми при T_{C1} і T_{C2}.

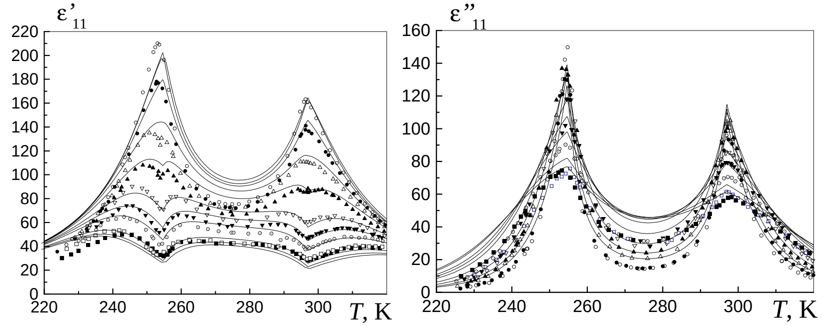


Рис. 6. Залежність дійсної $\varepsilon'_{11}(\nu)$ та уявної $\varepsilon''_{11}(\nu)$ частин динамічної діелектричної проникності Rs від температури при різних частотах ν (GHz): ○ – 2.5, • – 3, △ – 3.9, ▲ – 5.1, ▽ – 7.05, ▼ – 8.25, ⊙ – 9.45, □ – 11.96, ■ - 12.95. Лінії – теоретичні криві, значки – експериментальні значення, взяті з [5].

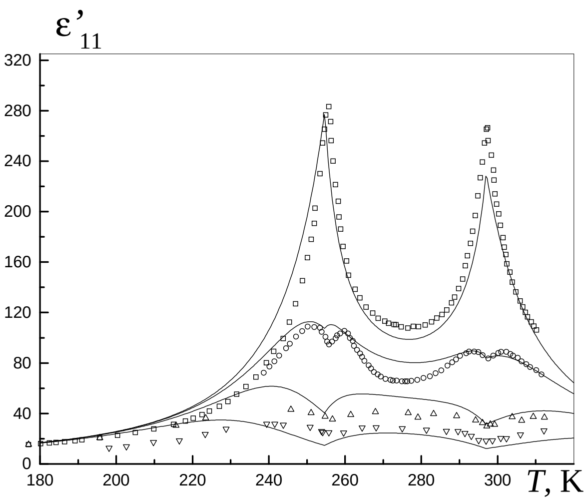


Рис. 7. Залежність дійсної частини динамічної діелектричної проникності $\varepsilon'_{11}(\nu)$ Rs від температури при різних частотах ν (GHz): □ – 0.4-0.8, ○ – 5.1, • – 8.4, △ – 10.2, ▽ – 20.5. Експериментальні значення взято з [67,68].

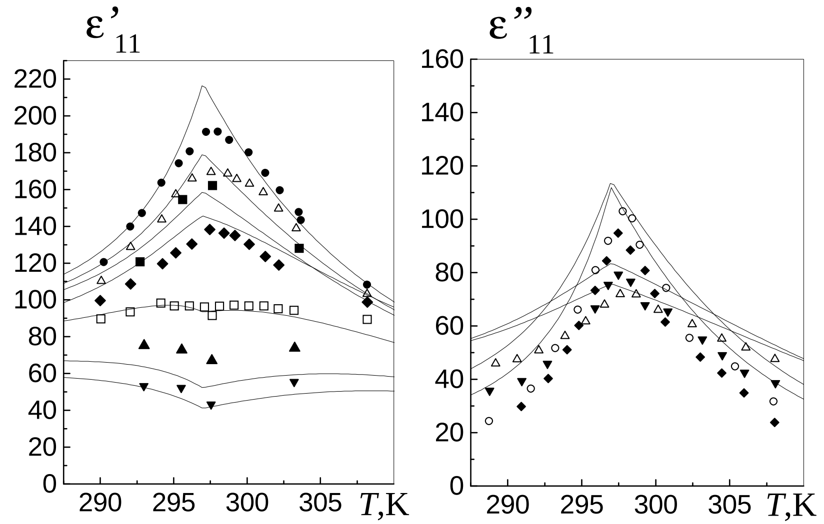


Рис. 8. Залежність дійсної $\varepsilon'_{11}(\nu)$ та уявної $\varepsilon''_{11}(\nu)$ частин динамічної діелектричної проникності Rs від температури при різних частотах ν (GHz): • – 1, △ – 2, ■ – 2.5, ⋄ – 3, □ – 4.5, ▲ – 7, ▼ – 8.25. Експериментальні значення взято з [65].

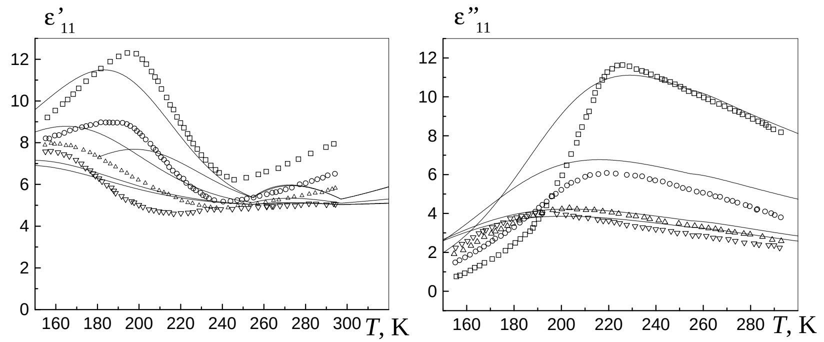


Рис. 9. Залежність дійсної $\varepsilon'_{11}(\nu)$ та уявної $\varepsilon''_{11}(\nu)$ частин динамічної діелектричної проникності Rs від температури при різних частотах ν (GHz): □ – 104.6, ○ – 179.4, △ – 299, ▽ – 329.7. Лінії – теоретичні криві, значки – експериментальні значення, взяті з [66].

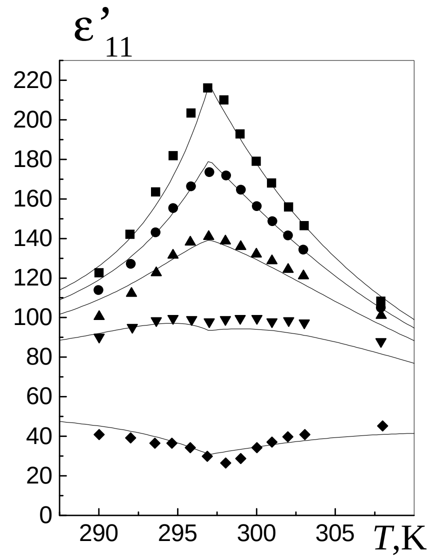


Рис. 10. Залежність дійсної частини динамічної діелектричної проникності $\varepsilon'_{11}(\nu)$ Rs від температури при різних частотах ν (GHz): ■ – 1, • – 2, ▲ – 3, ▼ – 4.5, ⋄ – 10. Експериментальні значення взято з [64].

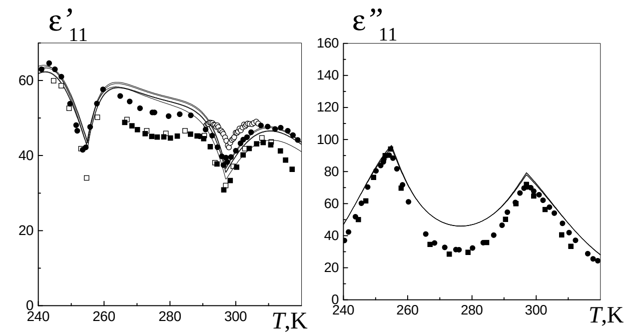


Рис. 11. Залежність дійсної $\varepsilon'_{11}(\nu)$ та уявної $\varepsilon''_{11}(\nu)$ частин динамічної діелектричної проникності Rs від температури при різних частотах ν (GHz): ○ – 9.39 [63], • – 9.45 [69], □ – 9.61 [70], ■ – 9.637 [72].

Температурна залежність розрахованої дійсної $\varepsilon'_{11}(\nu)$ та уявної $\varepsilon''_{11}(\nu)$ частин динамічної діелектричної проникності dRs при різних частотах наведена на рис.12. Отримано хороший кількісний опис даних експерименту роботи [73].

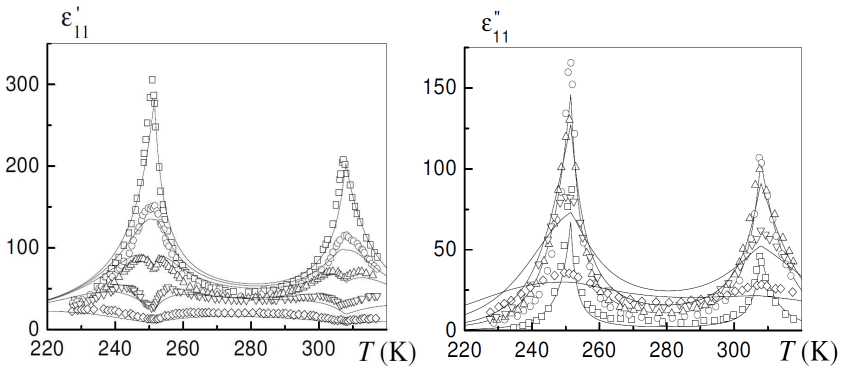


Рис. 12. Залежність дійсної $\varepsilon'_{11}(\nu)$ та уявної $\varepsilon''_{11}(\nu)$ частин динамічної діелектричної проникності dRs від температури при різних частотах ν (GHz): □ – 0.6, ○ – 2.8, △ – 4.29, ▽ – 9.3, ◇ – 24. Лінії – теоретичні криві, значки – експериментальні значення, взяті з [73].

Експериментальні значення дійсної і уявної частин діелектричної проникності dRs на частотах порядку 10^{11}Гц в низькотемпературній парафазі і сегнетоелектричній фазі роботи [66] і результати теоретичного розрахунку наведені на рис.13. Як видно із цих рисунків, якісно відтворено температурний хід $\varepsilon'_{11}(\nu, T)$ і $\varepsilon''_{11}(\nu, T)$.

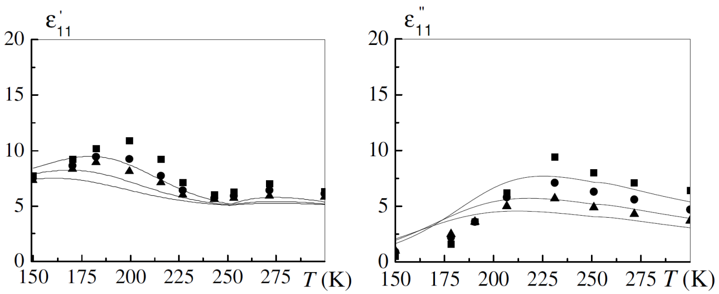


Рис. 13. Залежність дійсної $\varepsilon'_{11}(\nu)$ та уявної $\varepsilon''_{11}(\nu)$ частин динамічної діелектричної проникності від температури при різних частотах ν (GHz): □ – 104.6, ○ – 179.4, △ – 299, ▽ – 329.7. Лінії – теоретичні криві, значки – експериментальні значення, взяті з [66].

На рис. 14 наведена розрахована температурна залежність оберненого часу релаксації τ_1^{-1} і значення τ_1^{-1}, які отримані в роботах [5, 63–66] на основі обробки експериментальних даних для $\varepsilon^*_{11}(\nu, T)$. Так, в роботі [63] час релаксації отриманий у такому вигляді

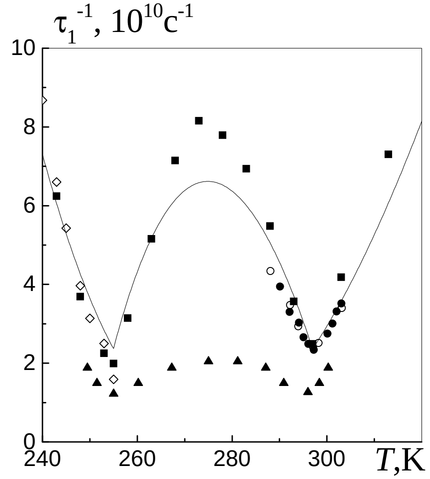


Рис. 14. Залежність від температури оберненого часу релаксації τ_1^{-1}: ● – [64], ○– [65], ■ – [5], ◇ – [66], ▲ – [63].

$$\tau = 0.011(\varepsilon_{11} - \varepsilon_\infty)/2\pi \left(\frac{T}{273}\right)^{1.25} \cdot 10^{-10}\ c,$$

а в [66] для нижньої параелектричної області знайдено

$$\tau^{-1} = 2\pi 3.21(275 - T)^3 \cdot 10^5\ c^{-1}.$$

Як видно з рис. 14, обернений час релаксації (і релаксаційна частота $f = 1/2\pi\tau$), отриманий в роботі [63], менший, ніж наведені у роботах [5, 64–66]. В температурному ході $\tau_1^{-1}(T)$ характерним є наявність двох скінчених мінімумів при температурах фазового переходу T_{C1} і T_{C2}. Величина τ_1^{-1} дуже круто зростає в параелектричних фазах і не за лінійним законом.

На рис.15 наведена залежність від температури оберненого часу релаксації τ_1^{-1} кристалів Rs і dRs. Дейтерування призводить до зменшення τ_1^{-1} у точках фазового переходу і в параелектричних фазах. В сегнетоелектричній фазі τ_1^{-1} Rs приймає менші значення, ніж dRs.

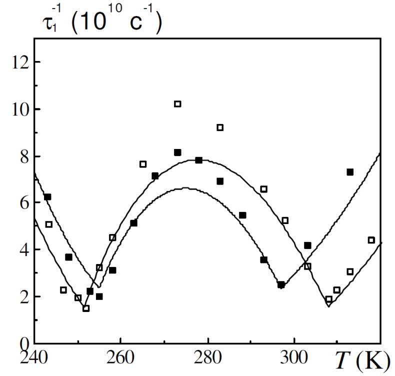


Рис. 15. Залежність від температури оберненого часу релаксації τ_1^{-1} кристалів Rs – ■ [5] і dRs – □ [73].

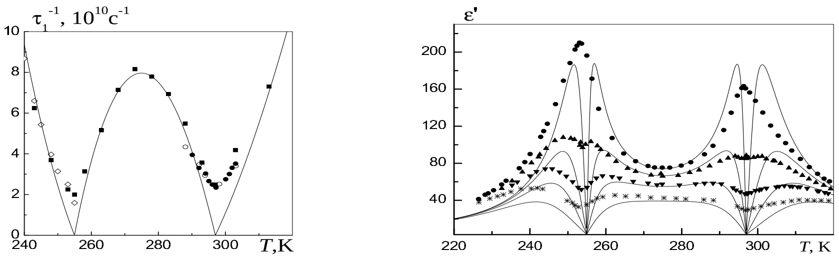
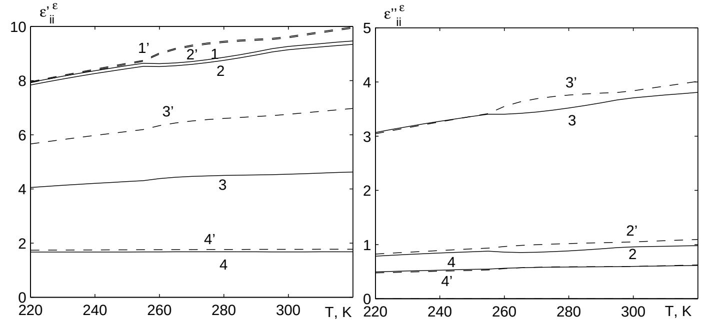


Рис. 16. Обернений час релаксації (зліва) і дійсна частина динамічної діелектричної проникності сегнетової солі при різних частотах • – 2.5, ▲ – 5.1, ▼ – 8.25, $*$ – 12.95 (справа). Рисунок взято з [28]. Лінії – результати для двопідграткової моделі Міцуї без врахування п'єзоелектричного зв'язку. Експериментальні дані для τ_1 взято з • – [64], ○– [65], ■ – [5], ◇ – [66]; для ε – з [5].

Врахування п'єзоелектричного зв'язку вирішує одну із основних проблем, які зустрічаються при описі діелектричної релаксації в Rs. Розрахований в рамках звичайної моделі Міцуї без врахування п'єзоелектричного зв'язку особливий час релаксації в точках Кюрі розбігається (рис. 16),хоча, як видно з наведених на рисунку експериментальних даних, він повинен залишатися скінченним в цих точках. Відповідна діелектрична проникність в точках Кюрі на всіх частотах цього діапазону прямує до значення проникності, пов'язаного з

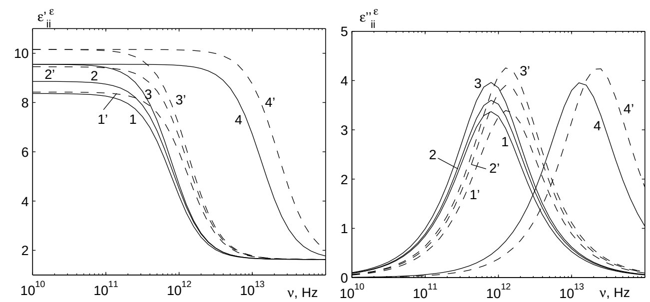
електронним внеском $\varepsilon_{11}^{\varepsilon 0}$ (рис. 16), що теж якісно невірно.

На рис.17 наведена температурна залежність дійсної і уявної частин динамічних діелектричних проникностей затиснутого кристалу $\varepsilon_{22}^{\prime\varepsilon}$, $\varepsilon_{22}^{\prime\prime\varepsilon}$, $\varepsilon_{33}^{\prime\varepsilon}$, $\varepsilon_{33}^{\prime\prime\varepsilon}$, при різних частотах ν, а на рис.18 – частотна залежність цих величин при різних температурах.



а б

Рис. 17. Температурна залежність дійсної (а) і уявної (б) частин динамічних діелектричних проникностей затиснутого кристалу Rs $\varepsilon_{22}^{\prime\varepsilon}$, $\varepsilon_{22}^{\prime\prime\varepsilon}$ (1, 2, 3, 4); $\varepsilon_{33}^{\prime\varepsilon}$, $\varepsilon_{33}^{\prime\prime\varepsilon}$ (1', 2', 3', 4') на частотах ν, Гц: 0 – 1, 1'; 10^{11} – 2, 2'; 10^{12} – 3, 3'; 10^{13} – 4, 4'.



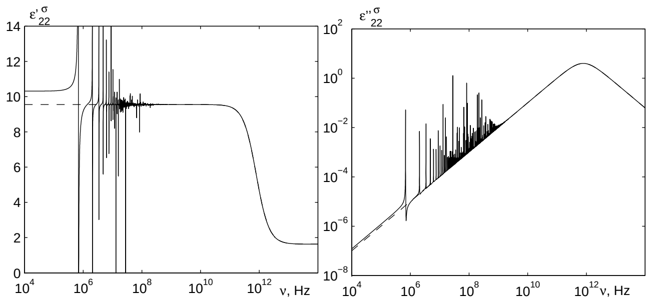
а б

Рис. 18. Частотна залежність дійсної (а) і уявної (б) частин динамічних діелектричних проникностей затиснутого кристалу Rs $\varepsilon_{22}^{\prime\varepsilon}$, $\varepsilon_{22}^{\prime\prime\varepsilon}$ (1, 2, 3, 4); $\varepsilon_{33}^{\prime\varepsilon}$, $\varepsilon_{33}^{\prime\prime\varepsilon}$ (1', 2', 3', 4') при температурах T, K: 240 – 1, 1'; 280 – 2, 2'; 330 – 3, 3', 4, 4' (криві 4, 4' розраховані з $\alpha = 10^{-14}$c).

Оскільки експериментально значення $\varepsilon^{*\varepsilon}_{22}(\nu,T)$ і $\varepsilon^{*\varepsilon}_{33}(\nu,T)$ не вимірювались, то розрахунок цих величин на основі запропонованої теорії проводився із таким α, як у випадку поздовжньої релаксації ($\alpha = 1.7{\cdot}10^{-13}$с), а також, щоб вияснити поведінку цих проникностей від величини α, із $\alpha = 10^{-14}$с. Як видно із рис.18, зменшення α призводить до переміщення кривих $\varepsilon^{*\varepsilon}_{22}(\nu,T)$ і $\varepsilon^{*\varepsilon}_{33}(\nu,T)$ вздовж частотної осі в бік більших частот, при цьому величини $\varepsilon^{*\varepsilon}_{22}(\nu,T)$ і $\varepsilon^{*\varepsilon}_{33}(\nu,T)$ не змінюються. Тому значення параметра α, фактично, ефективно визначає частотну шкалу динамічних процесів. Остаточний вибір величини α може бути здійснений при наявності експериментальних даних для $\varepsilon^{*\varepsilon}_{22}(\nu,T)$ і $\varepsilon^{*\varepsilon}_{33}(\omega,T)$.

При збільшенні частоти значення дійсних частин проникностей $\varepsilon'^{\varepsilon}_{22}(\nu)$, $\varepsilon'^{\varepsilon}_{33}(\nu)$ зменшуються в усьому діапазоні температур, а значення уявних частин зростають до максимальної величини, а потім зменшуються до нуля. Частота релаксації проникності $\varepsilon^{*\varepsilon}_{33}(\nu)$ дещо більша від частоти релаксації $\varepsilon^{*\varepsilon}_{22}(\nu)$.

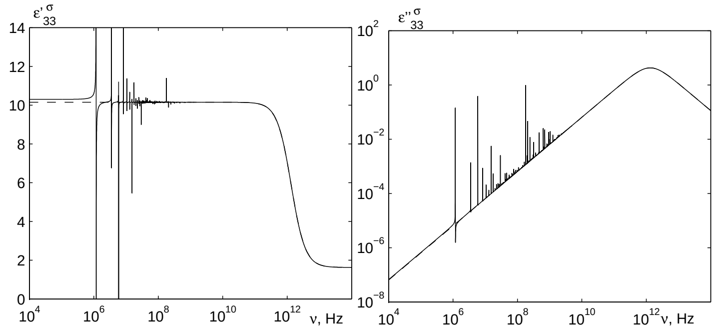
На рис.19, 20 зображено частотні залежності дійсних $\varepsilon'^{\sigma}_{22}(\nu)$ і $\varepsilon'^{\sigma}_{33}(\nu)$ та уявних $\varepsilon''^{\sigma}_{22}(\nu)$ і $\varepsilon''^{\sigma}_{33}(\nu)$ частин динамічної діелектричної проникності вільного кристалу при певній температурі. В області частот $\sim 10^6 - 10^8$Гц має місце дисперсія резонансного типу.



а б

Рис. 19. Частотна залежність дійсної $\varepsilon'^{\sigma}_{22}$ (а) і уявної $\varepsilon''^{\sigma}_{22}$ (б) частин динамічної діелектричної проникності вільного кристалу Rs при температурі 330K (штрихова лінія відповідає затиснутому кристалу).

При $\omega \to 0$ отримуємо статичну діелектричну проникність вільного кристалу. Штрихова лінія відповідає низькочастотному ходу проникності затиснутого кристалу Rs. Вище від резонансної області спостерігається затискання кристалу високочастотним полем, і

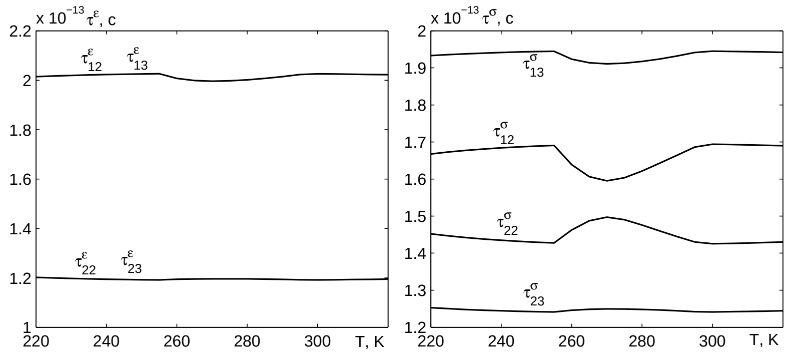


а б

Рис. 20. Частотна залежність дійсної $\varepsilon'^{\sigma}_{33}$ (а) і уявної $\varepsilon''^{\sigma}_{33}$ (б) частин динамічної діелектричної проникності вільного кристалу Rs при температурі 330K (штрихова лінія відповідає затиснутому кристалу).

для проникності затиснутого кристалу вище від частоти 10^{11}Гц має місце дисперсія релаксаційного типу.

Температурні залежності часів релаксації для затиснутого і вільного кристалу Rs наведені на рис.21. Виявилось, що $\tau^{\epsilon}_{12} = \tau^{\epsilon}_{13}$ і

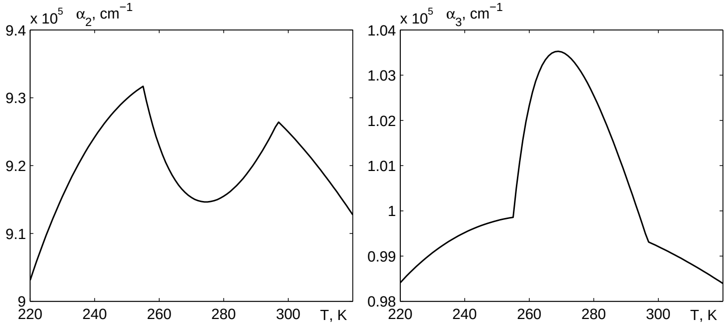


а б

Рис. 21. Температурні залежності часів релаксації τ^{ϵ}_{12}, τ^{ϵ}_{13}, τ^{ϵ}_{22}, τ^{ϵ}_{23} для затиснутого (а) і τ^{σ}_{12}, τ^{σ}_{13}, τ^{σ}_{22}, τ^{σ}_{23} для вільного (б) кристалів Rs.

$\tau^{\epsilon}_{22} = \tau^{\epsilon}_{23}$, і ці часи майже температурно незалежні. Незначно змінюються із температурою в парафазах і часи τ^{σ}_{12}, τ^{σ}_{13}, τ^{σ}_{22}, τ^{σ}_{23}. В сегнетоелектричній фазі ці величини проявляють слабу температурну залежність без особливостей в точках переходу.

На рис.22 представлено температурні залежності коефіцієнтів поглинання звуку α_2 і α_3 на частоті $\nu = 10^{12}$Гц. Коефіцієнт α_3 в точках переходу незначно збільшується, а α_2 в сегнетофазі набуває максимальне значення.

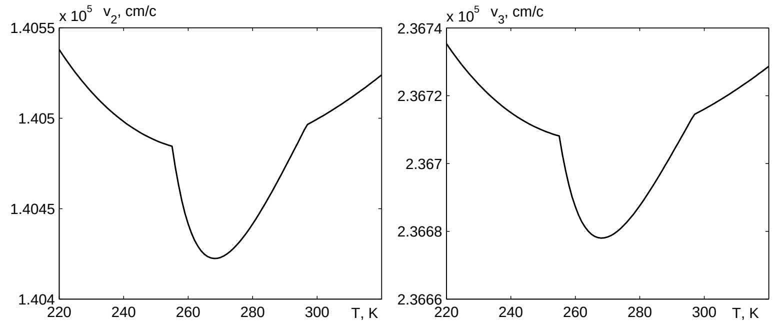


а б

Рис. 22. Температурна залежність коефіцієнта поглинання звуку α_2 (а) і α_3 (б) кристалу Rs на частоті $\nu = 10^{12}$Гц.

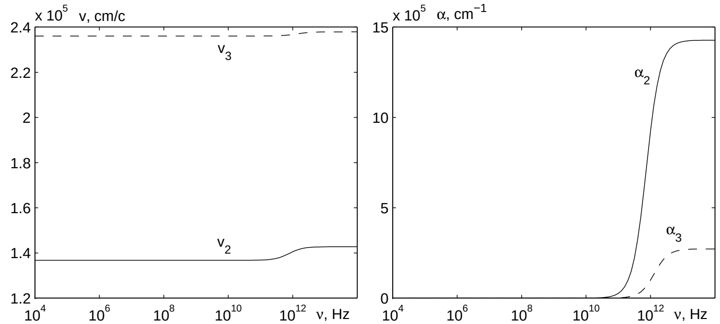
Температурні залежності швидкостей поширення звуку v_2 і v_3 на частоті $\nu = 10^{12}$Гц наведені на рис.23. Швидкості звуку v_2 і v_3 в сегнетофазі набувають мінімального значення, причому v_3^{min} більший від v_2^{min} в ~ 1.7 рази. Відношення v_3 і v_2 при температурах переходу до $v_{2,3}^{min}$ є дуже малим, а саме 1.0004 і 1.0001, відповідно. Тобто, швидкості поширення звуку v_2 і v_3 практично від температури не залежать.

На рис.24 зображено частотні залежності швидкостей поширення звуку v_2 і v_3 та коефіцієнтів поглинання звуку α_2 і α_3 при T=240K. При збільшенні частоти до $\nu \sim 10^{11}$Гц величини швидкостей є сталими і зростають незначно на частотах дисперсії, а потім знову стають частотно незалежними. Коефіцієнти поглинання звуку α_2 і α_3 на частотах, де має місце дисперсія діелектричної проникності, зростають і виходять на насичення, причому $\alpha_3 > \alpha_2$.



а б

Рис. 23. Температурна залежність швидкості звуку v_2 (а) і v_3 (б) в кристалі Rs на частоті $\nu = 10^{12}$Гц.



а б

Рис. 24. Частотна залежність швидкості звуку v_2 і v_3 (а) та коефіцієнта поглинання звуку α_2 і α_3 (б) в кристалі Rs при T=240K.

7. Заключні зауваження

В даній роботі в рамках модифікованої чотирипідграткової моделі сегнетової солі [54, 55] з врахуванням п'єзоелектричного зв'язку методом НСО в наближенні молекулярного поля розраховано компоненти тензора динамічної діелектричної проникності механічно затиснутого та механічно вільного кристалів сегнетової солі. Слід відзначити, що отриманий нами результат для поздовжньої динамічної діелектричної проникності Rs є узагальненням і обгрунтуванням відповідного результату роботи [27]. Проведено грунтовний числовий аналіз на основі отриманих результатів наявних експериментальних даних для динамічних характеристик звичайної та дейтерованої сегнетової солі. Встановлено, що запропонована теорія добре описує експериментальні дані для поздовжніх динамічних характеристик згаданих затиснутих кристалів. Розраховано і проаналізовано частотну та температурну залежності швидкостей v_2 і v_3 та коефіцієнтів поглинання звуку α_2 і α_3.

Врахування п'єзоелектричного зв'язку дало змогу розрахувати динамічну діелектричну проникність механічно вільного і механічно затиснутого кристалів Rs, а також адекватно описати температурну поведінку часу релаксації і дійсної частини діелектричної проникності в точках фазового переходу.

Автори висловлюють глибоку подяку чл.-кор.НАН України І.В.Стасюку за цінні поради і детальне обговорення отриманих результатів, а також кандидату фіз.-мат. наук А.С.Вдовичу за допомогу при проведенні числових розрахунків і оформленні роботи.

Література

1. Иона Ф., Ширанэ Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. - М.: Мир, 1965. - 555 с.
2. Смоленский Г.А. и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Наука, Ленинград, 1971. - 476с.
3. Beevers C.A., Hughes P.W. The crystal structure of Rochelle salt (sodium potassium tartrate tetrahydrate $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$) // Proc Roy Soc. – 1941. – Vol. 177. – P. 251-259.
4. Frazer B.C., McKeown M., Pepinsky R. Neutron diffraction studies of Rochelle salt single crystals // Phys. Rev. – 1954. – Vol. 94. – P. 1435-1439.
5. Sandy F., Jones R.V. Dielectric relaxation of Rochelle salt // Phys. Rev. – 1968. – Vol. 168, no. 2. – P. 481–493.
6. Kamba S., Schaack G., Petzelt J. Vibrational spectroscopy and soft-mode behavior in Rochelle salt // Phys. Rev. B. – 1995. – Vol. 51, no. 21. – P. 14998–15007.
7. Волков А.А., Козлов Г.В., Крюкова Е.Б., Петцелт Я. Низкотемператур- ные превращения релаксационных мягких мод в кристаллах семейства сегнетовой соли // ЖЭТФ. – 1986. – Т. 90, No. 1. – С. 192–200.
8. Shiozaki Y., Shimizu K., Suzuki E., Nozaki R. Structural change in the paraelectric phase of rochelle salt // J. Korean Phys. Soc. – 1998. – Vol. 32, no. 91. – P. S192–S194.
9. Hlinka J., Kulda J., Kamba S., Petzelt J. Resonant soft mode in Rochelle salt by inelastic neutron scattering // Phys. Rev. B. – 2001. – Vol. 63, no. 5. – P. 052102–4.
10. Shiozaki Y., Shimizu K., Nozaki R. Disordered feature in Rochelle salt // Ferroelectrics. – 2001. – Vol. 261. – P. 239–244. 216.
11. Noda N., Nozaki R., Shiozaki Y. Calorimetric measurements of the phase transition in Rochelle salt – ammonium Rochelle salt mixed crystals // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 62, no. 18. – P. 12040–12044. 217.
12. Suzuki E., Amano A., Nozaki R., Shiozaki Y. A structural study of the ferroelectric phase of Rochelle salt // Ferroelectrics. – 1994. – Vol. 152. – P. 385–390.
13. Iwata Y., Koyano N., Shibuya I. An X-ray diffraction study of paraelectric Rochelle salt structure // Annu. Repts. Res. React. Inst. Kyoto Univ. – 1989. – Vol. 22. – P. 87–91.
14. Mitsui T. Theory of the ferroelectric effect in Rochelle salt // Phys. Rev. – 1958. – Vol. 111, no. 5. – P. 1259–1267.
15. Zeks B., Shukla G.G., Blinc R., Dynamics of ferroelectric Rochelle salt. // Phys. Rev. B. – 1971. – Vol. 3. – P. 2305–2311.
16. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М.: Наука, 1973. – 328с.
17. Kalenik J. Pseudospin model for the ferroelectric Rochelle salt in the molecular field approximation. // Acta Phys. Pol. – 1975. – Vol. A48, N3. – P. 387–395.
18. Zeks B., Shukla G.G., Blinc R., Dynamics of ferroelectric Rochelle salt. // J.Phys. C. – 1972. – Vol. 33. – P. 67–68.
19. Glauber R.J. Time-dependent statistics of the Ising model. // J. Math. Phys. – 1963. – Vol. 4, N2. – P. 294–307.
20. Блинц Р., Жекш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки. - М.: Мир, 1975. - 398 с.
21. Левицький Р.Р., Верхоляк Т.М., Кутний І.В., Гіль І.Г. Дослідження сегнетоактивних сполук типу лад-безлад з асиметричним одночастинковим потенціалом з двома мінімумами. // Львів, 2001, 46с. (Препринт/ICMP-01-11U).
22. Levitskii R.R., Verkholyak T.M., Kutny I.V., Hil I.G. Investigation of ferroelectric order-disorder type compounds with asymmetric double-well potential. // Preprint cond-mat/0106351.
23. Дубленич Ю.І. Фазові переходи в моделі Міцуї. // Львів, 2002, 37с. (Препринт/ICMP-02-15U).

24. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Вараницкий В.И. Релаксационная динамика сегнетоактивных соединений типа порядок-беспорядок с асиметричным одночастичным потенциалом с двумя минимумами. // УФЖ. – 1980, 25, No. 11. – С. 1766–1774.
25. Левицкий Р.Р., Антоняк Ю.Т., Зачек И.Р. Релаксационные явления в дейтерированной сегнетовой соли. // УФЖ. – 1981. – Vol. 26, No. 11. – С. 1835–1838.
26. Антоняк Ю.Т., Волков А.А., Зачек И.Р., Козлов Г.В., Лебедев С.П., Левицкий Р.Р. Фундаментальная диэлектрческая дисперсия в дейтерированной и обычной сегнетовой соли // Москва, 1982, 19с. (Препринт физического института АН СССР им. П.Н. Лебедева No. 59.)
27. Levitskii R.R., Zachek I.R., Verkholyak T.M., Moina A.P. Dielectric, piezoelectric, and elastic properties of the Rochelle salt $NaKC_4H_4O_6{\cdot}4H_2O$: A theory. // Phys. Rev. B. – 2003. – Vol. 67, No. 17. – P. 174112 (12).
28. Levitskii R.R., Zachek I.R., Verkholyak T.M., Moina A.P. Role of piezoelectricity in dielectric response of Rochelle salt type crystals. // Condens. Matter Phys. – 2003. – Vol. 6, No. 2(34). – P. 261–270.
29. Козлов Г.В., Крюкова Е.Б., Лебедев С.П., Собянин А.А. Статические и динамические свойства сегнетовой соли как системы, близкой к двойной критической точке // ЖЭТФ. - 1988. - Т. 94, No. 8. - С. 304–318.
30. Levitskii R.R., Zachek I.R., Moina A.P., Andrusyk A.Ya. Isotopic effects in partially deuterated piezoelectric crystals of Rochelle salt. // Condensed Matter Physics, 2004. – Vol. 7, N1(37). – P. 111–139.
31. Moina A.P., Levitskii R.R., Zachek I.R. Piezoelectric resonance and sound attenuation in the Rochelle salt $NaKC_4H_4O_6{\cdot}4H_2O$ // Phys. Rev. B. - 2005. - Vol. 71. – P. 134108 (8).
32. Levitskii R.R., Zachek I.R., Andrusyk A.Ya. The thermodynamics of the Rochelle salt $NaKC_4H_4O_6{\cdot}4H_2O$ crystal studied within the Mitsui model extended by piezoelectric interaction and transverse field // J. Phys. Stud. - 2010. - Vol. 14, №3. - P. 3701.
33. Левицький Р.Р., Андрусик А.Я. Дослідження кристалів $NaKC_4H_4O_6{\cdot}4H_2O$, $RbHSO_4$, NH_4HSO_4 в рамках моделі Міцуї із врахуванням тунелювання // Львів, 2005, 63с. (Препринт/ICMP-05-13U).
34. Levitskii R.R., Andrusyk A.Ya., Zachek I.R. Dynamics of the Rochelle salt $NaKC_4H_4O_6{\cdot}4H_2O$ crystal studied within the Mitsui model extended by piezoelectric interaction and transverse field // Condens. Matter Phys. Stud. - 2010. - Vol. 13, №1. - P. 13705.

35. Волков А., Гончаров Ю., Козлов Г. Обнаружение мягкого оптического фонона в сегнетовой соли // Письма в ЖЭТФ. – 1985. – Т. 41, №1. – С. 16-18.
36. Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. - М.: Гостехиздат, 1946. - 120с.
37. Heims S.P. Master equation for Ising model // Phys. Rev. – 1965. – Vol. 138, №2A. – P. 587-590.
38. Wangsness R.K., Bloch P. The dynamical theory of nuclear in- duction // Phys.Rev. – 1953. – Vol. 89, №4. – P. 728-739.
39. Провоторов Б.Н. Квантовостатистическая теория перекрестной релаксации // Журн. экспер. и теор. физики. - 1962. - Т. 42, № 3. - С. 882-888.
40. Пелетминский СВ., Яценко А.А. К квантовой теории кинетичес ких и релаксационных процессов // Журн. экспер. и теор. фи зики. - 1967. - Т. 53, № 10. - С. 1327-1339.
41. Ахиезер А.И., Пелетминский СВ. Методы статистической, физики. - М.: Наука, 1971. - 361 с.
42. Петров Э.Г. Кинетические уравнения для квантовых подсистем с конечным числом степеней свободы в конденсированной среде // Теорет. и мат. физика. - 1981. - Т. 46, №1. - С. 99-110.
43. Зубарев Д.Н. Неравновесная статистическая термодинамика. - М.: Наука, 1971. - 416 с.
44. Покровский Л.А. Получение обобщенных кинетических уравнений с помощью неравновесного статистического оператора // ДАН СССР. - 1968. - Т. 183, № 4. - С. 806-809.
45. Покровский Л.А. Метод неравновесного статистического оператора и обобщенные кинетические уравнения. - Киев, 1968.- 29 с- (Препринт/АН УССР. Ин-т теор. физ.; ИТФ-68-78).
46. Зубарев Д.Н. Современные методы статистической теории неравновесных процессов // В кн. Итоги науки и техники. Современые проблемы математики. - М.:Винити, 1980. - Т. 15. - СЛЗI-226,
47. Berim G.O., Kessel A.R. Kinetics of the Ising magnet. I.General theory // Physica. – 1980. – Vol. 101A, №1. – P. 112-126.
48. Berim G.O., Kessel A.R. Kinetics of the Ising magnet. II. One-ditnensional model // Physica. – 1980. – Vol. 101 A, № 1. – P. 127-144.
49. Кессель А.Р., Берим Г.О. Магнитный резонанс изинговских магнетиков. - М.: Наука, 1982. - 147 с.
50. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Токарчук М.В. К теории релаксационных явлений в квазиодномерных сегнетоэлектриках ти-

па порядок-беспорядок. Метод неравновесного статистического оператора. - Львов, 1991. - 40 с. (Препринт/ИФКС НАН Украины; ИФКС-91-65Р).
51. Levitskii R.R., Sokolovskii R.O. Relaxation dynamics of disordered Ising-like models. Cond. Matt. Phys. – 1999. – Vol. 2, N 3(9). – P. 393-400.
52. I. Stasyuk, O. Velychko Theory of Rochelle salt: beyond the Mitsui model // Ferroelectrics. – 2005. – Vol. 316. – P. 51–58.
53. Fugiel B. Transverse electric field effect in ferroelectrics with hydrogen bonds // Physica B: Condensed Matter. – 2003. – Vol. 325. – P. 256–258.
54. Левицький Р.Р., Zachek I. R., Vdovych A.S. Вплив поперечних електричних полів на діелектричні, п'єзоелектричні, пружні і теплові властивості сегнетової солі // Львів, 2009, 53с. (Препринт/ICMP-09-02U).
55. Levitsky R.R., Zachek I.R., Vdovych A.S., Stasyuk I.V. The effect of transverse electric fields on dielectric, piezoelectric, elastic and thermal properties of the Rochelle salt $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ // Condens. Matter Phys. - 2009. - Vol. 12, No 2. - P. 295-317.
56. Ubbelohde A.R., Woodward I. Структурные и тепловые свойства кристаллов. Роль водородных связей в сегнетовой соли. Proc. Roy. Soc. – 1946. – Vol. 185. – P. 448–452.
57. Vigness J. Расширение сегнетовой соли. Phys. Rev. – 1935. – Vol. 48. – P. 198-202.
58. Bronowska W.J. Thermal expansion and phase transitions of sodium potassium tartrate tetrahydrate (R_s). J. Appl. Crystallogr. – 1981. – Vol. 14. – P. 203-207.
59. Сердобольская О.Ю. Упругие свойства сегнетовой соли – системы с двойной критической точкой. Sol. Stat. Phys. – 1996. – Т. 38, N 5. – С. 1529–1535.
60. Мэзон И. Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультраакустике // Изд. "ИЛ Москва, 1952, с.447.
61. Forsch K., Muser H.E. // Z. Naturforsch. – 1968. – Vol. a.23. – P. 1231.
62. Петров В.М. Диэлектрические и нелинейные свойства сегнетовой соли на сверхвысоких частотах. Кристаллография. – 1962. – Т. 7. – С. 403–407.
63. Akao H., Sasaki T. Dielectric dispersion of Rochelle salt in the microwave region. J. Chem. Phys. – 1955. – Vol. 23. – P. 2210–2214.
64. Muser H.E., Pottharat J. Zum dielectrischen Verhalten von Seignettesalz im Bereich der Dezimeter- und Zentimeterwellen. Phys. Stat. Sol. – 1967. – P. 109–113.
65. Kolodziej H. Dielectric Relaxation in Ferroelectrics of the Order-Disorder Type in Dielectric and Related Molecular Processes. vol.2, London WIVOBN, The Chemical Society Burlington House. – 1975. – P. 249–287.
66. Волков А.А., Козлов Г.В., Лебедев С.П. Сублимированные диэлектрические спектры сегнетовой соли. Журн. экспер. и теор. физики. – 1980. – Т. 79. – С. 1430–1436.
67. Поплавко Ю.М., Мериакри В.В., Переверзева Л.П., Алешечкин В.Н., Молчанов В.И. Исследование диэлектрических свойств сегнетовой соли на частотах 1Гц - 300 ГГц. ФТТ. – 1973. – Т. 15. – С. 2515-2518.
68. Поплавко Ю.М., Соломонова Л.П. Частотные характеристики кристаллов триглицин-сульфатов и сегнетовой соли. Изв. АН СССР., сер. физ. – 1967. – С. 1771–1774.
69. Переверзева Л.П. Проявление динамических свойств в дисперсии диэлектрической проницаемости водородсодержащих сегнетоэлектриков. В сб.: Механизмы релаксационных явлений в твердых телах, Каунас. – 1974. – С. 223–227.
70. Baumler P., Blum W., Deyda H. Messung der Komplexen Dielectrizitätskonstanten von Seignette-Salz bei 10 GHz in Abhängigkein von der Temperatur.
71. Jackle W., Messung der Komplexen Dielectrizitätskonstante von Segnettesalz bei der Frequenz 10 GHg in Abhänhigkeit von der Temperatur und einer elektrischen Vorspannung. Z. angew. Phys. – 1960. – Vol. 12. – P. 148–155.
72. Dejda H. Das Temperaturrerhalten der Dielectrizitätskonstante von Seignettesaltz im Mikrowellengebiet. Z. Naturforschg22a. – 1967. – P. 1139–1140.
73. Horioka M., Abe R. Dielectric relaxation of deuterated Rochelle salt // Jap. J. Appl. Phys. – 1979. – Vol. 18, No 11. – P. 2065-2071.
74. Zeks B., Shukla G.C., Blinc R. Dynamics of Ferroelectric Rochelle Salt. Phys. Rev. B. – 1971. – Vol. 3, N 7. – P. 2306-2309.

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; “Referatyvnyj Zhurnal”; “Dzherelo”.

CONTACT INFORMATION:
Institute for Condensed Matter Physics
of the National Academy of Sciences of Ukraine
1 Svientsitskii Str., 79011 Lviv, Ukraine
Tel: +38(032)2761978; Fax: +38(032)2761158
E-mail: cmp@icmp.lviv.ua   http://www.icmp.lviv.ua