

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-97-10U

Р.О.Соколовський

ТЕРМОДИНАМІКА, КОРЕЛЯЦІЙНІ ФУНКЦІЇ І
РЕЛАКСАЦІЙНА ДИНАМІКА НЕВПОРЯДКОВАНИХ
СЕГНЕТОАКТИВНИХ КРИСТАЛІВ З АСИМЕТРИЧНИМ
ОДНОЧАСТИНКОВИМ ПОТЕНЦІАЛОМ З ДВОМА
МІНІМУМАМИ

УДК: 537.226; 537.311.33

PACS: 64.60.Cn

Термодинаміка, кореляційні функції і релаксаційна динаміка неупорядкованих сегнетоактивних кристалів з асиметричним одночастинковим потенціалом з двома мінімумами

Р.О.Соколовський

Анотація. Розглядається неупорядкована модель сегнетоелектриків типу порядок-безпорядок з асиметричним двомінімумним потенціалом. Для випадків рівноважного і нерівноважного безладу розраховані термодинамічні і динамічні характеристики моделі в наближенні двочастинкового кластера по короткосяжній взаємодії з врахуванням далекодії в наближенні молекулярного поля. Модель забезпечує хороший кількісний опис результатів діелектричних вимірювань у кристалах сегнетової солі, гідросульфату рубідію та їх дейтерованих аналогах.

Thermodynamics, correlation functions and relaxational dynamics of disordered ferroelectric crystals with asymmetric one-particle double-well potential

R.O.Sokolovskii

Abstract. A disordered model for ferroelectrics of order-disorder type with asymmetric double-well potential is considered. Thermodynamic and dynamic properties of the model are studied within two-site cluster approximation for short-range interaction and mean field approximation for long-range interaction. Both annealed and quenched types of disorder are studied. The results provide good quantitative description for dielectric measurements in crystals of Rochelle salt, $RbHSO_4$ and their deuterated isomorphs.

Подається до Український фізичний журнал
Submitted to Український фізичний журнал

1. Вступ

Сегнетоактивні кристали типу порядок–безпорядок з асиметричним двомінімумним потенціалом володіють цілим рядом особливих властивостей. Особливий інтерес представляють такі сполуки, як сегнетова сіль (Rs), $RbHSO_4$, NH_4HSO_4 , $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ та ін.

Сегнетова сіль, структура якої та існуючі уявлення про механізм фазового переходу в ній описані в [1,2], являє собою подвійний тарtrat натрію–калію $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$. Найбільш характерною особливістю Rs є наявність у неї двох точок Кюрі. Сегнетоелектрична фаза, яка існує в інтервалі температур від $T_{c2} = 255K$ до $T_{c1} = 297K$ (в дейтерованому кристалі $T_{c2} = 251K$ і $T_{c1} = 308K$), є моноклінною і належить до просторової групи $C_2^2 - P2_1$. В низькотемпературній і високотемпературній фазах Rs описується ромбічною просторовою групою $D_2^3 - P2_12_12$. Фазові переходи в сегнетовій солі є переходами другого роду. Вся структура Rs характеризується нескінченними спіральними ланцюжками водневих зв'язків $O - H \dots O$ між молекулами кристалічної води і атомами кисню аніонів. Вважається, що головна роль у виникненні сегнетоелектричних властивостей в Rs належить дипольним моментам гідроксильних груп $(OH)_5$ і, до деякої міри, молекул води $(H_2O)_8$. Ці диполі рухаються в асиметричних потенціалах з двома мінімумами. Зміна орієнтації гідроксильної групи $(OH)_5$, яка веде до зміни напрямку її електричного моменту, спричиняє зсув протонів вздовж осі a і дає головний внесок у виникнення спонтанної поляризації. Положення диполів, пов'язаних з гідроксильною групою $(OH)_5$, показано на рисунку 1.

Сегнетоелектричні властивості кристалу $RbHSO_4$ були відкриті в 1960 р. [4]. Для $RbHSO_4$ характерна наявність однієї точки Кюрі ($T_c = 265K$), виникнення спонтанної поляризації вздовж осі c проходить плавно, що свідчить про фазовий перехід другого роду. Кристал $RbDSO_4$ має фазовий перехід при температурі Кюрі $T_c \approx 252K$. При цьому симетрія кристалу змінюється з $B2_1/a$ на Ba , в елементарній комірці містяться шістнадцять формульних одиниць [5]. Елементарна комірка $RbHSO_4$ показана на рисунку 2. З нейтронних і рентгеноструктурних вимірювань [5] в кристалі $RbHSO_4$, дослідів ЯМР на ядрах Rb^{87} [6] і D^2 [7] в $RbDSO_4$, а також з інфрачервоних і раманівських спектрів [8] розсіяння світла в $RbHSO_4$ випливає, що фазовий перехід є переходом порядок – безпорядок та пов'язаний з впорядкуванням сульфатних груп SO_4 типу S1, які рухаються в асиметричних потенціальних ямах з двома мінімумами. Протони на водневих зв'язках у цьому кристалі впорядковані вже в параелек-

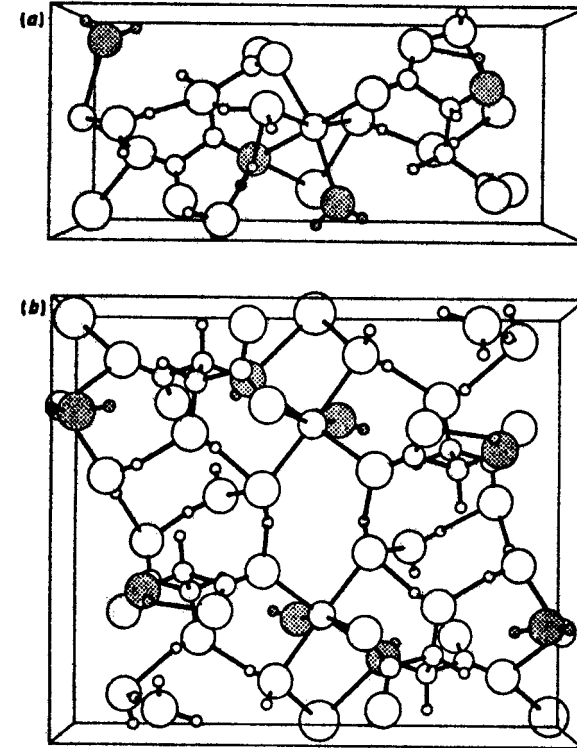


Рис. 1: Кристалічна структура сегнетової солі [3]. Показані проекції вздовж x -осі (а) та вздовж z -осі (b), причому зображені лише дві з чотирьох формульних одиниць у елементарній комірці. Гідроксильні групи $(OH)_5$ та молекули води $(H_2O)_8$ заштриховані. Зображені атоми H, C, Na, O, K (перечислені у порядку зростання діаметра).

тричній фазі.

Найбільш успішна мікроскопічна модель цього класу кристалів була запропонована Міцуї [9]. У роботах [10,11] для опису Rs був введений псевдоспіновий формалізм. Термодинаміка Rs у наближенні молекулярного поля була розглянута в ряді робіт [11–13], отримані температурні залежності поляризацій підґраток, статична діелектрична проникність, температури Кюрі-Вейса. При цьому в [12] проведено важливе дослідження залежності характеру фазового переходу від параметрів моделі. В [14] було показано, що модель Rs мож-

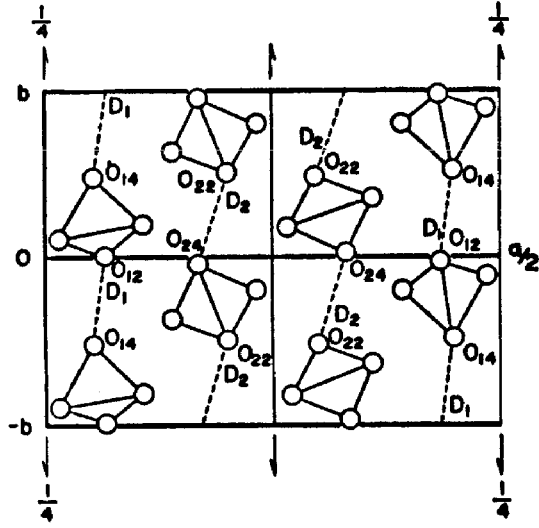


Рис. 2: Схематичне зображення кристалічної структури $RbDSO_4$ [6]. Показані тетраедри SO_4 і водневі зв'язки між ними у проекції на (001) площину. Атоми, показані на рисунку мають c -координату (у долях від довжини ребра елементарної комірки) від 0 до 0.5. Положення атомів, які мають c -координату від 0.5 до 1, може бути отримане з допомогою операції симетрії відносно двократною гвинтової осі, що проходить через $a = 1/4$. Група симетрії $B2_1/a$ кристалу має ще й наступні симетрії: інверсії в точках $(1/4, 1/2, 1/4)$ і $(1/2, 1/2, 1/2)$ та ковзні площини при $b = 1/4$ і $3/4$.

на застосувати до сегнетоактивних сполук $RbHSO_4$ та NH_4HSO_4 , і в рамках цієї моделі розглянути деякі їхні термодинамічні властивості. В роботах [15–19] досліджено температурну залежність поляризації і статичної діелектричної проникності моделі в наближенні молекулярного поля (НМП) та обговорено на основі отриманих результатів експериментальні дані щодо Rs , dRs і $RbHSO_4$. Однак в рамках даного наближення не вдалось досягнути хорошого кількісного опису температурної залежності діелектричної проникності для Rs і dRs при $|\Delta T| < 10K$. У [20] теж відмічено, що НМП виявляється недостатнім для опису дослідних даних у розглядуваних кристалах. Тому бажані спроби більш точних методів дослідження фазових переходів у цих системах. У роботі [20,21] розглянута модель, що складається з двох ланцюжків ізінгівських спінів, які зна-

ходяться в асиметричному потенціалі. Взаємодія між ланцюжками описується в НМП, а взаємодія найближчих сусідів в ланцюжках врахована точно. У роботі [22] точно врахована ще й взаємодія між парою ланцюжків. У цих роботах було показано, що врахування короткосяжних кореляцій “деформує” фазову діаграму і проведено аналіз залежності температурного ходу поляризації від параметрів взаємодії.

Релаксаційні явища в Rs і dRs вперше вивчались у роботах [11,23]. В [11] на основі методу Глаубера [24], а в [23] на основі рівняння Блоха [25] розраховані часи релаксації в НМП для Rs і dRs . У роботах [14–19] у цьому ж наближенні досліджені температурна і частотна залежність комплексної діелектричної проникності Rs і dRs та проведено обговорення експериментальних даних на основі отриманих результатів. Як і для термодинамічних властивостей, вдалось отримати в рамках НМП задовільну кількісну узгодженість теорії з експериментом для Rs і dRs при $|\Delta T| < 10K$.

У даній роботі, враховуючи квазіодновимірний характер взаємодії елементів структури, що впорядковуються в розглядуваних кристалах, термодинамічні і динамічні властивості будемо досліджувати в кластерному наближенні: взаємодію найближчих сусідів в ланцюжках враховуватимемо в наближенні двочастинкового кластера (НДК), а взаємодію між ланцюжками і неближніми сусідами — в НМП.

2. Постановка задачі

Розглянемо модель сегнетоелектриків типу порядок-безпорядок із асиметричним одночастинковим потенціалом з двома мінімумами, яка описується гамільтоніаном

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{\substack{ij \\ ab}} J_{\frac{i}{a} \frac{j}{b}} S_{\frac{i}{a}} S_{\frac{j}{b}} - \sum_{ia} \Gamma_{\frac{i}{a}} S_{\frac{i}{a}} - \sum_i (\Delta_{\frac{i}{+}} S_{\frac{i}{+}} - \Delta_{\frac{i}{-}} S_{\frac{i}{-}}) - \frac{1}{2} \sum_{\substack{ij \\ ab}} I_{\frac{i}{a} \frac{j}{b}}. \quad (2.1)$$

Це гамільтоніан двопідграткової ізінгівської моделі з внутрішнім полем $\Delta_{\frac{i}{a}}$, яке і описує асиметрію одночастинкового потенціалу. Тут індекси a і b нумерують підгратки і набувають двох значень $+$ і $-$ (відповідно до знаку внутрішнього поля $\Delta_{\frac{i}{a}}$ в підгратці); індекси i, j позначають номер вузла в підгратці ($i = 1 \dots N$); псевдоспінові змінні $S_{\frac{i}{a}}$ приймають значення ± 1 . Дефекти гратки, часткове дейтеру-

вання кристалу приводять до того, що взаємодія J , поле κ , асиметрія Δ є різними на різних вузлах і залежать від сортової конфігурації:

$$J_{\frac{i}{a}\frac{j}{b}} = \sum_{\alpha\beta} J_{\frac{i}{a}\alpha, \frac{j}{b}\beta} X_{\frac{i}{a}\alpha} X_{\frac{j}{b}\beta}, \quad (2.2)$$

$$\Gamma_{\frac{i}{a}} = \sum_{\alpha} \Gamma_{\frac{i}{a}\alpha} X_{\frac{i}{a}\alpha}, \Delta_{\frac{i}{a}} = \sum_{\alpha} \Delta_{\alpha} X_{\frac{i}{a}\alpha}. \quad (2.3)$$

Тут оператори $X_{\frac{i}{a}\alpha}$ описують сортову конфігурацію: $X_{\frac{i}{a}\alpha} = 1$, якщо на вузлі $\frac{i}{a}$ знаходиться псевдоспін сорту α , інакше $X_{\frac{i}{a}\alpha} = 0$. У випадку моделі з рівноважним безладом на властивості системи впливає пряма взаємодія між псевдоспінами, яку теж слід врахувати в гамільтоніані H :

$$I_{\frac{i}{a}\frac{j}{b}} = \sum_{\alpha\beta} I_{\frac{i}{a}\alpha, \frac{j}{b}\beta} X_{\frac{i}{a}\alpha} X_{\frac{j}{b}\beta}. \quad (2.4)$$

Повна статистична інформація про систему міститься в твірних функціях

$$\text{НРБ: } F = \langle \ln \mathcal{Z} \rangle_x, \quad \mathcal{Z} = \text{Sp}_{\{S\}} e^{-H/\theta}, \quad \theta = 1/k_B T \quad (2.5)$$

$$\text{РБ: } \mathcal{F} = \ln \mathcal{Z}, \quad \mathcal{Z} = \text{Sp}_{\{S, X\}} e^{-\mathcal{H}/\theta}, \quad \mathcal{H} = H - \sum_{i\alpha} \nu_{i\alpha} X_{\frac{i}{a}\alpha} \quad (2.6)$$

Через них виражаються термодинамічні потенціали: вільна енергія $A = -\theta F$, потенціал Гіббса $\Omega = -\theta \mathcal{F}$ і кореляційні функції. Різним типам безладу відповідають різні усереднення, наприклад, спостережувані величини виражаються через наступні кореляційні функції:

$$\text{НРБ: } M_{i_1\alpha_1 \dots i_n\alpha_n}^{(2)} = \langle \langle S_{i_1\alpha_1} \dots S_{i_n\alpha_n} \rangle_H^c \rangle_x, \quad (2.7)$$

$$\text{РБ: } \mathcal{M}_{i_1\alpha_1 \dots i_n\alpha_n}^{(2)} = \langle \mathcal{S}_{i_1\alpha_1} \dots \mathcal{S}_{i_n\alpha_n} \rangle_{\mathcal{H}}^c, \quad (2.8)$$

де

$$\langle \dots \rangle_H = \frac{1}{Z} \text{Sp}_{\{S\}} e^{-H/\theta} (\dots); \quad \langle \dots \rangle_{\mathcal{H}} = \frac{1}{Z} \text{Sp}_{\{S\}} e^{-\mathcal{H}/\theta} (\dots) \quad (2.9)$$

позначають термодинамічні усереднення, а $\langle \dots \rangle_x$ — це усереднення за сортовими конфігураціями, що виконується у випадку нерівноважного безладу з певним розподілом, який залежить від умов приготування (замерзання) системи. Для випадку рівноважного безладу ми ввели загальне позначення для операторів S , X :

$$\mathcal{S}_{i\alpha} = \begin{cases} S_{i\alpha}, & \alpha \leq \Omega \\ X_{i\alpha-\Omega}, & \alpha > \Omega \end{cases}, \quad (2.10)$$

такі ж позначення введемо і для полів Γ , ν :

$$\Gamma_{i\alpha} = \begin{cases} \Gamma_{i\alpha}, & \alpha \leq \Omega \\ \nu_{i\alpha-\Omega}, & \alpha > \Omega \end{cases}. \quad (2.11)$$

Корелятори можуть бути знайдені упохідненням відповідної твірної функції по неоднорідних полях

$$\text{НРБ: } M_{i_1\alpha_1 \dots i_n\alpha_n}^{(2)} = \theta^n \frac{\partial}{\partial \Gamma_{i_1\alpha_1}} \dots \frac{\partial}{\partial \Gamma_{i_n\alpha_n}} F(\{\Gamma\}) \quad (2.12)$$

$$\text{РБ: } M_{i_1\alpha_1 \dots i_n\alpha_n}^{(2)} = \theta^n \frac{\partial}{\partial \Gamma_{i_1\alpha_1}} \dots \frac{\partial}{\partial \Gamma_{i_n\alpha_n}} \mathcal{F}(\{\Gamma\}). \quad (2.13)$$

У кінцевих результатах ми врахуємо трансляційну симетрію ґратки і покладемо поля і взаємодії просторово однорідними

$$J_{\frac{i}{a}\alpha, \frac{j}{b}\beta} = J_{\frac{i}{a}\alpha, \frac{j}{b}\beta}(\vec{R}_i - \vec{R}_j), \quad \Gamma_{\frac{i}{a}\alpha} = \Gamma_{\frac{i}{a}\alpha}, \\ I_{\frac{i}{a}\alpha, \frac{j}{b}\beta} = I_{\frac{i}{a}\alpha, \frac{j}{b}\beta}(\vec{R}_i - \vec{R}_j). \quad (2.14)$$

3. Термодинамічні характеристики, статичні і динамічні кореляційні функції моделі у наближенні двочастинкового кластера

Для сегнетоелектриків типу порядок-безпорядок характерними є сильні взаємодії між найближчими сусідами і відносно слабкі далекосяжні взаємодії. Для далекосяжних взаємодій задовільним є наближення молекулярного поля, а короткосяжні кореляції добре враховуються у кластерному підході. Тому логічним здається такий підхід: врахуємо взаємодії між найближчими сусідами в підґратках у кластерному підході, а взаємодію з більш далекими вузлами і між підґратками — у НМП. Розглянемо спершу базисну систему, в якій є тільки короткосяжні взаємодії в підґратках:

$$J_{\frac{i}{a}\alpha, \frac{j}{b}\beta} = \begin{cases} K_{\alpha\beta}, & \text{якщо } a = b \text{ і } j \in \pi_i \\ 0, & \text{у протилежному випадку,} \end{cases} \\ I_{\frac{i}{a}\alpha, \frac{j}{b}\beta} = \begin{cases} V_{\alpha\beta}, & \text{якщо } a = b \text{ і } j \in \pi_i \\ 0, & \text{у протилежному випадку,} \end{cases}$$

π_i позначає множину найближчих сусідів до вузла i . Гамільтоніан базисної системи має вигляд

$$\mathcal{H}^r(\{\kappa, \mu\}) = H^r(\{\kappa\}) - \sum_{i\alpha\alpha} \mu_{\frac{i}{\alpha}\alpha} X_{\frac{i}{\alpha}\alpha} \quad (3.1)$$

$$= - \sum_{\substack{(ij) \\ \alpha}} \sum_{\alpha\beta} K_{\frac{i}{\alpha}\alpha, \frac{j}{\alpha}\beta} S_{\frac{i}{\alpha}\alpha} S_{\frac{j}{\alpha}\beta} - \sum_{i\alpha\alpha} \kappa_{\frac{i}{\alpha}\alpha} S_{\frac{i}{\alpha}\alpha} \\ - \sum_{\substack{(ij) \\ \alpha}} \sum_{\alpha\beta} I_{\frac{i}{\alpha}\alpha, \frac{j}{\alpha}\beta} X_{\frac{i}{\alpha}\alpha} X_{\frac{j}{\alpha}\beta} - \sum_{i\alpha\alpha} \mu_{\frac{i}{\alpha}\alpha} X_{\frac{i}{\alpha}\alpha} \quad (3.2)$$

У базисній системі підгратки не взаємодіють, тому твірні функції є просто сумами підграткових твірних функцій

$$\mathcal{F}^r(\{\kappa\}) = F_+ + F_-, \quad \mathcal{F}^r(\{\kappa, \mu\}) = \mathcal{F}_+ + \mathcal{F}_-, \quad (3.3)$$

а підграткові твірні функції співпадають з твірними функціями моделі Ізінга з додатковими полями Δ . У наближенні двочастинкового кластера вони мають вигляд [26]:

$$F_a = (1 - z) \sum_i F_{\frac{i}{\alpha}} + \sum_{(ij)} F_{\frac{i}{\alpha}\frac{j}{\alpha}}; \quad (\text{НРБ}) \quad (3.4)$$

$$F_{\frac{i}{\alpha}} = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \ln 2 \operatorname{ch} \bar{\kappa}_{\frac{i}{\alpha}\alpha} / \theta; \quad \bar{\kappa}_{\frac{i}{\alpha}\alpha} = \kappa_{\frac{i}{\alpha}\alpha} + a\Delta_{\alpha} + \sum_r r \bar{\varphi}_{\frac{i}{\alpha}\alpha};$$

$$F_{\frac{i}{\alpha}\frac{j}{\alpha}} = \sum_{\alpha\beta} w_{\alpha\beta} \ln Z_{\frac{i}{\alpha}\alpha, \frac{j}{\alpha}\beta};$$

$$Z_{\frac{i}{\alpha}\alpha, \frac{j}{\alpha}\beta} = 2e^{K_{\alpha\beta}/\theta} \left[\operatorname{ch}(j \bar{\kappa}_{\frac{i}{\alpha}\alpha} + i \bar{\kappa}_{\frac{j}{\alpha}\beta}) / \theta \right. \\ \left. + a_{\alpha\beta} \operatorname{ch}(j \bar{\kappa}_{\frac{i}{\alpha}\alpha} - i \bar{\kappa}_{\frac{j}{\alpha}\beta}) / \theta \right],$$

$$j \bar{\kappa}_{\frac{i}{\alpha}\alpha} = \kappa_{\frac{i}{\alpha}\alpha} + a\Delta_{\alpha} + \sum_{r \neq j} r \bar{\varphi}_{\frac{i}{\alpha}\alpha}, \quad a_{\alpha\beta} = e^{-2K_{\alpha\beta}/\theta};$$

$$\mathcal{F}_a = (1 - z) \sum_i \mathcal{F}_{\frac{i}{\alpha}} + \sum_{(ij)} \mathcal{F}_{\frac{i}{\alpha}\frac{j}{\alpha}}; \quad (\text{РБ}) \quad (3.5)$$

$$\mathcal{F}_{\frac{i}{\alpha}} = \ln 2 \sum_{\alpha} x_{\frac{i}{\alpha}\alpha} \operatorname{ch} \bar{\kappa}_{\frac{i}{\alpha}\alpha} / \theta, \quad x_{\frac{i}{\alpha}\alpha} = e^{(\mu_{\frac{i}{\alpha}\alpha} + \sum_r r \psi_{\frac{i}{\alpha}}) / \theta},$$

$$\mathcal{F}_{\frac{i}{\alpha}\frac{j}{\alpha}} = \ln \sum_{\alpha\beta} j y_{\frac{i}{\alpha}\alpha} i y_{\frac{j}{\alpha}\beta} Z_{\frac{i}{\alpha}\alpha, \frac{j}{\alpha}\beta} e^{V_{\alpha\beta}/\theta};$$

$$j y_{\frac{i}{\alpha}\alpha} = e^{(\mu_{\frac{i}{\alpha}\alpha} + \sum_{r \neq j} r \psi_{\frac{i}{\alpha}}) / \theta}.$$

Варіаційні параметри — поля φ і ψ знаходяться з умови екстремуму вільної енергії.

Отримаємо наступні умови самоузгодження

$$m_{\frac{\alpha}{\alpha}}^{(1)} = c_{\alpha} \operatorname{th} \bar{\kappa}_{\frac{\alpha}{\alpha}} / \theta \quad (3.6) \\ = \sum_{\beta} w_{\alpha\beta} \frac{\operatorname{sh}(\kappa'_{\frac{\alpha}{\alpha}} + \kappa'_{\frac{\alpha}{\beta}}) / \theta + a_{\alpha\beta} \operatorname{sh}(\kappa'_{\frac{\alpha}{\alpha}} - \kappa'_{\frac{\alpha}{\beta}}) / \theta}{\operatorname{ch}(\kappa'_{\frac{\alpha}{\alpha}} + \kappa'_{\frac{\alpha}{\beta}}) / \theta + a_{\alpha\beta} \operatorname{ch}(\kappa'_{\frac{\alpha}{\alpha}} - \kappa'_{\frac{\alpha}{\beta}}) / \theta},$$

величина $w_{\alpha\beta}$ має зміст імовірності виявити на сусідніх вузлах гратки спіни сортів α, β :

$$\text{НРБ: } w_{\alpha\beta} = \left\langle X_{\frac{i}{\alpha}\alpha} X_{\frac{j}{\alpha}\beta} \right\rangle_x = \operatorname{const}, \quad j \in \pi_i, \quad (3.7)$$

$$\text{РБ: } w_{\alpha\beta} = \left\langle X_{\frac{i}{\alpha}\alpha} X_{\frac{j}{\alpha}\beta} \right\rangle_{\mathcal{H}} = \frac{y_{\alpha} y_{\beta} \mathcal{Z}_{\alpha\beta}}{\sum_{\alpha\beta} y_{\alpha} y_{\beta} \mathcal{Z}_{\alpha\beta}} \quad (3.8)$$

Зауважимо, що модель з асиметричним одночастинковим потенціалом є досить особливою, тому що розв'язки рівнянь самоузгодження при певних значеннях параметрів взаємодії (наприклад, при параметрах, що відповідають сегнетовій солі) відповідають не мінімуму, а сідловій точці вільної енергії [27]. При цьому, як показано в роботі [27], фізично змістовними виявляються саме розв'язки рівняння самоузгодження, а не точки мінімуму наближеної вільної енергії.

У випадку РБ хімпотенціали і поля ψ визначаються з рівнянь

$$\text{РБ: } c_{\alpha} = \frac{X_{\alpha} \mathcal{Z}_{\alpha}}{\sum_{\beta} X_{\beta} \mathcal{Z}_{\beta}} = \frac{y_{\alpha} \sum_{\beta} y_{\beta} \mathcal{Z}_{\alpha\beta}}{\sum_{\alpha\beta} y_{\alpha} y_{\beta} \mathcal{Z}_{\alpha\beta}} \quad (3.9)$$

Через те, що у базисній системі підгратки не зв'язані, міжпідграткові корелятори рівні нулю:

$$\hat{m}_{ab}^{(2)}(\vec{q}) = \delta_{ab} \hat{m}_{aa}^{(2)}(\vec{q}), \quad (3.10)$$

$$m_{\frac{i}{\alpha}\alpha, \frac{j}{\alpha}\beta}^{(2)} = \frac{V_e}{(2\pi)^D} \int d^D q e^{-i\vec{q}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \left(\hat{m}_{ab}^{(2)}(\vec{q}) \right)_{\alpha\beta}. \quad (3.11)$$

Підграткові корелятори співпадають із кореляторами моделі Ізінга з додатковим полем:

$$\left(\hat{m}_{aa}^{(2)}(\vec{q}) \right)^{-1} = -z' (\hat{F}_a^{(2)})^{-1} + z \left(\hat{F}_a^{(20)} + \hat{F}_a^{(11)} \right)^{-1} \quad (3.12) \\ + (\pi_{\vec{0}} - \pi_{\vec{q}}) \left(\hat{F}_a^{(20)} \left(\hat{F}_a^{(11)} \right)^{-1} \hat{F}_a^{(20)} - \hat{F}_a^{(11)} \right)^{-1},$$

$$\left(\hat{m}_{aa}^{(2)}(\vec{q}) \right)^{-1} = -z' (\hat{\mathcal{F}}_a^{(2)})^{-1} + z \left(\hat{\mathcal{F}}_a^{(20)} + \hat{\mathcal{F}}_a^{(11)} \right)^{-1} \quad (3.13) \\ + (\pi_{\vec{0}} - \pi_{\vec{q}}) \left(\hat{\mathcal{F}}_a^{(20)} \left(\hat{\mathcal{F}}_a^{(11)} \right)^{-1} \hat{\mathcal{F}}_a^{(20)} - \hat{\mathcal{F}}_a^{(11)} \right)^{-1}.$$

Те ж стосується і динамічної парної кореляційної функції

$$\begin{aligned} \left(\hat{m}_{aa}^{(2)}(\vec{q}, \omega)\right)^{-1} &= -z'(\hat{\phi}_a^{(2)})^{-1} + z\left(\hat{\phi}_a^{(20)} + \hat{\phi}_a^{(11)}\right)^{-1} \\ &+ (\pi_{\vec{0}} - \pi_{\vec{q}}) \left(\hat{\phi}_a^{(20)}\left(\hat{\phi}_a^{(11)}\right)^{-1}\hat{\phi}_a^{(20)} - \hat{\phi}_a^{(11)}\right)^{-1}. \end{aligned} \quad (3.14)$$

де парціальні динамічні корелятори мають вигляд [28]

$$\begin{aligned} \left(\hat{\phi}_a^{(2)}\right)_{\alpha\beta} &= \delta_{\alpha\beta} c_\alpha \frac{1 - \text{th}^2 \bar{\kappa}_{a\alpha}/\theta}{D_\alpha} \\ \left(\hat{\phi}_a^{(20)}\right)_{\alpha\beta} &= \delta_{\alpha\beta} \sum_\gamma w_{\alpha\gamma} \frac{R_{a\alpha\gamma} D_\gamma}{D_\alpha D_\gamma - P_{a\alpha\gamma} P_{a\gamma\alpha}} \\ \left(\hat{\phi}_a^{(11)}\right)_{\alpha\beta} &= w_{\alpha\beta} \frac{R_{a\beta\alpha} P_{a\alpha\beta}}{D_\alpha D_\beta - P_{a\alpha\beta} P_{a\beta\alpha}}. \end{aligned} \quad (3.15)$$

і

$$\begin{aligned} D_\alpha &= 1 + i\omega\tau_\alpha^0, \\ P_{a\alpha\beta} &= \frac{1}{2} [\text{th}(\bar{\kappa}'_{a\alpha} + K_{\alpha\beta})/\theta - \text{th}(\bar{\kappa}'_{a\alpha} - K_{\alpha\beta})/\theta], \end{aligned} \quad (3.16)$$

$$\begin{aligned} R_{a\alpha\beta} &= L_{a\alpha\beta} (2a_{\alpha\beta}(1 + \text{ch} 2\bar{\kappa}'_{a\alpha}/\theta \text{ch} 2\bar{\kappa}'_{a\beta}/\theta) \\ &+ (1 + a_{\alpha\beta}^2)(\text{ch} 2\bar{\kappa}'_{a\alpha}/\theta + \text{ch} 2\bar{\kappa}'_{a\beta}/\theta)) \\ L_{a\alpha\beta} &= [\text{ch}(\bar{\kappa}'_{a\alpha} + \bar{\kappa}'_{a\beta})/\theta + a_{\alpha\beta} \text{ch}(\bar{\kappa}'_{a\alpha} - \bar{\kappa}'_{a\beta})/\theta]^{-2} \\ &\times 2a_{\alpha\beta}/(1 + a_{\alpha\beta}^2 + 2a_{\alpha\beta} \text{ch} 2\bar{\kappa}'_{a\alpha}/\theta). \end{aligned}$$

Врахування далекосяжної взаємодії в НМП приводить до наступної форми гамільтоніана (2.1)

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= -\sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\alpha\beta} K_{\alpha\beta} S_{\frac{i}{a}\alpha} S_{\frac{j}{a}\beta} - \sum_{ia\alpha} \kappa_{\frac{i}{a}\alpha} S_{\frac{i}{a}\alpha} \\ &- \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} X_{\frac{i}{a}\alpha} X_{\frac{j}{a}\beta} - \sum_{ia\alpha} \mu_{\frac{i}{a}\alpha} X_{\frac{i}{a}\alpha} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{iajb \\ \alpha\beta}} J_{\frac{i}{a}\alpha, \frac{j}{b}\beta} \left\langle S_{\frac{i}{a}\alpha} \right\rangle \left\langle S_{\frac{j}{b}\beta} \right\rangle \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{iajb \\ \alpha\beta}} I_{\frac{i}{a}\alpha, \frac{j}{b}\beta} \left\langle X_{\frac{i}{a}\alpha} \right\rangle \left\langle X_{\frac{j}{b}\beta} \right\rangle, \end{aligned} \quad (3.17)$$

де $\langle \dots \rangle$ позначає усереднення, яке відповідає типу безладу,

$$\text{НРБ: } \langle \dots \rangle = \langle \langle \dots \rangle_H \rangle_x, \quad (3.18)$$

$$\text{РБ: } \langle \dots \rangle = \langle \dots \rangle_{\mathcal{H}}, \quad (3.19)$$

а поля перенормовуються парною взаємодією:

$$\kappa_{\frac{i}{a}\alpha} = \Gamma_{\frac{i}{a}\alpha} + \sum_{jb\beta} J_{\frac{i}{a}\alpha, \frac{j}{b}\beta} \left\langle S_{\frac{j}{b}\beta} \right\rangle, \quad (3.20)$$

$$\mu_{\frac{i}{a}\alpha} = \nu_{\frac{i}{a}\alpha} + \sum_{jb\beta} I_{\frac{i}{a}\alpha, \frac{j}{b}\beta} \left\langle X_{\frac{j}{b}\beta} \right\rangle. \quad (3.21)$$

Легко знайти зв'язок між твірними функціями такої системи і базисної

$$F = F^r(\{\kappa\}) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{iajb \\ \alpha\beta}} J_{\frac{i}{a}\alpha, \frac{j}{b}\beta} \left\langle S_{\frac{i}{a}\alpha} \right\rangle \left\langle S_{\frac{j}{b}\beta} \right\rangle, \quad (3.22)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{F} &= \mathcal{F}^r(\{\kappa, \nu\}) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{iajb \\ \alpha\beta}} J_{\frac{i}{a}\alpha, \frac{j}{b}\beta} \left\langle S_{\frac{i}{a}\alpha} \right\rangle \left\langle S_{\frac{j}{b}\beta} \right\rangle \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{iajb \\ \alpha\beta}} I_{\frac{i}{a}\alpha, \frac{j}{b}\beta} \left\langle X_{\frac{i}{a}\alpha} \right\rangle \left\langle X_{\frac{j}{b}\beta} \right\rangle. \end{aligned} \quad (3.23)$$

Встановимо тепер співвідношення між кореляторами (2.7), (2.8) і кореляторами базисної системи. Враховуючи умову екстремуму твірної функції по параметрах $\bar{\varphi}$, $\bar{\psi}$, а також те, що поля Γ , ν входять у твірні функції тільки через κ і μ , знайдемо співвідношення для похідних від твірних функцій

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta \Gamma_{\frac{i}{a}\alpha}} &= \sum_{\frac{j}{b}\beta} \frac{\delta \kappa_{\frac{j}{b}\beta}}{\delta \Gamma_{\frac{i}{a}\alpha}} \frac{\delta}{\delta \kappa_{\frac{j}{b}\beta}} \\ &= \frac{\delta}{\delta \kappa_{\frac{j}{b}\beta}} + \sum_{\frac{j}{b}\beta} \sum_{\frac{k}{c}\gamma} \frac{1}{\theta} J_{\frac{j}{b}\beta, \frac{k}{c}\gamma} M_{\frac{k}{c}\gamma, \frac{i}{a}\alpha}^{(2)} \frac{\delta}{\delta \kappa_{\frac{j}{b}\beta}}. \end{aligned} \quad (3.24)$$

Це співвідношення дозволяє знайти зв'язок між шуканими кореляційними функціями і базисними. Наведемо остаточний результат

$$\text{НРБ: } M_{\frac{i}{a}\alpha}^{(1)}(\{\Gamma\}) = m_{\frac{i}{a}\alpha}^{(1)}(\{\kappa\}) \quad (3.25)$$

$$\begin{pmatrix} \hat{M}_{++}^{(2)}(\vec{q}) & \hat{M}_{+-}^{(2)}(\vec{q}) \\ \hat{M}_{-+}^{(2)}(\vec{q}) & \hat{M}_{--}^{(2)}(\vec{q}) \end{pmatrix}^{-1} = \begin{pmatrix} \hat{m}_{++}^{(2)}(\vec{q}) & \hat{m}_{+-}^{(2)}(\vec{q}) \\ \hat{m}_{-+}^{(2)}(\vec{q}) & \hat{m}_{--}^{(2)}(\vec{q}) \end{pmatrix}^{-1}$$

$$-\frac{1}{\theta} \begin{pmatrix} \hat{J}_{++}(\vec{q}) & \hat{J}_{+-}(\vec{q}) \\ \hat{J}_{-+}(\vec{q}) & \hat{J}_{--}(\vec{q}) \end{pmatrix}. \quad (3.26)$$

В останньому виразі введено такі матриці

$$\left(\hat{M}_{ab}^{(2)}(\vec{q}) \right)_{\alpha\beta} = \sum_j e^{i\vec{q}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \left\langle \left\langle S_{\frac{1}{2}\alpha} S_{\frac{1}{2}\beta} \right\rangle_H^c \right\rangle_x \quad (3.27)$$

$$\left(\hat{m}_{ab}^{(2)}(\vec{q}) \right)_{\alpha\beta} = \sum_j e^{i\vec{q}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \left\langle \left\langle S_{\frac{1}{2}\alpha} S_{\frac{1}{2}\beta} \right\rangle_{Hr}^c \right\rangle_x \quad (3.28)$$

$$\left(\hat{J}_{ab}(\vec{q}) \right)_{\alpha\beta} = \sum_j e^{i\vec{q}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} J_{\frac{1}{2}\alpha, \frac{1}{2}\beta} \quad (3.29)$$

У випадку РБ мають місце подібні співвідношення

$$\mathbf{M}_{\frac{\alpha}{\alpha}}^{(1)}(\{\Gamma\}) = \mathbf{m}_{\frac{\alpha}{\alpha}}^{(1)}(\{\kappa\}) \quad (3.30)$$

$$\begin{pmatrix} \hat{M}_{++}^{(2)}(\vec{q}) & \hat{M}_{+-}^{(2)}(\vec{q}) \\ \hat{M}_{-+}^{(2)}(\vec{q}) & \hat{M}_{--}^{(2)}(\vec{q}) \end{pmatrix}^{-1} = \begin{pmatrix} \hat{m}_{++}^{(2)}(\vec{q}) & \hat{m}_{+-}^{(2)}(\vec{q}) \\ \hat{m}_{-+}^{(2)}(\vec{q}) & \hat{m}_{--}^{(2)}(\vec{q}) \end{pmatrix}^{-1} - \frac{1}{\theta} \begin{pmatrix} \hat{J}_{++}(\vec{q}) & \hat{J}_{+-}(\vec{q}) \\ \hat{J}_{-+}(\vec{q}) & \hat{J}_{--}(\vec{q}) \end{pmatrix},$$

де

$$\hat{M}_{ab}^{(2)}(\vec{q}) = \sum_j e^{i\vec{q}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \hat{M}_{\frac{1}{2}\alpha, \frac{1}{2}\beta}^{(2)}, \quad \hat{m}_{ab}(\vec{q}) = \sum_j e^{i\vec{q}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \hat{m}_{\frac{1}{2}\alpha, \frac{1}{2}\beta}^{(2)}.$$

Для двосортної системи

$$\hat{M}_{\frac{1}{2}\alpha, \frac{1}{2}\beta}^{(2)} = \begin{pmatrix} \left\langle S_{\frac{1}{2}\alpha 1} S_{\frac{1}{2}\beta 1} \right\rangle_{\mathcal{H}}^c & \left\langle S_{\frac{1}{2}\alpha 1} S_{\frac{1}{2}\beta 2} \right\rangle_{\mathcal{H}}^c & \left\langle S_{\frac{1}{2}\alpha 1} X_{\frac{1}{2}\beta 1} \right\rangle_{\mathcal{H}}^c \\ \left\langle S_{\frac{1}{2}\alpha 2} S_{\frac{1}{2}\beta 1} \right\rangle_{\mathcal{H}}^c & \left\langle S_{\frac{1}{2}\alpha 2} S_{\frac{1}{2}\beta 2} \right\rangle_{\mathcal{H}}^c & \left\langle S_{\frac{1}{2}\alpha 2} X_{\frac{1}{2}\beta 1} \right\rangle_{\mathcal{H}}^c \\ \left\langle X_{\frac{1}{2}\alpha 1} S_{\frac{1}{2}\beta 1} \right\rangle_{\mathcal{H}} & \left\langle X_{\frac{1}{2}\alpha 1} S_{\frac{1}{2}\beta 2} \right\rangle_{\mathcal{H}} & \left\langle X_{\frac{1}{2}\alpha 1} X_{\frac{1}{2}\beta 1} \right\rangle_{\mathcal{H}} \end{pmatrix} \quad (3.31)$$

$$\hat{m}_{\frac{1}{2}\alpha, \frac{1}{2}\beta}^{(2)} = \begin{pmatrix} \left\langle S_{\frac{1}{2}\alpha 1} S_{\frac{1}{2}\beta 1} \right\rangle_{\mathcal{H}r}^c & \left\langle S_{\frac{1}{2}\alpha 1} S_{\frac{1}{2}\beta 2} \right\rangle_{\mathcal{H}r}^c & \left\langle S_{\frac{1}{2}\alpha 1} X_{\frac{1}{2}\beta 1} \right\rangle_{\mathcal{H}r}^c \\ \left\langle S_{\frac{1}{2}\alpha 2} S_{\frac{1}{2}\beta 1} \right\rangle_{\mathcal{H}r}^c & \left\langle S_{\frac{1}{2}\alpha 2} S_{\frac{1}{2}\beta 2} \right\rangle_{\mathcal{H}r}^c & \left\langle S_{\frac{1}{2}\alpha 2} X_{\frac{1}{2}\beta 1} \right\rangle_{\mathcal{H}r}^c \\ \left\langle X_{\frac{1}{2}\alpha 1} S_{\frac{1}{2}\beta 1} \right\rangle_{\mathcal{H}r} & \left\langle X_{\frac{1}{2}\alpha 1} S_{\frac{1}{2}\beta 2} \right\rangle_{\mathcal{H}r} & \left\langle X_{\frac{1}{2}\alpha 1} X_{\frac{1}{2}\beta 1} \right\rangle_{\mathcal{H}r} \end{pmatrix} \quad (3.32)$$

$$\hat{J}_{ab}(\vec{q}) = \sum_j e^{i\vec{q}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \begin{pmatrix} J_{\frac{1}{2}\alpha 1, \frac{1}{2}\beta 1} & J_{\frac{1}{2}\alpha 1, \frac{1}{2}\beta 2} & 0 \\ J_{\frac{1}{2}\alpha 2, \frac{1}{2}\beta 1} & J_{\frac{1}{2}\alpha 2, \frac{1}{2}\beta 2} & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{I}_{\frac{1}{2}\alpha, \frac{1}{2}\beta} \end{pmatrix} \quad (3.33)$$

$$\tilde{I}_{\frac{1}{2}\alpha, \frac{1}{2}\beta} = I_{\frac{1}{2}\alpha 1, \frac{1}{2}\beta 1} + I_{\frac{1}{2}\alpha 2, \frac{1}{2}\beta 2} - 2I_{\frac{1}{2}\alpha 1, \frac{1}{2}\beta 2} \quad (3.34)$$

Аналогічно і динамічну парну кореляційну функцію можна виразити через динамічні корелятори моделі Ізінга

$$\begin{pmatrix} \hat{M}_{++}^{(2)}(\vec{q}, \omega) & \hat{M}_{+-}^{(2)}(\vec{q}, \omega) \\ \hat{M}_{-+}^{(2)}(\vec{q}, \omega) & \hat{M}_{--}^{(2)}(\vec{q}, \omega) \end{pmatrix}^{-1} = \begin{pmatrix} \hat{m}_{++}^{(2)}(\vec{q}, \omega) & \hat{m}_{+-}^{(2)}(\vec{q}, \omega) \\ \hat{m}_{-+}^{(2)}(\vec{q}, \omega) & \hat{m}_{--}^{(2)}(\vec{q}, \omega) \end{pmatrix}^{-1} - \frac{1}{\theta} \begin{pmatrix} \hat{J}_{++}(\vec{q}) & \hat{J}_{+-}(\vec{q}) \\ \hat{J}_{-+}(\vec{q}) & \hat{J}_{--}(\vec{q}) \end{pmatrix}. \quad (3.35)$$

На основі отриманих термодинамічних потенціалів і кореляційних функцій легко розрахувати теплоємність, поляризацію

$$P = \frac{N}{V} \sum_{\alpha} d_{\alpha} \sum_a M_{\frac{\alpha}{\alpha}}^{(1)} \quad (3.36)$$

статичну і динамічну сприйнятливості моделі для обох типів безладу:

$$\chi(\vec{q}) \stackrel{\text{HPB}}{=} \frac{N}{\theta V} \sum_{\alpha\beta} d_{\alpha} d_{\beta} \sum_{ab} e^{i\vec{q}(\vec{r}_a - \vec{r}_b)} \left(\hat{M}_{ab}^{(2)}(\vec{q}) \right)_{\alpha\beta} \quad (3.37)$$

$$\chi(\vec{q}) \stackrel{\text{PB}}{=} \frac{N}{\theta V} \sum_{\alpha\beta} d_{\alpha} d_{\beta} \sum_{ab} e^{i\vec{q}(\vec{r}_a - \vec{r}_b)} \left(\hat{M}_{ab}^{(2)}(\vec{q}) \right)_{\alpha\beta} \quad (3.38)$$

$$\chi(\vec{q}, \omega) = \frac{N}{\theta V} \sum_{\alpha\beta} d_{\alpha} d_{\beta} \sum_{ab} e^{i\vec{q}(\vec{r}_a - \vec{r}_b)} \left(\hat{M}_{ab}^{(2)}(\vec{q}, \omega) \right)_{\alpha\beta}, \quad (3.39)$$

де \vec{r}_a — положення псевдоспіна з підгратки a в елементарній комірці.

Зауважимо, що для моделі з рівноважним безладом $\chi(\vec{q}) \neq \chi(\vec{q}, 0)$. Це пов'язано з тим, що при розгляді динаміки рівноважної моделі ми заморозили сортову конфігурацію відносно змін зовнішнього поля і тим самим виключили з $\chi(\vec{q}, \omega)$ відповідний внесок (що цілком виправдано при частотах сегнетоелектричної дисперсії, але не вірно при $\omega \rightarrow 0$).

Результати розрахунку за формулами (3.36) – (3.39) порівняємо з експериментальними даними щодо R_s , $RbHSO_4$ та їх дейтерованих аналогів. На жаль, експериментальні дані наявні лише для R_s , dR_s , $RbHSO_4$ та $RbH_{0.3}D_{0.7}SO_4$ (у останньому кристалі ступінь дейтерування x визначається у припущенні лінійної залежності T_c від x). Тому ми не можемо перевірити відповідність невпорядкованої моделі цим кристалам. Розглянемо лише випадок нерівноважного безладу з повним сортовим хаосом ($w_{12} = c_1 c_2$) і диполь-дипольним типом взаємодії: $K_{HD} = \sqrt{K_{HH}K_{DD}}$, $J_{aHbD} = \sqrt{J_{aHbH}J_{aDbD}}$ ($J_{\alpha a\beta b} = \sum_j J_{\frac{1}{2}\alpha, \frac{1}{2}\beta}$). При таких припущеннях найкращий опис експерименту

	Rs	dRs	$RbHSO_4$	$RbDSO_4$
K/k_B , К	220.8	225.0	160	154
J_{++}/k_B , К	29.44	29.06	16.1	15.8
J_{+-}/k_B , К	154.56	158.44	123.4	122.5
Δ/k_B , К	154.60	158.38	115.9	117.0
μ , 10^{-18} СГС	1.47	1.61	0.49	0.5
τ^0 , 10^{-14} с	4	5	5	5

Табл. 1: Параметри ідеальної (односортної) моделі, які забезпечують опис експериментальних даних у кристалах сегнетової солі та кислого сульфату рубідію. Для цих кристалів приймається $J_{++} = J_{--}$.

досягається при параметрах, наведених у табл. 1. Бачимо, що модель описує результати діелектричних вимірювань і при вибраних параметрах K_{HD} , J_{aHbD} , w_{HD} передбачає монотонну зміну термодинамічних і динамічних характеристик при дейтеруванні цих кристалів. Для $RbHSO_4$ не проведені вимірювання теплоємності, для сегнетової солі ж отримані суперечливі результати: не вдалося навіть встановити знак стрибка теплоємності в нижній точці Кюрі.

4. Термодинаміка і релаксаційна динаміка моделі у кластерному наближенні по міжпідгратковій взаємодії

Структура та ряд досліджень сегнетової солі на основі моделі Міцуї в молекулярному полі вказують на сильнішу взаємодію спінів у різних підгратках, ніж всередині підграток. З другої сторони, досвід застосування різних кластерних наближень говорить про те що вибір кластера має велике значення для успіху дослідження. Кластерний підхід, який не відповідає симетрії ґратки, або врахування в кластерному підході “не основних” взаємодій приводять часом до хибних або менш точних, ніж у НМП результатів. Це приводить до ідеї, що для Rs міжпідграткова взаємодія повинна бути включена в кластер, а ґраткова може розглядатись у НМП. Тому ми розвинемо такий варіант теорії, коли кластер містить два найближчих вузли з різних підграток і будується на взаємодії $J_{\pm\alpha, \pm\beta}$ ($j \in \pi_i$).

Базисна система передбачає взаємодію найближчих сусідів

$$J_{\frac{i}{a}\alpha, \frac{j}{b}\beta} = \begin{cases} K_{\alpha\beta}, & \text{якщо } \frac{i}{a} \text{ і } \frac{j}{b} - \text{найближчі сусіди} \\ 0, & \text{у протилежному випадку.} \end{cases}$$

$$I_{\frac{i}{a}\alpha, \frac{j}{b}\beta} = \begin{cases} V_{\alpha\beta}, & \text{якщо } \frac{i}{a} \text{ і } \frac{j}{b} - \text{найближчі сусіди} \\ 0, & \text{у протилежному випадку.} \end{cases}$$

Для простоти ми прийняли взаємодію з усіма сусідами однаковою. Базисний гамільтоніан має вигляд

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^r(\{\kappa, \mu\}) &= H^r(\{\kappa\}) - \sum_{ia\alpha} \mu_{\frac{i}{a}\alpha} X_{\frac{i}{a}\alpha} \\ &= - \sum_{(\pm\pm)} \sum_{\alpha\beta} K_{\pm\alpha, \pm\beta} S_{\pm\alpha} S_{\pm\beta} \\ &\quad - \sum_{ia\alpha} \kappa_{\frac{i}{a}\alpha} S_{\frac{i}{a}\alpha} - \sum_{ia\alpha} \Delta_{\alpha} (S_{\pm\alpha} - S_{\mp\alpha}) \\ &\quad - \sum_{(\pm\pm)} \sum_{\alpha\beta} I_{\pm\alpha, \pm\beta} X_{\pm\alpha} X_{\pm\beta} - \sum_{ia\alpha} \mu_{\frac{i}{a}\alpha} X_{\frac{i}{a}\alpha} \end{aligned} \quad (4.1)$$

На основі кластерного розвинення твірної функції отримаємо у першому кластерному наближенні

$$\text{НРБ: } F^r(\{\kappa\}) = -z' \sum_i \langle F_i \rangle_x + \sum_{(ij)} \langle F_{ij} \rangle_x, \quad (4.2)$$

$$\text{РБ: } \mathcal{F}^r(\{\kappa, \mu\}) = -z' \sum_i \mathcal{F}_i + \sum_{(ij)} \mathcal{F}_{ij}, \quad (4.3)$$

де $z' = z - 1$, z — число найближчих сусідів, $\sum_{(ij)}$ означає сумування по парах найближчих сусідів, твірна функція представляється у вигляді суми ефективних одночастинкових

$$F_i = \ln Z_i, \quad Z_i = \text{Sp}_{S_i} e^{-H_i/\theta}, \quad H_i = -\bar{\kappa}_i S_i, \quad (4.4)$$

$$\bar{\kappa}_i = \kappa_i + \sum_j j \bar{\varphi}_i;$$

$$\mathcal{F}_i = \ln \mathcal{Z}_i, \quad \mathcal{Z}_i = \text{Sp}_{S_i, X_i} e^{-\mathcal{H}_i/\theta}, \quad \mathcal{H}_i = -\bar{\kappa}_i S_i - \bar{\mu}_i, \quad (4.5)$$

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + \sum_j j \bar{\psi}_i;$$

і двочастинкових внесків —

$$\begin{aligned} F_{ij} &= \ln Z_{ij}, \quad Z_{ij} = \text{Sp}_{S_i, S_j} e^{-H_{ij}/\theta}, \\ H_{ij} &= -j \bar{\kappa}_i S_i - i \bar{\kappa}_j S_j - K_{ij} S_i S_j, \end{aligned} \quad (4.6)$$

$$j \bar{\kappa}_i = \kappa_i + \sum_{r \neq j} r \bar{\varphi}_i;$$

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{ij} &= \ln \mathcal{Z}_{ij}, \quad \mathcal{Z}_{ij} = \text{Sp}_{S_i, X_i, S_j, X_j} e^{-\mathcal{H}_{ij}/\theta}, \\ \mathcal{H}_{ij} &= -j \bar{\kappa}_i S_i - i \bar{\kappa}_j S_j - K_{ij} S_i S_j - j \bar{\mu}_i - i \bar{\mu}_j - V_{ij}, \end{aligned} \quad (4.7)$$

$$j \bar{\mu}_i = \mu_i + \sum_{r \neq j} r \bar{\psi}_i.$$

Варіаційні параметри $\bar{\varphi}, \bar{\psi}$ визначаються з умови екстремуму твірної функції

$$\text{НРБ: } \frac{\partial F(\{\kappa\})}{\partial {}_r\bar{\varphi}_{i\alpha}} = 0; \quad (4.8)$$

$$\text{РБ: } \frac{\partial \mathcal{F}(\{\kappa, \mu\})}{\partial {}_r\bar{\varphi}_{i\alpha}} = 0, \quad \frac{\partial \mathcal{F}(\{\kappa, \mu\})}{\partial {}_r\bar{\psi}_{i\alpha}} = 0, \quad (4.9)$$

з якої слідує рівняння самоузгодження — вимагається рівність середніх значень спіна, знайдених з одновузловою і двовузловою матрицями густини

$$\text{НРБ: } m_{i\alpha}^{(1)} = \langle \langle S_{i\alpha} \rangle_{H_i} \rangle_x = \langle \langle S_{i\alpha} \rangle_{H_{ij}} \rangle_x, \quad (4.10)$$

$$\langle \dots \rangle_{H_i} = \text{SP}_{\{S\}} \frac{e^{-H_i/\theta}}{Z_i} (\dots); \quad \langle \dots \rangle_{H_{ij}} = \text{SP}_{\{S\}} \frac{e^{-H_{ij}/\theta}}{Z_{ij}} (\dots),$$

$$\text{РБ: } \mathbf{m}_{i\alpha}^{(1)} = \langle S_{i\alpha} \rangle_{\mathcal{H}_i} = \langle S_{i\alpha} \rangle_{\mathcal{H}_{ij}}, \quad (4.11)$$

$$\langle \dots \rangle_{\mathcal{H}_i} = \text{SP}_{\{S, X\}} \frac{e^{-\mathcal{H}_i/\theta}}{Z_i} (\dots); \quad \langle \dots \rangle_{\mathcal{H}_{ij}} = \text{SP}_{\{S, X\}} \frac{e^{-\mathcal{H}_{ij}/\theta}}{Z_{ij}} (\dots).$$

Шляхом диференціювання цих співвідношень по неоднорідних полях κ і μ отримуємо рівняння типу Орнштейна-Церніке для парної кореляційної функції, яке у \vec{q} -представленні

$$m_{\alpha\tau\beta}^{(2)}(\vec{R}_i - \vec{R}_j) = \frac{V_e}{(2\pi)^3} \int d^D q e^{-i\vec{q}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \left(m_{ab}^{(2)}(\vec{q}) \right)_{\alpha\beta}, \quad (4.12)$$

(V_e — об'єм елементарної комірки, \vec{R}_i — радіус-вектор i -тої елементарної комірки) дає наступний результат для парної кореляційної функції

$$\begin{pmatrix} \hat{m}_{AA}^{(2)}(\vec{q}) & \hat{m}_{AB}^{(2)}(\vec{q}) \\ \hat{m}_{BA}^{(2)}(\vec{q}) & \hat{m}_{BB}^{(2)}(\vec{q}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{U}_{AA} & \hat{Y}_{\vec{q}} \\ \hat{Y}_{\vec{q}}^* & \hat{U}_{BB} \end{pmatrix}^{-1}. \quad (4.13)$$

Тут використано позначення

$$\begin{aligned} \hat{U}_{aa} &= - \left(\hat{F}_a^{(2)} \right)^{-1} - z \hat{E}_{AB}, \\ \hat{Y}_{\vec{q}} &= - \hat{G}_{AB} \cdot 2 \sum_{l=1}^D \cos \vec{q} \vec{a}_l, \end{aligned} \quad (4.14)$$

$$\begin{aligned} \hat{E}_{AB} &= \left(\hat{F}_{AB}^{(11)} \left(\hat{F}_{BA}^{(20)} \right)^{-1} \hat{F}_{BA}^{(11)} - \hat{F}_{AB}^{(20)} \right)^{-1}, \\ \hat{G}_{AB} &= \left(\hat{F}_{BA}^{(20)} \left(\hat{F}_{AB}^{(11)} \right)^{-1} \hat{F}_{AB}^{(20)} - \hat{F}_{BA}^{(11)} \right)^{-1}, \end{aligned}$$

де \vec{a}_l — базисні вектори елементарної комірки, а матриці $F \in$ “парціальними” кореляторами

$$\begin{aligned} \left(\hat{F}_{AB}^{(20)} \right)_{\alpha\beta} &= \left\langle \left\langle S_{\frac{1}{A}\alpha} S_{\frac{1}{B}\beta} \right\rangle_{H_{\frac{1}{A}\frac{1}{B}}}^c \right\rangle_x, \\ \left(\hat{F}_{AB}^{(11)} \right)_{\alpha\beta} &= \left\langle \left\langle S_{\frac{1}{A}\alpha} S_{\frac{1}{B}\beta} \right\rangle_{H_{\frac{1}{A}\frac{1}{B}}}^c \right\rangle_x, \\ \left(\hat{F}_A^{(2)} \right)_{\alpha\beta} &= \left\langle \left\langle S_{\frac{1}{A}\alpha} S_{\frac{1}{A}\beta} \right\rangle_{H_{\frac{1}{A}}}^c \right\rangle_x. \end{aligned} \quad (4.15)$$

Розгляд у цьому ж наближенні динаміки системи на основі кінетичного рівняння Глаубера приводить знову до виразів (4.13)–(4.14) для динамічної парної кореляційної функції $\hat{m}_{ab}^{(2)}(\vec{q}, \omega)$, тільки у цьому випадку парціальні корелятори $\hat{F}_a^{(2)}$, $\hat{F}_{ab}^{(20)}$, $\hat{F}_{ab}^{(11)}$ є функціями частоти. Такий же підхід спрацює і у випадку рівноважного безладу. При цьому парна кореляційна функція $\hat{m}_{ab}^{(2)}(\vec{q})$ по формулах (4.13)–(4.15) виражається через парціальні корелятори $\left\langle S_{\frac{1}{A}\alpha} S_{\frac{1}{B}\beta} \right\rangle_{\mathcal{H}_{\frac{1}{A}\frac{1}{B}}}^c$, $\left\langle S_{\frac{1}{A}\alpha} S_{\frac{1}{A}\beta} \right\rangle_{\mathcal{H}_{\frac{1}{A}}}^c$, розраховані з одновузловим і з кластерним ефективними гамільтоніанами

Повернемось тепер від базисної системи до вихідної моделі, в якій присутні ще й далекосяжні взаємодії. Як уже говорилось на сторінці 9 і показано формулами (3.17)–(3.21), врахування далекосяжних взаємодій приводить до появи додаткового неоператорного члена в гамільтоніані і додаткових ефективних полів, так що твірна функція вихідної системи виражається через твірну функцію базисної наступним способом

$$\text{НРБ: } F = F^r(\{\kappa\}) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{iajb \\ \alpha\beta}} J_{\frac{1}{a}\alpha, \frac{1}{b}\beta} \left\langle S_{\frac{1}{a}\alpha} \right\rangle \left\langle S_{\frac{1}{b}\beta} \right\rangle, \quad (4.16)$$

$$\begin{aligned} \text{РБ: } \mathcal{F} &= \mathcal{F}^r(\{\kappa, \nu\}) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{iajb \\ \alpha\beta}} J_{\frac{1}{a}\alpha, \frac{1}{b}\beta} \left\langle S_{\frac{1}{a}\alpha} \right\rangle \left\langle S_{\frac{1}{b}\beta} \right\rangle \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{iajb \\ \alpha\beta}} I_{\frac{1}{a}\alpha, \frac{1}{b}\beta} \left\langle X_{\frac{1}{a}\alpha} \right\rangle \left\langle X_{\frac{1}{b}\beta} \right\rangle. \end{aligned} \quad (4.17)$$

Зв'язок між кореляторами базисної системи і системи з твірними функціями (4.16), (4.17) встановлений у попередньому параграфі.

Таким чином, тут ми розв'язали задачу розрахунку термодинамічних потенціалів, статичних і динамічних кореляційних функцій моделі в наближенні двочастинкового кластера по взаємодії найближчих сусідів у різних підгратках. Такий підхід виглядає доречним для кристалів сегнетової солі, однак нам не вдалося на основі нього досягти кращого опису експерименту в цих кристалах, ніж на основі теорії, розвинутої у попередньому параграфі.

5. Висновки

Ми розвинули статистичний підхід для опису термодинамічних і динамічних властивостей неупорядкованих сегнетоактивних кристалів з асиметричним двоімінимним потенціалом на основі моделі типу Міцуї. У наближенні двочастинкового кластера по короткосяжній взаємодії з врахуванням далекосяжної взаємодії в наближенні молекулярного поля розраховано термодинамічні потенціали, статичні і динамічні кореляційні функції моделі для обох типів безладу. Теорія забезпечує кількісний опис поляризації, діелектричної проникності та часу релаксації поляризації сегнетоелектричних кристалів Rs , dRs , $RbHSO_4$, $RbH_{0.3}D_{0.7}SO_4$. Для перевірки теорії і, можливо, з'ясування типу безладу в цих кристалах необхідні експериментальні дані ще для кількох ступенів дейтерування.

Література

- [1] Иона Ф., Широне Д. Сегнетоэлектрические кристаллы // Москва. - "Мир" - 1965 - 555 с.
- [2] Смоленский Г.Ф., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики // Ленинград. - "Наука" - 1971- 476 с.
- [3] Taylor W., Lockwood D.J., Labbe H.J. Raman spectroscopy and dielectric constants of ferroelectric Rochelle salt and calcium tartrate // J. Phys. C: Solid State Phys., 1984, vol. 17, p. 3685-3699
- [4] Pepinsky R., Vedam K. Ferroelectric transition in rubidium bisulphate // Phys. Rev., 1960, vol. 117, p. 1502-1503
- [5] Ashmore J.P., Petch H.E. The structure of $RbHSO_4$ in its paraelectric phase // Can. J. Phys., 1975, vol. 53, p. 2694-2702.
- [6] Kasahara M., Tatsuzaki I. Study on the temperature dependence of ^{87}Rb electric field gradient in $RbDSO_4$ by NMR // J. Phys. Soc. Jpn., 1974, vol. 36, No 3, p. 786-792.

- [7] Kasahara M., Tatsuzaki I. Study of the ferroelectric phase transition in $RbDSO_4$ by NMR. I. Deuteron magnetic resonance in paraelectric phase // J. Phys. Soc. Jpn., 1974, vol. 37, No 1, p. 167-170.
- [8] Toupry N., Poulet H., Le Postollec H. Raman study of the phase transition in $RbHSO_4$ // J. Raman Spectroscopy, 1981, vol. 11, No 2, p. 81-91.
- [9] Mitsui T. Theory of the ferroelectric effect in rochelle salt // Phys. Rev., 1958, vol. 111, No 5, p. 1529-1567.
- [10] Sandy F., Jones R.V. Dielectric relaxation in Rochelle salt // Phys. Rev., 1968, vol. 168, p. 4481-493.
- [11] Zeks B., Schukla L.C., Blinc R. Dynamics of ferroelectric rochelle salt // Phys. Rev., 1971, vol. 3, No 7, p. 2305-2311.
- [12] Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков // Москва. - "Наука" - 1973 - 327с.
- [13] Kalenik J. Pseudospin model for the ferroelectric Rochelle salt in the molecular field approximation // Acta Phys. Pol., 1975, vol. A48, No 3, p. 387-395.
- [14] Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Вараницкий В.И. Релаксационные явления в соединениях типа порядок беспорядок с асимметричным одночастичным потенциалом с двумя минимумами. - Киев, 1979. - 47с. - (Препринт/АН УССР, Ин-т теоретической физики, ИТФ-79-78Р.)
- [15] Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Вараницкий В.И. Релаксационная динамика сегнетоэлектрика $RbHSO_4$ // ФТТ, 1980, т. 22, №5, с. 2750-2755.
- [16] Левицкий Р.Р., Антоняк Ю.Т., Зачек И.Р. Релаксационные явления в дейтерированной сегнетовой соли // УФЖ, 1981, т. 26, №11, с. 1835-1838.
- [17] Антоняк А.Ф., Волков А.А., Зачек И.Р., Козлов Т.В., Лебедев С.П., Левицкий Р.Р. Фундаментальная релаксационная дисперсия в дейтерированной и обычной сегнетовой соли // Москва, 1982.- 19с.- (Препринт/ ФИАН, №59)
- [18] Левицкий Р.Р., Красиков В.С., Антоняк Ю.Т., Зачек И.Р. Релаксационные явления в соединениях типа $RbHSO_4$ // Красноярск, 1981.- 39с.- (Препринт/ИФСО-175ф).
- [19] Григас Й., Зачек И.Р., Красиков В.С., Кутный И.В., Левицкий Р.Р., Папротный В. Изотопический эффект в $RbHSO_4$ // Лит. физич. сборник, 1984, т. 24, №6, с. 33-45.
- [20] Белослудов В.Р., Власова А.А., Набутовский В.М., Шнейдер В.Е. Термодинамика взаимодействующих линейных цепочек спинов с асимметричным потенциалом // ЖЭТФ, 1979, т. 77, №1, с. 270-277.
- [21] Торнау Э.Э., Шнейдер В.Е. Новый тип фазовых переходов в модели Изинга с неэквивалентными подрешетками // Письма в ЖЭТФ, 1980, т. 31, №7, с. 385-388.
- [22] Власова А.А., Стаменкович С., Торнау Э.Э., Шнейдер В.Е. О фазовых переходах в модели взаимодействующих изинговских цепочек спинов // ФТТ, 1981, т. 23, №2, с. 413-417.

- [23] Zeks B., Shukla G.C., Blinc R. Dynamics of ferroelectric rochelle salt // J. Phys., 1972, vol. 33, No 4, p. c2-67–c2-68.
- [24] Glauber R.J. Time-dependent statistics of the Ising model // J. Math. Phys., 1963, vol. 4, No 2, p. 294-307.
- [25] Блинц Р., Жекш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики // Москва. - "Мир" - 1975 - 398с.
- [26] Levitskii R.R., Sorokov S.I., Sokolovskii R.O. Correlation functions of quenched and annealed Ising systems // Cond. Matt. Phys., 1995, No 5, p. 81-104.
- [27] Осипов М.А., Шумовский А.С. О нарушении принципа минимальности свободной энергии в приближении самосогласованного поля для некоторых моделей сегнетоэлектриков // ТМФ, 1981, т. 46, №1, с. 125-131.
- [28] Levitskii R.R., Sorokov S.I., Sokolovskii R.O. Relaxation dynamics of disordered Ising model. Two-site cluster approximation // Cond. Matt. Phys., 1996, No 7, p. 117-132.
- [29] Nakamura E., Kajikawa H., Ozaki T. Curie-Weiss behavior of ferroelectric $RbHSO_4$ // J. Phys. Soc. Jpn., 1977, vol. 42, No 4, p. 1427-1428.
- [30] Kajikawa H., Ozaki T., Nakamura E. Dielectric critical phenomena in $RbHSO_4$ // J. Phys. Soc. Jpn., 1977, vol. 43, No 3, p. 937-941.

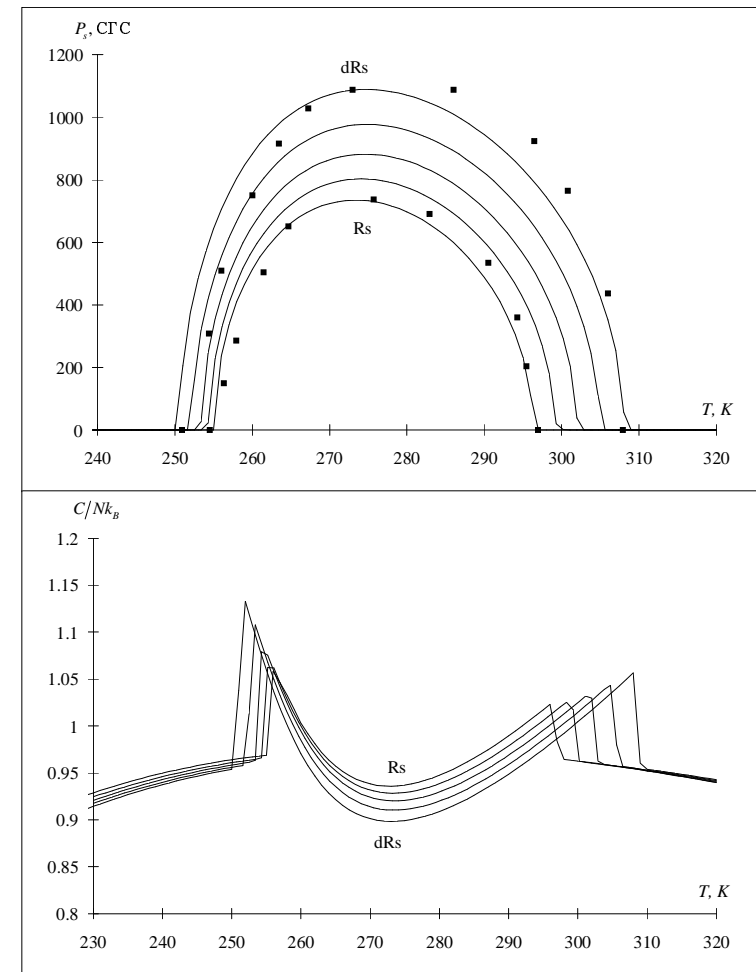


Рис. 3: Температурна залежність спонтанної поляризації та спінового внеску в теплоємність кристалів $Rs_{1-x}dRs_x$. Лінії — модель з параметрами з табл. 1 (для ступенів дейтерування $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$), значки — результати діелектричних вимірювань [10] для чистих кристалів — $x = 0$ та $x = 1$.

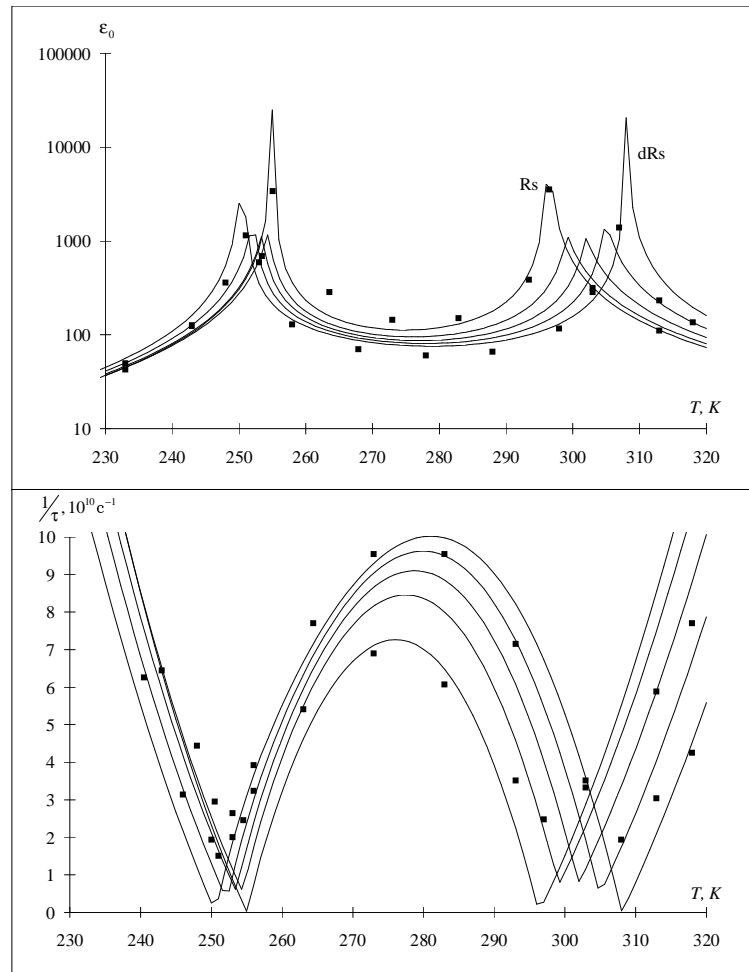


Рис. 4: Температурна залежність статичної діелектричної проникності ϵ_0 та оберненого часу релаксації $1/\tau$ кристалів $RbS_{1-x}dRs_x$. Лінії — модель з параметрами з табл. 1 (показані ступені дейтерування $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$), значки — результати діелектричних вимірювань [10] для чистих кристалів — $x = 0$ та $x = 1$.

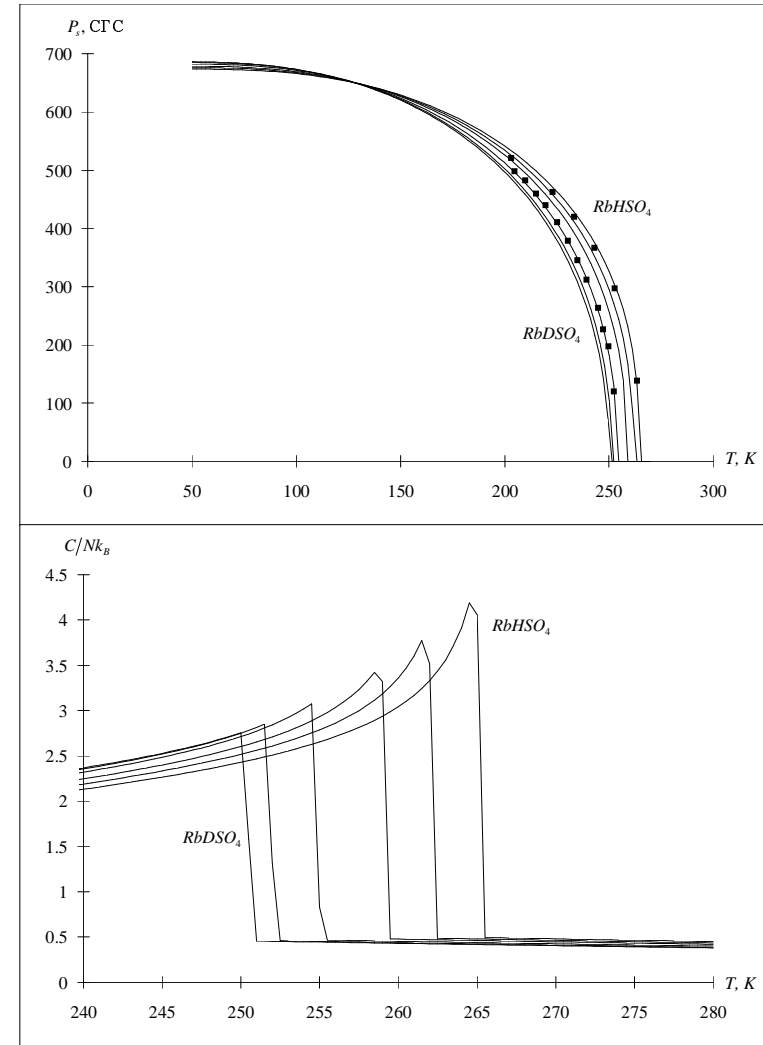


Рис. 5: Температурна залежність спонтанної поляризації та спінового внеску в теплоємність кристалів $RbH_{1-x}D_xSO_4$. Лінії — модель з параметрами з табл. 1 при ступенях дейтерування $x = 0, 0.25, 0.5, 0.7, 0.9, 1$; значки — результати діелектричних вимірювань для кристалу $RbHSO_4$ [29,30] та частково дейтерованого кристалу з $x = 0.7$ [19].

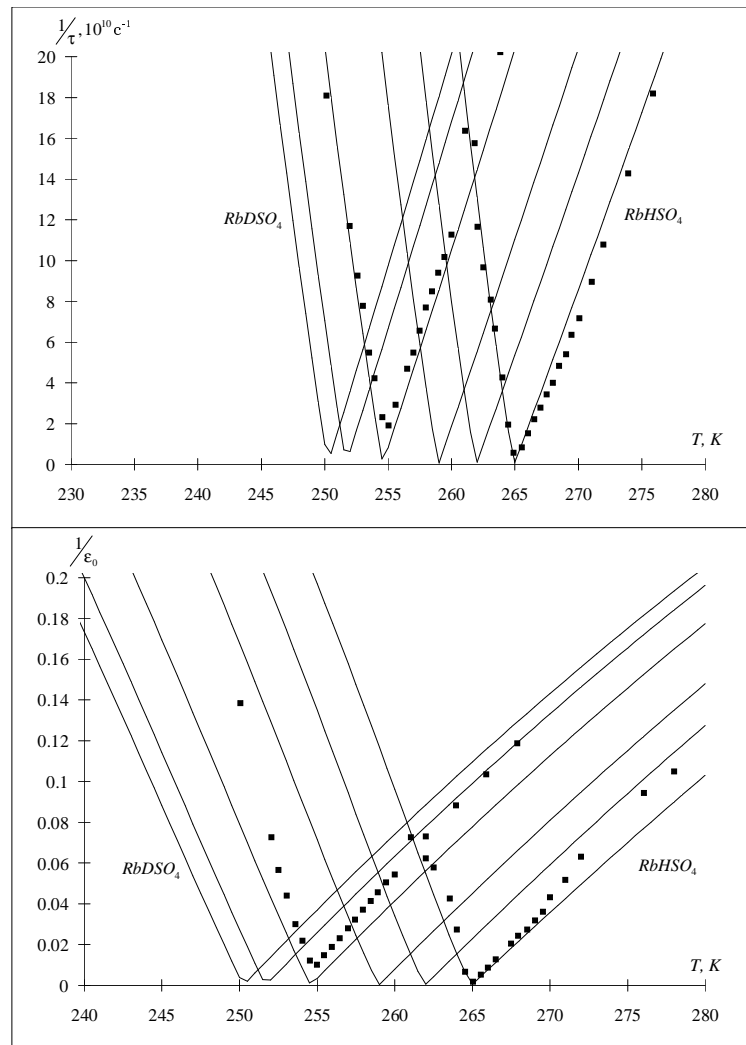


Рис. 6: Температурна залежність оберненого часу релаксації $1/\tau$ та оберненої статичної діелектричної проникності $1/\epsilon_0$ кристалів $RbH_{1-x}D_xSO_4$. Лінії — модель з параметрами з табл. 1 при ступенях дейтерування $x = 0, 0.25, 0.5, 0.7, 0.9, 1$; значки — результати діелектричних вимірювань для кристалу $RbHSO_4$ [29,30] та частково дейтерованого кристалу з $x = 0.7$ [19].

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/>)

Руслан Олегович Соколовський

ТЕРМОДИНАМІКА, КОРЕЛЯЦІЙНІ ФУНКЦІЇ І РЕЛАКСАЦІЙНА
ДИНАМІКА НЕВПОРЯДКОВАНИХ СЕГНЕТОАКТИВНИХ КРИСТАЛІВ З
АСИМЕТРИЧНИМ ОДНОЧАСТИНКОВИМ ПОТЕНЦІАЛОМ З ДВОМА
МІНІМУМАМИ

Роботу отримано 9 квітня 1997 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу теорії модельних
спінових систем

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені