Національна академія наук України

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP–98–27U

Р.Р.Левицький, Б.М.Лісний, А.П.Моїна

ВПЛИВ ЗОВНІШНЬОГО ТИСКУ НА ФАЗОВИЙ ПЕРЕХІД ТА ФІЗИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ АНТИСЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ З ВОДНЕВИМИ ЗВ'ЯЗКАМИ ТИПУ $NH_4H_2PO_4$

ЛЬВІВ

УДК: 533, 536
PACS: 77.80.Bh, 77.84.Fa

Вплив зовнішнього тиску на фазовий перехід та фізичні характеристики антисегнетоелектриків з водневими зв'язками типу $NH_4H_2PO_4$

Р.Р.Левицький, Б.М.Лісний, А.П.Моїна

Анотація. Досліджується вплив зовнішнього гідростатичного і одновісного $p = -\sigma_3$ тиску на фазовий перехід і діелектричні властивості антисегнетоелектриків типу $NH_4H_2PO_4$. Запропонована раніше модель деформованого кристала типу $ND_4D_2PO_4$ узагальнюється на випадок недейтерованого кристала (квантових систем з тунелюванням). Знайдено систему рівнянь для визначення параметра порядка і деформацій гратки, а також рівняння для температури фазового переходу, як функцій зовнішнього тиску. Розраховано компоненти тензора статичної діелектричної сприйнятливості деформованого кристала.

External pressure influence on phase transition and physical properties of hydrogen bonded $NH_4H_2PO_4$ type antiferroelectrics.

R.R.Levitskii, B.M.Lisnii, A.P.Moina

Abstract. Effects of external hydrostatic and uniaxial pressure on $NH_4H_2PO_4$ type antiferroelectrics is performed. The previously proposed model of strained $ND_4D_2PO_4$-type crystals is extended to undeuterated systems (quantum system with tunneling). The set of equations for the order parameter and lattice strains is derived and the equation for the temperature of phase transition as a function of hydrostatic and uniaxial $p = -\sigma_3$ are obtained. Components of static dielectric susceptibilty tensor of the strained crystal are calculated.

Подається в Condensed Matter Physics
Submitted to Condensed Matter Physics

1. Вступ

Останнім часом велика увага приділяється дослідженню впливу зовнішніх тисків на кристали типу KH_2PO_4(KDP). В зв'язку з цим актуальним є теоретичне дослідження поведінки фізичних властивостей деформованих антисегнетоелектричних кристалів типу $NH_4H_2PO_4$(ADP), хоч експериментально вплив тиску на ці кристали вивчений гірше, ніж на сегнетоелектричні представники сімейства KDP.

Відомо, що прикладання гідростатичного тиску до кристалів типу $NH_4H_2PO_4$приводить до пониження температури фазового переходу: спочатку це пониження лінійне [1,2], причому в недейтерованих різкіше, ніж в дейтерованих, а при високих тисках стає нелінійним, і при $p = 33$kbar температура фазового переходу в кристалі $NH_4H_2PO_4$ обертається в нуль (впорядкована фаза зникає) [3]. При прикладанні одновісного тиску температура фазового переходу в недейтерованому кристалі $NH_4H_2PO_4$теж понижується, причому швидше, ніж під дією гідростатичного тиску [4].

Теоретичне дослідження цих ефектів в недейтерованих кристалах суттєво ускладнюється наявністю в модельному гамільтоніані системи некомутуючих спінових операторів. Відомо, що задовільний опис фізичних властивостей недеформованих кристалів KH_2PO_4 і $NH_4H_2PO_4$ може бути отриманий навіть і без врахування тунельних ефектів лише при відповідній зміні параметрів теорії типу Слетера. Це пояснюється подавленням тунелювання короткосяжними міжпротонними кореляціями. Однак, очікується, що прикладання зовнішнього тиску повинно приводити до зростання тунелювання, і тому, останнім нехтувати вже не можна.

Для визначення залежності від тиску інтеграла тунелювання використовують один з відомих модельних потенціалів водневого зв'язка, в якому Ω задається як функція його геометричних параметрів. Так, в [5–7] для цього використовували подвійний гармонічний потенціал, параметром якого є відстань між мінімумами потенціальної ями. Досить часто потенціал водневого зв'язка моделюють за допомогою подвійного потенціала Морзе. На відміну від подвійного гармонічного потенціала, основним його геометричним параметром є довжина зв'язка $2R$. Вперше до кристалів KH_2PO_4 і KD_2PO_4 цей потенціал був застосований в роботі [8]. Як було показано, при належному виборі параметрів потенціала, залежності відстані δ між положеннями протонів (дейтронів), що рухаються в цьому потенціалі, добре узгоджуються з експериментальними. Подвійний потенціал Морзе також досліджували в роботі [9]. Вивчено залежність δ від довжини зв'язка та маси частинки, що рухається в ньому (ізотопічний ефект). В роботі [10] розглянуто систему таких зв'язків в наближенні молекулярного поля. Показано, що температура переходу такої системи визначається як інтегралом тунелювання, так і деяким параметром, що залежить лише від геометрії зв'язка.

В роботах [11–16], базуючись на моделі, запропонованій в [17,18], розроблено підхід, який дозволяє описувати залежності температури переходу, діелектричних і теплових властивостей високодейтерованих сегнетоелектричних і антисегнетоелектричних кристалів типу KD_2PO_4 і $ND_4D_2PO_4$, до яких прикладено зовнішні тиски, що не порушують їх симетрії. Розрахунки проводили в наближенні чотиричастинкового кластера, що дозволяє адекватно врахувати сильні міжчастинкові кореляції між дейтронами. Було отримано хороше узгодження з наявними експериментальними даними, а також зроблено деякі прогнози стосовно можливих залежностей від одновісного тиску $p = -\sigma_3$ характеристик, що розглядалися, які не досліджені експериментально.

Мета цієї роботи – поширити розроблений підхід до опису ефектів, викликаних зовнішнім тиском, який не змінює симетрії кристалу, на випадок недейтерованих кристалів $NH_4H_2PO_4$, тобто до квантових систем з тунелюванням. Буде сформульовано модель деформованого кристала типу $NH_4H_2PO_4$, знайдено систему рівнянь для визначення параметра порядка та деформацій гратки як функцій зовнішнього гідростатичного чи одновісного $p = -\sigma_3$ тиску, виведено рівняння для температури фазового переходу та розраховано компонети тензора статичної діелектричної сприйнятливості кристала.

2. Модель деформованого кристала типу ADP. Врахування тунельних ефектів

Розглядаємо систему протонів, що тунелюють на водневих зв'язках в кристалі $NH_4H_2PO_4$. Примітивна комірка цього кристала складається з двох тетраедрів PO_4 з чотирма водневими зв'язками, що підходять до одного з них. Водневі зв'язки, які підходять до іншого тетраедра, належать чотирьом найближчим структурним елементам, що його оточують.

До кристала прикладено зовнішній тиск, що не понижує його симетрії – гідростатичний чи одновісний $p = -\sigma_3$ та електричне поле

$\boldsymbol{E} = (E_1, E_2, E_3)$. Гамільтоніан такої системи має вигляд:

$$H = \frac{\bar{v}N}{2}\sum_{ij} c_{ij}^{(0)}\varepsilon_i\varepsilon_j - \frac{1}{2}\sum_{qq'}\sum_{ff'} J_{ff'}(qq')\frac{\sigma^z_{qf}}{2}\frac{\sigma^z_{q'f'}}{2} - 2\Omega\sum_{qf}\frac{\sigma^x_{qf}}{2} - $$
$$- \sum_{q,f}(\boldsymbol{\mu}_f\boldsymbol{E})\frac{\sigma^z_{qf}}{2} + H_{\text{short}},$$
$$H_{\text{short}} = \left\{\frac{1}{2}\sum_{ff'} V_{ff'}\frac{\sigma^z_{q_f f}}{2}\frac{\sigma^z_{q_{f'} f'}}{2} + \Phi\frac{\sigma^z_{q_1 1}}{2}\frac{\sigma^z_{q_2 2}}{2}\frac{\sigma^z_{q_3 3}}{2}\frac{\sigma^z_{q_4 4}}{2}\right\}\times \tag{2.1}$$
$$\times\sum_{\substack{q_1,q_2\\q_3,q_4}}\left\{\delta_{\mathbf{R}_{q_1},\mathbf{R}_{q_2}}\delta_{\mathbf{R}_{q_1},\mathbf{R}_{q_3}}\delta_{\mathbf{R}_{q_1},\mathbf{R}_{q_4}} + \delta_{\mathbf{R}_{q_1}+\mathbf{r}_2,\mathbf{R}_{q_2}}\delta_{\mathbf{R}_{q_1}+\mathbf{r}_3,\mathbf{R}_{q_3}}\delta_{\mathbf{R}_{q_1}+\mathbf{r}_4,\mathbf{R}_{q_4}}\right\},$$

де Ω – частота тунелювання протона на водневому зв'язку; $\boldsymbol{\mu}_f = (\mu^1_f, \mu^2_f, \mu^3_f)$ $(f = \overline{1,4})$ – ефективний дипольний момент водневого зв'язка, компоненти якого задовільняють таким співвідношенням:

$$-\mu^1_1 = \mu^1_3 = \mu_1; \quad -\mu^2_4 = \mu^2_2 = \mu_2; \quad \mu^3_1 = \mu^3_2 = \mu^3_3 = \mu^3_4 = \mu_3;$$
$$\mu^2_1 = \mu^2_3 = \mu^1_4 = \mu^1_2 = 0;$$

$c_{ij}^{(0)}$ – так звані "затравочні" пружні сталі, $\bar{v} = v/k_B$, k_B – стала Больцмана, v – об'єм примітивної комірки, N – кількість примітивних комірок. $J_{ff'}(qq')$ – константи далекосяжних взаємодій, нормовані непрямою взаємодією через коливання гратки. Гамільтоніан (2.1) описує короткосяжні кореляції між протонами, $\boldsymbol{r}_f$– радіус-вектор відносного положення водневого зв'язка в комірці. Два власні значення оператора проекції спіна $\sigma^z_{qf} = \pm 1$ відповідають двом можливим положенням протона на f-му зв'язку q-тої комірки. Константи короткосяжних взаємодій володіють такою симетрією:

$$V_{12} = V_{23} = V_{34} = V_{14} = V; \quad V_{13} = V_{24} = U;$$
$$V = (\varepsilon - w_1)/2, \quad U = (\varepsilon + w_1)/2, \quad \Phi = 2\varepsilon - 8w + 2w_1.$$

конфігурацій ε, w, w_1 вважаємо лінійними функціями деформацій:

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \varepsilon^{(0)} + \delta_{11}\varepsilon_1 + \delta_{12}\varepsilon_2 + \delta_{13}\varepsilon_3,\\ w &= w^{(0)} + \delta_{21}\varepsilon_1 + \delta_{22}\varepsilon_2 + \delta_{23}\varepsilon_3,\\ w_1 &= w_1^{(0)} + \delta_{31}\varepsilon_1 + \delta_{32}\varepsilon_2 + \delta_{33}\varepsilon_3,\end{aligned} \tag{2.2}$$

враховуючи лише діагональні компоненти тензора деформацій ε_1, ε_2, ε_3 і нехтуючи мішаними п'єзоелектричними деформаціями ε_4, ε_5, ε_6 (п'єзомодулі d_{14}, d_{25}, d_{36} відмінні від нуля).

Константи далекосяжних взаємодій $J_{ff'}(qq')$ також розкладаємо в ряд за деформаціями, враховуючи при цьому і залежність від тиску дипольного момента зв'язка $\mu = e\delta$ (δ – відстань між можливими положеннями протона на зв'язку, $J_{ff'}(qq') \sim \mu^2$). Експериментально встановлено [19,20], що при малих тисках залежність δ від тиску є лінійною

$$\delta = \delta_0 + \delta_1 p, \tag{2.3}$$

тому

$$J_{ff'}(qq') = J^{(0)}_{ff'}(qq')\Big[1 - 2\frac{\delta_1}{\delta_0}\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3}{S}\Big] + \sum_j \psi^j_{ff'}(qq')\varepsilon_j, \tag{2.4}$$

де для гідростатичного тиску $S = S_h = \sum\limits_{ij} S_{ij}$, і одновісного – $S = S_3 = \sum\limits_j S_{3j}$. Щоб уникнути явної залежності гамільтоніана від тиску, тиск p тут виражено через сумарну деформацію $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3$, яка відповідає зміні об'єму кристала з тиском.

Врахувати залежність від тиску частоти тунелювання Ω можна, розкладаючи її в ряд за деформаціями. Однак, щоб уникнути введення в теорію нових підгоночних параметрів, більш доцільним видається скористатися одним із відомих модельних потенціалів водневого зв'язка і виразити Ω через його геометричні параметри – відстань між можливими положеннями протона δ і довжину зв'язка $2R$. Вважається, що найбільш адекватно реальній геометрії водневого зв'зка відповідає подвійний потенціал Морзе

$$V(x) = D[2\exp[-2\alpha(R - r_0)]\operatorname{ch}2\alpha x - 4\exp[-\alpha(R - R_0)]\operatorname{ch}\alpha x], \tag{2.5}$$

$2R$ – довжина водневого зв'язка, D, r_0 і α – параметри потенціала.

"Затравочна" частота тунелювання дорівнює різниці між енергіями антисиметричного і симетричного станів частинки, що тунелює у двохмінімумному потенціалі. Гамільтоніан такої частинки зручно представити в безрозмірному вигляді [9]

$$H = -q\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}y^2} + \frac{V(y)}{2D},$$

де $y = \alpha x$, $q = \hbar^2\alpha^2/4mD$ – параметр квантовості, $m = 1.67\cdot 10^{-24}$ г – маса протона. Пробні хвильові функції вибираємо у вигляді [9]:

$$\Psi_\pm(y) = \frac{c_\pm}{2}\left[\exp\left(\frac{p^\pm}{2}(y + y_0^\pm)^2\right) \pm \exp\left(\frac{p^\pm}{2}(y - y_0^\pm)^2\right)\right],$$
$$c_\pm = \sqrt{\sqrt{\frac{\pi}{p^\pm}}\frac{1}{1 \pm \exp(-p^\pm(y_0^\pm)^2)}}. \tag{2.6}$$

Варіаційні параметри $y_0^\pm$ і $p^\pm$, різні для функцій $\Psi_+(y)$ і $\Psi_-(y)$, знаходимо з умови мінімума

$$\frac{\mathrm{d}E_\pm}{\mathrm{d}p^\pm} = \frac{\mathrm{d}E_\pm}{\mathrm{d}y_0^\pm} = 0$$

енергій антисиметричного і симетричного станів [9]

$$\begin{aligned} E_\pm = {} & \frac{1}{2}qp^\pm\left[1 \mp \frac{2p^\pm(y_0^\pm)^2\exp(-p^\pm(y_0^\pm)^2)}{1\pm\exp(-p^\pm(y_0^\pm)^2)}\right] + \\ & + \frac{\exp(-2z+1/p)[\mathrm{ch}\,2y_0^\pm \pm \exp(-p^\pm(y_0^\pm)^2)]}{1\pm\exp(-p^\pm(y_0^\pm)^2)} - \\ & - \frac{\exp(-z+1/4p)[\mathrm{ch}\,y_0^\pm \pm \exp(-p^\pm(y_0^\pm)^2)}{1\pm\exp(-p^\pm(y_0^\pm)^2)}, \end{aligned}$$

$z=\alpha(R-r_0)$. Відстань між рівноважними положеннями протона на зв'язку δ визначається з умови максимума густини $\mathrm{d}|\Psi_+^2(y)|/\mathrm{d}y=0$, яку можна записати у вигляді

$$y_{\mathrm{eq}}/y_0^+ = \mathrm{th}(py_0^+y_{\mathrm{eq}}), \quad \delta_{\mathrm{eq}} = 2y_{\mathrm{eq}}/\alpha,$$

Як показано в роботі Блінца [21], взаємодія протона з коливаннями гратки приводить до перенормування "затравочної" частоти тунелювання, так що

$$2\Omega = A(E_- - E_+),$$

де величина A вважається в першому наближенні незалежною від тиску. Параметри D, A, і α задаємо так, щоб отримати необхідне значення інтеграла тунелювання протона в недеформованому кристалі. Величину r_0 вважаємо залежною від тиску і знаходимо її з умови найкращого узгодження залежності δ_{eq} від гідростатичного тиску з відповідними експериментальними даними [19,20]. Розрахована, як описано вище, залежність частоти тунелювання від гідростатичного тиску в KH_2PO_4 виявилась слабо квадратичною

$$2\Omega = 2\Omega^0 + \delta_4 p + \delta_5 p^2. \tag{2.7}$$

Вважатимемо, що в $NH_4H_2PO_4$ залежність від тиску інтеграла тунелювання є також квадратичною, а параметри δ_4 і δ_5 є вільними.

Подальші розрахунки будемо проводити в наближенні чотиричастинкового кластера за короткосяжними і молекулярного поля за

далекосяжними міжпротонними взаємодіями. Вільна енергія кристала тоді має вигляд

$$\begin{aligned} f = \frac{F}{N} = {} & \frac{\bar{v}}{2}\sum_{ij} c_{ij}^{(0)}\varepsilon_i\varepsilon_j + \frac{1}{2}\sum_{ff'}\sum_{qq'} J_{ff'}(qq')\frac{\langle\sigma_{qf}^z\rangle}{2}\frac{\langle\sigma_{q'f'}^z\rangle}{2} - \\ & - \frac{2}{\beta}\ln \mathrm{Sp}\ \mathrm{e}^{-\beta H_q^{(4)}} + \sum_f \frac{1}{\beta}\ln \mathrm{Sp}\ \mathrm{e}^{-\beta H_{qf}^{(1)}}, \end{aligned} \tag{2.8}$$

де $H_{qf}^{(1)}$ і $H_q^{(4)}$ – так звані одночастинкові і чотиричастинковий кластерні гамільтоніани

$$\begin{aligned} H_q^{(4)} = {} & V\Big[\frac{\sigma_{q1}^z}{2}\frac{\sigma_{q2}^z}{2} + \frac{\sigma_{q2}^z}{2}\frac{\sigma_{q3}^z}{2} + \frac{\sigma_{q3}^z}{2}\frac{\sigma_{q4}^z}{2} + \frac{\sigma_{q4}^z}{2}\frac{\sigma_{q1}^z}{2}\Big] + \\ & + U\Big[\frac{\sigma_{q1}^z}{2}\frac{\sigma_{q3}^z}{2} + \frac{\sigma_{q2}^z}{2}\frac{\sigma_{q4}^z}{2}\Big] + \Phi\frac{\sigma_{q1}^z}{2}\frac{\sigma_{q2}^z}{2}\frac{\sigma_{q3}^z}{2}\frac{\sigma_{q4}^z}{2} + \\ & + 2\Gamma\sum_f\frac{\sigma_{qf}^x}{2} + (c-a)\frac{\sigma_{q1}^z}{2} + (c+b)\frac{\sigma_{q2}^z}{2} + (c+a)\frac{\sigma_{q3}^z}{2} + (c-b)\frac{\sigma_{q4}^z}{2}; \\ H_{q1,3}^{(1)} = {} & \Gamma_1\sigma_{q1,3}^z + (c_1 \mp a_1)\sigma_{q1,3}^z. \\ H_{q2,4}^{(1)} = {} & \Gamma_1\sigma_{q2,4}^z + (c_1 \pm b_1)\sigma_{q2,4}^z. \end{aligned} \tag{2.9}$$

Поля a, a_1, b, b_1, c, c_1, Γ, Γ_1 мають такий вигляд:

$$\begin{aligned} a &= \Delta^a - \frac{1}{2}\nu_a(\boldsymbol{k}_Z)P\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}_Z\boldsymbol{R}q} - \frac{1}{2}\nu_a(0)P_1 - \mu_1E_1, \\ b &= \Delta^b - \frac{1}{2}\nu_a(\boldsymbol{k}_Z)P\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}_Z\boldsymbol{R}q} - \frac{1}{2}\nu_a(0)P_2 - \mu_2E_2, \\ c &= \Delta^c - \frac{1}{2}\nu_c(0)P_3 - \mu_3E_3, \quad \Gamma = -\Omega + \frac{\eta}{4}; \\ a_1 &= \Delta^a - \frac{1}{4}\nu_a(\boldsymbol{k}_Z)P\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}_Z\boldsymbol{R}q} - \frac{1}{4}\nu_a(0)P_1 - \frac{1}{2}\mu_1E_1, \\ b_1 &= \Delta^b - \frac{1}{4}\nu_a(\boldsymbol{k}_Z)P\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}_Z\boldsymbol{R}q} - \frac{1}{4}\nu_a(0)P_2 - \frac{1}{2}\mu_2E_2, \\ c_1 &= \Delta^c - \frac{1}{4}\nu_c(0)P_3 - \frac{1}{2}\mu_3E_3, \quad \Gamma_1 = -\Omega + \frac{\eta}{2}; \end{aligned} \tag{2.10}$$

де Δ^a, Δ^b, Δ^c, η – параметри самоузгодження і

$$\begin{aligned} \nu_a(\boldsymbol{k}) &= \nu_a^{(0)}(\boldsymbol{k})[1 - \frac{2}{S}\frac{\delta_1}{\delta_0}\sum_i\varepsilon_i] + \sum_i\psi_{aj}(\boldsymbol{k})\varepsilon_i, \\ \nu_c^{(0)} &= \nu_c^{(0)}(0)[1 - \frac{2}{S}\frac{\delta_1}{\delta_0}\sum_i\varepsilon_i] + \sum_i\psi_{ci}(0)\varepsilon_i, \end{aligned} \tag{2.11}$$

$$\nu_a^{(0)}(\boldsymbol{k}) = J_{11}^{(0)}(\boldsymbol{k}) - J_{13}^{(0)}(\boldsymbol{k}); \quad \nu_c^{(0)}(0) = J_{11}^{(0)}(0) + 2J_{12}^{(0)}(0) + J_{13}^{(0)}(0),$$
$$\psi_{ai}(\boldsymbol{k}) = \psi_{11}^{i}(\boldsymbol{k}) - \psi_{13}^{i}(\boldsymbol{k}); \quad \psi_{ci}(0) = \psi_{11}^{i}(0) + 2\psi_{12}^{i}(0) + \psi_{13}^{i}(0);$$
$$J_{ff}^{(0)}(\boldsymbol{k}) = \sum_{q-q'} J_{ff'}^{(0)}(qq')\exp(-k(\boldsymbol{R}_q - \boldsymbol{R}_{q'})),$$
$$\psi_{ff'}^{i}(\boldsymbol{k}) = \sum_{q-q'} \psi_{ff'}^{i}(qq')\exp(-k(\boldsymbol{R}_q - \boldsymbol{R}_{q'})).$$

Тут $\boldsymbol{k} = \boldsymbol{k}_Z, 0$, $\boldsymbol{k}_Z = \frac{1}{2}(\boldsymbol{b}_1 + \boldsymbol{b}_2 + \boldsymbol{b}_3)$, $\boldsymbol{b}_1$, $\boldsymbol{b}_2$, $\boldsymbol{b}_3$ – вектори оберненої гратки, $\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}_Z\boldsymbol{R}_q} = \pm 1$.

У випадку наявності електричного поля середні значення квазіспінів мають таку структуру:

$$\begin{aligned}
&\langle\sigma_{q1}^z\rangle = -P\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}_Z\boldsymbol{R}_q} - P_1 + P_3, \quad \langle\sigma_{q2}^z\rangle = P\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}_Z\boldsymbol{R}_q} + P_2 + P_3,\\
&\langle\sigma_{q3}^z\rangle = P\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}_Z\boldsymbol{R}_q} + P_1 + P_3, \quad \langle\sigma_{q4}^z\rangle = -P\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}_Z\boldsymbol{R}_q} - P_2 + P_3, \\
&\langle\sigma_{q1}^x\rangle = \langle\sigma_{q2}^x\rangle = \langle\sigma_{q3}^x\rangle = \langle\sigma_{q4}^x\rangle \equiv X.
\end{aligned} \tag{2.12}$$

Тут P – величина модульованої спонтанної частини, а P_1, P_2, P_3 – індукованої зовнішнім електричним полем частини середнього значення квазіспіна, причому P_3 індукується лише полем $(0,0,E_3)$, а P_1, P_2 – полем $(E_1,E_2,0)$.

Параметри Δ^a, Δ^b, Δ^c, η, P, P_1, P_2, P_3 визначаємо з умови мінімума вільної енергії:

$$\frac{\partial F}{\partial\Delta^\alpha} = \frac{\partial F}{\eta} = \frac{\partial F}{\partial P} = \frac{\partial F}{\partial P_i} = 0. \quad (\alpha = (a,b,c),\ i = (1,2,3)). \tag{2.13}$$

Власні значення гамільтоніана $H_{qf}^{(1)}$ можна знайти за допомогою перетворення повороту для операторів квазіспіна:

$$\begin{aligned}
\sigma_{qf}^x &= S_{qf}^x \operatorname{ch}\varphi + S_{qf}^z \operatorname{sh}\varphi \\
\sigma_{qf}^z &= -S_{qf}^x \operatorname{sh}\varphi + S_{qf}^z \operatorname{ch}\varphi,
\end{aligned} \tag{2.14}$$

прирівнюючи коефіцієнт при S_{qf}^x в перетвореному гамільтоніані до нуля, або безпосередньо розв'язуючи секулярну проблему для оператора $H_{qf}^{(1)}$. Розраховані власні значення $H_{qf}^{(1)}$ рівні:

$$\varepsilon_{qf}^{(1,2)} = \pm\sqrt{N_{qf}}, \tag{2.15}$$

де

$$N_{q1,3} = \Gamma_1^2 + (c_1 \mp a_1)^2, \quad N_{q2,4} = \Gamma_1^2 + (c_1 \pm b_1)^2,$$

а статистична сума

$$Z_{qf}^{(1)} = 2\operatorname{ch}(\beta\sqrt{N_{qf}}). \tag{2.16}$$

У випадку відсутності зовнішнього поля $\boldsymbol{E}$ статистична сума $Z_{qf}^{(1)}$ рівна:

$$Z_q^{(1)} \equiv Z_{qf}^{(1)}|_{\boldsymbol{E}=0} = 2\operatorname{ch}(\beta\sqrt{\Gamma_1^2 + \bar{a}_1^2}),$$

де

$$\bar{a}_1 \equiv a_1|_{\boldsymbol{E}=0} = b_1|_{\boldsymbol{E}=0} = \Delta - \frac{1}{4}\nu_a(\boldsymbol{k}_Z)P\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}_Z\boldsymbol{R}_q}, \tag{2.17}$$

бо при $\boldsymbol{E} = 0$

$$\Delta^a = \Delta^b = \Delta, \quad \Delta^c = 0, \quad P_1 = P_2 = P_3 = 0$$

Що ж стосується чотиричастинкового гамільтоніана $H_q^{(4)}$, то при відсутності зовнішнього поля $\boldsymbol{E} = 0$

$$\bar{a} \equiv a = b = \Delta - \frac{1}{2}\nu_a(\boldsymbol{k}_Z)P\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}_Z\boldsymbol{R}_q};$$

його матрицю можна звести унітарним перетворенням до квазідіагонального вигляду:

$$\langle i|H_q^{(4)}|j\rangle = (R_1 \oplus R_2 \oplus R_3 \oplus R_4) - \left(\frac{\varepsilon}{8} + \frac{w}{2} + \frac{w_1}{8}\right)\delta_{ij},$$

де

$$R_1 = \begin{pmatrix}
-2\bar{a} & 0 & 0 & 2\Gamma & 0 & 0 & 0 \\
0 & 2\bar{a} & 0 & 0 & 2\Gamma & 0 & 0 \\
0 & 0 & \varepsilon & \sqrt{2}\Gamma & \sqrt{2}\Gamma & 0 & 0 \\
2\Gamma & 0 & \sqrt{2}\Gamma & w-\bar{a} & 0 & \sqrt{2}\Gamma & \sqrt{2}\Gamma \\
0 & 2\Gamma & \sqrt{2}\Gamma & 0 & w+\bar{a} & \sqrt{2}\Gamma & \sqrt{2}\Gamma \\
0 & 0 & 0 & \sqrt{2}\Gamma & \sqrt{2}\Gamma & w_1 & 0 \\
0 & 0 & 0 & \sqrt{2}\Gamma & \sqrt{2}\Gamma & 0 & 0
\end{pmatrix}, \tag{2.18}$$

$$R_2 = \begin{pmatrix}
\varepsilon & \sqrt{2}\Gamma & \sqrt{2}\Gamma \\
\sqrt{2}\Gamma & w-\bar{a} & 0 \\
\sqrt{2}\Gamma & 0 & w+\bar{a}
\end{pmatrix}, \quad R_3 = \begin{pmatrix}
0 & \sqrt{2}\Gamma & \sqrt{2}\Gamma \\
\sqrt{2}\Gamma & w-\bar{a} & 0 \\
\sqrt{2}\Gamma & 0 & w+\bar{a}
\end{pmatrix},$$

$$R_4 = \begin{pmatrix}
w-\bar{a} & 0 & \sqrt{2}\Gamma \\
0 & w+\bar{a} & \sqrt{2}\Gamma \\
\sqrt{2}\Gamma & \sqrt{2}\Gamma & w_1
\end{pmatrix}$$

в сегнетоелектричній фазі і

$$\begin{aligned}\langle i|H_q^{(4)}|j\rangle &= -\left(\frac{\varepsilon}{8}+\frac{w}{2}+\frac{w_1}{8}\right)\delta_{ij} + \\ &+R_1^p \oplus R_2^p \oplus R_3^p \oplus R_4^p \oplus R_3^p \oplus R_4^p \oplus R_5^p \oplus R_6^p \oplus R_4^p,\end{aligned}$$

$$R_1^p = \begin{pmatrix} \varepsilon & 0 & 2\Gamma & 0 \\ 0 & 0 & 2\sqrt{2}\Gamma & 0 \\ 2\Gamma & 2\sqrt{2}\Gamma & w & 2\Gamma \\ 0 & 0 & 2\Gamma & w_1 \end{pmatrix}, \quad R_2^p = \begin{pmatrix} \varepsilon & 2\Gamma \\ 2\Gamma & w \end{pmatrix},$$

$$R_3^p = \begin{pmatrix} 0 & 2\Gamma \\ 2\Gamma & w \end{pmatrix}, R_4^p = w, \quad R_5^p = 0, \quad R_6^p = \begin{pmatrix} w_1 & 2\Gamma \\ 2\Gamma & w \end{pmatrix}$$

в параелектричній фазі ($\bar{a}=0, P=0$). Отже, для знаходження власних значень λ_i гамільтоніана $H_q^{(4)}$ доводиться розв'язувати рівняння шостого і третього порядків в сегнетоелектричній фазі і четвертого в параелектричній. Статистична сума має вигляд

$$Z = \sum_{i=1}^{16} \exp(-\beta\lambda_i) \exp\left(\beta\left(\frac{\varepsilon}{8}+\frac{w}{2}+\frac{w_1}{8}\right)\right). \tag{2.19}$$

Підставляючи (2.17) і (2.19) у вираз для вільної енергії та диференціюючи її по Δ, η, $P_1 = P\mathrm{e}^{i\mathbf{k_z R_q}}$, отримуємо співвідношення (2.13) в такому вигляді:

$$\left\{\begin{aligned} X &= \frac{1}{-4\beta Z}\frac{\partial Z}{\partial \Gamma} \\ P_q &= -\frac{1}{2\beta Z}\frac{\partial Z}{\partial \bar{a}} \\ X &= \frac{-\Gamma_1}{\sqrt{\bar{a}_1^2+\Gamma_1^2}}\,\mathrm{th}\,\beta\sqrt{\bar{a}_1^2+\Gamma_1^2} \\ P_q &= \frac{-\bar{a}_1}{\sqrt{\bar{a}_1^2+\Gamma_1^2}}\,\mathrm{th}\,\beta\sqrt{\bar{a}_1^2+\Gamma_1^2}. \end{aligned}\right. \tag{2.20}$$

З двох останніх рівнянь системи (2.20), враховуючи (2.10), знаходимо поля $\bar{a}$, $\bar{a}_1$, Γ, Γ_1:

$$\bar{a}_1 = \frac{P_q}{2\beta\sqrt{P_q^2+X^2}} \ln\frac{1-\sqrt{P_q^2+X^2}}{1+\sqrt{P_q^2+X^2}},$$

$$\Gamma_1 = \frac{X}{2\beta\sqrt{P_q^2+X^2}} \ln\frac{1-\sqrt{P_q^2+X^2}}{1+\sqrt{P_q^2+X^2}}, \tag{2.21}$$

$$\bar{a} = \frac{P_q}{2\beta\sqrt{P_q^2+X^2}} \ln\frac{1-\sqrt{P_q^2+X^2}}{1+\sqrt{P_q^2+X^2}} - \frac{1}{4}\nu_a(k_z)P_q,$$

$$\Gamma = \frac{X}{2\beta\sqrt{P_q^2+X^2}} \ln\frac{1-\sqrt{P_q^2+X^2}}{1+\sqrt{P_q^2+X^2}} - \frac{\Omega}{2}.$$

Систему (2.20) можна, враховуючи (2.21), переписати у такому вигляді, де у ролі змінних виступають не поля, а параметри P_q і X:

$$\left\{\begin{aligned} X &= -\frac{1}{4\beta Z}\frac{\partial Z}{\partial \Gamma} \\ P_q &= -\frac{1}{2\beta Z}\frac{\partial Z}{\partial \bar{a}} \\ \Gamma &= \frac{X}{2\beta\sqrt{P_q^2+X^2}} \ln\frac{1-\sqrt{P_q^2+X^2}}{1+\sqrt{P_q^2+X^2}} - \frac{\Omega}{2} \\ \bar{a} &= \frac{P_q}{2\beta\sqrt{P_q^2+X^2}} \ln\frac{1-\sqrt{P_q^2+X^2}}{1+\sqrt{P_q^2+X^2}} - \frac{1}{4}\nu_a(\boldsymbol{k}_Z)P_q. \end{aligned}\right. \tag{2.22}$$

Статистичну суму $Z_q^{(1)}$ тепер теж можна переписати як

$$Z_q^{(1)} = \frac{2}{\sqrt{1-P_q^2-X^2}}. \tag{2.23}$$

Вільна енергія кристала набуває вигляду:

$$\begin{aligned} f &= \frac{\bar{v}}{2}\sum_{ij} c_{ij}^{(0)}\varepsilon_i\varepsilon_j + \frac{1}{2}\nu_a(\boldsymbol{k}_Z)P_q^2 - \frac{2}{\beta}\ln Z + \\ &+\frac{4}{\beta}\ln\frac{2}{\sqrt{1-P_q^2-X^2}} + w + \frac{1}{4}(w_1+\varepsilon). \end{aligned} \tag{2.24}$$

Використовуючи вираз для вільної енергії (2.8), а також співвідношення (2.13), (2.17), (2.19), (2.21) і (2.23) знаходимо ентропію у вигляді:

$$\begin{aligned} S &= \frac{2}{\beta T}\ln Z - \frac{4}{\beta T}\ln\frac{2}{\sqrt{1-P_q^2-X^2}} + \\ &+\frac{2}{TZ}\sum_{i=1}^{16}\mathrm{e}^{-\beta\lambda_i}\lambda_i + \frac{2}{\beta T}\ln\frac{1+\sqrt{P_q^2+X^2}}{1-\sqrt{P_q^2+X^2}}\sqrt{P_q^2+X^2}. \end{aligned} \tag{2.25}$$

Для визначення деформацій ε_i слід використати умову термодинамічної рівноваги

$$\frac{1}{\bar v}\frac{\partial f}{\partial \varepsilon_i} = -p_i; \tag{2.26}$$

де для гідростатичного тиску $p_i = p(i = 1,2,3)$, а для одновісного $p_i = p\delta_{3i}(i = 1,2,3)$.

Беручи до уваги співвідношення (2.4), (2.7), (2.22) запишемо умови термодинамічної рівноваги (2.26) у випадку гідростатичного тиску:

$$\begin{aligned} -p = {}& \sum_j c_{ij}^{(0)}\varepsilon_j + \frac{1}{\bar v}\left(\frac{\delta_{1i}}{4} + \delta_{2i} + \frac{\delta_{3i}}{4}\right) + \\ &+\frac{P_q^2}{2\bar v}\left[\frac{2\nu_a^{(0)}(\boldsymbol{k}_Z)}{S_{\rm h}}\frac{\delta_1}{\delta_0} - \Psi_{ai}(\boldsymbol{k}_Z)\right] + \frac{4X}{\bar v S_4}(\delta_4 + 2\delta_5 P) + \frac{2}{\bar v Z}M_i, \end{aligned} \tag{2.27}$$

і у випадку одновісного тиску

$$\begin{aligned} -p\delta_{3i} = {}& \sum_j c_{ij}^{(0)}\varepsilon_j + \frac{1}{\bar v}\left(\frac{\delta_{1i}}{4} + \delta_{2i} + \frac{\delta_{3i}}{4}\right) + \\ &+\frac{P_q^2}{2\bar v}\left[\frac{2\nu_a^{(0)}(\boldsymbol{k}_Z)}{S_3}\frac{\delta_1}{\delta_0} - \Psi_{ai}(\boldsymbol{k}_Z)\right] + \frac{4X}{\bar v S_3}(\delta_4 + 2\delta_5 P) + \frac{2}{\bar v Z}M_i, \end{aligned} \tag{2.28}$$

Тут вжито позначення:

$$M_i = \sum_{j=1}^{16} {\rm e}^{-\beta\lambda_j}\left(\frac{\partial\lambda_j}{\partial\varepsilon}\delta_{1i} + \frac{\partial\lambda_j}{\partial w}\delta_{2i} + \frac{\partial\lambda_j}{\partial w_1}\delta_{3i}\right) \quad i = 1,2,3.$$

Рівняння (2.27) і (2.28) разом з системою рівнянь (2.22) становлять замкнуту систему рівнянь для визначення параметра порядку P_q, величини X і деформацій ε_i.

Температуру фазового переходу першого роду визначають з тієї умови, що значення термодинамічного потенціала

$$g(P_q, X, T, p) = f(P_q, X, T, \varepsilon_i) + \bar v\sum_i \varepsilon_i p_i$$

в точці переходу при $P_q = P_c$ і $P = 0$ повинні співпадати

$$g(P_c, X_c, T_{\rm N}, p) = g(0, X_c, T_{\rm N}, p), \tag{2.29}$$

а величини P_c, X_c і ε_i задовільняють системам рівнянь (2.22) і (2.27) чи (2.28).

3. Тензор діелектричної сприйнятливості

Вважаємо, що поляризація кристала прямо пропорційна до параметра порядка P. Відмінна від нуля поляризація $\boldsymbol{P} = (P_a, P_b, P_c)$ антисегнетоелектричного кристала виникає тільки в тому випадку, якщо до нього прикладене зовнішнє електричне поле $\boldsymbol{E}$. 1

$$P_a = \frac{\mu_1}{v}P_1, \quad P_b = \frac{\mu_2}{v}P_2, \quad P_c = \frac{\mu_3}{v}P_3. \tag{3.1}$$

Тензор сприйнятливості тепер запишемо так:

$$\chi_{\alpha\beta} = \frac{\mu_\alpha}{v}(1 + \delta_{\alpha 3})\frac{dP_\alpha}{dE_\beta}|_{\boldsymbol{E}=0}, \quad \alpha,\beta = 1,2,3. \tag{3.2}$$

Тут ефективні дипольні моменти μ_i та об'єм елементарної комірки є лінійними функціями тиску:

$$\mu_i = \mu_i^{(0)} + k\mu_i p, \quad v = v^{(0)} + kvp. \tag{3.3}$$

Виходячи з умови (2.13) і беручи до уваги (2.7), (2.11) та (2.12) одержимо наступну систему рівнянь для знаходження параметрів P_1, P_2, P_3:

$$\left\{\begin{array}{l} X = -\dfrac{1}{4\beta Z_E}\dfrac{\partial Z_E}{\partial\Gamma}, \quad P_1 = -\dfrac{1}{\beta Z_E}\dfrac{\partial Z_E}{\partial a} - P_q, \\ P_2 = -\dfrac{1}{\beta Z_E}\dfrac{\partial Z_E}{\partial b} - P_q, \quad P_3 = -\dfrac{1}{2\beta Z_E}\dfrac{\partial Z_E}{\partial c}; \\ X = -\dfrac{\Gamma}{\sqrt{N_{qf}}}\,{\rm th}(\beta\sqrt{N_{qf}}), \quad P_1 = -\dfrac{a_1}{\sqrt{N_{q1}}}\,{\rm th}\,\beta\sqrt{N_{q1}} - P_q, \\ P_2 = -\dfrac{b_1}{\sqrt{N_{q2}}}\,{\rm th}\sqrt{N_{q2}} - P_q, \quad P_3 = -\dfrac{c_1}{\sqrt{N_{qf}}}\,{\rm th}\sqrt{N_{qf}} \end{array}\right. \tag{3.4}$$

Тут Z_E – чотиричастинкова статистична сума при наявності зовнішнього поля $\boldsymbol{E}$. Використовуючи чотири останні рівняння системи (3.4) перепишемо її так, щоб змінними були не поля, а параметри X,

P_1, P_2, P_3:

$$\begin{cases} X = -\dfrac{1}{4\beta Z_E}\dfrac{\partial Z_E}{\partial \Gamma}, \\ P_1 = -\dfrac{1}{\beta Z_E}\dfrac{\partial Z_E}{\partial a} - P_q,\ P_2 = -\dfrac{1}{\beta Z_E}\dfrac{\partial Z_E}{\partial b} - P_q,\ P_3 = -\dfrac{1}{2\beta Z_E}\dfrac{\partial Z_E}{\partial c}, \\ \Gamma = \dfrac{1}{2}XL - \dfrac{\Omega}{2}, \\ a = (P_1 + P_q)L - \dfrac{1}{4}\nu_a(0)P_1 - \dfrac{1}{2}\mu_1 E_1, \\ b = (P_2 + P_q)L - \dfrac{1}{4}\nu_a(0)P_2 - \dfrac{1}{2}\mu_2 E_2, \\ c = P_3 L - \dfrac{1}{4}\nu_a(0)P_3 - \dfrac{1}{2}\mu_3 E_3, \end{cases}$$

де

$$L = \frac{1}{2\beta\sqrt{(P_1 + P_q + P_3)^2 + X^2}} \ln \frac{1 - \sqrt{(P_1 + P_q + P_3)^2 + X^2}}{1 + \sqrt{(P_1 + P_2 + P_3)^2 + X^2}}.$$

Продиференціюємо ці рівняння за компонентами $E_\alpha(\alpha = 1, 2, 3)$ поля $\boldsymbol{E}$ і спрямуємо поле до нуля. Одержимо систему рівнянь для визначення похідних $\frac{\partial X}{\partial E_\alpha}|_{\boldsymbol{E}=0}$, $\frac{\partial P_i}{\partial E_\alpha}|_{\boldsymbol{E}=0}$, $i, \alpha = 1, 2, 3$. Ми для спрощення викладок надалі обмежимося високотемпературною фазою, для якої $P_q = 0$. Тому остаточна система для знаходження похідних $\frac{\partial P_i}{\partial E_\alpha}|_{\boldsymbol{E}=0}$ має вигляд: q

$$\begin{cases} -\beta Z P_{1\alpha} = Z_{0aa}a_\alpha + Z_{0ab}b_\alpha + Z_{0ac}c_\alpha, \\ -\beta Z P_{2\alpha} = Z_{0ba}a_\alpha + Z_{0bb}b_\alpha + Z_{0bc}c_\alpha, \\ -2\beta Z P_{3\alpha} = Z_{0ca}a_\alpha + Z_{0cb}b_\alpha + Z_{0cc}c_\alpha, \\ a_\alpha = K_1 P_{1\alpha} - \dfrac{1}{2}\mu_1\delta_{1\alpha}, \\ b_\alpha = K_2 P_{2\alpha} - \dfrac{1}{2}\mu_2\delta_{2\alpha}, \\ c_\alpha = 2K_3 P_{3\alpha} - \dfrac{1}{2}\mu_3\delta_{3\alpha}. \end{cases} \tag{3.5}$$

Тут вжито такі позначення:

$$\frac{dA}{dE_i}\bigg|_{\substack{\boldsymbol{E}=0\\ \boldsymbol{P}_q=0}} = A_i, \quad i = 1, 2, 3 \quad A = (P_1, P_2, P_3, a, b, c)$$

$$Z_{0\alpha\beta} = \frac{\partial^2 Z_E}{\partial\alpha\,\partial\beta}\bigg|_{\substack{\boldsymbol{E}=0\\ \boldsymbol{P}_q=0}} \quad \alpha, \beta = (a, b, c)$$

$$K_1 = K_2 = -\frac{1}{2\beta|X|}\ln\frac{1+|X|}{1-|X|} - \frac{1}{4}\nu_a(0)$$

$$K_3 = -\frac{1}{4\beta|X|}\ln\frac{1+|X|}{1-|X|} - \frac{1}{8}\nu_a(0)$$

З (3.5) остаточно отримуємо компоненти тензора статичної діелектричної сприйнятливості для високотемпературної фази:

$$\chi_{\alpha\beta} = \frac{\mu_\alpha^2}{2v}\cdot\frac{Z_{0\alpha\alpha}}{Z_{0\alpha\alpha}K_\alpha + \beta Z}\,\delta_{\alpha\beta} \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3 \tag{3.6}$$

Тут було прийнято, що $Z_{0\alpha\beta} = 0$ при $\alpha \neq \beta$, в чому можна переконатися при розрахунку Z_E. Отриманий результат співпадає в границі Γ, $X \to 0$ з результатом роботи [14] для сприйнятливостей дейтерованих кристалів.

Повернемось до величин Z_0, $Z_{0,\alpha\beta}$ $(\alpha, \beta = a, b, c)$, які входять в отримані нами вирази для компонент тензора статичної діелектричної сприйнятливості. Оскільки вони беруться в граничному випадку – зовнішнє поле рівне нулю, то для їх точного розрахунку нам достатньо чотиричастинкову статистичну суму Z_E при наявності зовнішнього поля $\boldsymbol{E}$ розрахувати за теорією збурень, взявши за збурення взаємодію зі слабким зовнішним полем $\boldsymbol{E}$ і обмежившись другим порядком по точності. При проведенні таких розрахунків спочатку потрібно перейти до представлення, в якому основна частина чотиричастинкового гамільтоніана набуває діагонального вигляду, збурена частина при цьому набуває недіагонального вигляду з рівними нулю діагональними елементами, а потім провести розрахунок згідно теорії збурень. Отримані таким чином власні значення будуть мати вигляд:

$$\begin{aligned} \lambda_i = {} & \lambda_{0i} + a^2\lambda_{ai}(\bar{a}, \Gamma, \lambda_{01}, ..., \lambda_{016}) + \\ & + b^2\varphi_{bi}(\bar{a}, \Gamma, \lambda_{01}, ..., \lambda_{016}) + c^2\varphi_{ci}(\bar{a}, \Gamma, \lambda_{01}, ..., \lambda_{016},\ i = 1, ..., 16, \end{aligned}$$

тут λ_{01} – власні значення чотиричастинкового гамільтоніана при відсутності зовнішнього електричного поля, $\varphi_{\alpha i}(\bar{a}, \Gamma, \lambda_{01}, ..., \lambda_{016})$ $(\alpha = a, b, c, i = \overline{1, 16})$ – певні функції, які одержуються при розрахунках (їх вигляду ми не наводимо, бо вони дуже громіздкі).

Похідні статистичної суми відповідно матимуть вигляд:

$$Z_{0\alpha\alpha} = -\beta\sum_{i=1}^{16}\exp(-\beta\lambda_{0i})\cdot 2\varphi_{\alpha i}, \quad Z_{0\alpha\neq\beta} = 0, \quad \alpha, \beta = a, b, c.$$

4. Висновки

Розвинений раніше підхід до опису ефектів, викликаних зовнішніми тисками в дейтерованих кристалах типу $ND_4D_2PO_4$, узагальнено на випадок недейтерованих антисегнетоелектричних кристалів типу $NH_4H_2PO_4$. Знайдено системи рівнянь для параметра порядка і деформацій гратки та температури фазового переходу як функцій зовнішнього тиску. Розраховано компонети тензора статичної діелектричної сприйнятливості кристала. Показано, що для них можна отримати аналітичні вирази, якщо відомі аналітичні вирази для власних значень чотиричастинкових гамільтоніанів.

Слід зауважити, що, скоріш за все, водневий зв'язок при високих тисках, особливо в околі критичного, деформується настільки сильно, що його потенціал з двохмінімумного перетворюється на одномінімумний. При цьому енергетичні рівні частинки, що рухається в ньому, стають еквідистантними. Квазіспіновий формалізм, оснований на тому факті, що в системі існують два близькі рівні, значно віддалені від інших рівнів, стає незастосовним. Тому дану теорію можна використовувати лише при не дуже високих тисках, наприклад, при яких залежність $T_C(p)$ залишається лінійною.

Відповідь на питання про те, з чим пов'язане швидке, порівняно з дейтерованими кристалами, пониження температури фазового переходу в недейтерованих, – наявністю тунелювання і його зростанням з тиском чи сильнішою залежністю від тиску параметрів гамільтоніана, пов'язаною з більшою стисливістю кристалічної гратки і водневого зв'язка в недейтерованих кристалах, – дасть подальший числовий аналіз отриманих аналітичних виразів.

Робота виконана за фінансової підтримки Фонду фундаментальних досліджень Міністерства України у справах науки, технології і промислової політики, проект N2.04/171.

Література

1. Skalyo J.Jr., Frazer B.C., Shirane G., Daniels W.B. The pressure dependence of the transition temperature in KDP and ADP // J. Phys. Chem. Solids, 1969, vol. 30, p. 2045-2051.
2. Gesi K., Ozawa K. Effect of hydrostatic pressure on the antiferroelectric phase transition in ammonium dihydrogen arsenate $NH_4H_2AsO_4$ and deuterated analogue // J. Phys. Soc. Japan, 1984, vol. 53, N 12, p. 4405-4412.

3. Samara G.A. Vanishing of the ferroelectric and antiferroelectric states in KH_2PO_4-type crystals at high pressure // Phys.Rev.Lett., 1971, vol. 27, N 2, p. 103-106.
4. Романюк М.О., Стадник В.Й.,Червоний Р.Г. Неопубліковані результати.
5. Blinc R., Žekš B. On the pressure dependence fo the ferroelectric properties of KH_2PO_4 and KD_2PO_4. // Helv. Phys. Acta, 1968, vol. 41, p.701-706.
6. Torstveit S. Pressure and deuteration effects on the static ferroelectric properties of KH_2PO_4 (KDP) in the four-particle cluster approximation. // Phys.Rev.B, 1979, vol. 20 , No 11, p. 4431-4441.
7. Fujii K. Geometrical isotope effect on the hydrogen-ordering transition. // J. Phys. Soc. Jap., 1992, vol. 61, No 1, p. 342-247.
8. Robertson G.N., Lawrence M.C. Analysis of proton tunneling in KDP using a realistic proton potential. // J.Phys.C.: Sol.St.Phys., 1982, vol. 14, p. 4559-4574.
9. Matsushita E., Matsubara T. Note on the isotope effect in hydrogen-bonded crystals. // Progr.Theor.Phys., 1982, vol. 67, No 1, p. 1-19.
10. Matsubara T., Matsushita E. Further comment on isotope effect in hydrogen-bonded crystals. //Progr. Theor. Phys., 1984, vol. 71, p.209-211.
11. Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Zachek I.R., Moina A.P., Hydrostatic and uniaxial pressure effects on phase transition and physical properties of KD_2PO_4-type ferroelectrics. Four-particle cluster approximation. // Submitted to Mol. Phys. Reports.
12. Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Zachek I.R., Moina A.P., Duda A.S. Hydrostatic pressure influence on phase transition and physical properties of KD_2PO_4-type ferroelectrics. // Cond. Matt. Phys., 1996, No 8, p. 129-156.
13. Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Zachek I.R , Moina A.P., Duda A.S. Hydrostatic pressure influence on phase transition and physical properties of KD_2PO_4-type ferroelectrics. / Preprint ICMP-96-12E, Lviv, 1996, 42 p.
14. Levitskii R.R., Moina A.P., Zachek I.R. External pressure influence on phase transition and physical properties of $ND_4D_2PO_4$-type antiferroelectrics. / Preprint, ICMP-97-3E, Lviv, 1997, 36 p.
15. Levitskii R.R., Zachek I.R., Moina A.P., Mits Ye.V., External pressure influence on phase transition and physical properties of $ND_4D_2PO_4$-type antiferroelectrics. // Submitted to Mol. Phys. Reports.
16. Levitskii R.R., Zachek I.R., Moina A.P. External pressure influence

on phase transition and physical properties of DADP-type antiferroelectrics. // Submitted to Journ. Phys. Studies.

17. Stasyuk I.V., Biletskii I.N. Influence of omnidirectional and uniaxial stress on the ferroelectric phase transition in crystals of KH_2PO_4 type. // Bull. Ac.Sci.USSR. Phys.Ser., 1983, vol. 4, No 4, p. 79-82.
18. Stasyuk I.V., Biletskii I.N., Styahar O.N. Pressure induced pressure phase transition in KD_2PO_4 crystals. // Ukr. Fiz. Zh., 1986, vol. 31, No 4, p. 567-571 (in Russian).
19. Nelmes R.J. Structural studies of KDP and the KDP-type transition by neutron and X-ray diffraction: 1970–1985. // Ferroelectrics, 1987, vol. 71, p. 87-123.
20. Tibbals J.E., Nelmes R.J., McIntyre G.J. The crystal structure of tetragonal KH_2PO_4 and KD_2PO_4 as a function of temperature and pressure. // J.Phys.C: Solid State. Phys., 1982, vol. 15, p. 37-58.
21. Blinc R., Ribaric M. Proton-lattice interactions in hydrogen-bonded ferroelectric crystals. // Phys. Rev., 1963, vol. 130, No 5, p. 1816-1821.

Роман Романович Левицький
Богдан Михайлович Лісний
Алла Пилипівна Моїна

Вплив зовнішнього тиску на фазовий перехід та фізичні характеристики антисегнетоелектриків з водневими зв'язками типу $NH_4H_2PO_4$

Роботу отримано 7 жовтня 1998 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу теорії модельних спінових систем

Виготовлено при ІФКС НАН України