Національна академія наук України
Інститут фізики конденсованих систем

На правах рукопису

КОРИНЕВСЬКИЙ
Микола Антонович

ТЕОРІЯ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ В СИСТЕМАХ ВЗАЄМОДІЮЧИХ КЛАСТЕРІВ

01.04.02 – теоретична фізика

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико–математичних наук

Львів – 1997

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті фізики конденсованих систем Національної академії наук України

Офіційні опоненти: доктор фізико–математичних наук, старший науковий співробітник Дзюб Іван Петрович

доктор фізико–математичних наук, професор Рудавський Юрій Кирилович

доктор фізико–математичних наук, професор Чалий Олександр Васильович

Провідна організація Чернівецький державний університет ім. Ю.Федьковича

Захист відбудеться «28» 05 1997 р. о 15³⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.04.18.01 при Інституті фізики конденсованих систем НАН України, 290011, м.Львів, вул. Свєнціцького, 1.

Із дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці ІФКС НАН України, м.Львів, вул. Козельницька, 4.

Автореферат розісланий «25» 04 1997 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
кандидат фіз.-мат. наук Крохмальський Т.Є.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми досліджень. У сучасній фізиці конденсованих середовищ однією з центральних є проблема фазових перетворень. Конденсовані речовини – це системи багатьох частинок, взаємодія між якими визначає увесь спектр їх фізичних властивостей при зміні внутрішніх і зовнішніх параметрів. Найбільш характерною особливістю таких систем є існування в них колективних ефектів, викликаних тим, що при певних умовах суттєвими стають не прямі міжчастинкові взаємодії, а взаємодії пар частинок через сукупність проміжних. Саме в околах точок фазових перетворень колективні ефекти стають домінуючими, викликають появу значних флуктуацій фізичних параметрів системи, зумовлюють її лабільність і можливість переходу в нову якість. Чудовою властивістю фазових перетворень є спорідненість поведінки термодинамічних і структурних характеристик різних за своєю фізичною природою систем, об'єднаних лише приналежністю до певного класу математично однорідних об'єктів (класу універсальності).

Серед різноманітних фізичних об'єктів, дослідження фазових перетворень в яких вже давно приваблюють дослідників (феромагнетики, бінарні та багатокомпонентні сплави, система рідина-пара, He-4 та інші), особливе місце займають сегнетоелектричні кристали. Головною особливістю сегнетоелектричних систем, з мікроскопічної точки зору, є чітко виражений анізотропний характер далекосяжних міжчастинкових взаємодій, що зумовлено їх диполь-дипольною природою. Крім того, в сегнетоелектриках суттєву роль відіграють і короткосяжні взаємодії між частинками, саме вони визначають ближній порядок і структуру фаз, що виникають внаслідок фазових перетворень. Короткосяжні взаємодії є відповідальними за існування сильноскорельованих груп частинок – кластерів. Кластерний характер взаємодії частинок має місце також і у магнетиках (феромагнітні домішки, складні ацетати на основі хрому або заліза, тверді розчини магнітних і немагнітних іонів), в деяких іонних кристалах (суперіонні провідники), а також і в аморфних та невпорядкованих системах (аморфні магнетики, високотемпературні надпровідники).

Теоретичні дослідження різних класів сегнетоелектриків в області фазових перетворень грунтуються, в основному, на феноменологічній теорії Л.Ландау фазових перетворень II роду (Гинзбург В.Л. УФН, 1949, т. 38, с. 490-525; Devonshire J. Adv. Phys., 1954, v. 3, р. 85-130). Серед різноманітних методів статистичної фізики, які використовуються при дослідженні сегнетоелектричних систем, важливе місце займають методи двочасових температурних функцій Гріна та діаграмні методи теорії збурень. Дуже продуктивною при цьому є концепція "м'якої моди", згідно якої фазове перетворення пов'язується з нестійкістю гратки відносно певних типів коливань. При розгляді сегнетоелектричних фазових перетворень типу порядок-безлад значного поширення набув удосконалений варіант методу середнього поля П.Вейса, так званий метод кластерів (Смарт Дж. Эффективное поле в теории магнетизма. - М: Мир, 1968.- 271). Особливо ефективним виявив себе цей підхід при вивченні сегнетоелектричних кристалів з водневими зв'язками (типу KH_2PO_4), де суттєвими є сильнодіючі короткосяжні міжпротонні кореляції. Незважаючи на значні переваги, кластерні методи, як певний варіант теорії самоузгодженого поля, в принципі не є придатними для розрахунку фізичних характеристик багаточастинкових систем в околі температури фазового перетворення. Тому питання побудови теорії, яка адекватно описувала б властивості систем із кластерною структурою в цій області температур, залишалось актуальним.

Бурхливий розвиток теорії фазових перетворень і критичних явищ в середині 70-х років, викликаний застосуванням методів квантової теорії поля, пов'язується з детальними і глибокими дослідженнями різноманітних фізичних моделей, найпростішою серед яких є модель Ізінга. Універсальні характеристики фазового перетворення в цій моделі на основі гіпотези про масштабну інваріантність отримав К.Вільсон (Wilson K.G. Phys. Rev. B., 1971, v. 4, p. 3174-3183; 1971. v. 4, p. 3184-3205). Суттєві результати в розвитку статистичної теорії фазових перетворень другого роду в моделі Ізінга належать І.Юхновському. Він застосував (розвинутий ним раніше) метод колективних змінних до розрахунку не тільки універсальних (критичні показники, відношення критичних амплітуд), але й неуніверсальних величин (критична температура, термодинамічні функції) (Юхновский И.Р. Фазовые переходы второго рода. Метод коллективных переменных.- К: Наук. думка, 1985.- 223 с.). В теорії фазових перетворень у сегнетоелектричних системах певна увага була звернена на з'ясування особливостей критичної поведінки, обумовлених далекосяжним характером міжчастинкових взаємодій (Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах.- М: Наука, 1983.- 240 с.). Застосування ренормгрупових методів було спрямоване на дослідження критичних властивостей простих моделей сегнетоелектричного фазового перетворення (Соколов А.И. ФТТ, 1977, т. 19, с. 747-755). Незважаючи на значні успіхи у вивченні критичної поведінки сегнетоелектриків, невирішеними залишались питання про роль різного типу взаємодій, зокрема далекосяжних і короткосяжних, а також диполь-дипольних складових міжчастинкового потенціалу у формуванні поведінки термодинамічних функцій. В теорії класичних систем і в електронній теорії металів ця проблема вирішується шляхом базисного врахування короткосяжних взаємодій разом із теорією збурень по далекодії (Юхновский И.Р., Головко М.Ф. Статистическая теория равновесных систем.- Киев: Наук. думка, 1980.- 372 с.). Цілком актуальним був розвиток базисного підходу для застосування в теорії сегнетоелектричних фазових перетворень. При цьому всі ефекти, пов'язані зі станом окремого вузла-кластера, можна було б віднести до гамільтоніана нульового наближення. Тут природно виникають два аспекти кластерного підходу. Перший – це відоме кластерне наближення в тривимірній кристалічній гратці з введенням двох типів ефективних полів (коротко- та далекосяжного). Другий – розгляд статистичної системи як сукупності взаємодіючих між собою за допомогою далекосяжного потенціалу груп-кластерів частинок. В параелектричній фазі найпростіше наближення по міжкластерній взаємодії переводить другий аспект у перший.

Вищевикладене обгрунтовує актуальність розробки теоретичного методу, спрямованого на вирішення проблем опису статичних і динамічних властивостей сегнетоелектричних систем із суттєвими короткосяжними і далекосяжними взаємодіями, а також побудови теорії сегнетоелектричного фазового перетворення в кластерних системах та розрахунку термодинамічних функцій в околі критичної температури T_c.

Це складає <u>**мету роботи**</u>, зокрема :

- узагальнення методу операторів Хаббарда-Стасюка для опису систем, що мають кластерну структуру;
- аналіз можливих типів впорядкування та дослідження термодинамічних властивостей кристалічних систем в наближенні дво- та чотиричастинкових кластерів;
- вивчення динамічних властивостей кластерних систем: спектр колективних збуджень, м'які моди, діелектрична сприйнятливість;
- побудова функціонала типу Гінзбурга-Ландау методом колективних змінних для систем взаємодіючих кластерів;
- дослідження універсальних характеристик одновісного кластер-

ного сегнетоелектрика в околі T_c;

- розрахунок вільної енергії та інших термодинамічних функцій кластерної сегнетоелектричної системи, встановлення їх асимптотики при $T \to T_c$.

Наукова новизна. Запропоновано нову методику узагальнених операторів переходу, яка дозволяє отримувати зручну для застосування функціональних та інших методів досліджень гайзенбергоподібну форму кластерних гамільтоніанів.

Встановлено всі можливі типи впорядкування в системах двота чотиричастинкових кластерів, отримано нерівності, які визначають умови реалізації відповідних структурних фазових перетворень. Вивчено термодинаміку цих систем. Досліджено можливості кластерної моделі антисегнетоелектрика $NH_4H_2PO_4$. Показано, що антисегнетоелектричне впорядкування виникає в результаті фазового перетворення першого роду.

Для кластерних сегнетоелектричних систем методом двочасових температурних функцій Гріна вперше розраховано спектр колективних збуджень та константу їх загасання. Досліджено поведінку м'якої моди в околі точки температурної нестійкості системи.

Вперше побудовано функціонал статистичної суми кластерної системи з гамільтоніаном, який містить некомутуючі оператори. Запропоновано оригінальну методику двоетапного пошарового інтегрування цього функціоналу, яка послідовно враховує наявність різних флуктуаційних процесів в околі T_c.

Вперше отримано нову форму рекурентних співвідношень для коефіцієнтів послідовних блочних структур одновісного кластерного сегнетоелектрика. Досліджено їх лінеаризований варіант в околі нерухомої точки, встановлено універсальні характеристики системи, знайдено вирази для критичних показників. Розраховано вільну енергію, ентропію, тепломісткість сегнетоелектричної кластерної системи в області температур, яка містить точку фазового перетворення.

Вперше на основі єдиного підходу досліджено широкий спектр структурних, динамічних, термодинамічних і критичних властивостей сегнетоелектричних кластерних систем із врахуванням різних типів міжчастинкових взаємодій. Закладено основи статистичної теорії таких систем на основі базисного розгляду їх кластерної структури.

Практичне значення роботи. Проведені теоретичні дослідження виявили можливості застосування розроблених у дисертації методів розрахунку статистичних та термодинамічних характеристик кластерних сегнетоелектриків до опису феромагнетиків, бінарних та багатокомпонентних сплавів, суперіонних провідників, аморфних систем, які мають кластерний характер внутрішньої будови та складну форму міжчастинкових потенціалів. Методика одержання гайзенбергоподібного кластерного гамільтоніана, в термінах узагальнених операторів переходу, є загальною і може бути продуктивно використана при побудові функціональних інтегралів для систем з сильними короткосяжними кореляціями та зовнішнім поперечним полем.

Запропонована в дисертації схема розрахунку вищих наближень при обчисленні спектра колективних збуджень та константи його загасання може бути корисною в багатьох проблемах статистичної фізики, коли міжчастинкові потенціали містять доданки з суттєво різною асимптотикою на великих відстанях.

Розвинута в роботі методика двоетапного інтегрування у функціонали статистичної суми, яка базується на методі пошарового інтегрування І.Юхновського, є, по суті, першою успішною спробою застосування методу колективних змінних до опису реальних фізичних систем (наявність короткосяжних взаємодій та анізотропний характер далекосяжного потенціалу) в околі точки фазового перетворення. Ця методика може бути застосована при дослідженнях різноманітних фізичних систем в околі T_c.

На захист виносяться наступні основні положення:

1. Методика одержання ефективних гамільтоніанів, що описують системи сильноскорельованих груп довільного числа квазіспінових частинок - кластерів. Обгрунтування можливості і безпосереднє введення узагальнених операторів переходу на базисі станів f_0-частинкового кластера.

2. Вперше виконане повне дослідження можливих типів впорядкування в системах з сильними короткосяжними взаємодіями кластерного типу (дво- та чотиричастинкові кластери). Висновок про взаємопротилежний вплив короткосяжних взаємодій всередині кластера і міжкластерних кореляцій на формування поведінки термодинамічних функцій поблизу точок відповідних фазових перетворень. Кількісні оцінки величини поперечного поля Г, яка призводить до зникнення впорядкованого стану.

3. Теоретичне підтвердження визначальної ролі міжкластерних взаємодій при антисегнетоелектричному впорядкуванні, і можливості його реалізації лише шляхом фазового перетворення першо-

го роду. Методика розрахунку кореляційних функцій та компонент тензора статичної діелектричної сприйнятливості в наближенні чотиричастинкового кластера ($T > T_c$).

4. Результати досліджень динамічних властивостей систем взаємодіючих кластерів поблизу точок сегнето- та антисегнетоелектричних фазових перетворень. Кількісні оцінки ефекту "придушення" короткосяжними взаємодіями динамічних і термодинамічних характеристик системи (енергія колективних збуджень, константа їх загасання, динамічна діелектрична сприйнятливість).

5. Метод побудови функціонала статистичної суми в зображенні колективних змінних для систем, які описуються кластерними гамільтоніанами з некомутуючими операторами. Вирази для коефіцієнтів цього функціонала у вигляді кумулянтних середніх від добутків узагальнених операторів переходу.

6. Оригінальна методика двоетапного пошарового інтегрування функціонала статистичної суми по колективних змінних із використанням гаусової та четверної густин міри. Нова форма рекурентних співвідношень для коефіцієнтів послідовних блочних структур системи типу одновісного кластерного сегнетоелектрика.

7. Частковий та загальний розв'язки рекурентних співвідношень в околі нерухомої точки, їх особливості, висновок про суттєву роль негаусових флуктуацій у формуванні правильної поведінки термодинамічних функцій, та про відсутність степеневих розбіжностей других похідних вільної енергії при $T \to T_c$.

8. Фазова діаграма: температура фазового перетворення – мікроскопічні параметри гамільтоніана, з врахуванням негаусових флуктуаційних процесів. Підтвердження ролі квантових ефектів у руйнуванні сегнетоелектричного порядку.

9. Повна вільна енергія сегнетоелектричної кластерної системи, термодинамічні функції: внутрішня енергія, ентропія, теплоємність. Складний логарифмічний характер розбіжності останньої.

10. Висновок про протилежну роль гаусових і негаусових флуктуаційних процесів у забезпеченні стійкості системи в околі точки фазового перетворення. Підтвердження ефекту понижуючого впливу поперечного поля на повну зміну ентропії в околі T_c.

Апробація роботи.

Основні результати дисертації доповідалися й обговорювалися на семінарах Інституту фізики конденсованих систем НАН України, Інституту теоретичної фізики НАН України, фізичного факультету Ужгородського державного університету, Інституту теоретичної фізики Технічного університету м. Берлін (ФРН), Центрального інституту фізичних досліджень м. Будапешт (Угорщина); доповідалися, обговорювалися й опубліковані в матеріалах наступних конференцій: Всесоюзна нарада з вибраних проблем статистичної фізики (Москва, 1982р.), VI Республіканська конференція з статистичної фізики (Львів, 1982р.), Міжнародна школа з фізики іонної сольватації (Львів, 1983р.), III Міжнародний симпозіум з вибраних проблем статистичної фізики (Дубна, Росія, 1984р.), VI Міжнародна конференція з фізики сегнетоелектриків (Кобе, Японія, 1985р.), II Радянсько-Італійський симпозіум з математичних проблем статистичної фізики (Львів, 1985р.), XI Всесоюзна конференція з фізики сегнетоелектриків (Чернівці, 1986р.), Всесоюзна конференція "Сучасні проблеми статистичної фізики" (Львів, 1987р.), VI Європейська конференція з фізики сегнетоелектриків (Познань, Польща, 1987р.), VIII Загальна конференція відділення конденсованої речовини (Будапешт, Угорщина, 1988р.), III Міжнародна нарада "Нелінійні і турбулентні процеси в фізиці"(Київ, 1988р.), VII Міжнародна конференція з фізики сегнетоелектриків (Саарбрюкен, ФРН, 1989р.), XII Всесоюзна конференція з фізики сегнетоелектриків (Ростов-на-Дону, Росія, 1989р.), I Радянсько-Польський симпозіум з фізики сегнетоелектриків і споріднених матеріалів (Львів, 1990р.), Українсько-Французький симпозіум "Конденсована речовина: наука та індустрія" (Львів, 1993р.), XX Міжнародна школа з фізики сегнетоелектриків (Карпач, Польща, 1993р.), Українсько-Польська та Східно-Європейська нарада з фізики сегнетоелектриків та фазових переходів (Ужгород, 1994р.,), Міжнародна нарада з статистичної фізики і теорії конденсованих систем (Львів, 1995р.), XXII Міжнародна школа і III Польсько-Українська конференція з фізики сегнетоелектриків (Кудова Здруй, Польща, 1996р.).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано понад 50 робіт, основні результати викладені в публікаціях, перелік яких подано в кінці автореферату.

Участь автора в одержанні наукових результатів, викладених в дисертації. В роботах написаних у співавторстві, дисертант приймав безпосередню участь у формуванні основних ідей і положень, що складають їх зміст, сам виконав усі розрахунки. Особистий внесок дисертанта в розробку наукових положень, що виносяться на захист, є наступним: йому належить авторство положень 1, 2, 4 - 9 ; при обгрунтуванні положень 3, 10 він виконав усі розрахункові роботи; показав, що антисегнетоелектричне впорядкування виникає лише в результаті фазового перетворення першого роду, одержав вирази для кореляційних функцій і компонент тензора статичної діелектричної сприйнятливості в наближенні чотиричастинкового кластера; дослідив вплив мікроскопічних параметрів на формування поведінки термодинамічних функцій в околі T_c.

Структура і об'єм дисертації. Дисертація складається зі вступу, шести розділів, рисунків, висновків, списку цитованої літератури, що включає 254 найменування, та додатків. Робота викладена на 266 сторінках друкованого тексту.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** подано короткий огляд робіт, в яких розвивалась теорія сегнетоелектричних явищ, обговорено деякі проблеми, пов'язані з вивченням фазових перетворень; висвітлено актуальність вибраного напрямку досліджень, сформульовано мету і дано загальну характеристику дисертаційної роботи, викладено короткий зміст кожного її розділу; відзначено наукову новизну та виділено основні положення, що виносяться на захист.

У **першому розділі** дисертації на прикладі сегнетоелектричної системи типу порядок-безлад запропонована схема одержання ефективного кластерного гамільтоніана. Розглядається тривимірна кристалічна гратка, яка складається з f_0N частинок. В усіх N вузлах гратки знаходиться f_0 частинок, кожна з яких може перебувати в одному з двох станів, що відповідають "лівій" або "правій" ямам ангармонічного потенціалу. У такій системі частинок можливе фазове перетворення впорядкування, яке полягає в зміні середнього числа заповнення потенціальних ям для окремих частинок від рівноімовірного вище T_c до асиметричного нижче T_c.

З точністю до парних міжчастинкових взаємодій у зображенні спінових операторів гамільтоніан системи, що розглядається, має вигляд:

$$H=\sum_{i=1}^{N}\sum_{f=1}^{f_0}\Gamma_{fi}S^x_f(\boldsymbol{R}_i)-\frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{N}\sum_{f,f'=1}^{f_0}\Big\{J_{ff'}(\boldsymbol{R}_i,\boldsymbol{R}_j)\,S^z_f(\boldsymbol{R}_i)S^z_{f'}(\boldsymbol{R}_j)+ \\ +L_{ff'}(\boldsymbol{R}_i,\boldsymbol{R}_j)\left[S^x_f(\boldsymbol{R}_i)S^z_{f'}(\boldsymbol{R}_j)+S^z_f(\boldsymbol{R}_i)S^x_{f'}(\boldsymbol{R}_j)\right]+ \\ +K_{ff'}(\boldsymbol{R}_i,\boldsymbol{R}_j)S^x_f(\boldsymbol{R}_i)S^x_{f'}(\boldsymbol{R}_j)\Big\}. \qquad (1)$$

Перший доданок в (1) визначає кінетичну енергію, другий – дає енергію взаємодії, а третій і четвертий доданки описують інтерференцію між кінетикою і взаємодією. Головними і суттєвими є перші два доданки, оскільки $L_{ff'}(\boldsymbol{R}_i, \boldsymbol{R}_j)$ та $K_{ff'}(\boldsymbol{R}_i, \boldsymbol{R}_j)$ пропорційні до інтегралів, які містять хвильові функції локалізовані на різних положеннях рівноваги. Повний потенціал $J_{ff'}(\boldsymbol{R}_i, \boldsymbol{R}_j)$ складається з короткосяжної частини, типу взаємодії лише між найближчими сусідами, та далекосяжної $\tilde{\Phi}_{ff'}(\boldsymbol{R}_i, \boldsymbol{R}_j)$, зумовленої взаємодією ефективних дипольних моментів частинок, які тунелюють між положеннями рівноваги.

Для переведення короткосяжної взаємодії частинок, що належать до одного вузла, в гамільтоніан нульового наближення, здійснюється перехід від базису двокомпонентних спінорів до базису:

$$\begin{pmatrix}1\\0\\0\\\vdots\\0\end{pmatrix}, \begin{pmatrix}0\\1\\0\\\vdots\\0\end{pmatrix}, \cdots \begin{pmatrix}0\\0\\\vdots\\1\\0\end{pmatrix}, \begin{pmatrix}0\\0\\\vdots\\0\\1\end{pmatrix}, \tag{2}$$

який характеризує стан вузла-кластера з f_0 спінових частинок. Перехід (2) супроводжується заміною двокомпонентних матриць Паулі їх 2^{f_0} - компонентними аналогами:

$$\begin{aligned} &\sigma_1^\alpha = S_1^\alpha \times I \times \cdots \times I, && \sigma_2^\alpha = I \times S_2^\alpha \times \cdots \times I, \\ &\vdots \\ &\sigma_{f_0-1}^\alpha = I \times I \times \cdots \times S_{f_0-1}^\alpha \times I, && \sigma_{f_0}^\alpha = I \times I \times \cdots I \times S_{f_0}^\alpha. \end{aligned} \tag{3}$$

Виконуючи унітарне перетворення, конкретний вигляд якого вибирається з умови приведення до діагонального вигляду тієї частини гамільтоніана (1), що містить тунелювання (поперечне поле) і короткосяжну одновузлову взаємодію, можна отримати гамільтоніан системи в зображенні операторів переходу Хаббарда-Стасюка $X^\mu(\boldsymbol{R}_i)$ ($\mu = p,q$- подвійний індекс, який позначає "перехід" кластера зі стану q в стан p) (Дидух Л.Д., Стасюк И.В., ФММ, 1968, т.26, с.582-588). Така форма гамільтоніана є зручною, коли головна інформація про систему міститься в H_0, а вплив міжкластерних кореляцій достатньо враховувати в невисоких наближеннях. Коли ж опис фізичних явищ вимагає глибокого і послідовного врахування взаємодії, зокрема, при розгляді фазових перетворень, отримана форма стає неефективною через значні обчислювальні трудноші.

Вихід із цієї ситуації можливий, якщо ввести нові узагальнені оператори переходу, як лінійні комбінації операторів Хаббарда-Стасюка:

$$Y^{\lambda}(\boldsymbol{R}_i) = \sum_{\mu=1}^{2^{2f_0}} U_{\mu\lambda} X^{\mu}(\boldsymbol{R}_i). \tag{4}$$

Розв'язавши секулярне рівняння:

$$\sum_{\mu,\mu'=1}^{2^{2f_0}} \left\{ -\frac{1}{2}\Phi_{\mu\mu'}(\boldsymbol{R}_i, \boldsymbol{R}_j) U_{\mu\lambda} U_{\mu'\lambda'} \right\} = \Phi_{\lambda}(\boldsymbol{R}_i, \boldsymbol{R}_j) \delta_{\lambda\lambda'}; \tag{5}$$

з додатковими умовами ортонормування:

$$\sum_{\lambda=1}^{2^{2f_0}} U_{\mu\lambda} U_{\mu'\lambda} = \delta_{\mu\mu'}, \qquad \sum_{\mu=1}^{2^{2f_0}} U_{\lambda\mu} U_{\lambda'\mu} = \delta_{\lambda\lambda'}, \tag{6}$$

одержуємо гайзенбергоподібну форму гамільтоніана кластерної системи [7]:

$$H = \sum_{\lambda=1}^{2^{2f_0}} \left\{ \sum_{i=1}^{N} \Lambda_{\lambda} Y^{\lambda}(\boldsymbol{R}_i) - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N} \Phi_{\lambda}(\boldsymbol{R}_i, \boldsymbol{R}_j) Y^{\lambda}(\boldsymbol{R}_i) Y^{\lambda}(\boldsymbol{R}_j) \right\}. \tag{7}$$

Оператори $Y^{\lambda}(\boldsymbol{R}_i)$ забезпечують укрупнений опис системи, оскільки, вже в першому наближенні по взаємодії (7) дає інформацію про кореляції f_0 частинок однієї групи з f_0 частинками іншої групи, що надзвичайно важливо при вивченні колективних ефектів. Використання узагальнених операторів переходу суттєво спрощує форму кластерного гамільтоніана, а це, у свою чергу, полегшує можливість застосовувати до його дослідження сучасні статистичні методи, в т.ч. функціональні. Оператори $Y^{\lambda}(\boldsymbol{R}_i)$ задовольняють таким переставним співвідношенням [10] :

$$\left[Y^{\lambda}(\boldsymbol{R}_i), Y^{\lambda'}(\boldsymbol{R}_j) \right] = \sum_{\mu} W^{\mu}_{\lambda\lambda'} Y^{\mu}(\boldsymbol{R}_i) \delta(\boldsymbol{R}_i - \boldsymbol{R}_j), \tag{8}$$

де

$$W^{\mu}_{\lambda\lambda'} = \sum_{r,s,t,} (U_{rs\lambda} U_{st\lambda'} - U_{st\lambda} U_{rs\lambda'}) U_{rt\mu}; \tag{9}$$

r, s, t –звичайні, а λ, λ', μ – подвійні індекси.

В дисертації обгрунтовується форма зображення (4–6). Показано, що воно має місце при розгляді певних класів потенціалів, зокрема, сферично-симетричного та диполь-дипольного.

У найпростішому випадку, коли кластер складається лише з двох частинок, параметри гамільтоніана (7) є такими:

$$\begin{aligned} &\Lambda_9 = -\sqrt{V^2 + 4\Gamma^2}, \quad \Lambda_{15} = -V, \\ &\Lambda_{12} = \sqrt{V^2 + 4\Gamma^2}, \quad \Lambda_{16} = V, \end{aligned} \tag{10}$$

решта Λ_λ дорівнюють нулеві;

$$\begin{aligned} \Phi_1 (\boldsymbol{R}_i, \boldsymbol{R}_j) &= \tilde{\Phi}_{11} (\boldsymbol{R}_i, \boldsymbol{R}_j) + \tilde{\Phi}_{12} (\boldsymbol{R}_i, \boldsymbol{R}_j), \\ \Phi_5 (\boldsymbol{R}_i, \boldsymbol{R}_j) &= \tilde{\Phi}_{11} (\boldsymbol{R}_i, \boldsymbol{R}_j) - \tilde{\Phi}_{12} (\boldsymbol{R}_i, \boldsymbol{R}_j), \end{aligned} \tag{11}$$

решта $\Phi_\lambda (\boldsymbol{R}_i, \boldsymbol{R}_j)$ дорівнюють нулеві;

$$\begin{aligned} \sigma_1^z (\boldsymbol{R}_i) &\sim \left\{ Y^1 (\boldsymbol{R}_i) + Y^5 (\boldsymbol{R}_i) \right\}, \\ \sigma_2^z (\boldsymbol{R}_i) &\sim \left\{ Y^1 (\boldsymbol{R}_i) - Y^5 (\boldsymbol{R}_i) \right\}. \end{aligned} \tag{12}$$

V–енергія прямої внутрікластерної взаємодії, Γ–поперечне поле. Середній момент $\langle \sigma^z \rangle$ однозначно визначається статистичним середнім від лінійних комбінацій операторів $Y^1 (\boldsymbol{R}_i)$ та $Y^5 (\boldsymbol{R}_i)$. При паралельному впорядкуванні квазіспінів на кожному вузлі ($\langle \sigma_1^z \rangle = \langle \sigma_2^z \rangle$) параметром порядку є $\langle Y^1 \rangle$, а при антипаралельному ($\langle \sigma_1^z \rangle = -\langle \sigma_2^z \rangle$) – роль параметра порядку виконує величина $\langle Y^5 \rangle$.

<u>Другий розділ</u> присвячено дослідженню структурних і термодинамічних властивостей сегнетоелектричних систем в кластерному наближенні. Для отримання вільної енергії використовується підхід, який дозволяє врахувати структуру кристала з довільним числом частинок у кластері. Здійснено аналіз можливих типів впорядкувань в системах дво- та чотиричастинкових кластерів; досліджено умови їх реалізації, температурний хід відповідних параметрів порядку; залежність температур фазових перетворень від значень мікроскопічних параметрів.

Кластерне наближення для вільної енергії системи багатьох частинок одержується при нехтуванні квадратичними флуктуаціями, пов'язаними з далекосяжною частиною взаємодії, з одночасною заміною короткосяжних міжкластерних кореляцій ефективним внутрішнім полем. Крім того, визнаються еквівалентними статистичні середні, обчислені по розподілу з гамільтоніаном кластера з f_0 частинок $H^i_{f_0}$, та відповідні середні, обчислені по розподілу з гамільтоніаном окремої частинки H_f^i [1]. Це дозволяє отримати вираз для вільної енергії:

$$F = -\theta \sum_{i=1}^{N} \left\{ 2 \ln Z_{f_0}^i - \sum_{f=1}^{f_0} \ln Z_f^i \right\} + E_0, \tag{13}$$

де

$$Z_{f_0}^i = Spe^{-\beta H_{f_0}^i}, \quad Z_f^i = Spe^{-\beta H_f^i} - \tag{14}$$

статистичні суми кластера та однієї частинки. Формули типу (13), (14) для кластерів, що складаються із чотирьох протонів, використовувались раніше при вивченні термодинаміки сегнетоелектрика з водневими зв'язками KH_2PO_4.

Виключення в (13) внутрішніх коротко- і далекосяжних полів за допомогою неоднорідного параметра порядку

$$P_f(\boldsymbol{R}_i) = \left\langle S_f^Z(\boldsymbol{R}_i) \right\rangle, \tag{15}$$

та мінімізація отриманого виразу для вільної енергії, приводить до співвідношень для $P_f(\boldsymbol{R}_i)$, які трактуються як типи впорядкувань в кристалічній гратці. Фазове перетворення у впорядкований стан відбувається за умови обернення в нуль мінімільного власного значення матриці других похідних вільної енергії. Цей мінімум досягається лише для певних значень квазіімпульса $\boldsymbol{k} = \boldsymbol{k}^m$; вектори $\boldsymbol{k}^m$ утворюють зірку $\{\boldsymbol{k}\}$, яка визначає напрям спонтанної поляризації і деформацію кристала при переході в низькотемпературну фазу. Проведено аналіз можливих впорядкувань у системі двочастинкових взаємодіючих кластерів. Таких впорядкувань у межах комірки два: полярне ($\langle S_1^z \rangle = \langle S_2^z \rangle$) та антиполярне ($\langle S_1^z \rangle = -\langle S_2^z \rangle$). Умови їх реалізації визначаються нерівностями:

$$\begin{aligned} \lambda_1(\{\boldsymbol{k}\}) &= \theta\left(1 + \beta\Phi_1(\{\boldsymbol{k}\})\right)\left(1 - \frac{e^{\beta V}\left(1+\beta\Phi_1(\{\boldsymbol{k}\})\right)}{e^{\beta V}+e^{-\beta V}}\right) \le 0, \\ \lambda_2(\{\boldsymbol{k}\}) &= \theta\left(1 + \beta\Phi_2(\{\boldsymbol{k}\})\right)\left(1 - \frac{e^{-\beta V}\left(1+\beta\Phi_1(\{\boldsymbol{k}\})\right)}{e^{\beta V}+e^{-\beta V}}\right) \le 0, \end{aligned} \tag{16}$$

де $\Phi_\mu(\boldsymbol{k})$ – власні значення матриці фур'є-зображення міжкластерних взаємодій. У залежності від того, на якій зірці $\{\boldsymbol{k}\}$ реалізується максимум $\Phi_1(\boldsymbol{k})$, $\Phi_2(\boldsymbol{k})$, можливі такі впорядкування: а). $\mu = 1$, $\{\boldsymbol{k}\} = \{\boldsymbol{k}_0\}$ ($\{\boldsymbol{k}_0\}$ – зірка векторів, які виходять з центра зони Бріллюена) – однорідне (від вузла до вузла однакове) впорядкування паралельних в кожному кластері дипольних моментів окремих частинок; б). $\mu = 2$, $\{\boldsymbol{k}\} = \{\boldsymbol{k}_0\}$ – однорідне впорядкування з антипаралельними в кожному кластері дипольними моментами частинок; в).

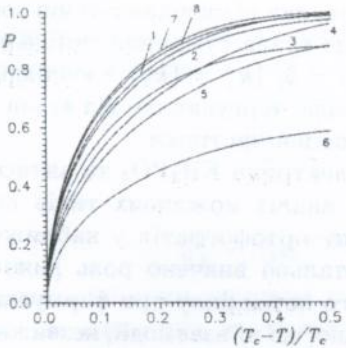
$\mu = 1$, $\{\boldsymbol{k}\} = \{\boldsymbol{k}_z\}$ ($\{\boldsymbol{k}_z\}$ – зірка векторів, яка відповідає z-точці зони Бріллюена)– знакозмінний від вузла до вузла сумарний дипольний момент обох частинок кластера; г). $\mu = 2$, $\{\boldsymbol{k}\} = \{\boldsymbol{k}_z\}$ – впорядкування, яке відрізняється від типу б). лише чергуванням від вузла до вузла напряму дипольного моменту кожної частинки.

Виходячи з ізоморфності сегнетоелектрика KH_2PO_4 та антисегнетоелектрика $NH_4H_2PO_4$, виконано аналіз можливих типів впорядкувань в структурі кристалів типу ортофосфатів у наближенні чотиричастинкових кластерів. Детально вивчено роль диполь-дипольних складових міжчастинкового потенціалу при формуванні різних конфігурацій кластера; показано, що ці взаємодії, незважаючи на їх неаналітичність при малих $\boldsymbol{k}$, не приводять до нерівномірних заселеностей водневих зв'язків у межах однієї комірки. Мінімуму вільної енергії відповідають: а). сегнетоелектричне впорядкування вздовж z-вісі кристала; б). антисегнетоелектричне впорядкування в площині перпендикулярній до z-вісі; в). впорядкування, яке не супроводжується появою дипольних моментів комірки, а полягає в перерозподілі частинок у кластері з максимальною конфігураційною енергією. Ці типи впорядкувань реалізуються при виконанні наступних умов:

$$\begin{aligned}
&\Phi_1(\{\boldsymbol{k}\}) \geq 2\theta\frac{-1+2e^{-4\beta(V_{12}+V_{13})}+2e^{-2\beta(V_{12}+V_{13})}+e^{-8\beta V_{12}}}{1+e^{-\beta(2V_{12}+V_{13})}},\\
&\Phi_2(\{\boldsymbol{k}\}),\quad \Phi_4(\{\boldsymbol{k}\}) \geq 2\theta\frac{1+2e^{-2\beta(2V_{12}+V_{13})}+e^{-8\beta V_{12}}}{e^{-4\beta(V_{12}+V_{13})}+e^{-2\beta(V_{12}+V_{13})}},\\
&\Phi_3(\{\boldsymbol{k}\}) \geq 2\theta\frac{1+2e^{-4\beta(V_{12}+V_{13})}+2e^{-2\beta(2V_{12}+V_{13})}-e^{-8\beta V_{12}}}{e^{-2\beta(2V_{12}+V_{13})}+e^{-8\beta V_{12}}}.
\end{aligned} \tag{17}$$

Отримано і розв'язано систему трансцендентних рівнянь для знаходження сегнетоелектричного параметра порядку двочастинковокластерної системи з врахуванням коротко-, далекосяжних взаємодій, а також поперечного поля (Рис.1). Показано,що основним фактором, який сприяє швидкому наростанню P, є величина $\frac{V}{\Phi_1(0)}$. Більш складним є вплив поперечного поля Г. Із його ростом температурна поведінка P стає менш різкою, а максимальне значення $P_{\text{нас.}}$ падає, що свідчить про деполяризуючу роль квантових ефектів у встановленні впорядкованого стану.

Нами вперше (разом із І.Стасюком і Р.Левицьким) [1] було показано, що в кластерному наближенні без врахування далекосяжних взаємодій отримати антисегнетоелектричне впорядкування в $NH_4H_2PO_4$ неможливо. Цей висновок зроблено, практично, одночас-



№	$\Phi_1(0)$, K	V, K	Γ, K
1	20	50	0
2	20	50	8
3	20	50	16
4	20	0	0
5	20	0	8
6	20	0	16
7	10	50	0
8	10	50	4

Рис. 1: Температурна залежність сегнетоелектричного параметра порядку в системі двочастинкових кластерів. Цифри біля кривих відповідають наборам параметрів, вказаним у таблиці.

но з виходом роботи (Ishibashi Y., Ohya S., Takagi Y., J.Phys.Soc. Japan, 1972, v.33, p.1545-1550),в якій питанню про вирішальну роль міжкластерних взаємодій у даному кристалі не було надано належної уваги. Рід фазового перетворення суттєво залежить від вкладу високоенергетичних конфігурацій кластера, що вимагає виходу за рамки теорії Слетера-Такагі для адекватного опису реальних кристалів. Уперше доведено, що в кристалі $NH_4H_2PO_4$ антисегнетоелектричне впорядкування виникає в результаті фазового перетворення першого роду.

Кластерне наближення, розвинуте початково для дослідження термодинамічних властивостей систем із різними типами міжчастинкових взаємодій, поширено нами на вивчення інших фундаментальних характеристик статистичної системи – її кореляційних функцій, а на їх основі – статичних діелектричних сприйнятливостей. Запропонований підхід (на основі кластерного гамільтоніана) у подальшому був розвинений для дослідження як ортофосфатів, так і систем, що описуються моделлю Ізінга. Певні відмінності в поведінці парних кореляторів нижче T_c, які при цьому спостерігались, пов'язані з різними способами врахування самоузгоджених внутрішніх полів (Levitskii R.R., Sorokov S.I., Condensed Matter Physics (Ukraine), 1994, N3, p.79-115). Вище T_c результати всіх підходів співпадають.

У третьому розділі розвивається динамічна теорія квазіспінових систем, які складаються з взаємодіючих між собою груп сильно скорельованих частинок – кластерів. Методом двочасових температурних функцій Гріна розраховано спектр колективних збуджень, досліджено його температурну поведінку в області низьких частот, показано наявність м'якої моди. Існування такої моди проявляється в експериментах по розсіюванню нейтронів, наприклад, в сполуках типу ортофосфатів. Важливим моментом є вихід за рамки наближення хаотичних фаз, що дозволило вперше розрахувати константу загасання збуджень із врахуванням короткосяжних взаємодій. Одержано вираз для динамічної діелектричної сприйнятливості. Досліджено вплив протон-граткових взаємодій на поведінку спектра колективних збуджень в ортофосфатах, одержано вирази для поздовжніх та поперечних компонент тензора динамічної діелектричної сприйнятливості з врахуванням гратки важких іонів.

На базисі узагальнених операторів переходу в гайзенбергівському зображенні введено запізнюючі функції Гріна. Рівняння руху для них генерує ланцюжок рівнянь, який включає функції Гріна вищих порядків. Перше рівняння ланцюжка має вигляд:

$$
\begin{aligned}
E\left\langle\left\langle Y^{s}\left(\boldsymbol{R}_{i}\right) \mid Y^{p}\left(\boldsymbol{R}_{j}\right)\right\rangle\right\rangle_{E} = & \sum_{l,m=1}^{2^{2f_0}}\Bigg(\Lambda_l W_{sl}^{m}\left\langle\left\langle Y^{m}\left(\boldsymbol{R}_{i}\right) \mid Y^{p}\left(\boldsymbol{R}_{j}\right)\right\rangle\right\rangle_{E} - \\
& - \sum_{h=1}^{N}\Phi_m\left(\boldsymbol{R}_{i},\boldsymbol{R}_{h}\right) W_{sm}^{l}\left\langle Y^{l}\left(\boldsymbol{R}_{i}\right)\right\rangle\left\langle\left\langle Y^{m}\left(\boldsymbol{R}_{h}\right) \mid Y^{p}\left(\boldsymbol{R}_{j}\right)\right\rangle\right\rangle_{E}\Bigg) - \\
& -\frac{1}{2}\sum_{h=1}^{N}\sum_{l,m=1}^{2^{2f_0}}\Phi_l\left(\boldsymbol{R}_{i},\boldsymbol{R}_{h}\right) W_{sl}^{m}\Bigg(\left\langle\left\langle Y^{l}\left(\boldsymbol{R}_{h}\right) Y^{m}\left(\boldsymbol{R}_{i}\right) \mid Y^{p}\left(\boldsymbol{R}_{j}\right)\right\rangle\right\rangle_{E} + \\
& + \left\langle\left\langle Y^{m}\left(\boldsymbol{R}_{i}\right) Y^{l}\left(\boldsymbol{R}_{h}\right) \mid Y^{p}\left(\boldsymbol{R}_{j}\right)\right\rangle\right\rangle\Bigg) + \frac{1}{2\pi}\sum_{m=1}^{2^{2f_0}} W_{sp}^{m}\left\langle Y^{m}\left(\boldsymbol{R}_{i}\right)\right\rangle\delta_{ij}.
\end{aligned}
\tag{18}
$$

Апроксимувавши в (18) функції Гріна другого порядку функціями першого порядку, приходимо до відомого розщеплення Тяблікова, яке відповідає наближенню хаотичних фаз. Це наближення, як правило, якісно добре описує системи з далекосяжними взаємодіями між частинками, проте, в силу недостатньо повного врахування міжчастинкових кореляцій, не дає загасання колективних збуджень, що фізично невиправдано. У роботі пропонується вихід за межі цього наближення шляхом розрахунку вищих функцій Гріна, які, на відміну від звичайних підходів, враховують не прості міжчастинкові, а укрупнені кластер-кластерні кореляції.

В наближенні хаотичних фаз детально досліджено колективні збудження сегнето- та антисегнетоелектричного типу в системі двочастинкових взаємодіючих кластерів. Отримано вирази для функцій Гріна, полюси яких визначають спектр збуджень, знайдено розв'язки відповідних рівнянь. Температурно-залежна частина спектра кожного типу збуджень має таку структуру:

$$E_\mu(\boldsymbol{k}) = \pm\left\{M_\mu(\boldsymbol{k}) \pm \sqrt{M_\mu^2(\boldsymbol{k}) - 4L_\mu(\boldsymbol{k})}\right\}, \tag{19}$$

де $M_\mu(\boldsymbol{k})$, $L_\mu(\boldsymbol{k})$ – вирази, які повністю визначаються мікроскопічними параметрами гамільтоніана. Одна із гілок (19) при

$$L_\mu(\{\boldsymbol{k}\}) = 0 \tag{20}$$

обертається в нуль, тобто є м'якою гілкою сегнето- ($\mu = 1$) та антисегнетоелектричного ($\mu = 5$) типу збуджень у кластерній системі. (20) є рівняння для $T_c\,(T_N)$. Досліджено дисперсію м'якої моди. В околі T_c спостерігається лінійна залежність $E(\boldsymbol{k})$, що характерно для акустичної гілки коливань у кристалічних системах зі структурними фазовими перетвореннями.

Розраховані в наближенні хаотичних фаз двочасові температурні функції Гріна використано для знаходження динамічної діелектричної сприйнятливості систем з паралельним або антипаралельним впорядкуванням квазіспінів.

Центральне місце в третьому розділі дисертації займає розрахунок і дослідження спектра колективних збуджень із врахуванням двокластерних функцій Гріна, що відповідає наближенню наступному за наближенням хаотичних фаз [18]. Використано оригінальну методику самоузгодженого знаходження функцій Гріна першого порядку з врахуванням вищих кореляцій у загальному випадку (без конкретизації розміру кластера). Відповідна система рівнянь у квазіімпульсному зображенні має вигляд:

$$\sum_{n=1}^{2^{2f_0}} \left\{E\delta_{sn} - A_{sn}(\boldsymbol{k}) + B_{sn}(\boldsymbol{k})\right\} \langle\langle \rho_n(\boldsymbol{k}) \mid \rho_p(-\boldsymbol{k})\rangle\rangle = \frac{1}{\pi} C_{sp}(\boldsymbol{k}), \tag{21}$$

тут $A_{sn}(\boldsymbol{k})$, $B_{sn}(\boldsymbol{k})$ – ядра, що відповідають наближенню хаотичних фаз та наступному за ним; $\rho_n(\boldsymbol{k})$ – фур'є-зображення узагальнених операторів переходу. Конкретні розрахунки виконані для системи двочастинкових кластерів. Для спектра колективних збуджень отримано рівняння:

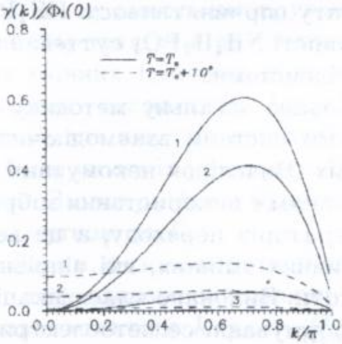
$$D_\mu(\boldsymbol{k},\omega) + \sum_{\boldsymbol{k}_1 \le B} \sum_{i=1}^{4} \frac{C_i^\mu(\boldsymbol{k}_1)\,\Phi_\mu(\boldsymbol{k}_1)\,\Phi_\mu(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_1)}{\omega - \lambda_i^\mu(\boldsymbol{k}_1)} \varphi_\mu(\omega) = 0, \tag{22}$$

а для константи їх загасання вираз:

$$\gamma_\mu(\boldsymbol{k},\omega) = \pi \sum_{\boldsymbol{k}_1 \le B} \Phi_\mu(\boldsymbol{k}_1)\, \Phi_\mu(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_1)\, \varphi_\mu(\omega) \sum_{i=1}^{4} C_i^\mu(\boldsymbol{k}_1)\, \delta\left(\omega - \lambda_i^\mu(\boldsymbol{k}_1)\right). \tag{23}$$

Тут $D_\mu(\boldsymbol{k},\omega)$ – детермінант, з якого визначається спектр у наближенні хаотичних фаз (19); $\omega = E - i\varepsilon$; $\lambda_i^\mu(\boldsymbol{k})$ – i-та гілка спектру (19); $C_i^\mu(\boldsymbol{k}_1)$, $\varphi_\mu(\omega)$ – відомі функції параметрів гамільтоніана, температури та енергії; B – границя зони Бріллюена.

Для сферично-симетричних потенціалів виконано числовий розрахунок спектра згідно рівняння (22). Встановлено, що одна з його гілок обертається в нуль при $\boldsymbol{k} \to 0$ і $T = T_c'$, ця мода є м'якою. Наступна за енергією гілка колективних збуджень від температури практично не залежить.



	V K	Γ	$\Phi_1(0)$
1	50	8	20
2	50	6	20
3	80	8	20

Рис. 2: Дисперсія константи загасання "м'якої" моди спектра колективних збуджень сегнетоелектричного типу в системі двочастинкових кластерів, $\tau = \frac{T-T_c}{T_c}$. Цифри біля кривих відповідають наборам параметрів вказаним у таблиці.

Досліджено константу загасання збуджень, її температурну і частотну залежність. Показано, що в системі загасають усі збудження, за винятком довгохвильової границі м'якої моди в точці фазового перетворення (див. Рис.2). Теоретично підтверджено ефект "придушення" короткосяжними взаємодіями ряду фізичних характеристик системи: пониження енергії збуджень та константи їх загасання, звуження температурної та частотної областей аномальної поведінки термодинамічних функцій поблизу T_c та інші. Цей ефект не може бути зведений лише до перенормування (зменшення) енергії поперечного поля, оскільки, не існує єдиного параметра, яким би він повністю характеризувався.

В протон-іонній моделі сегнетоактивних сполук з водневими зв'язками вперше запропоновано схему розрахунку двочасових температурних функцій Гріна з врахуванням короткосяжних взаємодій та реальної структури кристала. Розглянуто взаємодію протонів з трьома дипольноактивними гілками коливань у рамках моделі Кобаяші. Розраховано повну систему протон-протонних, фонон-фононних та протон-фононних функцій Гріна в наближенні хаотичних фаз. Одержано рівняння для спектра зв'язаних протон-граткових мод, вирази для поздовжніх та поперечних компонент тензора динамічної діелектричної сприйнятливості ортофосфатів. Показано, що поздовжня компонента сприйнятливості в KH_2PO_4 і поперечна – в $NH_4H_2PO_4$ визначаються, майже виключно (дипольні моменти протонів практично перпендикулярні до вісі z), фононною підсистемою. У поперечну компоненту сприйнятливості KH_2PO_4 та поздовжню компоненту сприйнятливості $NH_4H_2PO_4$ суттєвий вклад дають як фононна, так і протонна підсистеми.

У четвертому розділі сфомульовано загальну методику побудови функціонала статистичної суми системи взаємодіючих кластерів у методі колективних змінних. Внаслідок некомутації окремих частин гамільтоніана (7) необхідним є використання зображення взаємодії для узагальнених операторів переходу, а це веде до появи безмежної кількості колективних змінних, які відрізняються значеннями мацубарівської частоти. Виконано класифікацію колективних змінних за їх роллю у формуванні сегнетоелектричного параметра порядку. Уперше отримано вирази для кластерних кумулянтів другого і четвертого порядків, обгрунтовано вибір форми негаусової базисної густини міри колективних змінних в околі T_c, розраховано якобіан переходу від координатного простору до простору колективних змінних. Досліджено поведінку фур'є-зображення диполь-дипольного потенціалу при значеннях $\boldsymbol{k}$ у межах першої зони Бріллюена.

Функціонал статистичної суми в зображенні колективних змінних має вигляд [12]:

$$Z = Z_0 \int (d\rho_\lambda(\boldsymbol{k},\nu)) \prod_{\lambda=1}^{2^{2f_0}} \prod_{\boldsymbol{k}\leq B} \prod_{\nu} J(\rho_\lambda(\boldsymbol{k},\nu)) \times$$
$$\times \exp\left\{ \frac{1}{2} \sum_{\lambda=1}^{2^{2f_0}} \sum_{\boldsymbol{k}\leq B} \sum_{\nu} \Phi_\lambda(\boldsymbol{k})\, \rho_\lambda(\boldsymbol{k},\nu)\, \rho_\lambda(-\boldsymbol{k},-\nu) \right\}. \quad (24)$$

Тут $J(\rho_\lambda(\boldsymbol{k},\nu))$ – якобіан переходу до колективних змінних, який зображається у вигляді інтеграла від експонентної форми, коефіцієнтами її є кластерні кумулянти системи відліку; Z_0 – статистична сума системи відліку; ν–мацубарівська частота.Функціонали типу (24) стосовно інших фізичних проблем, звичайно іменуються функціоналами Гінзбурга-Ландау, їх коефіцієнти задаються феноменологічно, виходячи з фізичних властивостей об'єкта досліджень та певних математичних вимог. У дисертації вперше ab initio, використовуючи лише гамільтоніан та загальні принципи статистичної фізики, отримано функціонал типу Гінзбурга-Ландау кластерної системи з можливими структурними фазовими перетвореннями. Для цього розроблено методику розрахунку середніх статистичних величин від добутку довільного числа узагальнених операторів переходу. У відсутності зовнішнього поздовжнього поля функціонал (24) містить кластерні кумулянти лише парних порядків.

Головна трудність інтегрування по колективних змінних у функціоналі (24) полягає в необхідності врахувати всі 2^{2f_0} сортів колективних змінних, причому, ці змінні $\rho_\lambda(\boldsymbol{k},\nu)$ залежать як від квазіімпульса, так і від частоти. Але тільки змінні $\rho_\lambda(\boldsymbol{k},\nu=0)$ є "фізичними", саме для них при переході через T_c відбувається зсув максимума імовірності їх розподілу. Вони визначають параметр порядку системи. Змінні $\rho_\lambda(\boldsymbol{k},\nu\neq 0)$ – "нефізичні", імовірність їх розподілу є індиферентною до T_c.

Оскільки, фазове перетворення в статистичній системі можливе лише в термодинамічній границі $\left(N,V\to\infty,\quad \frac{N}{V}=const\right)$, то спектр хвильового вектора $\boldsymbol{k}$ ($k_\alpha=\frac{2\pi}{N_\alpha a}n$, a – постійна гратки, N_α – число атомів в першій зоні Бріллюена в α- напрямку, $n=0,\pm1,\pm2,\ldots$) у цій ситуації стає квазінеперервним, змінні $\rho_\lambda(\boldsymbol{k},\nu)$ по $\boldsymbol{k}$ не розділяються, проблема інтегрування є такою ж, як і для моделі Ізінга. Суттєво іншою є ситуація щодо частотної залежності. Спектр значень ν ($\nu=\frac{2\pi}{\beta}n$, $n=0,\pm1,\pm2,\ldots$), при температурах реальних сегнетоелектричних перетворень, є дискретним. У роботі показано, що, за рахунок дискретності по ν, навіть в точці $T=T_c$, гаусові моменти є збіжними при $\nu\neq 0$. Це дозволило запропонувати загальний спосіб інтегрування функціонала (24): на першому етапі інтегрування виконується по змінних $\rho_\lambda(\boldsymbol{k},\nu\neq 0)$ з гаусовою густиною міри, а на другому етапі – по змінних $\rho_\lambda(\boldsymbol{k},\nu=0)$, але з використанням іншої густини міри, яка адекватно описує розподіл колективних змінних в самій точці фазового перетворення. Такою є четверна – найпростіша негаусова густина міри.

Конкретні розрахунки проведено для системи двочастинкових кластерів. Виділено змінні $\rho_k \equiv \rho_1(\boldsymbol{k}, \nu = 0)$, які формують сегнетоелектричний параметр порядку і флуктуюють не за гаусовим, а за четверним розподілом. В результаті першого етапу інтегрування статистична сума зображається у вигляді добутку:

$$Z = Z_0 \prod_{\lambda \neq 1} \left\{ Z_\lambda^G \right\} Z_1^G Z_1, \tag{25}$$

де Z_0, Z_λ^G, Z_1^G – неособливі частини повної статистичної суми, а для знаходження Z_1 необхідно розрахувати такий функціональний інтеграл:

$$\begin{aligned} Z_1 = \sqrt{2}^{N_1 - 1} Q^{N_1} \int (d\rho_k) \exp \Bigg\{ &- \frac{1}{2} \sum_{k \leq B} d_2(\boldsymbol{k}) \rho_k \rho_{-k} - \\ &- \frac{1}{4! N_1} \sum_{k_1, k_2, k_3, k_4 \leq B} a_4 \rho_{k_1} \rho_{k_2} \rho_{k_3} \rho_{k_4} \delta(\boldsymbol{k}_1 + \boldsymbol{k}_2 + \boldsymbol{k}_3 + \boldsymbol{k}_4) \Bigg\}. \end{aligned} \tag{26}$$

Тут

$$\begin{aligned} &d_2(\boldsymbol{k}) = a_2 - \beta \Phi_1(\boldsymbol{k}), \\ &a_2 = (2\pi)^2 Q^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} \omega^2 f(\omega)\, d\omega, \quad a_4 = -(2\pi)^4 Q^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} \omega^4 f(\omega)\, d\omega + 3a_2^2, \\ &Q = \int_{-\infty}^{\infty} f(\omega)\, d\omega, \qquad f(\omega) = \exp\left\{ -\frac{(2\pi)^2}{2} \tilde{\mathfrak{M}}_2 \omega^2 - \frac{(2\pi)^4}{4!} \tilde{\mathfrak{M}}_4 \omega^4 \right\}; \end{aligned} \tag{27}$$

$\tilde{\mathfrak{M}}_2$, $\tilde{\mathfrak{M}}_4$ – перенормовані, за рахунок інтегрування по "нефізичних" змінних, кластерні кумулянти другого та четвертого порядків.

Феноменологічний розгляд функціонала типу (26) для дипольної системи без короткосяжної частини проводився раніше (Ларкин А.И., Хмельницкий Д.Е., ЖЭТФ, 1969, т. 56, с. 2087-2098) для встановлення асимптотик деяких термодинаміних функцій в околі T_c. Поставлена в дисертації проблема є значно ширшою.

Суттєва увага в роботі приділяється дослідженню фур'є-зображення дипольного потенціалу $\Phi_1(\boldsymbol{k})$, який є неаналітичною функцією при $\boldsymbol{k} \to 0$. У системі координат еліпсоїда обертання знайдено квазісферичну апроксимацію $\Phi_1(\boldsymbol{k})$ при малих значеннях квазіімпульса

$$\Phi_1(\boldsymbol{k}) = \varphi_0 - \lambda \cos^2 \vartheta - Ak^2, \tag{28}$$

де $k = |\boldsymbol{k}|$, ϑ– полярний кут, φ_0, λ, A – коефіцієнти, явні вирази для яких приведені в дисертації.

П'ятий розділ присвячено дослідженню основних універсальних характеристик явища фазового перетворення в одновісних кластерних сегнетоелектриках. Запропоновано модифіковану схему пошарового інтегрування функціонала статистичної суми, яку при відповідних змінах можна використовувати при розгляді інших фізичних систем. Уперше отримано рекурентні співвідношення для коефіцієнтів послідовних блочних структур, доведено існування для них нерухомої точки. Знайдено частковий та загальний розв'язки цих співвідношень. Без додаткових припущень встановлено формальну еквівалентність задачі про фазове перетворення в сегнетоелектрику з проблемою ізотропної моделі Ізінга у фіктивному чотиривимірному просторі.

Одним із центральних моментів цього розділу є вибір адекватного способу інтегрування (26) по $\rho_{\boldsymbol{k}}$ з $\boldsymbol{k} \leq B_1$. Запропоновано оригінальний принцип виділення підзон у зоні Бріллюена B_n, в кожній з яких флуктуації фізичних величин мають різний характер: гаусовий і суттєво негаусовий [13]. У підзонах B_n^G інтегрування ведеться з гаусовою густиною міри, а в підзонах B_n^q – з четверною, причому, для виконання останнього необхідним є застосування запропонованого І.Юхновським способу розбиття на шари. Усе це дозволяє отримати статистичну суму Z_1 у вигляді добутку парціальних статистичних сум окремих підзон. Форма підзон B_n^G, B_n^q і редукованих зон Бріллюена B_n визначається особливостями дипольного потенціалу $\Phi_1(\boldsymbol{k})$, який забезпечує позитивність коефіцієнта $d_2^{(n)}(\boldsymbol{k})$ при значеннях $\boldsymbol{k}$ з кутами меншими від ϑ_n.

$$\begin{aligned}
&B_n^G : \left[0 < |\boldsymbol{k}| \leq \tfrac{B_1}{s^{n-1}};\, \vartheta_{n-1} < \vartheta \leq \vartheta_n,\ \pi - \vartheta_n < \vartheta \leq \pi - \vartheta_{n-1};\, 0 < \varphi \leq 2\pi\right],\\
&B_n^q : \left[\tfrac{B_n}{s^n} < |\boldsymbol{k}| \leq \tfrac{B_1}{s^{n-1}};\, \vartheta_n < \vartheta \leq \pi - \vartheta_n;\, 0 < \varphi \leq 2\pi\right],\\
&B_n : \left[0 < |\boldsymbol{k}| \leq \tfrac{B_1}{s^{n-1}};\, \vartheta_{n-1} < \vartheta \leq \pi - \vartheta_{n-1};\, 0 < \varphi \leq 2\pi\right].
\end{aligned} \tag{29}$$

$s \geq 1$ – параметр розбиття B_n на шари.

Докладно викладено процедуру інтегрування в областях B_n^q із заміною $d_2^{(n)}(\boldsymbol{k})$ його середнім значенням $d_2^{(n)}\left(\frac{B_n}{s}, B_n\right)$, переходом на допоміжну гратку і застосуванням модифікованих функцій Бесселя для зображення результатів інтегрування.

Вперше отримано нові рекурентні співвідношення для послідовності коефіцієнтів $d_2^{(n)}\left(\frac{B_n}{s}, B_n\right)$, $a_4^{(n)}$, які визначають форму базисного розподілу на кожному етапі інтегрування і містять повну інформацію про критичні властивості системи. У стандартних позначеннях:

$$d_2^{(n)}\left(\frac{B_n}{s}, B_n\right) = \frac{r_n+q}{s^{2(n-1)}}, \qquad a_4^{(n)} = \frac{u_n}{s^{4(n-1)}}; \qquad q = \frac{3}{5}\frac{1-s^{-5}}{1-s^{-3}}\beta A B_1^2, \tag{30}$$

ці співвідношення мають вигляд:

$$r_{n+1} = s^2\left(r_n+q\right)\left\{\bar{N}\left(z_n\right) + \frac{3}{4z_n}\left(\bar{N}\left(z_n\right) - \frac{1}{3}\right)\left(1-s^{-1}\right)\right\} - s^2 q,$$
$$u_{n+1} = \sqrt{\frac{r_n}{r_{n-1}}}E\left(z_n\right)u_n, \quad z_n = \frac{3\left(r_n+q\right)^2}{4u_n}, \tag{31}$$

де $\bar{N}\left(z_n\right)$, $E\left(z_n\right)$ – деякі комбінації модифікованих функцій Бесселя.

Доведено існування при температурах вище критичної граничної точки співвідношень (31)

$$\lim_{n\to\infty} d_2^{(n)}\left(\frac{B_n}{s}, B_n\right) = const, \quad r_n = r^*;$$
$$\lim_{n\to\infty} a_4^{(n)} = 0, \quad u_n = u^*; \tag{32}$$
$$\lim_{n\to\infty} z_n = \infty.$$

Вперше прямим способом показано, що система рекурентних рівнянь (31) формально еквівалентна відповідним рівнянням для ізотропної моделі Ізінга, але у фіктивному чотиривимірному просторі.

Для знаходження загального розв'язку системи рекурентних рівнянь (31) в околі гаусової нерухомої точки ($r^*=0$, $u^*=0$) використано метод лінеаризації:

$$r_{n+1} - r^* = R_{11}\left(r_n - r^*\right) + R_{12}\left(u_n - u^*\right),$$
$$u_{n+1} - u^* = R_{21}\left(r_n - r^*\right) + R_{22}\left(u_n - u^*\right). \tag{33}$$

Тут

$$R_{11} = \left(\frac{\partial r_{n+1}}{\partial r_n}\right)^* = s^2\left[\bar{N}\left(z^*\right) + \sqrt{z^*}\frac{\partial \bar{N}(z^*)}{\partial\sqrt{z^*}}\right],$$
$$R_{12} = \left(\frac{\partial r_{n+1}}{\partial u_n}\right)^* = \mp\frac{z^*}{\sqrt{3u^*}}\frac{\partial \bar{N}(z^*)}{\partial\sqrt{z^*}},$$
$$R_{21} = \left(\frac{\partial u_{n+1}}{\partial r_n}\right)^* = \frac{\sqrt{3u^*}}{2}\frac{\partial E(z^*)}{\partial\sqrt{z^*}} + \frac{u^* E(z^*)}{2r^*}\left[1 - \left(\frac{\partial r_{n-1}}{\partial r_n}\right)^*\right], \tag{34}$$
$$R_{22} = \left(\frac{\partial u_{n+1}}{\partial u_n}\right)^* = E\left(z^*\right) - \frac{\sqrt{z^*}}{2}\frac{\partial E(z^*)}{\partial\sqrt{z^*}} - \frac{u^* E(z^*)}{2r^*}\left(\frac{\partial r_{n-1}}{\partial u_n}\right)^*.$$

На відміну від аналогічних коефіцієнтів, які мають місце для лінеаризованого варіанту рекурентних співвідношень у моделі Ізінга, вирази (34) являють собою систему нелінійних рівнянь відносно шуканих невідомих R_{ij}. Це зумовлено складним нелінійним характером співвідношень (31), а саме: наявністю множника $\sqrt{\frac{r_n}{r_{n-1}}}$ у другому з них. Останнє є наслідком існування залежного від кута доданка у виразі для диполь-дипольного потенціалу (28). Отримано такі власні вектори і власні значення системи (33):

$$
\begin{aligned}
w_1 &= \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{E_1 - R_{11}}{R_{12}} \end{pmatrix}, \quad v_1^+ = w^{-1}\begin{pmatrix} 1 & \frac{R_{12}}{R_{11}-E_2} \end{pmatrix}, \\
w_2 &= \begin{pmatrix} \frac{R_{12}}{E_2 - R_{11}} \\ 1 \end{pmatrix}, \quad v_2^+ = w^{-1}\begin{pmatrix} \frac{R_{11}-E_1}{R_{12}} & 1 \end{pmatrix}, \\
E_1 &= \tfrac{1}{2}\left(s^2 + \sqrt{s^4 - \tfrac{s^2-1}{2}\left(1 - \tfrac{3}{2}\tfrac{1-s^{-2}}{1-s^{-3}}\right)}\right), \\
E_2 &= 1, \quad w = \tfrac{E_1 - E_2}{R_{11} - E_2}.
\end{aligned}
\tag{35}
$$

Вирази (35) мають універсальний характер, вони визначають основні закономірності поведінки одновісних сегнетоелектричних систем в околі точки фазового перетворення.

Для коефіцієнтів базисного розподілу знайдено вирази:

$$
\begin{aligned}
d_2^{(n)}\left(\tfrac{B_n}{s}, \dot{B}_n\right) &= \tfrac{c_1 E_1^{n-1} - c_2 R E_2^{n-1} + q}{s^{2(n-1)}}, \\
a_4^{(n)} &= \tfrac{c_1 R' E_1^{n-1} + c_2 E_2^{n-1}}{s^{4(n-1)}},
\end{aligned}
\tag{36}
$$

тут c_1, c_2, R, R' – певні комбінації коефіцієнтів R_{ij}. Показано, що $c_1(T) = \tilde{c}_1 \tau$ $(\tau = \frac{T - T_c}{T_c})$. Ця умова дає рівняння для визначення температури фазового перетворення:

$$\frac{2}{3}\left(a_2^{(1)} - \beta\varphi_0\right) + a_4^{(1)}\frac{R_{12}}{R_{11} - E_2} = 0. \tag{37}$$

Проведено детальний аналіз розв'язків рівняння (37) у гаусовому та в повному четверному наближеннях. Відзначено, що гаусове наближення в (37) і умова занулення м'якої моди сегнетоелектричного типу при розщепленні Тяблікова (20) дають чисельно співпадаючі значення температури. Підтверджено висновок про деполяризуючу роль поперечного поля Г . Визначено граничне значення Γ_L таке, що при $\Gamma \geq \Gamma_L$ сегнетоелектричне фазове перетворення неможливе ($T_c = 0$).

<u>**У шостому розділі**</u> розроблено методику розрахунку вільної енергії сегнетоелектричної кластерної системи на основі парціальних вільних енергій окремих шарів. Особливу увагу звернено на проблему використання різних форм базисних розподілів при розрахунку функціональних інтегралів. Для забезпечення однакового порядку точності негаусових і гаусових інтегралів обгрунтовано необхідність, при розрахунку останніх, застосовувати перенормовану теорію збурень. Це приводить до зміни "затравочних" величин у негаусовому базисному розподілі та покращує поведінку термодинамічних функцій в асимптотиці $T \to T_c$. Розраховано критичні показники кореляційної довжини і тепломісткості; доведено відсутність степеневої, а лише складну логарифмічну розбіжність останньої. Вперше одержано явні вирази для питомої ентропії та тепломісткості кластерної системи [15,19].

Виходячи з формули (25) для статистичної суми, побудовано вираз для вільної енергії:

$$F = F_0 + \sum_{\lambda \neq 1} F_\lambda^G + F_1^G + F_1. \tag{38}$$

Тут

$$F_0 = -\theta \ln \left(\sum_i e^{-\beta E_i} \right), \tag{39}$$

де E_i- i-тий рівень енергії кластера.

$$\begin{aligned} F_\lambda^G = -\theta \Big\{ & \ln C_\lambda - \tfrac{1}{2} \sum_{\substack{k>0 \\ \nu \geq 0}} \big[\ln \left(1 - \beta \Phi_\lambda (0) \mathfrak{M}_{\lambda\lambda} (\boldsymbol{k} = 0, \nu)\right) - \\ & -2 \ln \left(1 - \beta \Phi_\lambda (\boldsymbol{k}) \mathfrak{M}_{\lambda\lambda} (\boldsymbol{k}, \nu)\right) \big] \Big\}, \end{aligned} \tag{40}$$

C_λ – неособлива функція температури. F_1^G по формі співпадає з (40), відрізняючись лише тим, що сума по мацубарівських частотах в F_1^G не містить доданка з $\nu = 0$. Величини F_0, F_λ^G, F_1^G визначаються некритичними степенями вільності сегнетоелектричної системи, їх похідні є регулярними в точці фазового перетворення, особливості поведінки термодинамічних функцій при $T = T_c$ з ними не пов'язані.

Основна інформація про фізичні властивості системи в околі точки фазового перетворення міститься в F_1, значення якої отримано у вигляді суми парціальних вільних енергій окремих шарів при інтегруванні по колективних змінних ρ_k в функціоналі (26)

$$F_1 = F^{(1)} + \sum_{m=1}^{m_\tau} F_m^G + \sum_{m=1}^{m_\tau - 1} F_m^q. \qquad (41)$$

Тут m_τ – залежний від температури номер шару інтегрування (або номер підзони Бріллюена), при якому закінчується співіснування гаусових та негаусових типів флуктуацій (при $m = m_\tau$ $B^q_{m_\tau} = 0$). m_τ безпосередньо визначає явну залежність від τ усіх термодинамічних величин вище T_c. При $n > m_\tau$ флуктуації в системі мають виключно гаусовий характер. Температурам нижче T_c відповідає т.зв. інверсний гаусовий режим (він має місце при $n > \mu_\tau$, де μ_τ– точка аналогічна до m_τ).

В дисертації приведені вирази для величин $F^{(1)}$, F_m^G, F_m^q.

Для проведення сумування по m в (41) використовуються явні вирази (36), одержані з лінеаризованої системи рекурентних рівнянь (33). Вперше розраховано критичну частину вільної енергії сегнетоелектричної кластерної системи в околі T_c:

$$F - F^{(1)} = -\theta N_1 \left\{ \sqrt{\frac{3c_2 R}{8\beta\lambda}} \left(\ln\pi + \frac{3}{8}\ln 2 \right) - A_0\tau + A\tau^2 - B\tau^2 \ln|\tau| \right\}. \qquad (42)$$

A_0, A, B – неособливі функції параметрів гамільтоніана і температури. Досліджено області температур $\tau > 0$ і $\tau < 0$. Знайдено, що вклад A_0 є однаковим вище і нижче T_c, у той час як A і B нижче T_c мають додаткові доданки, поява яких пов'язана з існуванням відмінного від нуля середнього дипольного момента. Важливим є встановлення факту про різний за знаком вклад гаусових F^G та негаусових F^q складових вільної енергії при $T \to T_c$. Така ж ситуація спостерігалась і при дослідженні ізотропної моделі Ізінга (Yukhnovskii I.R. Phase Transitions of the Second Order. Collective Variables Method.- Singapore: World Scientific, 1987.- 400p.), що пов'язано із загальними властивостями різного типу флуктуаційних процесів поблизу T_c і їх ролі у забезпеченні стійкості системи. Конкретне питання про термодинамічну стійкість вивчено на прикладі ентропії та питомої теплоємності.

Достовірно встановлено, що похідні вільноі енергії (42) не містять степеневих розбіжностей при $\tau \to 0$. Відповідні розбіжності мають лише логарифмічний характер. Це відповідає загальним висновкам про тип нерухомої точки рекурентних співвідношень (31).

На основі методів теорії перенормувань у квантовій статистичній фізиці запропоновано схему розрахунку масового оператора, який входить у повний вираз для коефіцієнта при гаусовому доданку базисної густини міри $d_2^{(n)}(\boldsymbol{k})$. При цьому забезпечується дотримання однакової степені точності при розрахунку гаусових і негаусових інтегралів, що покращує опис системи при $T \to T_c$; тип критичної поведінки (степеневий чи логарифмічний) не змінюється. У загальному може змінюватись або величина критичного показника (негаусові системи), або степінь логарифма τ (гаусові системи). Тут реалізується другий варіант. В результаті сумування "паркетних" діаграм з логарифмічною точністю отримано повне перенормоване в області B_n^G значення $d_2^{(n)}(\boldsymbol{k})$:

$$d_2^{(n)}(\boldsymbol{k}) = \beta\varphi_0 \left(1 - 3\gamma_n \ln|\tau|\right)^{-\frac{1}{3}} \tau + \beta\lambda \cos^2\vartheta + \beta A k^2, \qquad (43)$$

де γ_n – деяка неособлива функція температури. Використання виразу (43) замість (27), (28) при обчисленні критичної частини вільної енергії $F - F^{(1)}$ приводить до нового, дещо відмінного від (42), виразу. Зі збереженням тільки головних доданків при $\tau \to 0$ отримано:

$$F - F^{(1)} = -\theta N_1 \left\{ f_0 - f_1 \tau^2 \ln^{1/3}|\tau| + f_2 \tau^2 \ln^{-2/3}|\tau| \right\}, \qquad (44)$$

де f_0, f_1, f_2 – функції мікроскопічних параметрів системи і температури T (але не τ).

Формула (44) визначає характеристичну функцію термодинамічної системи і є основою для отримання усіх термодинамічних функцій одновісного кластерного сегнетоелектрика в околі точки фазового перетворення. Відповідні вирази для питомої внутрішньої енергії, ентропії та тепломісткості одержуються з (44) шляхом диференціювання по температурі.

На основі аналізу термодинамічних функцій досліджено умови стійкості кластерної сегнетоелектричної системи. Встановлено, що та частина тепломісткості, яка пов'язана з негаусовими флуктуаціями дипольного моменту, є від'ємною (Рис.3). Для забезпечення стійкості системи в околі T_c принципово необхідним є врахування гаусових флуктуацій; результуюче значення C_v стає позитивним. Досліджено вплив мікроскопічних параметрів на поведінку термодинамічнимх функцій поблизу T_c. Збільшення величини внутрікластерної взаємодії V (Рис.3 – суцільна лінія) приводить до зменшення питомої тепломісткості, оскільки при цьому відбувається скорочення ефективного числа степенів вільності системи. Поперечне поле Г

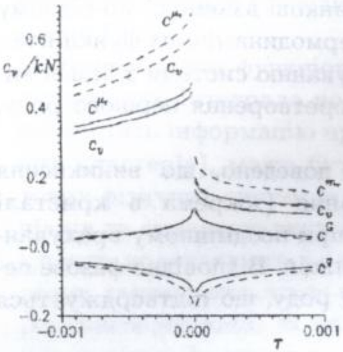


Рис. 3: Поведінка питомої теплоємності C_v та її складових, що відповідають різним флуктуаційним процесам (G – гаусовий, q – четверний, m_τ, μ_τ – граничний та інверсний гаусовий), в околі T_c для системи двочастинкових взаємодіючих кластерів.

"розмиває" впорядкований стан і, отже, сприяє пониженню величини повної зміни ентропії, яка пов'язана з фазовим перетворенням.

Досліджено залежність отриманих результатів від s– параметра поділу зони Бріллюена на шари при інтегруванні по колективних змінних з негаусовою густиною міри. Показано, що універсальні характеристики фазового перетворення від s не залежать, а для універсальних вказана залежність є значно слабшою, ніж при використанні цього ж методу для дослідження тривимірної ізотропної моделі Ізінга.

В заключному розділі приведені **основні результати та висновки**:

1. Зображення узагальнених операторів переходу дає можливість не тільки точно врахувати взаємодію частинок всередині кластера та вплив на них поперечного поля, але й подати гамільтоніан системи взаємодіючих груп частинок у вигляді зручному для застосування функціональних методів досліджень. Запропоновану методику можна застосовувати для систем із певними властивостями симетрії міжчастинкових потенціалів, серед них найбільш універсальні: сферично-симетричний та диполь-дипольний.
2. Симетрія короткосяжних взаємодій та особливості поведінки фур'є-зображення далекосяжного потенціалу в першій зоні Бріллюена визначають ближній і дальній порядок у системі – формують типи можливих впорядкувань. Відповідні фазові перетворення відбуваються при значеннях внутрішніх параметрів і температури, коли обертається в нуль найменше власне значення матриці других похідних вільної енергії по неоднорідних параметрах порядку.

3. Короткосяжні і далекосяжні міжчастинкові взаємодії по-різному впливають на особливості поведінки термодинамічних функцій поблизу T_c. Перші з них сприяють формуванню системи з більш вираженими властивостями фазового перетворення першого роду, другі ,навпаки, – другого роду.
4. Вперше в кластерному наближенні доведено, що виникнення антисегнетоелектричного впорядкування (зокрема в кристалі $NH_4H_2PO_4$) може бути описане лише при неодмінному врахуванні далекосяжних міжкластерних кореляцій. Відповідне фазове перетворення є перетворенням першого роду, що підтверджується експериментально.
5. Оригінальний метод розрахунку кореляційних функцій систем з сегнето- та антисегнетоелектричним типами впорядкування, на основі внутрікластерних функцій розподілу з орнштейн-церніківськими міжкластерними кореляціями, дає кількісно добрі результати для температур вищих від T_c, оскільки при цьому далекосяжні внутрішні поля дорівнюють нулеві, і кореляції здійснюються лише між найближчими сусідами.
6. Для системи взаємодіючих кластерів, що описується гамільтоніаном в зображенні узагальнених операторів переходу, побудовано ланцюжок рівнянь для двочасових температурних функцій Гріна; замикання ланцюжка здійснено шляхом розщеплення функцій третього порядку. Це дає вихід за наближення хаотичних фаз, дозволяє врахувати непрямі кореляції між групами частинок (кластерами), розрахувати перенормований спектр колективних збуджень.
7. Спектр колективних збуджень системи двочастинкових взаємодіючих кластерів складається з двох груп рівнів: симетричної та антисиметричної, щодо збуджень пари частинок в кластері. Кожна з цих груп включає два рівні: слабозалежний від температури (оптичного типу); і рівень, енергія якого прямує до нуля при певній температурі, – "м'яка мода" (акустичного типу). Взаємодія приводить до дисипації (загасання) збуджень, яке має місце для всіх гілок колективних коливань системи, за винятком довгохвильової границі ($k \to 0$) "м'якої моди" при $T = T_c$.
8. Короткосяжні взаємодії у значній мірі понижують енергію збуджень та константу їх загасання в кластерній системі, звужують ширину температурної області, в якій динамічна діелектрична сприйнятливість виявляє аномальну поведінку. Цей ефект не може бути зведений лише до перенормування (зменшення) енергії

поперечного поля (тунелювання), оскільки не існує єдиного параметра Γ/V.

9. Метод побудови функціонала статистичної суми у вигляді функціонального інтеграла по колективних змінних із коефіцієнтами, які містять інформацію про систему відліку (сукупність незалежних кластерів), може бути використаний при дослідженні квантових фізичних систем із різними типами міжчастинкових потенціалів та складною внутрішньою структурою.
10. Спектр колективних змінних кластерної сегнетоелектричної системи характеризується суттєво різною залежністю від імпульса (квазінеперервний) та мацубарівської частоти (дискретний). Поблизу точки фазового перетворення для змінних із відмінними від нуля частотами базисною є гаусова густина міри, а для змінних з нульовими частотами – суттєво негаусова, оскільки сукупність останніх містить змінну, середнє значення якої дорівнює параметру порядку.
11. Диполь-дипольні міжкластерні взаємодії звужують область розвинутих негаусових флуктуацій, розширюючи при цьому множину колективних змінних, для яких адекватною є гаусова густина міри. Це визначає спеціальний спосіб інтегрування в функціоналі статистичної суми: з гаусовою густиною міри в певних квазіконусах зони Бріллюена та з четверною густиною міри в тонких шарах поза цими квазіконусами.
12. Строге врахування анізотропного характеру взаємодії дозволяє отримати нові рекурентні співвідношення для коефіцієнтів послідовних блочних структур. Вони визначають універсальні властивості системи в околі T_c, близькі до тих, якою володіє ізотропна модель Ізінга в чотиривимірному просторі. Для отримання правильних значень термодинамічних функцій необхідно приймати до уваги як гаусові ,так і негаусові флуктуаційні процеси.
13. Прямий розрахунок вільної енергії та інших термодинамічних функцій, здійснений у методі колективних змінних, принципово розв'язує проблему побудови теорії термодинамічних властивостей систем взаємодіючих кластерів поблизу точки сегнетоелектричного фазового перетворення.
14. Застосування перенормованої теорії збурень при розрахунку гаусових інтегралів не змінює форми рекурентних співвідношень. У точці фазового перетворення другі похідні вільної енергії не мають степеневих розбіжностей, питома теплоємність веде себе як $C_v \sim \ln^{1/3} \dfrac{T - T_c}{T_c}$.

15. Негаусові флуктуаційні процеси пов'язані з нестійкістю системи в околі T_c,і лише врахування гаусових флуктуацій забезпечує її стійкість. В цьому сенсі, роль множини колективних змінних, для яких справедливою є гаусова густина міри, також принципово важлива.
16. Короткосяжні внутрікластерні взаємодії, посилюючи скорельованість частинок системи, понижують абсолютне значення питомої теплоємності вище і нижче T_c. Поперчне поле зменшує T_c і при певних граничних значеннях повністю руйнує впорядкований стан (розвпорядковуюча роль квантових ефектів); сприяє зменшенню величини повної зміни ентропії при сегнетоелектричному фазовому перетворенні.

__Основні результати дисертації опубліковані в роботах__:

1. Левицкий Р.Р., Кориневский Н.А., Стасюк И.В. Теория протонного упорядочения в сегнето- и антисегнетоэлектриках типа ортофосфатов // УФЖ.– 1974.– т.19, с.1289–1297.
2. Levitskii R.R., Stasyuk I.V., Korynevskii N.A. Dynamics of ferroactive crystals of orthophosphate type // Ferroelectrics.– 1978.– v.21, p. 481–483.
3. Levitskii R.R., Korynevskii N.A., Stasyuk I.V. Distribution functions and thermodynamical properties of KD_2PO_4 and $ND_4D_2PO_4$ type crystals // Phys. Stat. Sol. (b). – 1978.– v.88, p.51–63.
4. Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Korynevskii N.A. Collective vibrations of protons in compounds of KH_2PO_4 - type. The cluster approximation // Phys. Stat. Sol. (b).– 1979.– v.91, p.541–550.
5. Кориневский Н.А., Левицкий Р.Р. Динамическая теория ортофосфатов в кластерном приближении // ТМФ.– 1980.– т.42, с.416–429.
6. Кориневский Н.А. Обобщение метода кластеров в теории сегнетоэлектрических фазовых переходов // ФМС.– 1983.– N 4, с.84–93.
7. Кориневский Н.А. О вычислении свободной энергии системы двухчастичных кластеров // ТМФ.– 1983.– т.55, с.291–304.
8. Козловский М.П., Кориневский Н.А., Козицкий Ю.В. Применение метода коллективных переменных в теории фазовых переходов второго рода. Модель Изинга, кластерные модели, иерархические модели // В сб.: Проблемы современной статистической физики. Под ред. Н.Н.Боголюбова. – Киев: Наукова думка, 1985.– с.140–158.
9. Korynevskii N.A. Second order phase transition in cluster system // Nonlinear and turbulent processes in physics. Proceedings of the III international workshop. – Kiev: Naukova dumka, 1988.– v.1, p.280–283.
10. Юхновский И.Р., Кориневский Н.А. Исследование сегнетоэлектрического фазового перехода в кластерных системах методом

коллективных переменных // УФЖ.– 1988.– т.33, с.1832–1839.
11. Yukhnovskii I.R., Korynevskii N.A. Investigation of critical behaviour of uniaxial cluster ferroelectrics // Ferroelectrics Letters.– 1988.– v.8, p. 117–120.
12. Yukhnovskii I.R., Korynevskii N.A. The investigation of the ferroelectric phase trasition in cluster systems of order-disorder type. I Partition function functional // Phys. Stat. Sol. (b).– 1989.– v.153, p.583–593.
13. Yukhnovskii I.R, Korynevskii N.A. The investigation of the ferroelectric phase transition in cluster systems of order - disorder type. II Two-particle cluster system // Phys. Stat. Sol. (b).– 1989.– v.154, p.519–534.
14. Кориневский Н.А. Метод коллективных переменных в теории спиновых кластерных систем // ФМС.– 1989.– т.15, с.33–39.
15. Yukhnovskii I.R., Korynevskii N.A. The investigation of the ferroelectric phase transition in cluster systems of order - disorder type. III Free energy // Phys. Stat. Sol. (b).– 1991.– v.163, p.355–367.
16. Кориневский Н.А. Исследование фазовых переходов в системах с диполь-дипольным взаимодействием // Изв. АН СССР, сер. физ.– 1991– т.55, с.420–426.
17. Korynevskii N.A. Gaussian and non-Gaussian basic measure densities in the theory of cluster ferroelectrics // Condensed Matter Physics (Ukraine).– 1995.– N 5, p.57–72.
18. Кориневський М.А. Динамічні властивості сегнетоелектричних кластерних систем // УФЖ.– 1996– т.41, с.585–599.
19. Korynevskii N.A. Critical phenomena in uniaxial ferroelectrics of order - disorder type // Ferroelectrics.–1997.– v.192, p.45–53.
20. Кориневский Н.А. О спектре кластерного гамильтониана модели KH_2PO_4. – Киев, 1980. – 22 с. (Препринт / АН УССР. Ин-т теор. физ.: ИТФ-80-71Р).
21. Кориневский Н.А. Функционал свободной энергии системы двухчастичных кластеров. – Киев, 1982. – 36 с. (Препринт / АН УССР. Ин-т теор. физ.: ИТФ-82-4Р).
22. Юхновский И.Р., Кориневский Н.А. Статистическая сумма системы двухчастичных кластеров в методе коллективных переменных. Базисное распределение. – Киев, 1983. – 28 с. (Препринт / АН УССР. Ин-т теор. физ.: ИТФ-83-27Р).
23. Юхновский И.Р., Кориневский Н.А. Интегрирование статистической суммы двухчастичных кластеров в методе коллективных переменных. Рекуррентные соотношения. – Киев, 1984. – 29 с. (Препринт / АН УССР. Ин-т теор. физ.: ИТФ-84-59Р).
24. Юхновский И.Р., Кориневский Н.А. Сегнетоэлектрический фазовый переход в системе взаимодействующих кластеров. Температура фазового перехода. – Киев, 1986. – 25 с. (Препринт / АН УССР. Ин-т теор. физ.: ИТФ-86-147Р).
25. Кориневский Н.А. Динамика квазиспиновых кластерных систем.

Цепочка уравнений для функций Грина. – Киев, 1986. – 28 с. (Препринт / АН УССР. Ин-т теор. физ.: ИТФ-86-44Р).
26. Юхновский И.Р., Кориневский Н.А. Статистическая сумма сегнетоэлектрической кластерной системы с диполь-дипольным взаимодействием в окрестности точки фазового перехода. – Киев, 1987. – 27 с. (Препринт / АН УССР. Ин-т теор. физ.: ИТФ-87-96Р).
27. Юхновский И.Р., Кориневский Н.А. Свободная энергия одноосного кластерного сегнетоэлектрика в окрестности точки фазового перехода. – Киев, 1988. – 33 с. (Препринт / АН УССР. Ин-т теор. физ.: ИТФ-88-134Р).
28. Кориневский Н.А., Губаль Л.Б. Динамика квазиспиновых кластерных систем. Спектр и затухание коллективных возбуждений. – Киев, 1989. – 23 с. (Препринт / АН УССР. Ин-т теор. физ.: ИТФ-83-55Р).
29. Кориневський М.А. Розв'язок лінеаризованої системи рекурентних рівнянь для одноосного кластерного сегнетоелектрика. – Львів, 1993. – 13 с. (Препринт / АН України. Ін-т фіз. конд. сист.: ІФКС-93-13У).
30. Юхновський І.Р., Кориневський М.А. Термодинаміка одноосного кластерного сегнетоелектрика поблизу точки фазового переходу. – Львів, 1994. – 32 с. (Препринт / НАН України. Ін-т фіз. конд. сист.: ІФКС-94-15У).
31. Korynevskii N.A. Thermodynamical Properties of the Ferroelectric Cluster System in the Vicinity of the Phase Transition Point. *In Abstracts of the Ukrainian - French Symposium "Condensed Matter: Science and Industry"*, p.203, Lviv, Ukraine, February 20–27, 1993.
32. Korynevskii N.A. Critical Phenomena in Uniaxial Ferroelectrics of Order-Disorder Type. *In Abstracts of Ukrainian - Polish and East - European Workshop on Ferroelectricity and Phase Transition*, p.10, Uzhgorod - V,Remety, Ukraine, September 18–24, 1994.
33. Korynevskii N.A. Using of Gaussian and non-Gaussian Distributions in the Phase Transition Theory of Cluster Ferroelectrics. *In Abstracts of International Workshop on Statistical Physics and Condensed Matter Theory*, p.31, Lviv, Ukraine, September 11–14, 1995.
34. Korynevskii N.A., Khomlyak V.M. Numerical Calculation of Phase Transition Temperature for the Ferroelectric Cluster System. *In Abstracts of International Workshop on Statistical Physics and Condensed Matter Theory*, p.51, Lviv, Ukraine, September 11–14, 1995.
35. Korynevskii N.A. Thermodynamical and Dynamical Properties of Small - Cluster Ferroelectric System. *In Abstracts of XXII International School and III Polish - Ukrainian Meeting on Ferroelectrics Physics*, p.16, Kudowa Zdroj, Poland, September 16–20, 1996.

Korynevskii N.A. The Theory of Ferroelectric Phase Transition in Interacting Cluster Systems.
Thesis on search of the scientific degree of doctor of physical and mathematical sciences, speciality 01.04.02 – theoretical physics. Institute for Condensed Matter Physics, Ukrainian National Academy of Sciences, Lviv, 1997.
50 scientific papers containing the wide spectrum of theoretical studies of structural, dynamic and thermodynamic properties of ferroelectric systems with a cluster type strong short-range interactions are defended. Due to the original generalized Hubbard-Stasyuk operators method the effective Hamiltonian of a system is obtained. The free energy, order parameters, temperatures of phase transitions, dielectric susceptibilities are calculated in the two- and four-particles cluster approximation. The collective exitations spectrum and the damping constant of cluster ferro-and antiferroelectric systems in the post random phase approximation are firstly obtained. The functional collective variables method for studies of critical properties of cluster ferroelectrics with dipole interactions is developed. The new recursion relations for the sequence block structures coefficients are found, the calculations of free energy, entropy and heat capacity are performed, their behaviour in the neighbourhood of the phase transition point is investigated.

Кориневский Н.А. Теория сегнетоэлектрического фазового превращения в системах взаимодействующих кластеров.
Диссертация на соискание учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.02 – теоретическая физика. Институт физики конденсированных систем Национальной Академии наук Украины, Львов, 1997.
Защищается 50 научных работ, которые содержат широкий спектр теоретических исследований статических, динамических и термодинамических свойств сегнетоэлектрических систем с сильными короткодействующими взаимодействиями кластерного типа. С применением оригинальной методики обобщённых операторов Хаббарда-Стасюка построен эффективный гамильтониан системы. В приближении двух- и четырёхчастичных кластеров получены выражения для свободной энергии; вычислены и исследованы параметры порядка, температуры фазовых превращений, диэлектрические восприимчивости. Впервые в приближении следующим за приближением хаотических фаз рассчитан спектр коллективных возбуждений кластерных сегнето- и антисегнетоэлектрических систем, константа его затухания. Функциональный метод коллективных переменных развит для исследования критических свойств кластерных сегнетоэлектриков с дипольными взаимодействиями. Получены новые рекуррентные соотношения для коэффициентов последовательных блочных структур, выполнен рассчёт свободной энергии, энтропии и теплоёмкости; исследовано их поведение в непосредственной окрестности точки фазового превращения.

Ключові слова: *кластерні сегнетоелектричні системи, фазові перетворення, динаміка, колективні змінні, функціонали, вільна енергія, термодинамічні функції, критична поведінка.*

Підписано до друку 23.04.97 р. Формат 60×84/16.
Ум. друк. арк. 2. Зам. 1061. Тираж 100 прим.
Друк ПТУ №58, 290008, Львів, вул. Ів. Федорова, 9