

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

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Сергій Іванович Сороков
Роман Романович Левицький
Андрій Степанович Вдович

ТЕРМОДИНАМІКА ТА ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗМІШАНИХ СПОЛУК ТИПУ $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$

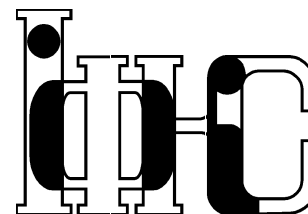
Роботу отримано 28 грудня 2007 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу теорії модельних спінових систем

Виготовлено при ІФКС НАН України
© Усі права застережені

Національна академія наук України



ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-07-26U

С.І. Сороков, Р.Р. Левицький, А.С. Вдович

ТЕРМОДИНАМІКА ТА ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
ЗМІШАНИХ СПОЛУК ТИПУ $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$

ЛЬВІВ

УДК: 537.2; 537.3; 537.622; 537.9;

PACS: 75.10.Hk, 75.10.Nr, 77.22.ch, 77.22.Gm, 77.84.Fa

Термодинаміка та діелектричні властивості змішаних сполук типу $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$

С.І. Сороков, Р.Р. Левицький, А.С. Вдович

Анотація. Запропонована псевдоспінова модель протонних стеклок типу $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$, яка враховує енергетичні рівні протонів біля тетраедра PO_4 , далекоюсяжну взаємодію між водневими зв'язками і внутрішнє хаотичне деформаційне поле. В рамках кластерного наближення і наближення середнього поля по далекодії виведена система рівнянь для параметрів стану та статичної повздожної і поперечної проникностей. В рамках глауберівської динаміки отримано якісний опис температурної поведінки діелектричних проникностей цих сполук при різних частотах. Приведено огляд експериментальних і теоретичних робіт, присвячених дослідженню властивостей протонних стеклок.

Thermodynamics and dielectric properties of the mixed $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ type compounds

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

Abstract. We propose a pseudospin model for proton glasses of the $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ type, which takes into account the energy levels of protons around the PO_4 group, a long-range interactions between the hydrogen bonds, and an internal random deformational field. Within the framework of a cluster approximation and a mean field approximation over the long-range interactions, we derive a system of equations for the state parameters and static longitudinal and transverse permittivities. Within the Glauber dynamics approach, we obtain a qualitative description of the temperature behavior of dielectric permittivities of these compounds at different frequencies. We make a survey of experimental and theoretical studies of the properties of proton glass.

Подається в Condensed Matter Physics

Submitted to Condensed Matter Physics

© Інститут фізики конденсованих систем 2007
Institute for Condensed Matter Physics 2007

1. Вступ. Огляд літературних даних

Кристали з водневими зв'язками типу $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ ($T_c \approx 147.6K$ для RbH_2PO_4 , $T_N \approx 148K$ для $NH_4H_2PO_4$), в яких при низьких температурах реалізується стан протонного скла, інтенсивно вивчаються експериментально [1-20] і теоретично [21-30] вже більше 20 років. Поняття „структурні стекла” (тепер називають „протонні стекла”) було вперше введено Е. Courtens в роботі [1]. Автор досліджував температурну залежності поперечної і повздожної проникливості (при частоті 1kHz) системи $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ при $x \leq 0.35$, температурна поведінка яких при $x \geq 0.2$ була подібна до поведінки магнітної проникливості у спінових стеклах. Для чистого кристала RbH_2PO_4 при $T_c \approx 147.6K$ спостерігається фазовий перехід у фероелектричну фазу, для $NH_4H_2PO_4$ при $T_N \approx 148K$ - у антифероелектричний стан. При $x \geq 0.2$ автором було виявлено, що з пониженням температури система при певній температурі T_f переходить спочатку в змішаний стан (відхилення від закону Кюри-Вейса), при більш низькій температурі T_g (падіння діелектричної проникливості) в стан структурного скла.

Пізніше на основі досліджень діелектричних [2 - 8], оптичних властивостей [9] та розсіяння рентгенівських променів [6, 7, 10] була побудована фазова діаграма $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$, на якій область концентрацій приблизно $0.20 < x < 0.75$ відповідає стану протонного скла. Фероелектричний і антифероелектричний фазові переходи знайдені при нижчих і вищих концентраціях відповідно (див. Рис.1)

В роботі [2] на основі аналізу діелектричних вимірювань і виразу для діелектричної сприйнятливості

$$\chi(\omega, T) = \chi_0(T) \cdot \int_0^{\infty} d \ln \tau \cdot \frac{g(\tau, T)}{1 - i\omega\tau}$$

була проаналізована функція розподілу часів релаксації. В області часів $\tau \approx [\tau_0, \tau_c]$ функція $g(\tau, T)$ була якісно апроксимована прямокутним розподілом з критичним часом релаксації τ_c . Найкраща підгонка до експериментальних даних здійснена для $x=0.35$ на основі закону Vogel-Fulcher

$$\tau_c = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{E_c}{T - T_0}\right);$$

$$T_0 = 8.74K, E_c = 268K, \nu_0 = 1/2\pi\tau_0 = 3.49 \cdot 10^{12}Hz.$$

Пізніше в роботі [11] було показано, що для сполуки

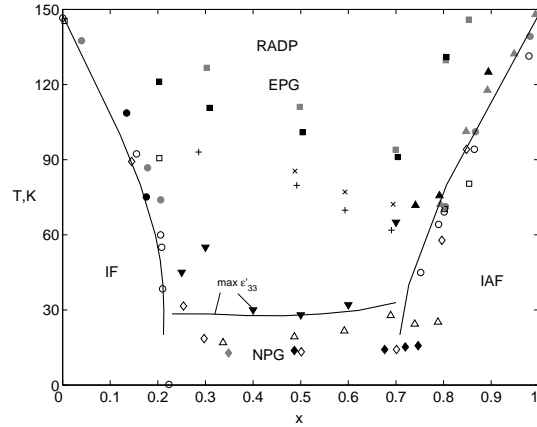


Рис. 1. Фазова діаграма суміші $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$, побудована на основі дослідження різних фізичних властивостей (Δ , \blacktriangle , \blacktriangle – [5], \circ , \bullet , \bullet – [7], \blacktriangledown – [8], \square , \blacksquare , \blacksquare – [9], \diamond , \blacklozenge , \blacklozenge – [10]). Суцільні лінії – результати даної роботи (див. Розділ 4).

$Rb_{0.53}(NH_4)_{0.47}H_2PO_4$ спектр функції розподілу $g(\tau, T)$ складається з двох широких ліній, причому з пониженням температури від 55K до 35K відбувається швидкий перерозподіл (кроссовер) інтенсивностей з менших часів до більших. Для пояснення цих результатів автори використовують модель динамічно кореляційних доменів (ДКД) [12, 13], які представляють собою систему диполів. При температурі заморожування частина з них утворюють безмежний перколяційний кластер. Функція релаксації в цій моделі представлена у вигляді

$$\Phi(t) = \Phi_0 \int_D ds \cdot s \cdot n(s) \exp[-t\nu(s)];$$

$$n(s) = s^{1/9} \exp[-(s/\sigma)^{2/3}]; \nu(s) = \nu_\infty \exp[-C/s].$$

Тут $n(s)$ – функція розподілу розмірів доменів, $\nu(s)$ – залежна від розмірів частота релаксації домена. На основі цієї формули можна отримати вираз для уявної частини діелектричної проникливості

$$\varepsilon''(\omega) = \Delta\varepsilon \int_D ds \cdot s^{10/9} \cdot \exp[-s^{2/3}] \frac{\omega/\nu(s)}{1 + (\omega/\nu(s))^2}.$$

У випадку $C > 0$ говориться про степеневий закон релаксації Curie-von Schweider (Арреніус-тип). У випадку $C < 0$ здійснюється пружно-експоненціальний закон релаксації Kohlrausch-Williams-Watt (інверсний Арреніус-тип). Для даної сполуки $Rb_{0.53}(NH_4)_{0.47}H_2PO_4$ в області температур від 55K до 35K для коректного опису функції розподілу часів релаксації $g(\tau, T)$ необхідно використати суперпозицію з $C_1 > 0, C_2 < 0$. При цьому вклад з $C_2 < 0$ переважає при більших температурах, а вклад з $C_1 > 0$ переважає при зменшенні температури.

В роботі [14] досліджені діелектричні властивості сполуки $Rb_{0.5}(ND_4)_{0.5}D_2PO_4$ в мікрохвильовій і міліметровій області частот. Розрахована на основі експерименту функція розподілу часів релаксації $g(\tau, T)$ в області температур $120K < T < 170K$ добре описується теоретичною кривою розрахованою на основі феноменологічного співвідношення

$$\tau = \tau_0 \frac{\exp[E/(T - T_0)]}{2 \cosh[A/2T]}; w(E, \bar{E}, \sigma_E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_E} \exp\left\{-\frac{1}{2} \frac{(E - \bar{E})^2}{\sigma_E^2}\right\};$$

причому внутрішнє флуктуаційне поле A (параметр асиметрії подвійної потенціальної ями) описується гаусівським полем з параметрами $\bar{A} = 0, \sigma_A$.

$\tau_0 = 3.5 \cdot 10^{-14}$, $\bar{E} = 749K$, $T_0 = 32K$, $\sigma_E = 83.3K$, $\sigma_A = 50K$. Автори вважають, що в околі температури фрустрації (початок заморожування) $T_F \sim 124K$ високочастотна діелектрична дисперсія, що пов'язана з дейтронними перескоками в середині кластера, поступово переходить у низькочастотну, яка пов'язана з дифузією дефектів Takagi (HPO_4^{2-} , H_2PO_4) у кластерних стінках.

У випадку протонних сполук $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ при низьких температурах [15] необхідно враховувати часи релаксації пов'язані як з термічними перескоками над бар'єрами τ_{Ar} так і з фонон-активованим тунелюванням τ_Γ

$$\tau_{Ar} = \tau_\infty \frac{\exp[E/T]}{2 \cosh[A/2T]}; \tau_\Gamma = \frac{\tau_{\Gamma,0}}{\sqrt{1 + (A/\Gamma)^2}} th \left[\frac{\sqrt{A^2 + \Gamma^2}}{2T} \right]$$

На основі дослідження часів релаксації спектрів ЯМР ^{87}Rb для сполук $Rb_{0.58}(ND_4)_{0.42}D_2PO_4$ і $Rb_{0.5}(NH_4)_{0.5}H_2PO_4$ були підібрані відповідні параметри:

$\tau_\infty = 6 \times 10^{-13}s$, $\bar{E} = 70.4meV$, $\sigma_A = 25.6meV$, $\tau_{\Gamma,0} \sim 2 \times 10^{-3}s$, $\Gamma = 2.7meV$ -DRADP

$\tau_\infty = 7.5 \times 10^{-13}\text{s}$, $\bar{E} = 18.9\text{meV}$, $\sigma_A = 9.5\text{meV}$, $\tau_{T,0} \sim 3 \times 10^{-3}\text{s}$, $\Gamma = 8.2\text{meV}$ - RADP.

При температурах $T < 25\text{K}$ час релаксації при зменшенні T виходить на певне плато. Плато часу релаксації ^{87}Rb в чистій сполуці RbH_2PO_4 , яка при цих температурах знаходиться в стані фероупорядкування, виявився на 10^4 вище ніж для протонного скла $\text{Rb}_{0.5}(\text{NH}_4)_{0.5}\text{H}_2\text{PO}_4$. Це говорить про значні відмінності у релаксаційних механізмах в чистих системах з водневими зв'язками і в їх сумішах.

Проводились дослідження різноманітних властивостей змішаних сегнетоелектриків з водневими зв'язками даного типу, зокрема $K_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ ($T_c \approx 122.5\text{K}$ для KH_2PO_4 , $T_N \approx 148\text{K}$ для $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$ ($T_c \approx 110\text{K}$ для RbH_2AsO_4 , $T_N \approx 216\text{K}$ для $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$) та їх дейтерованих аналогів $K_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$ ($T_c \approx 220\text{K}$ для KD_2PO_4 , $T_N \approx 242\text{K}$ для $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$), $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{AsO}_4$ ($T_c \approx 174\text{K}$ для RbD_2AsO_4 , $T_N \approx 304\text{K}$ для $\text{ND}_4\text{D}_2\text{AsO}_4$).

Зокрема в роботі [16] в повній області концентрацій $0 < x < 1$ і на різних частотах досліджені діелектричні властивості гранульованої суміші $K_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$. Область протонного скла відповідає концентраціям $0.28 < x < 0.64$. Фероелектричний і антифероелектричний фазові переходи знайдені в областях $x < 0.22$ і $0.70 < x$ відповідно. Побудована фазова діаграма, на якій відмічені проміжні області співіснування фази протонного скла з феро- і антиферостаном.

В роботі [17] на зразках $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$ при вимірюванні поперечної діелектричної проникливості було виявлено існування при низьких температурах в області фероелектричної фази (малі x) і антифероелектричної фази (великі x) фази протонного скла. Пізніше в роботі [18] фазова діаграма була уточнена для концентрації $x = 0.01$.

Температура початку заморожування T_f визначається з точки перегину функції $\varepsilon'_a(T)$, а температура склування T_g як точка спадання функції $\varepsilon'_a(T)$. Автори вважають, що в області $x \leq 0.16$ мають місце малі включення з надлишком NH_4 . Область EPG (Ergodic Proton Glass) відповідає стану ергодичного протонного скла, коли існують мікроскопічні дипольні моменти з хаотичним напрямком, але дальній порядок відсутній. В області NPG (Non-ergodic Proton Glass) функція розподілу часів релаксації $g(\tau, T)$ якісно змінює свою форму і вона містить хвіст з безмежним τ . В області EIF (Ergodic Inhomogeneous Ferromagnetic) на фазовій діаграмі є суміш неоднорідної ферофази (хаотичні мікроскопічні моменти з дальнім порядком)

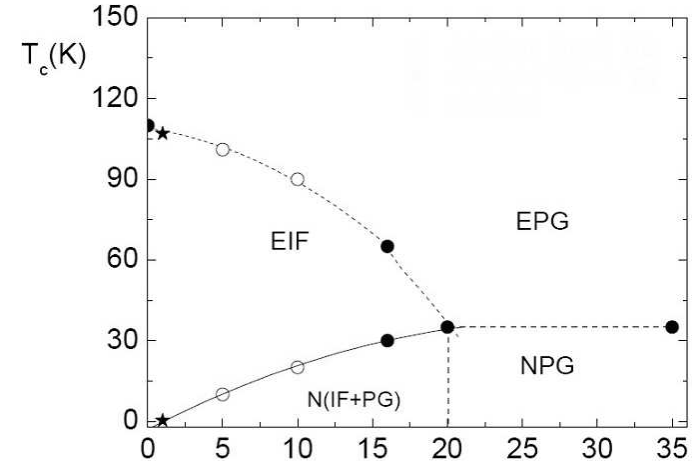


Рис. 2. Фазова діаграма сполуки $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$ в області $x \leq 0.35$. Рис. і дані \star , \circ , \bullet з роботи [18].

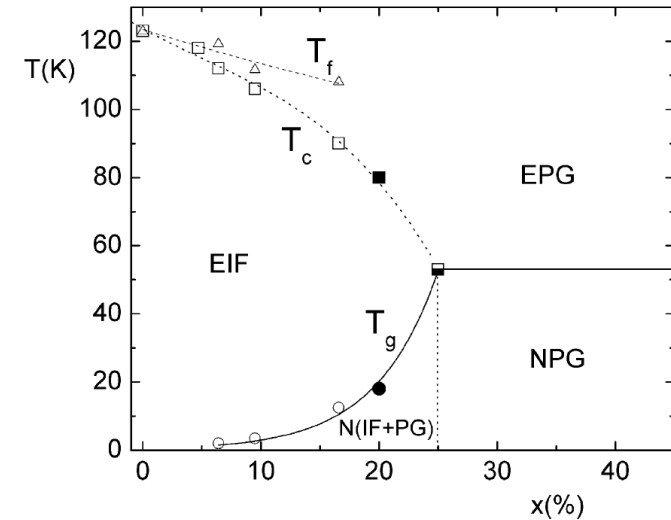


Рис. 3. Фазова діаграма сполуки $K_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ в області $x \leq 0.45$. Рис. і дані \square , \blacksquare , \triangle , \circ , \bullet з роботи [19].

з включеннями в стані *EPG*. В області $N(IF + PG)$ обидві фази знаходяться в неергодичному стані. Зменшення величини $\varepsilon'_a(T_c)$ при збільшенні x свідчить, що при цьому зменшується об'ємна частка ферофази. Зменшення температури T_g при зменшенні x автори пов'язують із зменшенням кореляційної довжини кластерів в стані скла і, як наслідок, ту має місце більш швидка динаміка, ніж в області $x \geq 0.16$, де існує фаза чистого скла.

В роботі [19] автори побудували фазову діаграму $T - x$ сполуки $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ в області концентрацій $0 \leq x \leq 0.25$. Були використані власні дослідження температурної залежності дійсної і уявної частини поперечної проникливості для $0 \leq x \leq 0.166$ та дані інших авторів. В області нижче лінії заморожування (T_g) співіснують зародки фази протонного скла (*NPG*) і неоднорідний неергодичний стан ферофази (*NIF*). Згідно діелектричних досліджень область співіснування з'являється тільки при $x \geq 0.05$. Автори вважають, що лінія заморожування відповідає лінії нестабільності Almeida-Thoulesse, нижче якої реплічно симетричні розв'язки переходять в реплічно несиметричні. Лінія T_f це початок відхилення від закону Кюрі-Вейса і зародження полярних кластерів. Відмічено, що в області співіснування фаз релаксаційні процеси поблизу максимуму $\varepsilon''_a(T)$ підкоряються закону Arrhenius, тоді як в області протонного скла – закону Vogel-Fulcher. В роботі [19] [20] для сполуки $Rb_{0.96}(ND_4)_{0.04}D_2AsO_4$ на основі вимірювання $\varepsilon''_a(T)$ доказано появу зародків фази протонного скла в матриці, яка знаходиться в стані ферофази.

Наскільки нам відомо, вперше теорія суміші $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ була запропонована в роботі [21]. Автори використали псевдоспіновий гамільтоніан для опису енергетичних рівнів воднів біля тетраедра PO_4 і кластерне наближення для розрахунку критичних ліній $T_c(x), T_N(x)$ (розклад по параметру впорядкування $1/N \sum_{i=1}^N \langle S_i \rangle$) та $T_g(x)$ (розклад по параметру впорядкування $1/N \sum_{i=1}^N (\langle S_i \rangle)^2$). Було отримано якісний опис фазової діаграми.

Пізніше кластерний підхід було застосовано в роботах групи Е. Matsushita [22, 23]. В роботі [22] для опису сумішей $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ запропонована псевдоспінова модель, яка враховує конфігураційну енергію кластера протонних зв'язків навколо тетраедра PO_4 і далекосяжну взаємодію W

$$H_{cl} = \frac{V}{4} (S_1 S_2 + S_2 S_3 + S_3 S_4 + S_4 S_1) + \frac{U}{4} (S_1 S_3 + S_2 S_4) -$$

$$- \sum_{i=1}^4 (\varphi_{cl,i} + W \langle S_i \rangle) S_i$$

Тут $\varphi_{cl,i}$ - кластерні поля, які враховують дію сусідніх тетраедрів і знаходяться з умови екстремуму вільної енергії для суміші різних фаз. Зв'язок параметрів гамільтоніану U, V з двома нижчими енергетичними рівнями водневого кластера для *RDP* ($\varepsilon'_0, \varepsilon'_1$) і *ADP* ($\varepsilon_0, \varepsilon_1$) наступний

$$U = \varepsilon'_1/2, V = \frac{1}{4} (\varepsilon'_0 + 2\varepsilon'_1); U = \frac{1}{2} (\varepsilon_0 + \varepsilon_1)_1, V = \frac{1}{4} (\varepsilon_0 + 2\varepsilon_1)$$

Вільна енергія представлена як суміш енергій трьох фаз

$$F = p_+ F(\varepsilon_0 < 0, W = 0) + p_0 F(\varepsilon_0 = 0, W = 0) + p_- F(\varepsilon_0 > 0, W \neq 0)$$

з імовірностями p_+ для ферофази, p_- для антиферофази і p_0 для нейтральної фази.

Автори вважають, що стан кожного тетраедра формується пієтма позиціями іонів (*Rb* або *NH₄*). Так як з шести позицій є дві найближчі, то феростан (антиферостан) тетраедра формується, коли вони зайняті *Rb*(*NH₄*). В інших ситуаціях формується нейтральний стан. З аналізу коефіцієнтів розкладу вільної енергії по параметрах $\langle S_1 \rangle + \langle S_3 \rangle; \langle S_1 \rangle - \langle S_3 \rangle$ знайдені області існування ферофази ($0 < x < 0.2$ при $T = 0$) і антиферофази ($0.75 < x < 1$ при $T = 0$) на фазовій діаграмі системи, які близькі до експерименту.

Дану модель автори використали для опису діаграми стану в області протонного скла ($0.2 < x < 0.75$ при $T = 0$) в роботі [23]. Тут було використано наближення реплічної симетрії (RS-replicas symmetry) наближення при усередненні вільної енергії системи з параметром аналогічним параметру Едвардса –Андерсена $q = \langle S_{f\alpha} S_{f\beta} \rangle$ (α, β – нумерують репліки). Розраховані аналітично вирази для статсуми $L(n, q)$ і температури склування $T_g(n)$ (коли $q = 0$) для числа реплік $n=2, 3, 4$. Вираз для довільного значення n знайдено тільки для $T_g(n)$. Звідси знайдено вираз для T_g

$$\left(\frac{kT_g}{\langle h^2 \rangle} \right)^2 = \frac{1}{8} \frac{1 + 2 \exp(-2\langle \varepsilon(x) \rangle / kT_g)}{(1 + 2 \exp(-\langle \varepsilon(x) \rangle / kT_g))^2}; T_g = \lim_{n \rightarrow 0} T_g(n)$$

Отже, в роботах [22, 23] немає єдиного підходу до опису всіх станів даного класу сполук.

В подальших роботах групи Blinc R. для опису статичних і динамічних властивостей протонних стекол використовується модель

Ізінга в поперечному полі (або модель Ізінга) без врахування реальної структури. При цьому використовується гаусівський розподіл випадкової взаємодії з безмежним радіусом кореляції ($\langle J_{ij}^2 \rangle_c = x(1-x) \cdot const(i-j)$) і гаусовим хаотичним деформаційним полем h_i ($\langle h_i \rangle = 0, \langle h_i^2 \rangle \sim x(1-x)$)

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} S_i^z S_j^z - \sum_i (E + h_i) S_i^z + \sum_i \Omega_i S_i^x;$$

$$\langle J_{ij}^2 \rangle_c, \langle h_i^2 \rangle_c \sim x \cdot (1-x)$$

В роботі [24] в рамках RS (replicas symmetric) наближення отримана і досліджені система рівнянь для невідомих p, q, r

$$p = \langle S_\alpha^z \rangle_n; q = \langle S_\alpha^z S_\beta^z \rangle_n; r = \left\langle \langle S_\alpha^z \rangle_n^2 \right\rangle_{n \rightarrow 0} \xrightarrow{\Omega \rightarrow 0} 1; n \rightarrow 0$$

та вирази для вільної енергії, сприйнятливостей (χ - proton and χ_{PG} -proton-glass), лінії нестійкості для RS-наближення (лінія Almeida-Thoulesse). Показано, що T_g (температура proton-glass переходу) існує тільки при $\langle h_i^2 \rangle_c = 0$ і відповідає піку на температурній залежності $\chi(T)$. Внутрішнє хаотичне поле ($\langle h_i^2 \rangle_c \neq 0$) приводить до існування proton-glas стану при довільній високій температурі вище T_g ($q > 0, q \xrightarrow{T \rightarrow \infty} 0$) і згладжування піку на температурній залежності $\chi(T)$. Автори розраховували (при $\Omega = 0$) функцію розподілу локальних полів $P(h) = \langle \delta(h - h_i - \sum_j J_{ij} S_j) \rangle$. Її форма при високих температурах близька до гаусівської, але перетворюється на двопікову з мінімумом при $h = 0$ з пониженням температури і збільшенням $\langle h_i^2 \rangle_c$.

В роботі [25] досліджується ЕПР спектр Tl^{2+} (заміщує іон Rb), яким легується сполука $Rb_{0.52}(NH_4)_{0.48}H_2PO_4$. В чистих сполуках RbH_2PO_4 ($T_c = 147K$) і $NH_4H_2PO_4$ ($T_N = 148K$) розщеплення лінії ЕПР на дві (розщеплення пропорційно підгратковій поляризації). Для суміші $Rb_{0.52}(NH_4)_{0.48}H_2PO_4$ поступове розщеплення з'являється вже при $220K$, хоча номінальна температура $T_g \approx 18K$ і знаходиться з аномалій діелектричної проникливості. При цьому параметр Едварда-Андерсена q пропорційний до 2-го моменту функції розподілу ЕПР і прямує до нуля при $T \gg 200K$. Це підтверджує існування значного статичного випадкового поля в сполуках $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$. В роботі [26] враховані особливості низькотемпературної (slow motion) динаміки на основі рівняння Глаубера. Спостережу вальна форма лінії $I(\omega, \tau_0) = \int_{-1}^1 dp \cdot W(p) \cdot I(\omega, \tau_0, p)$ містить

інтеграл з функцією розподілу $W(p)$ локальної поляризації (τ_0 час релаксації пов'язаний з двох ямним потенціалом). Теоретичні криві задовільно описують форму лінії(однопікову при високих температурах і 2-пікову при низьки) в широкому інтервалі температур ($T = [10K, 150K]$).

Статичне пояснення поведінки лінії заморожування (лінія переходу в неергодичний стан) для дейтерованих сполук у повній області концентрацій було запропоновано в роботі [27]. Тут досліджувалась ізінгівська модель з безмежним радіусом взаємодії з гаусівськими симетричними флуктуаціями взаємодії і внутрішнього поля

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} S_i^z S_j^z - \sum_i (E + h_i) S_i^z; \langle J_{ij}^2 \rangle_c, \langle h_i^2 \rangle_c \sim x \cdot (1-x)$$

Тут лінія заморожування $T_0 = T_0(x)$ інтерпретується як лінія нестійкості Almeida-Thoulesse, нижче якої реплічно симетричні розв'язки задачі переходять в реплічно несиметричні.

В роботі [28] в рамках реплічного наближення проведено динамічне узагальнення статичного підходу з роботи [27]. Розглядаються сполуки $Rb_{1-x}(ND_4)_x D_2PO_4$, $Rb_{1-x}(ND_4)_x D_2AsO_4$, які описуються гамільтоніаном.

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} S_i^z S_j^z - \sum_i (E + h_i) S_i^z - g \sum_{i,k} (b_k + b_{-k}^+) S_i^x,$$

$$\langle J_{ij} \rangle / \sqrt{N} = J_0 = (1-2x)J; \langle J_{ij}^2 \rangle_c / N = \Delta = 4x \cdot (1-x)J^2; \langle h_i^2 \rangle_c = \Delta_h.$$

Тут введено взаємодію ізінгівського гамільтоніану з термостатом фонові.

Це приводить до дебаєвського характеру релаксації

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{\beta}{4\pi} \frac{1 - \langle th^2(\beta h(\xi)) \rangle_\xi}{1 + i\tau\omega}; h(\xi) = \xi \Delta / 2J^2 \sqrt{q + 4\Delta_h/J^2} + J_0 p,$$

де p, q -поляризація і параметр скла і задовольняють системі

$$p = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\xi}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) th[\beta h(\xi)]; q = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\xi}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) th^2[\beta h(\xi)]$$

Для часу релаксації в роботі приймається феноменологічний вираз у вигляді закону Арреніуса

$$\tau^{-1} \approx \int_{-\infty}^{\infty} dt [\langle b(t)b(0) \rangle + \langle b(0)b(t) \rangle] \sim \tau_0^{-1} \cdot e^{-E/T}; E \approx 100K.$$

Побудовані при різних температурах частотні залежності $\varepsilon'(\omega), \varepsilon''(\omega)$ якісно подібні до експериментальних даних. Кількісне порівняння проводиться тільки для температурного ходу піку $\varepsilon''(\omega)$, що приводить до результатів

$$\begin{aligned}\varepsilon''_{teor}(\omega_p) &= 0.027T - 0.10; \\ \varepsilon''_{exp}(\omega_p) &= 0.04T - 0.57 (Rb_{0.7}(ND_4)_{0.3}D_2AsO); \\ \varepsilon''_{exp}(\omega_p) &= 0.11T - 3.411 (Rb_{0.6}(ND_4)_{0.4}D_2PO_4)\end{aligned}$$

Автори вважають, що запропонований простий підхід може лежати в основі опису діелектричних властивостей дейтронних стекол. Однак, побудована на основі даної моделі релаксаційна теорія дейтерованих сумішей не описує коректно форму лінії діелектричної проникливості.

Оригінальний підхід для опису термодинамічних властивостей протонних стекол запропоновано в роботах М.А. Кориневського зі співавторами [29, 30]. Гамільтоніан моделі містить частини, які відповідають за фероупорядкування по осі Z (S^z компоненти класичного спіну) і за антифероупорядкування (S^x -компоненти)

$$H = \frac{1}{2} \sum_{im, jm'} \left\{ V_{ij}^{mm'} n_i n_j S_{im}^z S_{jm'}^z + V_{ij}^{mm'} (1 - n_i)(1 - n_j) S_{im}^x S_{jm'}^x \right\}$$

На кожному з вузлів i, j знаходяться по 2 диполі $m, m' = 1, 2$, а $n_i = 1$ для z орієнтації, $n_i = 0$ для x орієнтації диполів. Обмежуючись квадратичними членами по гамільтоніану при усередненні вільної енергії по концентраціях по методу реплік і наближенням RS отримано систему рівнянь для параметрів феро- p і антифероупорядкування ξ , а також параметрів ближнього впорядкування g_z, g_x

$$p = \langle S_{i1}^z \rangle = \langle S_{i2}^z \rangle, \xi = \langle S_{i1}^x \rangle = -\langle S_{i2}^x \rangle; g_z = \langle S_{i1}^z S_{i2}^z \rangle, g_x = \langle S_{i1}^x S_{i2}^x \rangle$$

Побудована фазова діаграма для $Rb_n(NH_4)_{1-n}H_2AsO_4$ якісно співпадає з експериментальною. При високих температурах ($T \geq 210K$) параметри $p = 0, \xi = 0$, а для $g_{z,1}, g_{x,1}$ існують єдині розв'язки, причому при довільних температурах $g_{z,1} \xrightarrow{n \rightarrow 0} 0, g_{x,1} \xrightarrow{n \rightarrow 1} 0$. Це відповідає області парафазі. Область протонного скла автори пов'язують з виникненням додаткових розв'язків для пари g_z, g_x при $p = 0, \xi = 0$. Нижче $\sim 50K$ з'являються додатково 2 гілки $(g_{z,2}, g_{x,2}); (g_{z,3}, g_{x,3})$; Нижче $25K$ в області $n \approx [0.55, 0.96]$ з'являються додатково гілки

4, 5, при цьому гілки $i = 2, 3$ існують в більш широкій області концентрацій $n \approx [0.38, 0.99]$, а гілка 1 завжди існує при всіх n . В роботі не використовується загальноприйнятий параметр порядку для протонного стану (Едварда-Андерсена) q , який можна виміряти по спектрах ЕПР, або ЯМР.

Таким чином теоретичний опис термодинамічних і діелектричних властивостей сполук з водневими зв'язками типу $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$, в яких можливий перехід в стан протонного скла, з врахуванням структурних особливостей і типів взаємодій є до сих пір складною і нерозв'язаною задачею статистичної фізики. Особливо актуальною теоретичною проблемою залишається опис в рамках мікроскопічного підходу релаксаційних властивостей даного типу сумішей Тут важливо описати температурний хід дійсної і уявної частини діелектричної проникливості (повздожної і поперечної) при різних частотах. Особливо цікавим при низьких частотах є низькотемпературний хід уявної частини проникливості, пік якої свідчить про перехід системи в неергодичний стан.

В роботах [31, 32] була запропонована теорія статичних властивостей модельних протонних стекол з довільним радіусом конкуруючих взаємодій. Досліджені термодинамічні властивості моделей з суттєвими короткосяжними взаємодіями і слабкими далекосяжними взаємодіями в рамках наближення двохчастинкового кластера. В даний роботі підхід [31, 32] буде застосовано для опису термодинамічних і діелектричних властивостей сполук з водневими зв'язками типу $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$.

2. Термодинамічні властивості сполук типу $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$

Для опису можливих конфігурацій в змішаному кристалі $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ необхідно спочатку розглянути структуру чистих кристалів $RDP - RbH_2PO_4$ і $ADP - NH_4H_2PO_4$ (на рис.4 приведена комірка Веста ізоморфної до RDP структури $KDP - KH_2PO_4$).

Елементарна комірка сполуки $RDP - RbH_2PO_4$ містить один тетраedr типу "A", і один типу "B", два Rb і чотири протони на чотирьох водневих зв'язках. В ферофазі сумарний дипольний момент комірки, створений зміщенням різних іонів і деформацією групи PO_4 напрямлений вздовж осі c . Запускаючим механізмом зміщення іонів є впорядкування протонів (їх положення описується спіновими змінними $S_f = \pm 1, f = 1-4$) на подвійних потенціальних ямах водневого

зв'язку. При цьому дипольні моменти зв'язків лежать з великою степенню точності в площині ab і сумарний дипольний момент протонів тетраедра для RDP дорівнює нулю

$$\vec{\mu}_{1\alpha} = (\mu_\alpha^x, 0, 0), \vec{\mu}_{3\alpha} = (-\mu_\alpha^x, 0, 0), \vec{\mu}_{2\alpha} = (0, -\mu_\alpha^y, 0), \vec{\mu}_{4\alpha} = (0, \mu_\alpha^y, 0).$$

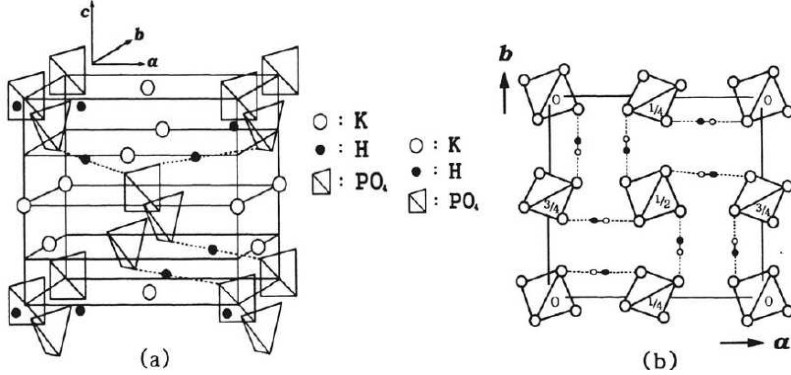


Рис. 4. Комірка Веста (чотири формульні одиниці) для кристала $KDP - KH_2PO_4$.

Як відомо, в рамках псевдо спін-фононої моделі для опису термодинамічних характеристик, а також діелектричних властивостей в певній області частот, в статичному наближенні іонні змінні можна виключити (прошпурувати). Опис системи проводиться тепер в рамках псевдоспінової моделі з перенормованими моментами водневих зв'язків $\vec{d}_{f,\alpha}$ ($\alpha = +$ для RDP , $\alpha = -$ для ADP)

$$\begin{aligned} \vec{d}_{1\alpha} &= (d_\alpha^x, 0, d_\alpha^z), \vec{d}_{3\alpha} = (-d_\alpha^x, 0, d_\alpha^z), \vec{d}_{2\alpha} = (0, -d_\alpha^y, d_\alpha^z), \\ \vec{d}_{4\alpha} &= (0, d_\alpha^y, d_\alpha^z); \vec{P}_\alpha^{A,B} = \sum_{f=1}^4 \vec{d}_{f,\alpha} \langle S_{f,\alpha} \rangle^{A,B} \end{aligned} \quad (1)$$

Тут введений ефективний дипольний момент тетраедра \vec{P}_α , а знак $\langle \dots \rangle$ означає термодинамічне усереднення. Для RDP можна записати

$$\langle S_{f,+} \rangle^{A,B} = \eta_f = \eta; \vec{P}_+^{A,B} = (0, 0, 4d_+^z \eta) \quad (2)$$

Для $ADP - NH_4H_2PO_4$ елементарна комірка в два рази більше ніж для RDP і окрім "A", "B" в неї входять також тетраедри "A'", "B'", причому поляризації їх протилежні до "A", "B" :

$$\begin{aligned} -\langle S_{1,-} \rangle^A &= -\langle S_{2,-} \rangle^A = \langle S_{3,-} \rangle^A = \langle S_{4,-} \rangle^A = \eta; \\ \vec{P}_-^A &= -\vec{P}_-^{A'} = (-2d_-^x \eta, +2d_-^y \eta, 0) \\ -\langle S_{1,-} \rangle^B &= \langle S_{2,-} \rangle^B = \langle S_{3,-} \rangle^B = -\langle S_{4,-} \rangle^B = \eta; \\ \vec{P}_-^B &= -\vec{P}_-^{B'} = (-2d_-^x \eta, -2d_-^y \eta, 0). \end{aligned}$$

Для $ADP - NH_4H_2PO_4$ зміну знаку $\langle S_{f,-} \rangle^{A,B}$ при переході до тетраедрів "A'", "B'" можна враховувати наступним чином (\vec{n} вектор комірки RDP , \vec{k}_*^z - вектор на границі зони Брілюена в напрямку Z)

$$\langle S_{nf} \rangle = e^{i\vec{n}\vec{k}_*^z} \cdot \langle S_f \rangle \quad (3)$$

Таким чином для ADP , як і у випадку RDP будемо використовувати елементарну комірку з тетраедрами "A", "B".

Гамільтоніан змішаної системи $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ запишемо у вигляді

$$\begin{aligned} H(\{h\}) &= - \sum_{n,f} \left(\vec{d}_{nf} \cdot [\vec{E} + \vec{G}_n] \right) S_{nf} + \sum_n [H_A(n) + H_B(n)] - \\ &- \frac{1}{2} \sum_{n,f} \sum_{n',f'} J_{nf,n'f'} S_{nf} S_{n'f'}; \quad (4) \\ H_A(n) &= \frac{V_n}{4} \cdot (S_{n1}S_{n2} + S_{n2}S_{n3} + S_{n3}S_{n4} + S_{n4}S_{n1}) + \\ &\frac{U_n}{4} \cdot (S_{n1}S_{n3} + S_{n2}S_{n4}) + \frac{\Phi_n}{16} \cdot S_{n1}S_{n2}S_{n3}S_{n4} \end{aligned}$$

Тут $S_{nf} = \pm 1$ -оператори положення протона на водневому зв'язку $f = 1, 2, 3, 4$ в комірці \vec{n} або в тетраедрі R , \vec{E} - зовнішнє однорідне електричне поле, \vec{G}_n - внутрішнє випадкове деформаційне поле, $J_{nf,n'f'}$ - далекоюсяжна взаємодія між протонами на зв'язках, $H_A(n), H_B(n)$ конфігураційна енергія тетраедрів "A", "B", причому, вважаємо, що можливі три стани тетраедра ($\alpha = +, -, 0$)

$$\begin{aligned} V_\alpha &= -\frac{1}{8}w_{1\alpha}; U_\alpha = \frac{1}{8}(w_{1\alpha} - 2\varepsilon_\alpha); \\ \Phi_\alpha &= \frac{1}{8}(w_{1\alpha} + 2\varepsilon_\alpha - 4w_\alpha); \alpha = +, -, 0 \end{aligned} \quad (5)$$

У випадку стану + енергетичні стани тетраедра аналогічні чистому кристалу RDP з основним рівнем ε_{s+}

$$\varepsilon_+ = \varepsilon_{a+} - \varepsilon_{s+}, \quad w_+ = \varepsilon_{1+} - \varepsilon_{s+}, \quad w_{1+} = \varepsilon_{o+} - \varepsilon_{s+} \quad (6)$$

У випадку станів $-(ADP)$ і 0 (нейтральний стан) використовуємо ті самі співвідношення для $V_\alpha, U_\alpha, \Phi_\alpha$, але з іншими значеннями $\varepsilon_\alpha, w_\alpha, w_{1\alpha}$

У випадку змішаного кристалу $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ частина іонних положень зайнята Rb з імовірністю $c_+ = 1 - x$, NH_4 з імовірністю $c_- = x$. Стан тетраедра в першу чергу буде залежати від заповнення найближчими до нього двома іонними позиціями. Таким чином функцію розподілу сильно флюктуючого енергетичного параметра ε_α якісно можна записати у вигляді

$$\begin{aligned} p(\sigma) &= \sum_{\alpha=+,-,0} p_\alpha \delta(\sigma - \varepsilon_\alpha) = \\ &= c_+^2 \delta(\sigma - \varepsilon_+) + c_-^2 \delta(\sigma - \varepsilon_-) + 2c_-c_+ \delta(\sigma - \varepsilon_0) \quad (7) \\ p(\sigma) &= (1-x)\delta(\sigma - \varepsilon_+) + x\delta(\sigma - \varepsilon_-) = c_+^\delta(\sigma - \varepsilon_+) + c_- \delta(\sigma - \varepsilon_-) \end{aligned}$$

В другому випадку нейтральними станами тетраедра нехтується. Стан дипольного момента на зв'язку визначається станами двох тетраедрів, які він з'єднує. Тому середній дипольний момент зв'язку $\langle \vec{d}_f \rangle_c$ і середній момент тетраедра $\langle \vec{P}^{A,B} \rangle_c$ мають вигляд

$$\langle \vec{d}_f \rangle_c = \sum_\alpha \sum_\beta p_\alpha p_\beta d_{f,\alpha\beta}; \quad \langle \vec{P}^{A,B} \rangle_c \approx \sum_{f=1}^4 \langle \vec{d}_f \rangle_c \eta_f; \quad \eta_f = \langle \langle S_f \rangle^{A,B} \rangle_c \quad (8)$$

Для якісного опису змішаних станів будемо використовувати модельні співвідношення між дипольними моментами, що приведе до вкладу в середній момент тільки дипольних моментів $\vec{d}_{++}(RDP)$, $\vec{d}_{--}(ADP)$, \vec{d}_{00} (дипольний момент між двома нейтральними тетраедрами)

$$\begin{aligned} \vec{d}_{+0} &= \frac{1}{2} (\vec{d}_{++} + \vec{d}_{00}); \quad \vec{d}_{-0} = \frac{1}{2} (\vec{d}_{--} + \vec{d}_{00}); \quad \vec{d}_{+-} = \frac{1}{2} (\vec{d}_{--} + \vec{d}_{00}) \\ \langle \vec{d} \rangle &= p_+ \vec{d}_{++} + p_- \vec{d}_{--} + p_0 \vec{d}_{00} \quad (9) \end{aligned}$$

Ми будемо в даній роботі досліджувати тільки дві реалізації наборів усереднених по конфігураціям значень $\eta_f = \langle \langle S_f \rangle^{A,B} \rangle_c$, які відповідають феро- та антиферовпорядкуванню. Це дозволяє використовувати комірку RDP , куди входять 2 тетраедра і 4 водневих зв'язки.

Тепер середню вільну енергію $\langle \mathbf{F} \rangle$, що припадає на комірку можна записати у вигляді

$$\begin{aligned} -\beta \langle \mathbf{F} \rangle &= - \sum_{f=1, \in A}^4 \langle F_f^{(0)} \rangle_c + \langle F_A^{[0]} \rangle_c + \langle F_B^{[0]} \rangle_c - \\ &- \sum_{f=1, \in A}^4 \varphi_{L,f} \langle F_f^{(1)} \rangle_c + \frac{1}{2} \sum_{f, f'=1, \in A}^4 \langle J_{f, f'}(\vec{k}_*) \rangle_c \langle F_f^{(1)} \rangle_c \langle F_{f'}^{(1)} \rangle_c \quad (10) \end{aligned}$$

причому $\vec{k}_* = \vec{0}_*$ для феровпорядкування $\langle F_f^{(1)} \rangle_c = \langle F^{(1)} \rangle_c$, $\vec{k}_* = \vec{k}_*^z$ для антиферовпорядкування $-\langle F_1^{(1)} \rangle_c = \langle F_2^{(1)} \rangle_c = \langle F_3^{(1)} \rangle_c = -\langle F_4^{(1)} \rangle_c = \langle F^{(1)} \rangle_c$. Ми використовуємо наступні позначення для середніх по різним випадковим полям від одночастинкової $F_f^{(0)}$ та кластерної $F_{1234}^{[0000]}$ твірних функцій

$$\begin{aligned} \langle F_f^{(0)} \rangle_c &= \langle F^{(0)}(\xi_f) \rangle_c = \langle F^{(0)}(\bar{\kappa}_f + \sigma + g_x + g_y + g_z) \rangle_{\sigma, \vec{g}} = \\ &= \int \dots \int d\sigma R(\sigma, 2q) \rho_t(g_x) \rho_t(g_y) \rho_z(g_z) dg_x dg_y dg_z \times \\ &\times F^{(0)}(\bar{\kappa}_f + \sigma + g_x + g_y + g_z) \quad (11) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle F_A^{[0]} \rangle_c &= \langle F_{1234}^{[0000]} \rangle_c = \langle F^{[0000]}(\xi_1 | \xi_2 | \xi_3 | \xi_4 | R) \rangle_c = \\ &= \int \dots \int \prod_{f=1}^4 d\sigma_f R(\sigma_f, q_f) \rho_t(g_x) \rho_t(g_y) \rho_z(g_z) dg_x dg_y dg_z \cdot \\ &\cdot \langle F^{[0000]}(\bar{\kappa}_1 + \sigma_1 + g_x - g_x | \dots | \bar{\kappa}_4 + \sigma_2 + g_z - g_y | R) \rangle_{\{\sigma\}, \vec{g}, R} \quad (12) \end{aligned}$$

Тут введені позначення для середніх значень кластерних φ_f та далекосяжних $\varphi_{L,f}$ полів, причому

$$\bar{\kappa}_f = h_f + \varphi_{L,f} + 2\varphi_f; \quad \bar{\kappa}_f = h_f + \varphi_{L,f} + \varphi_f; \quad h_f = \left(\langle \vec{d}_f \rangle \cdot \vec{E} \right) \quad (13)$$

Усереднення проводиться по випадкових кластерних полях з дисперсією q та деформаційним полям з дисперсіями Q_t, Q_z для поперечних та поздовжніх компонент поля

$$\begin{aligned} R(\sigma, q) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi q_f}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \frac{\sigma^2}{q_f} \right\}; \\ \rho_t(\sigma) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi Q_t}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \frac{\sigma^2}{Q_t} \right\}; \quad \rho_z(\sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Q_z}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \frac{\sigma^2}{Q_z} \right\} \quad (14) \end{aligned}$$

Вирази для одночастинкової $F_f^{(0)}$ та її похідних $F_f^{(n)}$ наступні

$$\begin{aligned} F_f^{(0)} &= \ln [2ch(\beta\xi_f)]; F_f^{(n)} = \partial^n / \partial(\beta\xi_f)^n F_f^{(0)}; F_f^{(1)} = th(\beta\xi_f); \\ F_f^{(2)} &= 1 - (F_f^{(1)})^2; F_f^{(3)} = -2F_f^{(1)}F_f^{(2)}; \\ F_f^{(4)} &= -2F_f^{(2)} \left[1 - 3(F_f^{(1)})^2 \right]. \end{aligned} \quad (15)$$

Для кластерних функцій $F_{1234}^{[0000]}$ та її похідних $F_{1234}^{[n_1 n_2 n_3 n_4]}$ вирази наступні

$$\begin{aligned} F^{[0000]}(\xi_1|\xi_2|\xi_3|\xi_4|R) &= \ln [0.5 \cdot L(\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4|R_\alpha)]; \\ F_{1234}^{[n_1 n_2 n_3 n_4]} &= \frac{\partial^{n_1}}{\partial(\beta\xi_1)^{n_1}} \cdots \frac{\partial^{n_4}}{\partial(\beta\xi_1)^{n_4}} F_{1234}^{[0000]}; \\ F_{11}^{[1,1]} &= F^{[2000]}(\xi_1|\xi_2|\xi_3|\xi_4|R) = 1 - M_1^{[1]}M_1^{[1]}; \\ F_{12}^{[1,1]} &= F^{[1100]}(\xi_1|\xi_2|\xi_3|\xi_4|R) = M_{12}^{[1,1]} - M_1^{[1]}M_2^{[1]}; \\ F_{13}^{[1,1]} &= F^{[1010]}(\xi_1|\xi_2|\xi_3|\xi_4|R) = M_{13}^{[1,1]} - M_1^{[1]}M_3^{[1]}; \\ F_{14}^{[1,1]} &= F^{[1001]}(\xi_1|\xi_2|\xi_3|\xi_4|R) = M_{14}^{[1,1]} - M_1^{[1]}M_4^{[1]}; \\ F_{ff'}^{[21]} &= -2F_f^{[1]}F_{ff'}^{[11]}; F_{ff'}^{[21]} = -2F_{ff'}^{[11]}F_f^{[1]}; \\ F_{ff'}^{[22]} &= -2F_{ff'}^{[1,1]} \left[M_{ff'}^{[1,1]} - M_f^{[1]}M_{f'}^{[1]} \right]; \\ M_1^{[1]} &= L_{1234}^{[1000]} / L_{1234}^{[0000]}, \dots, M_4^{[1]} = L_{1234}^{[0001]} / L_{1234}^{[0000]}; \\ M_{11}^{[1,1]} &= L_{1234}^{[2000]} / L_{1234}^{[0000]} \equiv 1, \dots, M_{14}^{[1,1]} = L_{1234}^{[1001]} / L_{1234}^{[0000]}, \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} 0.5 \cdot L(\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4|R_\alpha) &= 2a_\alpha \cdot ch(\beta\xi_1 - \beta\xi_3)ch(\beta\xi_2 - \beta\xi_4) + \\ &+ d_\alpha \cdot ch(\beta\xi_1 - \beta\xi_2 + \beta\xi_3 - \beta\xi_4) + ch(\beta\xi_1 + \beta\xi_2 + \beta\xi_3 + \beta\xi_4) + \\ &+ 2b_\alpha [ch(\beta\xi_1 + \beta\xi_3)ch(\beta\xi_2 - \beta\xi_4) + ch(\beta\xi_1 - \beta\xi_3)ch(\beta\xi_2 + \beta\xi_4)] \\ a_\alpha &= \exp(-\beta\varepsilon_\alpha), b_\alpha = \exp(-\beta w_\alpha), d_\alpha = \exp(-\beta w_{1\alpha}), \end{aligned} \quad (17)$$

Тут статсума $0.5L(\{\xi\}|R_\alpha)$ розрахована на основі кластерного гамільтоніану

$$\begin{aligned} H_A(\{\xi\}; S_1, S_2, S_3, S_4|R) &= H_A(\{0\}; S_1, S_2, S_3, S_4|R) - \sum_{f=1}^4 \xi_f S_f \\ H(\{0\}; S_1, S_2, S_3, S_4|R) &= \frac{V_\alpha}{4} \cdot (S_1 S_2 + S_2 S_3 + S_3 S_4 + S_4 S_1) + \\ &+ \frac{U_\alpha}{4} \cdot (S_1 S_3 + S_2 S_4) + \frac{\Phi_\alpha}{16} \cdot S_1 S_2 S_3 S_4 \end{aligned} \quad (18)$$

Будемо використовувати таке саме моделювання для середніх від власних значень матриці далекосяжної взаємодії, як для дипольного моменту зв'язку:

$$\begin{aligned} \langle \nu_\mu(\vec{k}_*) \rangle_c &= \bar{\nu}_\mu(\vec{k}_*) = \\ &= \sum_\alpha \sum_\beta p_\alpha p_\beta \bar{\nu}_{\mu, \alpha\beta}(\vec{k}_*) \approx p_+ \bar{\nu}_{\mu, ++}(\vec{k}_*) + p_- \bar{\nu}_{\mu, --}(\vec{k}_*) + p_0 \bar{\nu}_{\mu, 00}(\vec{k}_*) \end{aligned} \quad (19)$$

Для даних значень \vec{k}_* матриця середніх значень далекодії $\bar{J}_{f, f'} = \langle J_{f, f'}(\vec{k}_*) \rangle$ та унітарного перетворення $U = \{u_{\mu f}\}$ мають вигляд

$$\begin{aligned} U = U^+ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{pmatrix}; \langle J \rangle = \begin{pmatrix} \bar{J}_{11} & \bar{J}_{12} & \bar{J}_{13} & \bar{J}_{12} \\ \bar{J}_{12} & \bar{J}_{11} & \bar{J}_{12} & \bar{J}_{13} \\ \bar{J}_{13} & \bar{J}_{12} & \bar{J}_{11} & \bar{J}_{12} \\ \bar{J}_{12} & \bar{J}_{13} & \bar{J}_{12} & \bar{J}_{11} \end{pmatrix}; \\ \hat{\nu} = \hat{U} \hat{J} \hat{U} &= \begin{pmatrix} \bar{\nu}_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{\nu}_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{\nu}_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \bar{\nu}_4 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (20)$$

$$\bar{\nu}_1 = \bar{J}_{11} + 2\bar{J}_{12}^+ \bar{J}_{13}; \bar{\nu}_2 = \bar{\nu}_4 = \bar{J}_{11} - \bar{J}_{13}; \bar{\nu}_3 = \bar{J}_{11} - 2\bar{J}_{12}^+ \bar{J}_{13} \quad (21)$$

З умови екстремуму вільної енергії знаходимо вираз середнього $\eta_f = \langle \langle S_{nf} \rangle \rangle_c$ та рівняння для невідомих $\varphi_{L, f}, \varphi_f, q_f$

$$\begin{aligned} \eta_f &= \langle F_f^{(1)} \rangle; \langle F_f^{(1)} \rangle = \langle F_f^{[1000]} \rangle; \langle F_f^{(2)} \rangle = \langle F_f^{[2000]} \rangle; \\ \varphi_{L, f} &= \sum_{f_1}^4 \bar{J}_{f f_1}(\vec{k}_*) \langle F_{f_1}^{(1)} \rangle; \end{aligned} \quad (22)$$

При відсутності зовнішнього поля при фероупорядкуванні для вільної енергії і рівнянь для невідомих φ_L, φ, q отримаємо

$$\begin{aligned} \eta &= \eta_f; \varphi = \varphi_f; \varphi_L = \varphi_{L, f}; q = q_f \\ -\beta(\mathbf{F}_F) &= -4\langle F^{(0)} \rangle + 2\langle F_A \rangle - 4\varphi_L \langle F^{(1)} \rangle + 2\nu_1(\vec{0}_*) \langle F^{(1)} \rangle \\ \eta &= \langle F^{(1)} \rangle; \langle F^{(1)} \rangle = \langle F^{[1000]} \rangle; \langle F^{(2)} \rangle = \langle F^{[2000]} \rangle; \varphi_L = \nu_1(\vec{0}_*). \end{aligned} \quad (23)$$

У випадку антифероупорядкування при відсутності зовнішнього поля вільна енергія і рівняння для невідомих φ_L, φ, q приймають вигляд

$$\eta = -\eta_{1(4)} = \eta_{2(3)}; \varphi = -\varphi_{1(4)} = \varphi_{2(3)};$$

$$\begin{aligned}
\varphi_L &= -\varphi_{L,1(4)} = \varphi_{L,2(3)}; q = q_f \\
-\beta \langle \mathbf{F}_{AF} \rangle &= -4 \langle F_1 \rangle + 2 \langle F_A \rangle - 4\varphi_L \langle F_1^{(1)} \rangle + 2\nu_2(k_*^z) \langle F^{(1)} \rangle \\
\eta &= \langle F^{(1)} \rangle = -\langle F_1^{(1)} \rangle; \langle F^{(1)} \rangle = \langle F^{[0100]} \rangle; \\
\langle F^{(2)} \rangle &= \langle F^{[0200]} \rangle; \varphi_L = -\nu_2(k_*^z)\eta;
\end{aligned} \tag{24}$$

Як показують результати чисельних розрахунків вільної енергії, в області, що прилягає до границі $x = 1 - c \rightarrow 1$ реалізується стан антиферофази, в області $1 - x = c \rightarrow 1$ - стан ферофази, а проміжній області концентрацій відповідає стан протонного скла ($\varphi = \varphi_L = 0, q > 0$).

Статична сприйнятливість системи має вигляд (v_e - об'єм комірки)

$$\begin{aligned}
X^{ab} &= -\frac{1}{Tv_e} \sum_{f,f'} d_f^a d_{f'}^b \cdot \eta'_{ff'} = -\frac{1}{Tv_e} \sum_{\mu} \tilde{d}_{\mu}^a \tilde{d}_{\mu}^b \cdot \tilde{\eta}'_{\mu}; \eta'_{ff'} = \partial/\partial h_{f'} \eta_f; \\
\tilde{d}_{\mu}^a &= \sum_f u_{\mu f} d_f^a; \tilde{\eta}'_{\mu} = \sum_{f,f'} u_{\mu f} u_{\mu f'} \eta'_{ff'}
\end{aligned} \tag{25}$$

Тут ми використали той факт, що після унітарного перетворення з матрицею \hat{U} матриця кореляторів $\tilde{\eta}'_{\mu\mu'} = \delta_{\mu\mu'} \tilde{\eta}'_{\mu}$ буде діагональна для феро і антиферовпорядкування, причому

$$\begin{aligned}
\tilde{\eta}'_1 &= \eta_{11} + \eta_{12} + \eta_{13} + \eta_{14}; \tilde{\eta}'_2 = \eta_{11} + \eta_{12} - \eta_{13} - \eta_{14}; \\
\tilde{\eta}'_3 &= \eta_{11} - \eta_{12} + \eta_{13} - \eta_{14}; \tilde{\eta}'_4 = \eta_{11} - \eta_{12} - \eta_{13} + \eta_{14}
\end{aligned} \tag{26}$$

Нас будуть цікавити повздовжна X^{zz} та поперечна X^{xx} сприйнятливості системи

$$X^{zz} = -4 \frac{1}{Tv_e} (\bar{d}^z)^2 \cdot \tilde{\eta}'_1; X^{aa} = -\frac{1}{Tv_e} (\bar{d}^a)^2 \cdot (\tilde{\eta}'_2 + \tilde{\eta}'_4), a = x, y; \tag{27}$$

З загального виразу для η_f і рівнянь для $\varphi_{L,f}, \varphi_f, q_f$ опохідненням по полям $h'_{f'}$ можна отримати вираз для матриці $\eta'_{ff'}$, і рівняння для $\varphi'_{ff'}, q'_{ff'}$

$$\begin{aligned}
& \left[1 - \langle \hat{F}^{(2)} \rangle \hat{J}(\vec{0}) \right] \cdot \hat{\eta}' = \langle \hat{F}^{(2)} \rangle \cdot \left[1 - 2\hat{\varphi}' \right] + \frac{1}{2} \langle \hat{F}^{(2)} \rangle \cdot 2\hat{q}', \\
& \left[2 \langle \hat{F}^{(2)} \rangle - \langle \hat{F}^{[11]} \rangle \right] \cdot \hat{\varphi}' + \frac{1}{2} \left[2 \langle \hat{F}^{(3)} \rangle - \langle \hat{F}^{[12]} \rangle \right] \cdot \hat{q}' = \\
& = \left[-\langle \hat{F}^{(2)} \rangle + \langle \hat{F}^{[11]} \rangle \right] \cdot \left[1 + \hat{J}(\vec{0}) \hat{\eta}' \right]
\end{aligned} \tag{28}$$

$$\begin{aligned}
& \left[2 \langle \hat{F}^{(3)} \rangle - \langle \hat{F}^{[21]} \rangle \right] \cdot \hat{\varphi}' + \frac{1}{2} \left[2 \langle \hat{F}^{(4)} \rangle - \langle \hat{F}^{[22]} \rangle \right] \cdot \hat{q}' = \\
& = \left[-\langle \hat{F}^{(2)} \rangle + \langle \hat{F}^{[21]} \rangle \right] \cdot \left[1 + \hat{J}(\vec{0}) \hat{\eta}' \right]
\end{aligned}$$

Запишемо симетрію матриць, які входять у рівняння для випадку анти впорядкування (у випадку феровпорядкування всі знаки мінус міняються на плюс), а також вигляд матриць після унітарного перетворення

$$\hat{\bar{F}}^{(2n)} = \bar{F}^{(2n)} \cdot \hat{I}; \hat{\bar{F}}^{(2n)} = U^+ \cdot \bar{F}^{(2n)} \cdot U \equiv \hat{\bar{F}}^{(2n)} \tag{29}$$

$$\begin{aligned}
\hat{\bar{F}}^{(2n+1)} &= \bar{F}^{(2n+1)} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \\
\hat{\bar{F}}^{(2n+1)} &= \bar{F}^{(2n+1)} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix};
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\hat{\varphi}' &= \begin{pmatrix} \varphi'_{11} & \varphi'_{12} & \varphi'_{13} & \varphi'_{14} \\ \varphi'_{12} & \varphi'_{11} & \varphi'_{14} & \varphi'_{13} \\ \varphi'_{13} & \varphi'_{14} & \varphi'_{11} & \varphi'_{12} \\ \varphi'_{14} & \varphi'_{13} & \varphi'_{12} & \varphi'_{11} \end{pmatrix}; \hat{\varphi}' = \hat{U} \hat{\varphi}' \hat{U} = \begin{pmatrix} \tilde{\varphi}'_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \tilde{\varphi}'_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{\varphi}'_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \tilde{\varphi}'_4 \end{pmatrix} \\
\tilde{\varphi}'_1 &= \varphi'_{11} + \varphi'_{12} + \varphi'_{13} + \varphi'_{14}; \tilde{\varphi}'_2 = \varphi'_{11} + \varphi'_{12} - \varphi'_{13} - \varphi'_{14}; \\
\tilde{\varphi}'_3 &= \varphi'_{11} - \varphi'_{12} + \varphi'_{13} - \varphi'_{14}; \tilde{\varphi}'_4 = \varphi'_{11} - \varphi'_{12} - \varphi'_{13} + \varphi'_{14};
\end{aligned} \tag{30}$$

$$\begin{aligned}
\hat{q}' &= \begin{pmatrix} q'_{11} & -q'_{12} & -q'_{13} & q'_{14} \\ q'_{12} & -q'_{11} & -q'_{14} & q'_{13} \\ q'_{13} & -q'_{14} & -q'_{11} & q'_{12} \\ q'_{14} & -q'_{13} & -q'_{12} & q'_{11} \end{pmatrix}; \hat{q}' = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \tilde{q}'_4 \\ 0 & 0 & \tilde{q}'_3 & 0 \\ 0 & \tilde{q}'_2 & 0 & 0 \\ \tilde{q}'_1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \tag{31} \\
\tilde{q}'_1 &= q'_{11} - q'_{12} - q'_{13} + q'_{14}; \tilde{q}'_2 = q'_{11} - q'_{12} + q'_{13} - q'_{14}; \\
\tilde{q}'_3 &= q'_{11} + q'_{12} - q'_{13} - q'_{14}; \tilde{q}'_4 = q'_{11} + q'_{12} + q'_{13} + q'_{14}
\end{aligned}$$

Середні від матриць парних похідних $\langle \hat{F}^{[11]} \rangle; \langle \hat{F}^{[22]} \rangle$ для антифази мають симетрію матриці $\hat{\varphi}'$ і власні значення цих матриць $\langle \hat{\bar{F}}_{\mu}^{[11]} \rangle; \langle \hat{\bar{F}}_{\mu}^{[22]} \rangle$ запишуться у вигляді лінійних комбінацій, аналогічних $\hat{\varphi}'_{\mu}$. Матриця $\langle \hat{F}^{[21]} \rangle$ має симетрію матриці \hat{q}' і після унітарного

перетворення приймає вигляд аналогічний до антидіагональної матриці \tilde{q}' з відповідними елементами $\langle \tilde{F}_\mu^{[21]} \rangle$. Матриця $\langle \hat{F}^{[12]} \rangle$ є транспонованою до $\langle \hat{F}^{[21]} \rangle$. Після унітарного перетворення і виключення параметрів $\hat{\varphi}', \hat{q}'$ отримуємо вираз для кореляторів $\tilde{\eta}'_\mu$, які входять у сприйнятливості системи

$$\begin{aligned} \tilde{\eta}'_\mu &= - \left[D_\mu / B_\mu - \beta \nu_\mu(\vec{0}) \right]^{-1} \xrightarrow{\text{ProtonGlassState}} \\ &- \left[2 / \bar{F}_\mu^{[11]} - \left(1 - \bar{F}^{(1)} \right)^{-1} - \beta \nu_\mu(\vec{0}) \right]^{-1} \\ D_\mu &= \left[2 \bar{F}^{(2)} - \bar{F}_\mu^{[11]} \right] \left[2 \bar{F}^{(4)} - \bar{F}_\mu^{[22]} \right] - \left[2 \bar{F}^{(3)} - \bar{F}_\mu^{[12]} \right] \left[2 \bar{F}^{(3)} - \bar{F}_\mu^{[21]} \right] \\ B_\mu &= \bar{F}^{(2)} \cdot \bar{F}_\mu^{[11]} \left[2 \bar{F}^{(4)} - \bar{F}_\mu^{[22]} \right] + \bar{F}^{(2)} \bar{F}_\mu^{[12]} \bar{F}_\mu^{[21]} - 2 \left[\bar{F}^{(3)} \right]^2 \bar{F}_\mu^{[11]} \end{aligned} \quad (32)$$

У випадку феровпорядкування симетрія матриць $\hat{\eta}', \hat{\varphi}', \hat{q}', \langle \hat{F}^{[nn']} \rangle$ однакова. В результаті ми отримаємо той самий вираз для $\tilde{\eta}'_\mu$, тільки для власних значень $\bar{F}_\mu^{[12]}$ треба використати лінійну комбінацію, як для $\hat{\varphi}'_\mu$.

3. Релаксаційна динаміка сумішей $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$

Динаміку змішаної системи $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ будемо описувати на основі рівняння Глаубера для кореляційних функцій n -го порядку:

$$\begin{aligned} &\left(\sum_{j=1}^n \nu_j + \partial / \partial t \right) \eta_{12\dots n}(t) = \\ &= \sum_j \nu_j \langle S_1 \dots S_n F^{(1)}(h_j(t) + \varphi_{L,j}(t) + \hat{\varphi}_j^- + \hat{\varphi}_j^+) \rangle_{\rho(t)}; \\ \eta_{12\dots n}(t) &= \langle S_1 \dots S_n \rangle_{\rho(t)}; \nu_j = 1 / \tau_{0,j}; \varphi_{L,j}(t) = \sum_j \bar{J}_{jj'}(\vec{0}) \eta'_j(t) \end{aligned} \quad (33)$$

Тут ведені операторні поля φ_j^+, φ_j^- , які діють на даний зв'язок j з боку двох тетраедрів, що їх з'єднує

$$\begin{aligned} \hat{\varphi}_j^+ &= -V_{j/4}(S_{j_2} + S_{j_4}) - U_{j/4}S_{j_3} - \Phi_{j/16}S_{j_2}S_{j_3}S_{j_4} \\ \hat{\varphi}_j^- &= -V_{j/4}(S_{j_2} + S_{j_4}) - U_{j/4}S_{j_3} - \Phi_{j/16}S_{j_2}S_{j_3}S_{j_4} \end{aligned} \quad (34)$$

Час релаксації τ_j пов'язаний з кореляційними функціями іонної підсистеми.

Наближення пояснимо на основі рівняння для унарного корелятора. В наближенні середнього поля проводиться заміна $\hat{\varphi}_j^\pm \rightarrow \varphi_j(t)$ і ми отримуємо рівняння

$$[\nu_1 + \partial / \partial t] \cdot \eta_1(t) = \nu_1 \cdot F^{(1)}(\bar{\kappa}_f(t)); \bar{\kappa}_1(t) = h_1(t) + 2\varphi_1(t) + \varphi_{L,1}(t); \quad (35)$$

В кластерному наближенні така заміна проводиться тільки для одного поля $\hat{\varphi}_j^- \rightarrow \varphi_j$

$$\begin{aligned} &[\nu_1 + \partial / \partial t] \cdot \eta_1(t) = \nu_1 \cdot F^{(1)}(\bar{\kappa}_f(t) + \varphi_1^+); \\ &\bar{\kappa}_1(t) = h_1(t) + \varphi_1(t) + \varphi_{L,1}(t); \\ &\nu_1 \cdot F^{(1)}(\bar{\kappa}_1(t) + \varphi_1^+) = L_1 + P_1 \cdot \eta_3(t) + Q_1(\eta_2(t) + \eta_4(t)) + \\ &+ N_1 \eta_{24}(t) + M_1(\eta_{23}(t) + \eta_{34}(t)) + R_1 \eta_{234}(t) \end{aligned} \quad (36)$$

Коефіцієнти розкладу знаходяться із співвідношень

$$\begin{aligned} L_1(t) &= \frac{\nu_1}{8} \sum_{2,3,4} F_1^{(1)}; P_1(t) = \frac{\nu_1}{8} \sum_{2,3,4} S_3 F_1^{(1)}; \\ Q_1(t) &= \frac{\nu_1}{8} \sum_{2,3,4} S_2 F_1^{(1)} \equiv \frac{\nu_1}{8} \sum_{2,3,4} S_2 F_1^{(1)}; N_1(t) = \frac{\nu_1}{8} \sum_{2,3,4} S_2 S_4 F_1^{(1)}; \\ M_1(t) &= \frac{\nu_1}{8} \sum_{2,3,4} S_2 S_3 F_1^{(1)} = \frac{\nu_1}{8} \sum_{2,3,4} S_4 S_3 F_1^{(1)}; \\ R_1(t) &= \frac{\nu_1}{8} \sum_{2,3,4} S_2 S_3 S_4 F_1^{(1)} \end{aligned} \quad (37)$$

В кластерному наближенні необхідно записати систему 14 замкнутих рівнянь для знаходження 14 невідомих кореляційних функцій, яку запишемо у матричному вигляді

$$\begin{aligned} \hat{A}(\{\nu_f\}; \{L_f, P_f, Q_f, N_f, M_f, R_f\}; \partial / \partial t) \cdot \vec{\eta}(t) &= \\ &= \vec{C}(\{L_f, P_f, Q_f, N_f, M_f, R_f\}) \end{aligned} \quad (38)$$

Тут введені позначення для векторів-стовбців (вираз для матриці $\hat{A}(\{\}; \{\}; \partial / \partial t)$ через громіздкість не приводимо)

$$\begin{aligned} \vec{\eta}(t) &= (\eta_1; \eta_2; \eta_3; \eta_4 | \eta_{23}; \eta_{34}; \eta_{41}; \eta_{12}; \eta_{24}; \eta_{13} | \eta_{234}; \eta_{341}; \eta_{412}; \eta_{123}) \\ -\vec{C}(t) &= \\ &(L_1; L_2; L_3; L_4 | Q_2 + Q_3; Q_3 + Q_4; Q_1 + Q_4; Q_1 + Q_2; P_2 + P_4; P_1 + P_3 | \\ &| M_2 + M_4 + N_3; M_1 + M_3 + N_4; M_2 + M_4 + N_1; M_1 + M_3 + N_2) \end{aligned} \quad (39)$$

В даній роботі ми будемо цікавитись лінійним відгуком системи на частотно-залежне поле

$$h_f(t) = h_f + \delta h_f(\omega); \bar{\kappa}_f(t) = \bar{\kappa}_f + \delta \bar{\kappa}_f(\omega); \delta h_f(\omega) = \delta h_f \exp(i\omega t) \quad (40)$$

Тоді для статичних і динамічних розв'язків маємо вирази

$$\begin{aligned} \bar{\eta}_0 &= \left(\hat{A}_0(i\omega = 0) \right)^{-1} \cdot \bar{C}_0; \\ \delta \bar{\eta} &= \left(\hat{A}_0(i\omega) \right)^{-1} \cdot \delta \bar{C} - \left(\hat{A}_0(i\omega) \right)^{-1} \cdot \delta \hat{A}(i\omega) \cdot \bar{\eta}_0 \\ \hat{A}_0(i\omega) &= \hat{A} \left(\{ \nu_f \}; \{ L_f, P_f, Q_f, N_f, M_f, R_f \}_{h_f(t)=h_f}; i\omega \right) \\ \bar{C}_0 &= \bar{C} \left(\{ L_f, P_f, Q_f, N_f, M_f, R_f \}_{h_f(t)=h_f} \right) \end{aligned} \quad (41)$$

Розкладаючи лінійні відгуки $\delta \bar{C}$, $\delta \hat{A}(i\omega)$ в ряд по $\delta \bar{\kappa}_f(i\omega)$ і опохіднюючи по $\delta h_f(\omega)$ отримаємо

$$\begin{aligned} \eta'_{ff'}(\omega) &= \sum_{f_1=1}^4 \Omega_{ff_1}(\omega) \bar{\kappa}'_{f_1 f'}(\omega); \\ \Omega_{ff'}(\omega) &= \sum_{i=1}^{14} (A_0^{-1})_{f,i} \cdot \frac{\partial (C_0)_i}{\partial \bar{\kappa}'_f} - \sum_{i,j=1}^{14} (A_0^{-1})_{f,i} \cdot \frac{\partial (A_0)_{i,j}}{\partial \bar{\kappa}'_f} \cdot \eta_{0,j} \end{aligned} \quad (42)$$

Аналогічний вираз в 1-частинковому наближенні має вигляд

$$\eta'_{ff'}(\omega) = F_f^{(1)}(\omega) \cdot \bar{\kappa}'_{ff'}(\omega); F_f^{(1)}(\omega) = \nu_f F_f^{(1)}(\bar{\kappa}'_f) / (\nu_f + i\omega) \quad (43)$$

Прирівнюючи тепер середнє від кореляторів $\langle \eta'_{ff'}(\omega) \rangle$ в одностинковому і кластерному наближеннях і апроксимуючи $\bar{\kappa}'_{ff'}(\omega)$, $\bar{\kappa}_{ff'}(\omega)$ гаусівськими функціями розподілу, а також проводячи цю процедуру для корелятора $\langle Q'_{ff'}(\omega) \rangle = -2 \langle \eta_{0,f} \cdot \eta'_{ff'}(\omega) \rangle$, отримаємо вираз для динамічного корелятора і систему рівнянь, аналогічну статичному випадку

$$\left[1 - \langle \hat{F}^{(2)}(\omega) \rangle \hat{J}(\vec{0}) \right] \cdot \hat{\eta}' = \langle \hat{F}^{(2)}(\omega) \rangle \cdot \left[1 - 2\hat{\varphi}'(\omega) \right] + \frac{1}{2} \langle \hat{F}^{(2)}(\omega) \rangle \cdot 2\hat{q}'(\omega)$$

$$\begin{aligned} & \left[2 \langle \hat{F}^{(2)}(\omega) \rangle - \langle \hat{\Omega}(\omega) \rangle \right] \cdot \hat{\varphi}'(\omega) + \\ & + \frac{1}{2} \left[2 \langle \hat{F}^{(3)}(\omega) \rangle - \langle \hat{\Omega}'(\omega) \rangle \right] \cdot \hat{q}'(\omega) = \\ & = \left[- \langle \hat{F}^{(2)}(\omega) \rangle + \langle \hat{\Omega}(\omega) \rangle \right] \cdot \left[1 + \hat{J}(\vec{0}) \right] \hat{\eta}'(\omega) \\ & \left[2 \langle \hat{F}^{(3)}(\omega) \rangle - \langle \hat{\Omega}_Q(\omega) \rangle \right] \cdot \hat{\varphi}'(\omega) + \\ & + \frac{1}{2} \left[2 \langle \hat{F}^{(4)}(\omega) \rangle - \langle \hat{\Omega}'_Q(\omega) \rangle \right] \cdot \hat{q}'(\omega) = \\ & = \left[- \langle \hat{F}^{(3)}(\omega) \rangle + \langle \hat{\Omega}_Q(\omega) \rangle \right] \cdot \left[1 + \hat{J}(\vec{0}) \right] \hat{\eta}'(\omega) \end{aligned} \quad (44)$$

Тут введені позначення для матриць

$$\langle \Omega_{Q,ff'}(\omega) \rangle = \langle -2\eta_{0,f} \cdot \Omega_{ff'}(\omega) \rangle; \langle \Omega'_{(Q),ff'}(\omega) \rangle = \left\langle \frac{\partial \Omega_{(Q),ff'}(\omega)}{\partial \bar{\kappa}'_f} \right\rangle \quad (45)$$

Очевидно, з них випливають вирази, які узагальнюють статичні співвідношення на динамічний випадок

$$\begin{aligned} -\tilde{\eta}'_{\mu}(\omega) &= \left[D_{\mu}(\omega) / B_{\mu}(\omega) - \beta \nu_{\mu}(\vec{0}) \right]^{-1} \xrightarrow{PGState} \\ & \left[2 / \langle \Omega_{\mu}(\omega) \rangle - \left(1 - \bar{F}^{(1)}(\omega) \right)^{-1} - \beta \nu_{\mu}(\vec{0}) \right]^{-1} \end{aligned} \quad (46)$$

$$\begin{aligned} D_{\mu}(\omega) &= \left[2\bar{F}^{(2)}(\omega) - \langle \Omega_{\mu}(\omega) \rangle \right] \left[2\bar{F}^{(4)}(\omega) - \langle \Omega'_{Q,\mu}(\omega) \rangle \right] - \\ & - \left[2\bar{F}^{(3)}(\omega) - \langle \Omega'_{\mu}(\omega) \rangle \right] \left[2\bar{F}^{(3)}(\omega) - \langle \Omega_{Q,\mu}(\omega) \rangle \right] \\ B_{\mu}(\omega) &= \bar{F}^{(2)}(\omega) \cdot \langle \Omega_{\mu}(\omega) \rangle \left[2\bar{F}^{(4)}(\omega) - \langle \Omega'_{Q,\mu}(\omega) \rangle \right] + \\ & + \bar{F}^{(2)}(\omega) \langle \Omega_{Q,\mu}(\omega) \rangle \langle \Omega'_{\mu}(\omega) \rangle - 2 \left[\bar{F}^{(3)}(\omega) \right]^2 \langle \Omega_{\mu}(\omega) \rangle \end{aligned} \quad (47)$$

При цьому загальні вирази, які зв'язують повздовжню $X^{zz}(\omega)$ та поперечні $X^{aa}(\omega)$ сприйнятливості системи з власними значеннями кореляторів $\tilde{\eta}'_{\mu}(\omega)$ також аналогічні статичним співвідношенням (27). При подальших розрахунках середній час релаксації ми будемо визначати на основі двох (при несуттєвій різниці між $\tau_{0,+}$, $\tau_{0,-}$, $\tau_{0,0}$) або трьох станів тетраедрів:

$$\frac{1}{\bar{\tau}_0} = \langle \nu \rangle \approx c_+ \frac{1}{\tau_{0,+}} + c_- \frac{1}{\tau_{0,-}}; \frac{1}{\bar{\tau}_0} = \langle \nu \rangle \approx p_+ \frac{1}{\tau_{0,+}} + p_- \frac{1}{\tau_{0,-}} + p_0 \frac{1}{\tau_{0,0}} \quad (48)$$

4. Обговорення результатів

В даній роботі ми зупинимось на деяких результатах розрахунку повздовжньої $\varepsilon_{zz}(T, \omega)$ і поперечної $\varepsilon_{xx}(T, \omega)$ проникливості сполук

$Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$, $Rb_{1-x}(ND_4)_xD_2PO_4$ і порівняння їх з експериментальними даними

$$\varepsilon_{aa}(T, \omega) = \varepsilon_{aa}^0 + 4\pi \cdot X^{aa}(T, \omega) \quad (49)$$

Важливо відмітити, що запропонований нижче вибір параметрів дає хороше узгодження з експериментальними даними для теплоємності, поляризації підґраток та поперечної і повздовжньої проникливості в широкій області температур і частот для чистих кристалів RbH_2PO_4 , $NH_4H_2PO_4$ та їх дейтерованих аналогів RbD_2PO_4 , $ND_4D_2PO_4$ [33].

Для суміші $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ набір параметрів представлено в Табл.1. Прочерки в таблиці означають, що усереднення даного параметра проводиться тільки по двох станах (без нейтрального стану тетраедра 0 (Glass)).

Табл. 1. Параметри для сполуки $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$

Стан тетраедра	ε_α К	w_α К	$\nu_{1,\alpha\alpha}(0)$ К	$\nu_{2,\alpha\alpha}(k^z)$ К	$\nu_{2,\alpha\alpha}(0)$ К
+(Ferro)	80	600	14.33	-50	-40
0(Glass)	—	—	-34	-2	-65
-(Antiferro)	-60	500	10	46.8	-35
Стан тетраедра	$d_\alpha^z(G)10^{-18}$ од.СГСЕ·см	$d_\alpha^z(F)10^{-18}$ од.СГСЕ·см	$d_\alpha^x(G)10^{-18}$ од.СГСЕ·см	$d_\alpha^x(F)10^{-18}$ од.СГСЕ·см	
+(Ferro)	1.85	1.45	5.4	5.4	
0(Glass)	2.1	1.9	6.5	3.3	
-(Antiferro)	2.35	2.35	5.8	1.7	
Стан тетраедра	ε_{33}^0	ε_{11}^0	v_e 10^{-21} см	$\sqrt{\langle g^2 \rangle}$, К	$\tau_{0,\alpha}$, 10^{-16} сек
+(Ferro)	0.55	1.25	0.209	14	100
0(Glass)	2.9	2.3	—	—	0.05
-(Antiferro)	0.23	0.7	0.211	14	40

На Рис. 5-14 представлені результати розрахунків температурної залежності повздовжньої $\varepsilon'_{zz}(T, 0)$ і поперечної $\varepsilon'_{xx}(T, 0)$ проникливості сполуки $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$, а також наведені для $\varepsilon'_{zz}(T, \omega)$ і $\varepsilon'_{xx}(T, \omega)$ при малих частотах експериментальні дані різних авторів. Для $\varepsilon'_{zz}(T, \omega)$ при концентраціях близьких до $x \sim 1, 0.5, 0$ спостерігається непогане співпадіння теорії з експериментом. Ці області близькі до „чистих” фаз: антиферо ($x \sim 1$), феро ($x \sim 0$) і фази протонного

скла ($x \sim 0.5$). Слід зауважити, що при $x = 0.5$ статична проникливість $\varepsilon'_{zz}(T, 0)$ (теорія) при $T \rightarrow 0$ прямує до кінцевого значення, в той час як $\varepsilon'_{zz}(T, \omega)$ навіть при малих ω завжди прямує до 0. Однак в проміжних областях $x \sim 0.7, 0.25$ теорія дає більш низькотемпературне положення піка. Аналогічні висновки можна зробити при порівнянні розрахунків $\varepsilon'_{xx}(T, 0)$ з експериментом для $\varepsilon'_{xx}(T, \omega)$. Тому на Рис. 11-14 ми представили результати тільки для „чистих” фаз ($x = 1; 0.5; 0$), або близьких до „чистих” ($x = 0.8$) фаз. На Рис.1 ми порівняли результати розрахунків фазової діаграми на основі максимуму $\varepsilon'_{zz}(T, 0)$ з даними різних авторів. Слід зауважити, що в області склофази, freezing line, яка знаходиться з положення максимуму $\varepsilon''_{aa}(T, \omega)$ (приблизно співпадає з низькотемпературною точкою перегину $\varepsilon'_{aa}(T, \omega)$), лежить нижче проведеної нами лінії максимуму $\varepsilon'_{zz}(T, 0)$. Нами були проведені розрахунки дійсної і уявної проникливості $\varepsilon'_{zz}(T, \omega)$, $\varepsilon''_{zz}(T, \omega)$ для різних концентрацій. При концентраціях, близьких до $x = 1; 0$, досягається добре узгодження з експериментом. При концентраціях близьких до $x = 0.5$, головну роль грає затравочна час нульового стану тетраедра $\tau_{0,0}$, які виявляється на 2 порядки менше ніж при $x = 1; 0$. Це приводить до правильного температурного положення піку $\varepsilon''_{zz}(T, 0)$, але при цьому ширина піку виявляється значно вужча, ніж експериментальні дані, а значення піку більше за експеримент. Ми вважаємо, що тут важливу роль грає тунелювання протонів на водневих зв'язках, яке ми в даній теорії не враховуємо.

Для сполуки $Rb_{1-x}(ND_4)_xD_2PO_4$ для розрахунку повздовжньої $\varepsilon_{zz}(T, \omega)$ і поперечної проникливості $\varepsilon_{xx}(T, \omega)$ (Рис.15-17), як видно з табл.2, ми враховуємо тільки стани тетраедра + (Ferro), -(Antiferro). Тут, як і для протонного аналога $RADP$, теоретичні дані описують коректно експеримент тільки для „чистих” фаз ($x = 1; 0.5; 0$), або близьких концентрацій.

На Рис.17 приведені для двох частот (6МГц і 1ГГц) дійсна і уявна частина $\varepsilon_{xx}(T, \omega)$. Теоретичне значення для $\varepsilon''_{xx}(T, \omega)$ в точці максимуму більше за експериментальне для всіх частот. Як показують попередні оцінки, дещо інша процедура кластерного наближення для рівняння Глаубера приводить до зменшення значення піку $\varepsilon''_{xx}(T, \omega)$. Теоретична фазова діаграма суміші $Rb_{1-x}(ND_4)_xD_2PO_4$, побудована на основі положення максимуму $\varepsilon'_{xx}(T, \omega)$, якісно співпадає з експериментальними даними (Рис.18).

Зауважимо, що розрахунок концентраційного ходу freezing line в областях співіснування фаз (IF, IAF) нами буде проведено в окремій роботі.

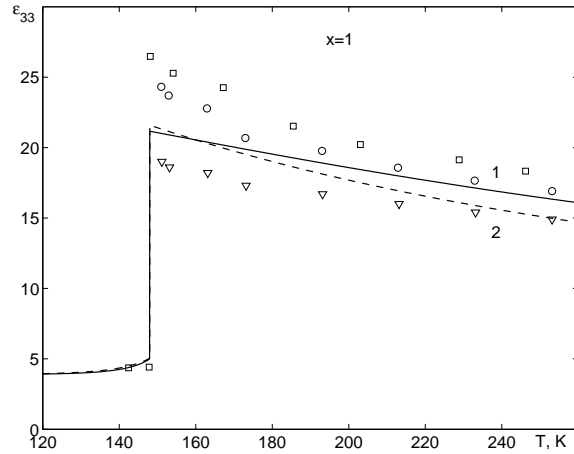


Рис. 5. Температурний хід повздовжньої проникливості $\varepsilon'_{zz}(T, \omega)$ для кристалу $NH_4H_2PO_4$. \circ – результати роботи [34], \square – [35], ∇ – [36], штрихова – [33], суцільна – результати даної роботи при $\omega = 0$.

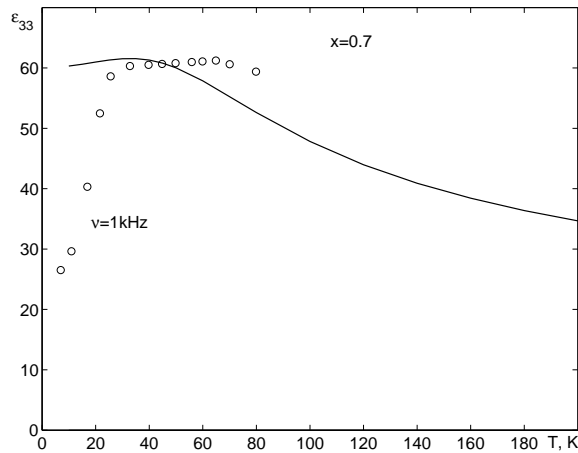


Рис. 6. Температурний хід повздовжньої проникливості $\varepsilon'_{zz}(T, \omega)$ сполуки $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ при $x = 0.7$. \circ – результати роботи [10], суцільна – результати даної роботи при $\omega = 0$.

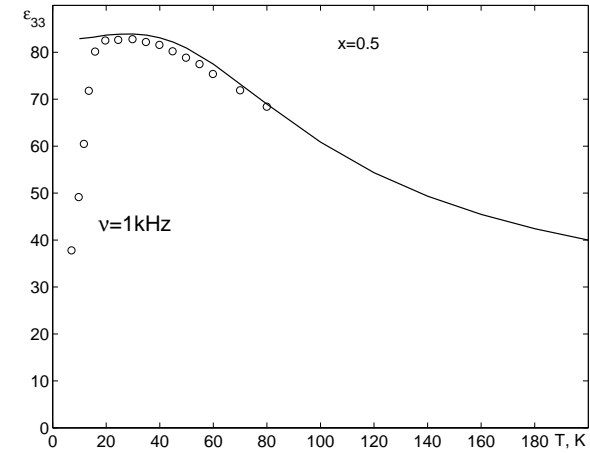


Рис. 7. Температурний хід повздовжньої проникливості $\varepsilon'_{zz}(T, \omega)$ сполуки $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ при $x = 0.5$. \circ – результати роботи [10], суцільна – результати даної роботи при $\omega = 0$.

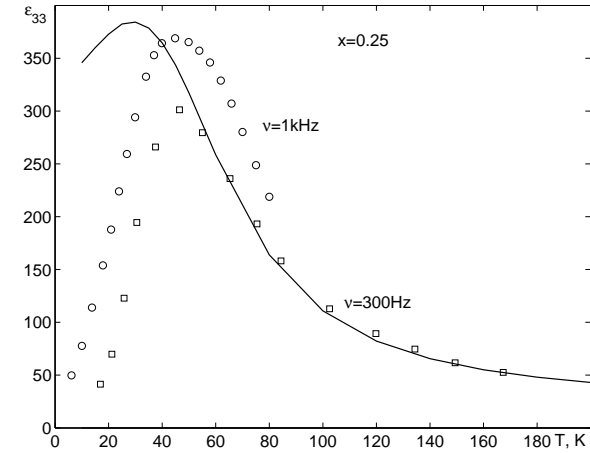


Рис. 8. Температурний хід повздовжньої проникливості $\varepsilon'_{zz}(T, \omega)$ сполуки $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ при $x = 0.25$. \circ – результати роботи [10], \square – [4], суцільна – результати даної роботи при $\omega = 0$.

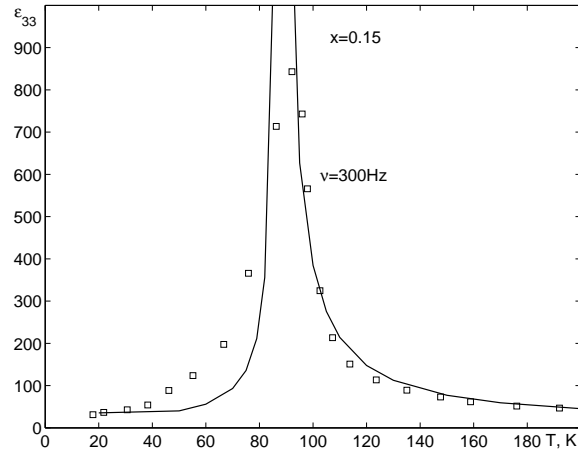


Рис. 9. Температурний хід повздовжньої проникливості $\varepsilon'_{zz}(T, \omega)$ сполуки $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ при $x = 0.15$. \square – результати роботи [4], суцільна – результати даної роботи при $\omega = 0$.

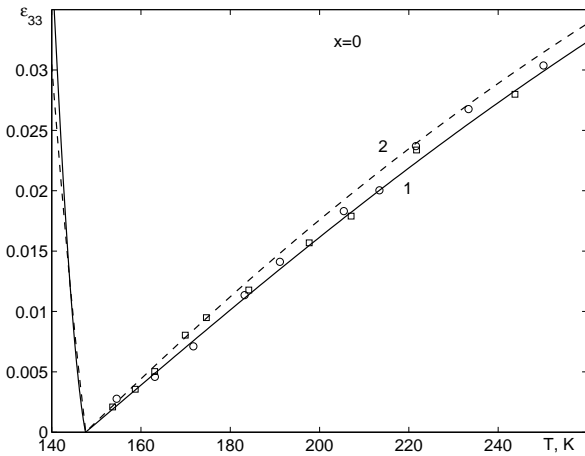


Рис. 10. Температурний хід повздовжньої проникливості $\varepsilon'_{zz}(T, \omega)$ кристалу RbH_2PO_4 . \circ – результати роботи [37], \square – [38], штрихові – [33], суцільна – результати даної роботи при $\omega = 0$.

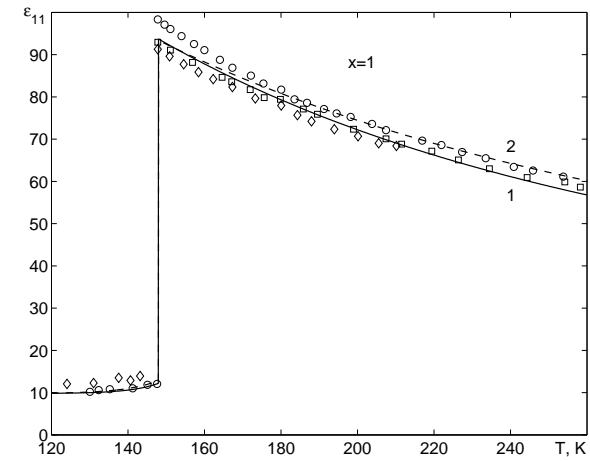


Рис. 11. Температурний хід поперечної проникливості $\varepsilon'_{xx}(T, \omega)$ кристалу $NH_4H_2PO_4$. \circ , \diamond – результати роботи [39], \square – [40], суцільна – результати даної роботи при $\omega = 0$.

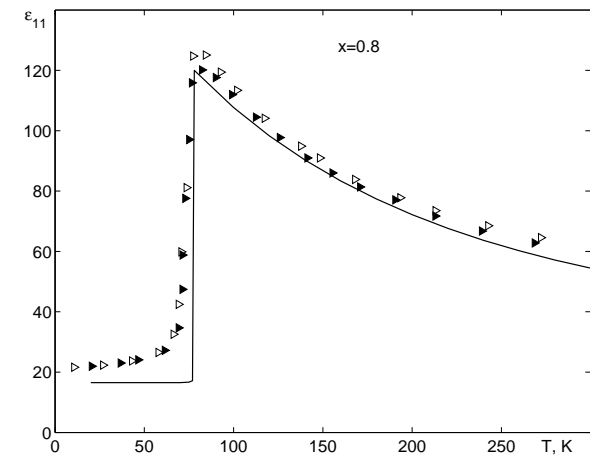


Рис. 12. Температурний хід поперечної проникливості $\varepsilon'_{xx}(T, \omega)$ сполуки $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ при $x = 0.8$. \triangleright (cooling), \blacktriangleright (heating) – [41], суцільна – результати даної роботи при $\omega = 0$.

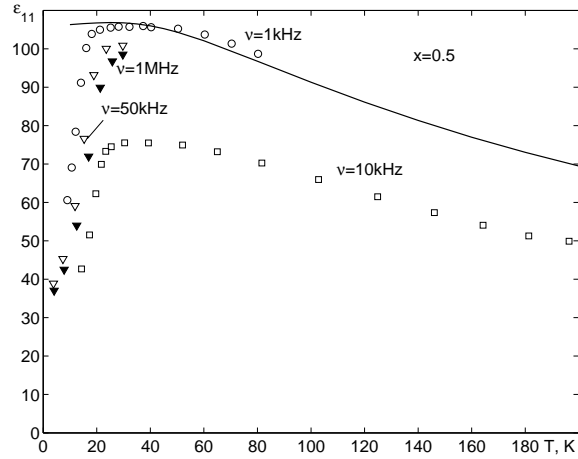


Рис. 13. Температурний хід поперечної проникливості $\varepsilon'_{xx}(T, \omega)$ сполуки $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ при $x = 0.5$. \circ – результати роботи [10], \square – [4], ∇ , \blacktriangledown – [42], суцільна – результати даної роботи при $\omega = 0$.

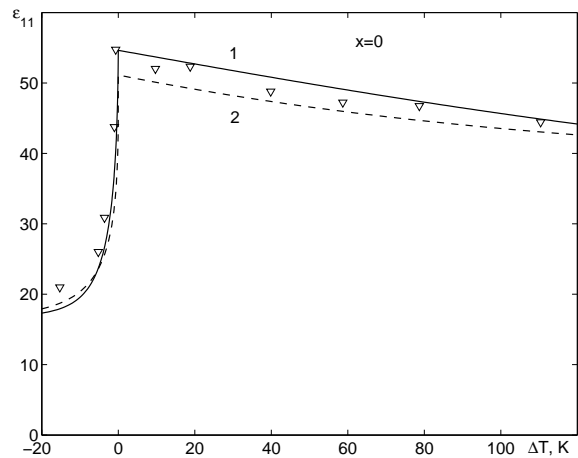


Рис. 14. Температурний хід поперечної проникливості $\varepsilon'_{xx}(T, \omega)$ кристалу RbH_2PO_4 . ∇ – результати роботи [43], штрихові – [33], суцільна – результати даної роботи при $\omega = 0$.

Табл. 2. Параметри для сполуки $Rb_{1-x}(ND_4)_xD_2PO_4$.

Стан тетраедра	ε_α К	w_α К	$\nu_{1,\alpha\alpha}(0)K$	$\nu_{2,\alpha\alpha}(k^z)K$	$\nu_{2,\alpha\alpha}(0)K$
+(Ferro)	110	900	31.6	-10	21
-(Antiferro)	-80	640	-5	88	-40
Стан тетраедра	$d_\alpha^z(G)10^{-18}$ од.СГСЕ·см	$d_\alpha^z(F)10^{-18}$ од.СГСЕ·см	$d_\alpha^x(G)10^{-18}$ од.СГСЕ·см	$d_\alpha^x(F)10^{-18}$ од.СГСЕ·см	
+(Ferro)	1.95	1.45	6.0	6.0	
-(Antiferro)	2.65	2.65	7.3	1.3	
Стан тетраедра	ε_{33}^0	ε_{11}^0	v_e $10^{-21}cm$	$\sqrt{\langle g^2 \rangle}$, К	$\tau_{0,\alpha}$, $10^{-16}сек$
+(Ferro)	0.8	0.39	0.209	45	2
-(Antiferro)	0.34	0.58	0.211	45	6

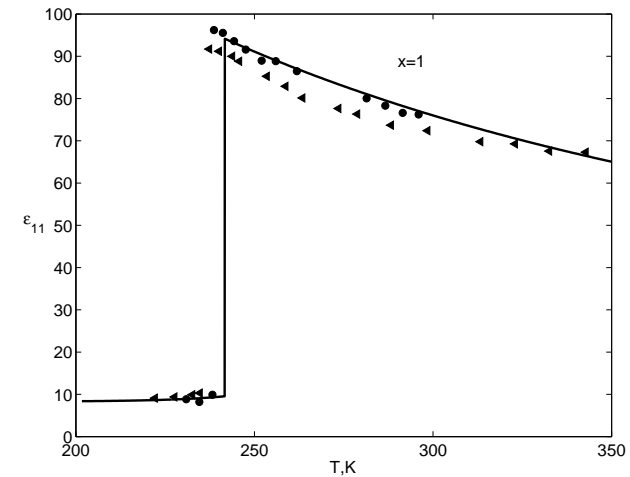


Рис. 15. Температурний хід поперечної проникливості $\varepsilon'_{xx}(T, \omega)$ кристалу $ND_4D_2PO_4$. \bullet – результати роботи [39], \blacktriangle – [45], суцільна – результати даної роботи при $\omega = 0$.

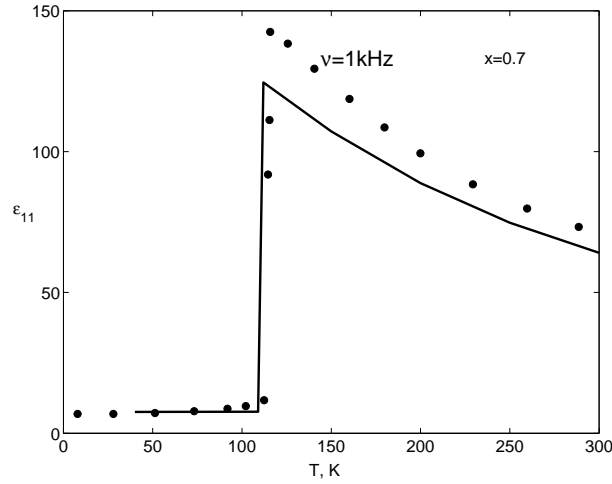


Рис. 16. Температурний хід поперечної проникливості $\epsilon'_{xx}(T, \omega)$ сполуки $Rb_{1-x}(ND_4)_xD_2PO_4$ при $x = 0.7$. ● - результати роботи [27], суцільна - результати даної роботи при $\omega = 1$ kHz.

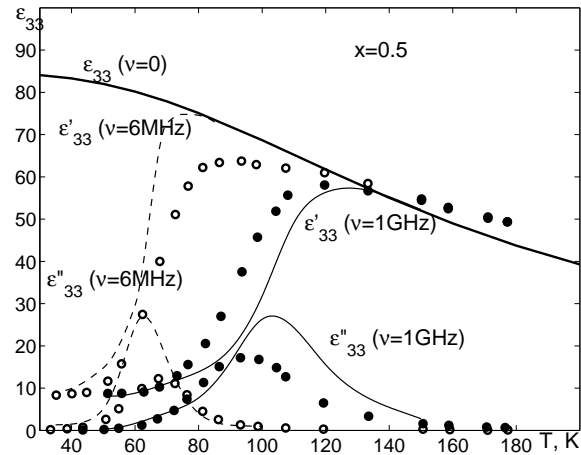


Рис. 17. Температурний хід повздожноїї проникливості $\epsilon'_{zz}(T, \omega), \epsilon''_{zz}(T, \omega)$ сполуки $Rb_{1-x}(ND_4)_xD_2PO_4$ при $x = 0.5$, ○ - 6МГц, ● - 1ГГц [44], лінії - результати даної роботи при відповідних частотах.

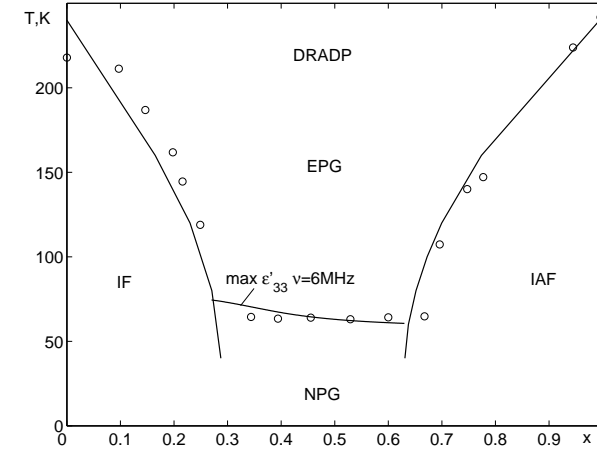


Рис. 18. Фазова діаграма суміші $Rb_{1-x}(ND_4)_xD_2PO_4$. ○ - результати роботи [46], суцільна - результати даної роботи.

5. Висновки

В роботі запропонована псевдоспінова модель протонних стекел типу $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ ($Rb_{1-x}(ND_4)_xD_2PO_4$), яка враховує енергетичні рівні протонів (дейтронів) біля тетраедра PO_4 , далекоюсяжну взаємодію між водневими зв'язками і внутрішнє хаотичне деформаційне поле. В рамках кластерного наближення і наближення середнього поля по далекодії виведена система рівнянь для параметрів стану змішаного кристалу та вирази для статичної повздожної і поперечної проникливостей для областей, які знаходяться в змішаних феро-, антифероелектричному станах, і в стані протонного скла. В рамках глауберівської динаміки виведена система рівнянь для частотно залежних лінійних відгуків поляризації і параметра протонного скла. Для суміші $Rb_{1-x}(ND_4)_xD_2PO_4$ теорія задовільно описує температурний хід дійсної і уявної частин повздожної і поперечної проникливості в області чистих фаз ($x=1, 0.5, 0$). В той же час для суміші $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ при низьких температурах в області скло фази теорія некоректно описує форму лінії уявної частини проникливості $\epsilon''_{zz}(T, \omega)$ (звужує ширину і збільшує значення піку). Це пов'язано з нехтуванням в глауберівському підході тунелюванням, яке грає в даних сумішах. вирішальну роль в динамічних процесах при низьких температурах. Фазова діаграма, побудована на основі

діелектричних розрахунків близька до побудованої на основі експериментальних даних. Приведено огляд експериментальних і теоретичних робіт, присвячених дослідженню фазових діаграм, термодинамічних і діелектричних властивостей сполук $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$, $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2AsO_4$, $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$, в яких реалізується стан протонного скла.

Література

1. Courtens E. Competing structural ordering and transitions to glass in mixed crystals of $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$. // J. Phys. (Paris) Lett.-1982.- Vol. 43.- L199.
2. Courtens E., Vogt H. Observation of Freezing in a Structural Glass over an Exceptionally Broad Range of Frequencies. // Z.Phys.B.-1986.- Vol. 62.- P. 143-151.
3. Moriya K., Matsuo T., Suga H., Terauchi H. Heat Capacities and Phase Transitions of the $(NH_4)_xRb_{1-x}H_2PO_4$ System. // Jap. J. Appl. Phys.-1985.- 24 Suppl. 24-2- P. 955-957.
4. Takashige M., Terauchi H., Miura Y., Hoshino S., Nakamura T. Dielectric Dispersion of $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$. // Jap. J. Appl. Phys.-1985.- 24 Suppl. 24-2- P. 947-949.
5. Takashige M., Terauchi H., Miura Y., Hoshino S. A Re-Entrant Glasslike Phase in $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$. // J. Phys. Soc. Jpn. -1985.- Vol. 54, N 9.- P. 3250-3253.
6. Terauchi H. Dipole-glass phase in $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ // Ferroelectrics. -1985.- Vol. 64.- P. 87-96.
7. Courtens E. Experimental Studies on Mixed Ferro-Antiferroelectric Glasses. // Jap. J. Appl. Phys. -1985.- Vol. 24.- P. 70-74.
8. Hattori T., Araki H., Nakashima S., Mitsuishi A., Terauchi H. Temperature Dependence of the ν_2 Band of PO_4 tetrahedrons in $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ Mixed Crystals. // J. Phys. Soc. Jpn. -1988.- Vol. 57, N 3.- P. 1127-1135.
9. Hayase S., Sakashita H., Terauchi H. Temperature and concentration dependence of x-ray diffuse scattering in a random mixture $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$. // Ferroelectrics. -1987. - Vol. 72.- P. 245-256.
10. Nagata T., Iwata M., Orihara H., Ishibashi Y., Miura Y., Mamiya T., Terauchi H. Measurement of Nonlinear Dielectric Constant in $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ Mixed Crystals. // J. Phys. Soc. Jpn. -1997. - Vol. 66, N 5. - P. 1503-1507.
11. Choi Y.S., Kim J.J. Coexistence of two universal relaxations in the

- glassy freezing of a deuteron dipole glass. // Eur.Lett. -2004. - Vol. 65, N 1. - P. 55-60.
12. Chamberlin R.V. and Haines D.N. Percolation model for relaxation in random systems [dilute systems] // Phys.Rev.Lett. -1990. - Vol. 65, N 17. - P. 2197-2200.
 13. Chamberlin R.V. Non-Arrhenius response of glass-forming liquids. // Phys.Rev.B. -1993. - Vol. 48, N 21. - P. 15638-15645.
 14. Banys J., Kajokas A., Lapinskas S., Brillingas A., Grigas J., Petzelt J., Kamba S. Microwave and millimetre-wave dielectric response of $Rb_{1-x}(ND_4)_xD_2PO_4$ dipolar glass. // J.Phys.B. -2002. - Vol. 14. - P. 3725 -3733.
 15. Dolinsek J., Arcon D., Zalar B., Pirc R. and Blinc R. Quantum effects in the dynamics of proton glasses. //Phys.Rev.B. -1996. - Vol. 54, N 10. - P. R6811-R6814.
 16. Kwon O.J., Kim J.J. Proton glass behavior and phase diagram of the $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ system. //Phys.Rev B. -1993. - Vol. 48, N 9. - P. 6639-6642.
 17. Trybula Z., Schmidt V.H. Drumheller E.J. Coexistence of proton-glass and ferroelectric order in $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2AsO_4$. // Phys. Rev. -1991.-Vol. 43, N 1. - P. 1287-1289.
 18. Trybula Z. and Kaszynski J. Phase coexistence of hydrogen-bonded mixed ferroelectric and antiferroelectric crystal. // Ferroelectrics. -2004.-Vol. 298. - P. 347-351.
 19. Trybula Z. and Kaszynski J., Maluszynska H. Phase coexistence of hydrogen-bonds $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ crystal.// Ferroelectrics. -2005.-Vol. 316. - P. 125-129.
 20. Trybula Z. and Kaszynski J., Los Sz., Mielcarek S., and Trybula M. Two relaxation processes in the inhomogeneous deuterated ferroelectric $Rb_{0.96}(ND_4)_{0.04}D_2AsO_4$. //Phys.Stat.Sol.(b).-2004. -Vol. 241, N 2. -P. 447-452.
 21. Prelovcek P., Blinc R. Spin glass phase in mixed ferroelectric-antiferroelectric hydrogen bonded systems. // J. Phys. C.: Solid State Phys. -1982. - Vol. 15. - P. L985-L990.
 22. Matsushita E., Matsubara T. Theory of Phase Transition in Mixed Crystals $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$. //Prog. Theor. Phys. -1984. - Vol. 71, N 2. - P. 235-241.
 23. Matsushita E., Matsubara T. Matsubara: Cluster Theory of Glass in $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$. // J.Phys.Soc.Jap. -1985. - Vol. 54, N 3. - P. 1161-1167.
 24. Pirc R., Tadic B., and Blinc R. Random-Field Smearing of the Proton-Glass Transition. // Phys.Rev.B. -1987. - Vol. 36, N 16.

- P. 8607-8615.
25. Cevc P., Zalar B., and Blinc R. EPR study of random field smearing of the proton glass transition in Tl^{2+} doped $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$. // Solid state Comm. – 1989. – Vol. 70, N 4. – P. 451-464.
 26. Kind R., Blinc R., Dolinsek J., Korner N., Zalar B., Cevc P., Dalal N., DeLooze J. Tl^{2+} EPR study of the dynamics of the proton-glass transition in $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$. // Phys.Rev.B. – 1991. – Vol. 43, N 4. – P. 2511-2518.
 27. Kutnjak Z., Pirc R., Levstik A., Levstik I., Filipic C., Blinc R. Observation of the freezing line in a deuteron glass. // Phys.Rev. – 1994. – Vol. 50, N 17. – P. 12421-12428.
 28. Banerjee V., Dattagupta S. Dielectric relaxation in a deuteron glass. // Phys.Rev B. – 2003. – Vol. 68. – P. 054202.
 29. Korynevskii N.A., Solovyan V.B. On the Phase Transitions in Ferroelectric-Antiferroelectric Mixed Systems. // Ferroelectrics. – 2005. – Vol. 317. – P. 19-24.
 30. Korynevskii N.A., Solovyan V.B. Investigation of ferroelectric-antiferroelectric mixed compound of RADA type. // Phase Transition. – 2007. – Vol. 80, N 1-2. – P. 55-61.
 31. Levitskii R.R., Sorokov S.I., Vdovych A.S. Spin model with different types of competing interactions. // Ferroelectrics. – 2005. – Vol. 316. – P. 111-119.
 32. Sorokov S.I., Levitskii R.R., Vdovych A.S. Spin-glass model with essential short-range competing interactions. // Condens. Matter Phys. – 2005, – Vol. 8, N 3(43). – P. 603-622.
 33. Левицький Р.Р., Зачек І.Р., Вдович А.С. Термодинаміка та динамічні властивості сегнетоактивних сполук сім'ї KH_2PO_4 . Уніфікована модель. – Львів, 2007.– с. (Препр. / НАН України. Ін-т фіз. конд. систем; (в друці)).
 34. Волков А.А., Козлов Г.В., Лебедев С.П. Низкочастотные протонные моды в антисегнетоэлектрическом кристалле $NH_4H_2PO_4$ // Физ. твердого тела. - 1980. - Т.22, № 10. - С.3064-3068.
 35. Kozlov G.V., Lebedev S.P., Prokhorov A.M., Volkov A.A. Investigation of ferroelectric excitations in hydrogen-bond crystals using the method of submillimeter spectroscopy. // J.Phys.Soc.Japan. - 1980. - Vol.49. - P. 188-190.
 36. Мэзон У. Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультразвуке. - М.: ИЛ, 1952. - 447 с.
 37. Переверзева Л.П. Особенности дисперсии ϵ в сегнетоэлектриках с фазовым переходом типа порядок-беспорядок. // Изв. АН СССР, сер. физ. - 1971. - Т.35, № 12. - С. 2613-2614.

38. Василевская А.С., Сонин А.С. Связь диэлектрических и электрооптических свойств сегнетоэлектрических кристаллов группы KDP в параэлектрической фазе // Физ.твердого тела. - 1971. - Т.13, № 6. - С. 1550-1556.
39. Волкова Е.Н., Израиленко А.Н. Некоторые физические свойства твердых растворов ADP - DADP. // Кристаллография. - 1983. - Т.28, № 6. - С. 1217-1219.
40. Амин М., Струков Б.А. Влияние дейтерирования на теплоемкость кристаллов $NH_4H_2PO_4$ (ADP). // Физ. твердого тела. – 1970. -Т.12, № 7. - С. 2035-2038.
41. Iida S., Terauchi H. Dipole-Glass Phase in Random Mixture of Ferroelectric and Antiferroelectric $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$. // J. Phys. Soc. Jpn. – 1983. – Vol. 52. – P. 4044-4047.
42. Samara G.A., Terauchi H. Pressure-Induced Suppression of the Proton-Glass Phase and Isotope Effects in $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ at High Pressure. // Phys. Rev. Lett. – 1987. – Vol. 59, N 3. – P. 347-350.
43. Шувалов Л.А., Желудев И.С, Мнацаканян А.В., Лупудов Ц.Ж., Фиала И. Сегнетоэлектрические аномалии диэлектрических и пьезоэлектрических свойств кристаллов RbH_2PO_4 и KD_2PO_4 . // Изв. АН СССР, сер.физ. - 1967. - Т.31, № 11. - С.1919-1922.
44. He P. Dielectric Dispersion in $Rb_{1-x}[N(H_{1-y}D_y)_4]_x(H_{1-y}D_y)_2PO_4$ Mixed Crystal System. // J. Phys. Soc. Jpn. – 1991. – Vol. 60, N 1. – P. 313-323.
45. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Миц Е.В. Диэлектрические свойства сегнетоэлектриков типа KD_2PO_4 . - Киев, 1981. - 38 с. (Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физ.; ИТФ-81-93Р).
46. Korner N., Pfammatter Ch., Kind R. Soft mode, «Relaxor», and glassy-type dynamics in the solid solution $Rb_{1-x}(ND_4)_xD_2PO_4$. // Phys. Rev. Lett. – 1993. – Vol. 70, N 9. – P. 1283-1286.