

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/>)

Роман Романович Левицький  
Ігор Романович Зачек  
Андрій Степанович Вдович

ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОКЛІННОГО  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ . ВПЛИВ ГІДРОСТАТИЧНОГО ТИСКУ

Роботу отримано 16 липня 2012 р.

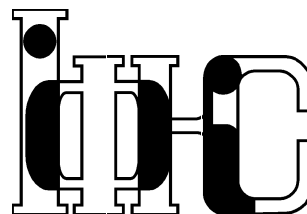
Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку відділом теорії модельних спінових систем

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені

Національна академія наук України



ІНСТИТУТ  
ФІЗИКИ  
КОНДЕНСОВАНИХ  
СИСТЕМ

ICMP-12-03U

Р.Р.Левицький, І.Р.Зачек\*, А.С.Вдович

ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОКЛІННОГО  
 $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ . ВПЛИВ ГІДРОСТАТИЧНОГО ТИСКУ

\*Національний університет "Львівська Політехніка", 79013 Львів,  
вул. Бандери, 12

ЛЬВІВ

УДК: 537.226.83/.86, 538.91

РАС: 77.84.-s, 64.60.Cn, 77.22.-d, 77.80.-e, 77.80.Bh, 77.65.Bn

## Діелектричні властивості моноклінного $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ . Вплив гідростатичного тиску

Р.Р.Левицький, І.Р.Зачек, А.С.Вдович

**Анотація.** Запропоновано модифіковану модель протонного впорядкування квазіодновимірного моноклінного  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  з врахуванням лінійних за деформаціями  $\varepsilon_i$  та  $\varepsilon_5$  внесків в енергію дейтронної системи. На основі запропонованої моделі в наближенні двочастинкового кластера отримано систему рівнянь для деформацій  $\varepsilon_i$  та  $\varepsilon_5$  та параметра порядку. Використовуючи ці рівняння, розраховано статичну діелектричну проникність кристалу. В рамках методу нерівноважного статистичного оператора Д.М.Зубарева розраховано динамічну проникність кристалу. Описано експериментальні дані для статичних і динамічних діелектричних проникностей моноклінного  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ . Досліджено вплив гідростатичного тиску на фізичні характеристики кристалу.

## Dielectric properties of monoclinic $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ . The effect of hydrostatic pressure

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

**Abstract.** We proposed modified proton ordering model for quasi-one-dimensional monoclinic  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ , that takes into account linear over strains  $\varepsilon_i$  and  $\varepsilon_5$  contributions to the proton subsystem energy. Within the framework of the model, using the two-particle cluster approximation we obtain a system of equations for the strains  $\varepsilon_i$  and for the order parameter. Using these equations we calculate the static dielectric permittivity of the crystal. The dynamic dielectric permittivity of the crystal is calculated within the D.N.Zubarev nonequilibrium statistical operator method. The available experimental data for static and dynamic permittivities, is described. The effect of hydrostatic pressure on the physical characteristics of the crystal is explored.

Подається в Ferroelectrics  
Submitted to Ferroelectrics

© Інститут фізики конденсованих систем 2012  
Institute for Condensed Matter Physics 2012

## 1. Вступ

В останні роки значна увага приділяється вивченню діелектричних, п'єзоелектричних та пружних характеристик у сегнетоактивних сполуках з водневими зв'язками сім'ї  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ . До цих цього типу матеріалів належить і низькосиметричний моноклінний кристал  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ .

Цей кристал може перебувати у трьох фазах з різними симетріями [1–3]. Високотемпературній фазі (I) властива просторова група  $P2_1/m$ . Елементарна комірка  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  з параметрами  $a = 7,683 \cdot 10^{-8}$  см,  $b = 6,170 \cdot 10^{-8}$  см,  $c = 4,78 \cdot 10^{-8}$  см,  $\beta = 109,10^\circ$ ,  $v = 428,2 \cdot 10^{-24}$  см<sup>3</sup> містить дві формульні одиниці ( $Z = 2$ ) [2].

При  $T_{c1} = 377$  К відбувається фазовий перехід (ФП) у проміжну фазу (II), симетрія якої є  $P2_1/c$ , тобто відбувається зміна звичайної площини симетрії на ковзну ( $m \rightarrow c$ ) та подвоєння розміру елементарної комірки вздовж  $c$ -осі ( $a, b, 2c$ ), а  $Z = 4$ . Фази I і II не виявляють жодних полярних властивостей.

При  $T_{c2} = 317$  К кристал переходить в низькотемпературну фазу (III). Низькотемпературний ФП зв'язаний з атомними зміщеннями вздовж  $c$ -осі, формуванням надграткової структури і подвоєнням параметра  $a$  ( $2a, b, 2c$ ), а  $Z$  стає рівним 8. Однак, симетрія та полярні властивості фази III були предметом тривалого обговорення. В роботах [1, 4] на підставі рентгенівських, а в [5] на основі нейтроннографічних досліджень для опису структури  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  була запропонована просторова група  $P2_1$ . Проте, в результаті нейтроноструктурних досліджень [6] симетрія фази III була ідентифікована як  $P2_1/n$ . Крапкою в цій дискусії можна, напевно, вважати результати теоретико-групового розгляду та аналізу наявних структурних даних по дейтронному впорядкуванню роботи [7], в якій показано, що низькотемпературна структурна фаза кристалу  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  повинна мати симетрію  $P2_1$ .

Не було однозначності і у визначеності полярної природи фази III  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ . В роботах [8, 9] досліджувалась спонтанна поляризація цього кристалу. Було показано, що кристал  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  є слабо полярним зі спонтанною поляризацією вздовж  $b$ -осі, яка дорівнює  $\Delta P_s = P_{sa} - P_{sb} = 0,02$  мКл/см<sup>2</sup> і сильною підгратковою спонтанною поляризацією  $P_{sa} = 1,8$  мКл/см<sup>2</sup> при 303 К. А в роботі [10] було встановлено, що спонтанна поляризація виникає при температурі  $T_2 - 6$  К. Автори цієї роботи припустили, що в інтервалі температур  $T_2 - (T_2 - 6)$  має місце строго антисегнетоелектрична фаза, а нижче  $T_2 - 6$  К кристал  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  є сегнетіелектриком. На основі теоретико-

групового аналізу спроба пояснити сегніелектричні властивості фази III була здійснена в роботі [11]. Однак, характерні для антисегнетоелектричного стану подвійні петлі гістерезису у низькотемпературній фазі спостерігались при дослідженні діелектричних характеристик кристалу [8]. Не змогли остаточно в'яснити полярну природу фази III і дослідження діелектричних [8, 10, 12–16], структурних [1, 2, 4–6, 17] та пружних [18] характеристик кристалу  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ . Остаточно тип полярних властивостей  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ , можна вважати, в'яснено в роботі [7]. На основі комплексного теоретико-групового аналізу можливих змін симетрії кристалу при ФП та порівнянні результатів моделювання динаміки ґратки в різних структурних фазах з експериментальними даними показано, що фаза III повинна виявляти не сегнетіелектричні, а антисегнетоелектричні властивості.

У кристалічній структурі моноклінного  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  є два типи водневих зв'язків, що з'єднують тетраедри  $\text{PO}_4$  [2]. Більш короткі  $O_3 - D_2 - O_4$  зв'язки довжиною 2,470 Å з'єднують групи  $\text{PO}_4$  в нескінченні зигзагоподібні ланцюжки, що тягнуться вздовж осі  $b$ . Дейтрони на цих зв'язках розподілені статистично рівномірно по двох можливих положеннях рівноваги при  $T > T_{c2}$ , а при  $T < T_{c2}$  появляється спонтанна асиметрія заселеності. Більш довгі водневі  $O_1 - D_1 - O_2$  зв'язки довжиною 2,493 Å [18] зв'язують тетраедри  $\text{PO}_4$  вздовж  $c$ -осі, причому дейтрони на цих зв'язках упорядковані при всіх температурах.

Вимірювання дійсної і уявної частин комплексної діелектричної проникності як функцій температури проведено в [10, 14, 19], причому в роботі [14] в інтервалі температур від 300 К до 450 К на частотах 0,001 ГГц, 0,45 ГГц і 1 ГГц, а в [10, 19] при температурах  $300 < T < 425$  К в частотному діапазоні від 0,01 ГГц до 52 ГГц.

У роботі [14] для опису статичних діелектричних характеристик моноклінного кристалу  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  була використана двопідґраткова квазіодновимірна модель Ізінга, в якій взяті до уваги точно короткосяжні кореляції між псевдоспінами в ланцюжках, а далекосяжні взаємодії – в наближенні молекулярного поля. На основі отриманих теоретичних результатів і знайдених параметрів теорії в роботі [14] досягнуто задовільного опису температурного ходу  $\varepsilon_{22}(0, T)$ , але не було отримано в [14] згоди теорії з експериментом для спонтанної поляризації. У роботі [14], однак, не вивчалась релаксаційна динаміка досліджуваного кристалу і не обговорювались експериментальні дані для динамічних характеристик  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ .

У роботах [20, 21] проведено детальний аналіз даних рентгено-структурних досліджень  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ , здійснено симетрійний аналіз

взаємодій між дейтронами на водневих зв'язках, а також досліджені можливі упорядкування дейтронів на більш коротких водневих зв'язках. Запропонована модель моноклінного  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ , на основі якої в кластерному наближенні з врахуванням короткосяжних конфігураційних взаємодій між дейтронами в ланцюжках більш коротких водневих зв'язків і далекосяжні взаємодії між цими зв'язками і, вважаючи полярний стан в низькотемпературній фазі сегнетіелектричним, розраховані статичні і динамічні проникності моноклінного  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ . В [20, 21] проведено порівняння результатів теоретичного розрахунку з експериментальними даними роботи [19]. Вплив всестороннього тиску на діелектричну проникність моноклінного  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  досліджувалась в роботі [22] шляхом припущення про монотонну залежність мікропараметрів від тиску.

У цій роботі запропонована модифікована модель протонного впорядкування квазіодновимірного моноклінного  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  з врахуванням лінійних за деформаціями  $\varepsilon_i$  та  $\varepsilon_5$  внесків в енергію дейтронної системи. Розраховано статичну і динамічну діелектричну проникність кристалу. Досліджено вплив гідростатичного тиску на фізичні характеристики кристалу.

Полярний стан у III фазі тут приймаємо антисегнетоелектричним [7].

## 2. Гамільтоніан кристалу $\text{RbD}_2\text{PO}_4$

Розглянемо систему дейтронів у  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ , які рухаються O-D...O зв'язках, що утворюють зигзагоподібні ланцюжки вздовж  $b$ -осі кристала. В ролі примітивної комірки ґратки Браве для цього кристалу виберемо примітивну комірку (рис.1), що відповідає низькотемпературній фазі ( $T < T_{c2}$ ) і, що є розширеною відносно природних примітивних комірок проміжної і високотемпературної фаз.

Цю комірку утворюють чотири ланцюжки ( $l = 1, \dots, 4$ ), кожен з яких містить два сусідні тетраедри  $\text{PO}_4$  разом з двома короткими водневими зв'язками, що належать одному з них (тетраедру типу "А"). Водневі зв'язки, які підходять до другого тетраедра (типу "В"), належать двом найближчим структурним елементам, які його оточують.

Гамільтоніан дейтронної системи  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  з врахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій складається із "затравочної" і псевдоспінової частин:

$$\hat{H} = Nv_2U_{2jseed} + \hat{H}_{2short} + \hat{H}_{2MF} - \quad (2.1)$$

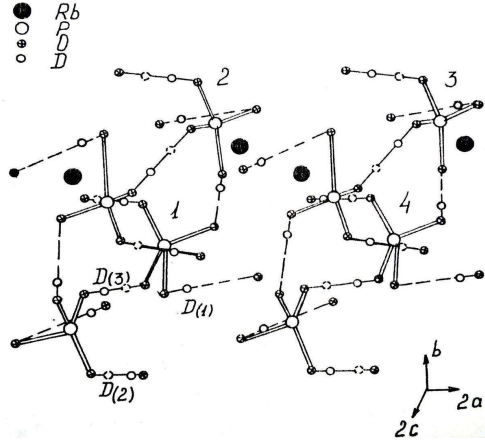


Рис. 1. Примітивна комірка ґратки Браве кристалу  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$

$$-\sum_{qf} \mu_2 E_2 \left( \frac{\sigma_{qf}^{(1)}}{2} + \frac{\sigma_{qf}^{(2)}}{2} + \frac{\sigma_{qf}^{(3)}}{2} + \frac{\sigma_{qf}^{(4)}}{2} \right),$$

де  $N$  – загальна кількість примітивних комірок,  $v_2$  – об’єм розширеної примітивної комірки,  $\sigma_{qf}^{(l)}$  – оператор  $z$ -компоненти псевдоспіна, що співставляється дейтрону, який знаходиться в  $q$ -ій комірниці на  $f$ -ому зв’язку ( $f = 1, 2$ )  $l$ -го ланцюжка. Власні значення оператора  $\sigma_{qf}^{(l)} = \pm 1$  відповідають двом можливим положенням дейтрона на водневому зв’язку,  $\mu_2 = \mu_{11} = \mu_{12} = \mu_{21} = \mu_{22} = \mu_{13} = \mu_{23} = \mu_{14} = \mu_{24}$  – ефективні дипольні моменти в ланцюжках вздовж  $b$ -осі. Слід відмітити, що ланцюжки 1 і 2, утворюють підґратку “ $a$ ”. Аналогічно ланцюжки 3 і 4 утворюють підґратку “ $b$ ”.

“Затравочна” енергія  $U_{pseed}$  відповідає ґратці важких іонів і явно не залежить від конфігурації дейтронної підсистеми. Ця енергія виражається через деформації  $\varepsilon_i$ ,  $\varepsilon_5$  і електричне поле  $E_2$  і складається з пружної, п’єзоелектричної і діелектричної частин:

$$U_{pseed} = \frac{1}{2} \sum_{ij=1}^3 c_{ij}^{E0} \varepsilon_i \varepsilon_j + \sum_{i=1}^3 c_{i5}^{E0} \varepsilon_i \varepsilon_5 + c_{55}^{E0} \varepsilon_5^2 - \frac{1}{2} \chi_{22}^{E0} E_2^2, \quad (2.2)$$

де  $c_{ij}^{E0}$ ,  $c_{i5}^{E0}$ ,  $c_{55}^{E0}$ ,  $\chi_{22}^{E0}$  – “затравочні” пружні сталі і “затравочна” діелектрична сприйнятливості механічно затиснутого кристалу.

Гамільтоніан короткосяжних взаємодій має наступний вигляд:

$$\hat{H}_{2short} = -2w_2 \sum_{qq'} \sum_{l=1}^4 \left( \frac{\sigma_{q1}^{(l)}}{2} \frac{\sigma_{q'2}^{(l)}}{2} \right) (\delta_{\mathbf{R}_q \mathbf{R}_{q'}} + \delta_{\mathbf{R}_q + \mathbf{r}_{2l}, \mathbf{R}_{q'}}). \quad (2.3)$$

Перший символ Кронекера відповідає взаємодії дейтронів у ланцюжках поблизу тетраєдрів типу “ $A$ ”, а другий – поблизу тетраєдрів типу “ $B$ ”,  $\mathbf{r}_{2l}$  – радіус-вектор відносного положення дейтронного зв’язку в комірниці. Величину параметра  $w_2$ , яка описує короткосяжні взаємодії дейтронів у ланцюжках, розкладемо в ряд за деформаціями  $\varepsilon_i$  і  $\varepsilon_5$ , обмежуючись лінійними доданками:

$$w_2 = w + \sum_{i=1}^3 \delta_{2i} \varepsilon_i + \delta_5 \varepsilon_5. \quad (2.4)$$

Гамільтоніан  $\hat{H}_{2MF}$  середнього поля за далекосяжними диполь-дипольними взаємодіями та непрямыми (через коливання ґратки) міждейтронними взаємодіями має такий вигляд:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{2MF} = & \frac{1}{2} \sum_{\substack{qq' \\ ff'}} \sum_{l=1}^4 J_{ff'}^{ll'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf}^{(l)} \rangle}{2} \frac{\langle \sigma_{q'f'}^{(l')} \rangle}{2} - \sum_{\substack{qq' \\ ff'}} \sum_{l=1}^4 J_{ff'}^l(qq') \frac{\langle \sigma_{q'f'}^{(l')} \rangle}{2} \frac{\sigma_{qf}^{(l)}}{2} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\substack{qq' \\ ff'}} \sum_{\substack{l=1 \\ l' \neq l}} K_{ff'}^{ll'}(qq') \frac{\langle \sigma_{qf}^{(l)} \rangle}{2} \frac{\langle \sigma_{q'f'}^{(l')} \rangle}{2} - \sum_{\substack{qq' \\ ff'}} \sum_{\substack{l=1 \\ l' \neq l}} K_{ff'}^{ll'}(qq') \frac{\langle \sigma_{q'f'}^{(l')} \rangle}{2} \frac{\sigma_{qf}^{(l)}}{2}, \end{aligned} \quad (2.5)$$

де перші два доданки описують ефективну далекосяжну взаємодію між дейтронами підґратки “ $a$ ” або “ $b$ ”, а два наступні – між дейтронами підґраток “ $a$ ” і “ $b$ ”.

На основі симетрійного аналізу структури моноклінного кристалу  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  знаходимо, що

$$\nu_{11} = \frac{1}{4} \sum_{qf} J_{ff'}^{ll'}(qq'),$$

$$\nu_{12} = \frac{1}{4} \sum_{qf} K_{ff'}^{12}(qq') = \frac{1}{4} \sum_{qf} K_{ff'}^{21}(qq'), \nu_{34} = \frac{1}{4} \sum_{qf} K_{ff'}^{34}(qq') = \frac{1}{4} \sum_{qf} K_{ff'}^{43}(qq'),$$

$$\nu_{13} = \frac{1}{4} \sum_{qf} K_{ff'}^{13}(qq') = \frac{1}{4} \sum_{qf} K_{ff'}^{31}(qq') = \frac{1}{4} \sum_{qf} K_{ff'}^{24}(qq') = \frac{1}{4} \sum_{qf} K_{ff'}^{42}(qq'),$$

$$\nu_{14} = \frac{1}{4} \sum_{qf} K_{ff'}^{14}(qq') = \frac{1}{4} \sum_{qf} K_{ff'}^{41}(qq') = \frac{1}{4} \sum_{qf} K_{ff'}^{23}(qq') = \frac{1}{4} \sum_{qf} K_{ff'}^{32}(qq')$$

i

$$\nu_a = \nu_{11} + \nu_{12}, \quad \nu_b = \nu_{11} + \nu_{34}, \quad \nu_{ab} = \nu_{13} + \nu_{14}, \quad (2.6)$$

причому  $\nu_a \neq \nu_b$  ( $T < T_{c2}$ );  $\nu_a = \nu_b = \nu$  ( $T > T_{c2}$ ), а також

$$\eta_a^{(1)y} = \langle \sigma_{qf}^{(1)} \rangle = \langle \sigma_{qf}^{(2)} \rangle, \quad \eta_b^{(1)y} = -\langle \sigma_{qf}^{(3)} \rangle = -\langle \sigma_{qf}^{(4)} \rangle. \quad (2.7)$$

Розкладемо константи далекоюсяжних взаємодій між дейтронами в ряд за деформаціями  $\varepsilon_i$ ,  $\varepsilon_5$ , обмежуючись лінійними доданками:

$$\nu_a = \nu_a^0 + \sum_{i=1}^3 \psi_{ai} \varepsilon_i + \psi_{a5} \varepsilon_5, \quad \nu_b = \nu_b^0 + \sum_{i=1}^3 \psi_{bi} \varepsilon_i + \psi_{b5} \varepsilon_5, \quad (2.8)$$

$$\nu_{ab} = \nu_{ab}^0 + \sum_{i=1}^3 \psi_{abi} \varepsilon_i + \psi_{ab5} \varepsilon_5.$$

Тоді гамільтоніан (2.5) можна записати в такому вигляді:

$$\hat{H}_{2MF} = NH_{2MF}^{(0)} + \hat{H}_2, \quad (2.9)$$

де

$$H_{2MF}^{(0)} = \nu_a (\eta_a^{(1)y})^2 + \nu_b (\eta_b^{(1)y})^2 - 2\nu_{ab} \eta_a^{(1)y} \eta_b^{(1)y}, \quad (2.10)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_2 = & - \left[ 2\nu_a \eta_a^{(1)y} - 2\nu_{ab} \eta_b^{(1)y} \right] \left( \frac{\sigma_{q1}^{(1)}}{2} + \frac{\sigma_{q2}^{(1)}}{2} \right) - \\ & - \left[ 2\nu_a \eta_a^{(1)y} - 2\nu_{ab} \eta_b^{(1)y} \right] \left( \frac{\sigma_{q1}^{(2)}}{2} + \frac{\sigma_{q2}^{(2)}}{2} \right) - \\ & - \left[ -2\nu_{ab} \eta_a^{(1)y} + 2\nu_a \eta_b^{(1)y} \right] \left( -\frac{\sigma_{q1}^{(3)}}{2} - \frac{\sigma_{q2}^{(3)}}{2} \right) - \\ & - \left[ -2\nu_{ab} \eta_a^{(1)y} + 2\nu_b \eta_b^{(1)y} \right] \left( -\frac{\sigma_{q1}^{(4)}}{2} - \frac{\sigma_{q2}^{(4)}}{2} \right). \end{aligned} \quad (2.11)$$

При розрахунку термодинамічних і динамічних характеристик  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ , враховуючи специфіку його структури, використаємо наближення двочастинкового кластера (НДК), .

У рамках цього наближення вираз для термодинамічного потенціалу кристала представимо в наступному вигляді:

$$G = NU_{2seed} + NH_{2MF}^{(0)} -$$

$$\begin{aligned} & - \frac{1}{\beta} \sum_{ql} \left\{ 2 \ln \text{Sp} e^{-\beta \hat{H}_{qA2}^{(2)l}} - \sum_f \ln \text{Sp} e^{-\beta \hat{H}_{qf}^{(1)l}} \right\} - \\ & - N\nu_2 \sum_i \sigma_i \varepsilon_i - N\sigma_5 \varepsilon_5, \end{aligned} \quad (2.12)$$

де  $\hat{H}_{qA2}^{(2)l}$ ,  $\hat{H}_{qf}^{(1)l}$  – двочастинкові і одночастинкові гамільтоніани, що даються наступними виразами:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{qA2}^{(2)1,2} &= -2w_2 \frac{\sigma_{q1}^{1,2}}{2} \frac{\sigma_{q2}^{1,2}}{2} - \frac{y_{2a}}{\beta} \left( \frac{\sigma_{q1}^{1,2}}{2} + \frac{\sigma_{q2}^{1,2}}{2} \right), \\ \hat{H}_{qA2}^{(2)3,4} &= -2w_2 \frac{\sigma_{q1}^{3,4}}{2} \frac{\sigma_{q2}^{3,4}}{2} - \frac{y_{2b}}{\beta} \left( \frac{\sigma_{q1}^{3,4}}{2} + \frac{\sigma_{q2}^{3,4}}{2} \right), \end{aligned} \quad (2.13)$$

$$\hat{H}_{qf}^{(1)1,2} = -\frac{\bar{y}_{2a} \sigma_{qf}^{1,2}}{\beta}, \quad \hat{H}_{qf}^{(1)3,4} = -\frac{\bar{y}_{2b} \sigma_{qf}^{3,4}}{\beta}, \quad (2.14)$$

де

$$\begin{aligned} y_{2a} &= \beta (-\Delta^a + 2\nu_a \eta_a^{(1)y} - 2\nu_{ab} \eta_b^{(1)y} + \mu_2 E_2), \\ y_{2b} &= \beta (-\Delta^b + 2\nu_{ab} \eta_a^{(1)y} - 2\nu_b \eta_b^{(1)y} + \mu_2 E_2), \\ \bar{y}_{2a} &= -\beta \Delta^a + y_{2a}, \quad \bar{y}_{2b} = -\beta \Delta^b + y_{2b}. \end{aligned}$$

Тут  $\Delta^a$  і  $\Delta^b$  – ефективні поля, створені сусідніми зв'язками поза границями кластера. У кластерному наближенні поля  $\Delta^a$  і  $\Delta^b$  визначаються з умови самоузгодження: середнє значення псевдоспіна  $\langle \sigma_{qf}^{(l)} \rangle$  не повинно залежати від того, за яким розподілом Гіббса (з двочастинковим або одночастинковим гамільтоніаном) воно розраховано:

$$\text{Sp} \left\{ \sigma_{qf}^{(l)} \hat{\rho}_A^{(2)l} \right\} = \text{Sp} \left\{ \sigma_{qf}^{(l)} \hat{\rho}_f^{(1)l} \right\}, \quad (2.15)$$

$$\hat{\rho}_f^{(1)l} = \frac{e^{-\beta \hat{H}_{qf}^{(1)l}}}{\text{Sp} e^{-\beta \hat{H}_{qf}^{(1)l}}}, \quad \hat{\rho}_A^{(2)l} = \frac{e^{-\beta \hat{H}_{qA2}^{(2)l}}}{\text{Sp} e^{-\beta \hat{H}_{qA2}^{(2)l}}}. \quad (2.16)$$

Розглянемо внутрікластерні функції розподілу:

$$\left\langle \prod_f \sigma_{qf}^{(l)} \right\rangle = \frac{\text{Sp} \left\{ \prod_f \sigma_{qf}^{(l)} e^{-\beta \hat{H}_{qA2}^{(2)l}} \right\}}{\text{Sp} e^{-\beta \hat{H}_{qA2}^{(2)l}}}. \quad (2.17)$$

Тоді на основі (2.18) знаходимо:

$$\operatorname{th} \frac{\bar{y}_{2a}}{2} = \frac{\operatorname{sh} y_{2a}}{a_2 + \operatorname{ch} y_{2a}}; \quad \operatorname{th} \frac{\bar{y}_{2b}}{2} = \frac{\operatorname{sh} y_{2b}}{a_2 + \operatorname{ch} y_{2b}}$$

і

$$\eta_a^{(1)y} = \frac{\operatorname{sh} y_{2a}}{D_{a2}}; \quad \eta_b^{(1)y} = -\frac{\operatorname{sh} y_{2b}}{D_{b2}}, \quad (2.18)$$

$$D_{a2} = a_2 + \operatorname{ch} y_{2a}, \quad D_{b2} = a_2 + \operatorname{ch} y_{2b},$$

$$a_2 = a a_i a_5, \quad a = e^{-\beta w}, \quad a_i = e^{-\beta \sum_i \delta_i \varepsilon_i}, \quad a_5 = e^{-\beta \delta_5 \varepsilon_5}.$$

Виключаючи параметри  $\Delta^a$  і  $\Delta^b$ , отримуємо, що

$$y_{2a} = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta_a^{(1)y}}{1 - \eta_a^{(1)y}} + \beta \nu_a \eta_a^{(1)y} - \beta \nu_{ab} \eta_b^{(1)y} + \frac{\beta \mu_2 E_2}{2},$$

$$y_{2b} = -\frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta_b^{(1)y}}{1 - \eta_b^{(1)y}} + \beta \nu_{ab} \eta_a^{(1)y} - \beta \nu_b \eta_b^{(1)y} + \frac{\beta \mu_2 E_2}{2}.$$

Відзначимо, що оцінка параметрів далекосяжних взаємодій  $\nu_{12}$  і  $\nu_{34}$  дає змогу вважати адекватну моноклінному  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  більш просту модель, в якій і при  $T < T_{c2}$   $\nu_a = \nu_b = \nu$ . Тоді у випадку  $E_2 = 0$

$$\eta^{(1)} = \eta_a^{(1)} = \eta_b^{(1)} = \frac{\operatorname{sh} y}{a_2 + \operatorname{ch} y},$$

$$y = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta^{(1)}}{1 - \eta^{(1)}} + \beta(\nu - \nu_{ab})\eta^{(1)}. \quad (2.19)$$

### 3. Статичні діелектричні, п'єзоелектричні, пружні та теплові характеристики моноклінного $\text{RbD}_2\text{PO}_4$

Розраховуючи власні значення дво- і одночастинкових гамільтоніанів, отримуємо термодинамічний потенціал (2.12) в розрахунку на одну примітивну комірку в наступному вигляді:

$$g = \frac{G}{N} = \nu_2 U_{seed} - 4 \frac{1}{\beta} \ln 2 - 4(w + \delta_1 \varepsilon_1 + \delta_2 \varepsilon_2 + \delta_3 \varepsilon_3 + \delta_5 \varepsilon_5) +$$

$$+ \nu_a (\eta_a^{(1)y})^2 + \nu_b (\eta_b^{(1)y})^2 - 2\nu_{ab} \eta_a^{(1)y} \eta_b^{(1)y} - \quad (3.1)$$

$$-\frac{1}{\beta} \ln(1 - (\eta_a^{(1)y})^2) - \frac{1}{\beta} \ln(1 - (\eta_b^{(1)y})^2) -$$

$$- 2 \frac{1}{\beta} \ln(a_2 + \operatorname{ch} y_{2a}) - 2 \frac{1}{\beta} \ln(a_2 + \operatorname{ch} y_{2b}) -$$

$$- \nu_2 (\sigma_1 \varepsilon_1 + \sigma_2 \varepsilon_2 + \sigma_3 \varepsilon_3 + \sigma_5 \varepsilon_5).$$

Дослідимо поведінку термодинамічного потенціалу  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  в залежності від  $\eta_a^{(1)y}$ ,  $\eta_b^{(1)y}$  при фіксованій температурі.

Стационарні точки функції  $g$  знайдемо з умови

$$\frac{\partial g}{\partial \eta_a^{(1)y}} = 0, \quad \frac{\partial g}{\partial \eta_b^{(1)y}} = 0. \quad (3.2)$$

В результаті

$$\frac{\partial g}{\partial \eta_a^{(1)y}} = 2 \frac{1}{\beta} \left[ \left( \beta \nu_a + \frac{1}{1 - (\eta_a^{(1)y})^2} \right) \left( \eta_a^{(1)y} - \frac{\operatorname{sh} y_{2a}}{D_{a2}} \right) - \beta \nu_{ab} \left( \eta_b^{(1)y} + \frac{\operatorname{sh} y_{2b}}{D_{b2}} \right) \right] \quad (3.3)$$

$$\frac{\partial g}{\partial \eta_b^{(1)y}} = 2 \frac{1}{\beta} \left[ -\beta \nu_{ab} \left( \eta_a^{(1)y} - \frac{\operatorname{sh} y_{2a}}{D_{a2}} \right) + \left( \beta \nu_b + \frac{1}{1 - (\eta_b^{(1)y})^2} \right) \left( \eta_b^{(1)y} + \frac{\operatorname{sh} y_{2b}}{D_{b2}} \right) \right]$$

Отримана система (3.3) має розв'язок, який збігається з (2.19). З метою виявлення характеру поведінки  $g$  ( $\eta_a^{(1)}$ ,  $\eta_b^{(1)}$ ) у стаціонарних точках знайдемо другі похідні  $\frac{\partial^2 g}{\partial (\eta_a^{(1)y})^2}$ ,  $\frac{\partial^2 g}{\partial (\eta_b^{(1)y})^2}$  і  $\frac{\partial^2 g}{\partial \eta_a^{(1)y} \partial \eta_b^{(1)y}}$  і

$$\Delta_- = \frac{\partial^2 g}{\partial \eta_a^{(1)y}} - \frac{\partial^2 g}{\partial \eta_b^{(1)y}} - \left( \frac{\partial^2 g}{\partial \eta_a^{(1)y} \partial \eta_b^{(1)y}} \right)^2 = 2 \frac{1}{(\beta)^2} [\varphi_{2a}^\eta \varphi_{2b}^\eta - (\beta \nu_{ab})^2] \times$$

$$\times \left\{ 1 - \varphi_{2a}^\eta \frac{\varkappa_{2a}}{D_{a2}} - \varphi_{2b}^\eta \frac{\varkappa_{2b}}{D_{b2}} + [\varphi_{2a}^\eta \varphi_{2b}^\eta - (\beta \nu_{ab})^2] \frac{\varkappa_{2a} \varkappa_{2b}}{D_{2a} D_{2b}} \right\}, \quad (3.4)$$

де використані такі позначення:

$$\varphi_{2a}^\eta = \frac{1}{1 - (\eta_a^{(1)y})^2} + \beta \nu_a, \quad \varphi_{2b}^\eta = \frac{1}{1 - (\eta_b^{(1)y})^2} + \beta \nu_b,$$

$$\varkappa_{2a} = \operatorname{ch} y_{2a} - \eta_a^{(1)y} \operatorname{sh} y_{2a}, \quad \varkappa_{2b} = \operatorname{ch} y_{2b} - \eta_b^{(1)y} \operatorname{sh} y_{2b}.$$

У випадку  $T > T_{c2}$  вираз (3.4) спрощується і

$$\Delta_+ = \frac{2}{\beta^2 (1 + a_2)^2} [1 + \beta(\nu_a + \nu_b) + \beta^2(\nu_a \nu_b - \nu_{ab}^2)] \times$$

$$\times [a_2^2 - a_2 \beta(\nu_a + \nu_b) + \beta^2(\nu_a \nu_b - \nu_{ab}^2)]. \quad (3.5)$$

Використовуючи рівняння термодинамічної рівноваги

$$\frac{1}{v_2} \left( \frac{\partial g}{\partial \varepsilon_i} \right)_{E_2} = 0, \quad \frac{1}{v_2} \left( \frac{\partial g}{\partial \varepsilon_5} \right)_{E_2} = 0, \quad \frac{1}{v_2} \left( \frac{\partial g}{\partial E_2} \right)_{\varepsilon_i} = -P_2 \quad (3.6)$$

отримуємо рівняння для деформацій  $\varepsilon_i$ ,  $\varepsilon_5$  та поляризації  $P_2$ :

$$\begin{aligned} \sigma_i &= c_{i1}^{E0} \varepsilon_1 + c_{i2}^{E0} \varepsilon_2 + c_{i3}^{E0} \varepsilon_3 + c_{i5}^{E0} \varepsilon_5 - e_{2i}^0 E_2 - \\ & - \frac{2\delta_i}{v_2} \left( 2 - \frac{a_2}{D_{a2}} - \frac{a_2}{D_{b2}} \right) - \frac{\psi_{ai}}{v_2} (\eta_a^{(1)y})^2 - \frac{\psi_{bi}}{v_2} (\eta_b^{(1)y})^2 + \frac{2\psi_{abi}}{v_2} \eta_a^{(1)y} \eta_b^{(1)y}, \\ \sigma_5 &= c_{15}^{E0} \varepsilon_1 + c_{25}^{E0} \varepsilon_2 + c_{35}^{E0} \varepsilon_3 + c_{55}^{E0} \varepsilon_5 - e_{25}^0 E_2 - \end{aligned} \quad (3.7)$$

$$- \frac{2\delta_5}{v_2} \left( 2 - \frac{a_2}{D_{a2}} - \frac{a_2}{D_{b2}} \right) - \frac{\psi_{a5}}{v_2} (\eta_a^{(1)y})^2 - \frac{\psi_{b5}}{v_2} (\eta_b^{(1)y})^2 + \frac{2\psi_{ab5}}{v_2} \eta_a^{(1)y} \eta_b^{(1)y},$$

$$P_2 = \chi_{22}^{\varepsilon_0} E_2 + \frac{\mu_2}{v_2} [\eta_a^{(1)y} - \eta_b^{(1)y}]. \quad (3.8)$$

Розрахуємо тепер статичні діелектричні, пружні та теплові характеристики моноклінного  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ .

Ізотермічну статичну діелектричну сприйнятливість механічно затиснутого кристалу  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  отримано в такому вигляді:

$$\chi_{22}^{\varepsilon T} = \left( \frac{\partial P_2}{\partial E_2} \right)_{\varepsilon_i} = \chi_{22}^{\varepsilon_0} + \quad (3.9)$$

$$+ \frac{\mu_2^2 \beta}{2v_2 \Delta_2} \{ (D_b - \kappa_b \varphi_b^\eta) \kappa_a + (D_a - \kappa_a \varphi_a^\eta) \kappa_b + 2\kappa_a \kappa_b \beta \nu_{ab},$$

де

$$\Delta_2 = (D_a - \kappa_a \varphi_a^\eta) (D_b - \kappa_b \varphi_b^\eta) - \kappa_a \kappa_b (\beta \nu_{ab})^2.$$

У випадку спрощеної моделі статична сприйнятливість

$$\chi_{22}^{\varepsilon T} = \chi_{22}^{\varepsilon_0} + \frac{\mu_2^2}{v_2} \beta \frac{\kappa}{D - \kappa \varphi_+^\eta},$$

де

$$D = a_2 + \text{ch}y, \quad \kappa = \text{ch}y - \eta^{(1)} \text{sh}y, \quad \varphi_+^\eta = \frac{1}{1 - \eta^{(1)2}} + \beta \nu_+, \quad \nu_+ = \nu + \nu_{ab}.$$

Ізотермічні пружні сталі при сталому поліу отримано в наступному вигляді:

$$c_{ij}^E = \left( \frac{\partial \sigma_i}{\partial \varepsilon_j} \right)_{E_2} = c_{ij}^{E0} - \frac{2\beta \delta_i \delta_j a_2}{v_2 D_a^2} \text{ch}y_a - \frac{2\beta \delta_i \delta_j a_2}{v_2 D_b^2} \text{ch}y_b -$$

$$\begin{aligned} & - \frac{2\beta \delta_i a_2}{v_2} \frac{\delta_i a_2}{D_a} \eta_a^{(1)} (\psi_{aj} \eta_a^{(1)} - \psi_{abj} \eta_b^{(1)}) - \frac{2\beta \delta_i a_2}{v_2} \frac{\delta_i a_2}{D_b} \eta_b^{(1)} (\psi_{bj} \eta_b^{(1)} - \psi_{abj} \eta_a^{(1)}) - \\ & - \frac{2\beta}{v_2 \Delta_2} \left\{ \delta_i a_2 \left( \frac{\varphi_a^\eta \eta_a^{(1)}}{D_a} - \frac{\beta \nu_{ab} \eta_b^{(1)}}{D_b} \right) + (\psi_{ai} \eta_a^{(1)} - \psi_{abi} \eta_b^{(1)}) \right\} \times \\ & \times \left\{ [(D_b - \kappa_b \varphi_b^\eta) (\kappa_a \psi_{aj} + \delta_j a_2) + \beta \nu_{ab} \kappa_a \kappa_b \psi_{abi}] \eta_a^{(1)} - \right. \\ & - [(D_b - \kappa_b \varphi_b^\eta) \kappa_a \psi_{abj} + \beta \nu_{ab} \kappa_a \delta_j a_2 + \beta \nu_{ab} \kappa_a \kappa_b \psi_{bj}] \eta_b^{(1)} \left. \right\} - \\ & - \frac{2\beta}{v_2 \Delta_2} \left\{ \delta_i a_2 \left( \frac{\varphi_b^\eta \eta_b^{(1)}}{D_b} - \frac{\beta \nu_{ab} \eta_a^{(1)}}{D_a} \right) - (\psi_{bi} \eta_b^{(1)} - \psi_{abi} \eta_a^{(1)}) \right\} \times \\ & \times \left\{ - [(D_a - \kappa_a \varphi_a^\eta) \kappa_b \psi_{abj} + \beta \delta_{ab} \kappa_b \delta_j a_2 + \beta \nu_{ab} \kappa_a \kappa_b \psi_{aj}] \eta_a^{(1)} + \right. \\ & \left. + [(D_a - \kappa_a \varphi_a^\eta) (\kappa_b \psi_{bj} + \delta_j a_2) + \beta \nu_{ab} \kappa_a \kappa_b \psi_{abj}] \eta_b^{(1)} \right\}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

При  $j = 5$  отримуємо із (3.15) пружні сталі  $c_{i5}^E$ , а при  $i, j = 5$  — пружну сталу  $c_{55}^E$ .

У проміжній фазі із (3.15) знаходимо, що

$$\begin{aligned} c_{ij}^E &= c_{ij}^{E0} - \frac{4}{v_2} \frac{\beta \delta_i \delta_j a_2}{(1 + a_2)^2}, \\ c_{i5}^E &= c_{i5}^{E0} - \frac{4}{v_2} \frac{\beta \delta_i \delta_5 a_2}{(1 + a_2)^2}, \\ c_{55}^E &= c_{55}^{E0} - \frac{4}{v_2} \frac{\beta \delta_5^2 a_2}{(1 + a_2)^2}. \end{aligned} \quad (3.11)$$

У випадку спрощеної моделі для температур  $T < T_{c2}$  маємо:

$$\begin{aligned} c_{ij}^E &= c_{ij}^{E0} - \frac{4}{v_2} \frac{\beta \delta_i \delta_j a_2}{D^2} \text{ch}y - \frac{4}{v_2} \frac{\beta \eta^{(1)2}}{D - \kappa \varphi_-^\eta} \left\{ \delta_i \delta_j \frac{a_2}{D} \varphi_-^\eta + \right. \\ & \left. + (\psi_i - \psi_{abi}) (\psi_j - \psi_{abj}) \kappa + [\delta_i (\psi_j - \psi_{abj}) + \delta_j (\psi_i - \psi_{abi})] a_2 \right\}, \\ \varphi_-^\eta &= \frac{1}{1 - \eta^{(1)2}} + \beta \nu_-, \quad \nu_- = \nu - \nu_{ab} \end{aligned} \quad (3.12)$$

Розрахуємо тепер теплові характеристики  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ . Молярна ентропія кристалу, що обумовлена дейтронною підсистемою, має такий вигляд:

$$\begin{aligned} S &= - \frac{R}{4} \left( \frac{\partial g}{\partial T} \right)_{p_2, \varepsilon_i} = \frac{R}{4} \{ 4 \ln 2 + \ln(1 - \eta_a^{(1)2}) + \ln(1 - \eta_b^{(1)2}) + \\ & + 2 \ln D_a + 2 \ln D_b + \frac{2}{TD_a} w_2 a_2 + \frac{2}{TD_b} w_2 a_2 + \end{aligned} \quad (3.13)$$

$$+2T(\varphi_a^T - \varphi_{ba}^T)\eta_a^{(1)} + 2T(\varphi_b^T - \varphi_{ab}^T)\eta_b^{(1)},$$

де  $R$  – універсальна газова стала,

$$\begin{aligned}\varphi_a^T &= -\frac{1}{T^2} \left( \nu_a^0 + \sum_{i=1}^3 \psi_{ai}\varepsilon_i + \psi_{a5}\varepsilon_5 \right) \eta_a^{(1)}, \\ \varphi_b^T &= -\frac{1}{T^2} \left( \nu_b^0 + \sum_{i=1}^3 \psi_{bi}\varepsilon_i + \psi_{b5}\varepsilon_5 \right) \eta_b^{(1)}, \\ \varphi_{ab}^T &= -\frac{1}{T^2} \left( \nu_{ab}^0 + \sum_{i=1}^3 \psi_{abi}\varepsilon_i + \psi_{ab5}\varepsilon_5 \right) \eta_a^{(1)}, \\ \varphi_{ba}^T &= -\frac{1}{T^2} \left( \nu_{ab}^0 + \sum_{i=1}^3 \psi_{abi}\varepsilon_i + \psi_{ab5}\varepsilon_5 \right) \eta_b^{(1)}.\end{aligned}$$

Молярну теплоємність  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ , обумовлену дейтронною підсистемою при постійній напрузі, обчислюємо безпосередньо, диференціюючи ентропію (3.23)

$$\Delta C^\sigma = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_\sigma = \Delta C^\varepsilon + \sum_{i=1}^3 q_i^P \alpha_i + q_5^P \alpha_5, \quad (3.14)$$

де  $\Delta C^\varepsilon$  – молярна теплоємність при сталій деформації:

$$\Delta C^\varepsilon = q^{P,\varepsilon} + (q_a^\varepsilon p_a^\sigma - q_b^\varepsilon p_b^\sigma). \quad (3.15)$$

Використовуючи вираз (3.24), отримуємо наступні співвідношення:

$$\begin{aligned}q_i^{P,\varepsilon} &= T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P_2, \varepsilon_i} = \frac{R}{2D_a} \left\{ -(\varphi_a^T - \varphi_{ab}^T) a_2 w \eta_a^{(1)} + \frac{a_2 w}{T^2 D_a} \text{ch} y_a \right\} + \\ &\quad + \frac{R}{2D_b} \left\{ -(\varphi_b^T - \varphi_{ba}^T) a_2 w \eta_b^{(1)} + \frac{a_2 w}{T^2 D_b} \text{ch} y_b \right\}, \\ q_i^P &= T \left( \frac{\partial S}{\partial \varepsilon_i} \right)_{P_2, T} = -\frac{R}{2D_a} \left\{ \delta_i a_2 + \frac{\delta_i a_2 w}{T D_a} + \frac{a_2 w}{T} \eta_a^{(1)} (\psi_{ai} \eta_a^{(1)} - \psi_{abi} \eta_b^{(1)}) \right\} - \\ &\quad - \frac{R}{2D_b} \left\{ \delta_i a_2 + \frac{\delta_i a_2 w}{T D_b} + \frac{a_2 w}{T} \eta_b^{(1)} (\psi_{bi} \eta_b^{(1)} - \psi_{bai} \eta_a^{(1)}) \right\}, \\ q_5^P &= T \left( \frac{\partial S}{\partial \varepsilon_5} \right)_{P_2, T} = -\frac{R}{2D_a} \left\{ \delta_5 a_2 + \frac{\delta_5 a_2 w}{T D_a} + \frac{a_2 w}{T} \eta_a^{(1)} (\psi_{a5} \eta_a^{(1)} - \psi_{ab5} \eta_b^{(1)}) \right\} -\end{aligned}$$

$$- \frac{R}{2D_b} \left\{ \delta_5 a_2 + \frac{\delta_5 a_2 w}{T D_b} + \frac{a_2 w}{T} \eta_b^{(1)} (\psi_{b5} \eta_b^{(1)} - \psi_{abi} \eta_a^{(1)}) \right\}.$$

теплота деформації при заданому  $P_2$ ;

$$\begin{aligned}q_a^\varepsilon &= T \left( \frac{\partial S}{\partial \eta_a^{(1)}} \right)_{\varepsilon_i, T} = \\ &= \frac{RT}{2} \left\{ T(\varphi_a^T - \varphi_{ba}^T) - \frac{a_2 w}{T D_a} \varphi_a \eta_a^{(1)2} + \frac{a_2 w}{T D_b} \beta \nu_{ab} \eta_a^{(1)} \eta_b^{(1)} \right\}, \\ q_b^\varepsilon &= T \left( \frac{\partial S}{\partial \eta_b^{(1)}} \right)_{\varepsilon_i, T} = \\ &= \frac{RT}{2} \left\{ T(\varphi_b^T - \varphi_{ab}^T) - \frac{a_2 w}{T D_b} \varphi_b \eta_b^{(1)2} + \frac{a_2 w}{T D_a} \beta \nu_{ab} \eta_a^{(1)} \eta_b^{(1)} \right\},\end{aligned}$$

а

$$p_a^\sigma = p_a^\varepsilon + \sum_{i=1}^3 e_{2i}^T d_i - e_{55}^T d_5, \quad p_b^\sigma = p_b^\varepsilon + \sum_{i=1}^3 e_{2i}^T d_i - e_{55}^T d_5,$$

де

$$\begin{aligned}p_a^\varepsilon &= \left( \frac{\partial \eta_a^{(1)}}{\partial T} \right)_{\varepsilon_i, E_2} = \frac{1}{\Delta_2 T} \left\{ (D_b - \varkappa_b \varphi_b^\eta) \left[ T(\varphi_a^T - \varphi_{ba}^T) \varkappa_a - \frac{\eta_a^{(1)}}{T} a_2 w \right] - \right. \\ &\quad \left. - \beta \nu_{ab} \left[ T(\varphi_b^T - \varphi_{ab}^T) \varkappa_b - \frac{\eta_b^{(1)}}{T} a_2 w \right] \right\}, \\ p_b^\varepsilon &= \left( \frac{\partial \eta_b^{(1)}}{\partial T} \right)_{\varepsilon_i, E_2} = \frac{1}{\Delta_2 T} \left\{ (D_a - \varkappa_a \varphi_a^\eta) \left[ T(\varphi_b^T - \varphi_{ab}^T) \varkappa_b - \frac{\eta_b^{(1)}}{T} a_2 w \right] - \right. \\ &\quad \left. - \beta \nu_{ab} \left[ T(\varphi_a^T - \varphi_{ba}^T) \varkappa_a - \frac{\eta_a^{(1)}}{T} a_2 w \right] \right\}.\end{aligned}$$

Коефіцієнти теплового розширення  $\alpha_i = \left( \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial T} \right)_\sigma$  визначаються таким співвідношенням:

$$\begin{aligned}\alpha_i &= \frac{1}{c_{ii}^E} \left\{ -q_i^P + \sum_{i=1}^3 h_{2i}^T (p_a^\varepsilon - p_b^\varepsilon) \right\}, \\ \alpha_5 &= \frac{1}{c_{55}^E} \left\{ -q_5^P + h_{25}^T (p_a^\varepsilon - p_b^\varepsilon) \right\}.\end{aligned}$$



#### 4. Релаксаційна динаміка механічно затиснутого моноклінного кристалу $\text{RbD}_2\text{PO}_4$

В даному розділі зупинимось на отриманні характеристик, що визначають динамічні явища в кристалі  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ .

Кінетичне рівняння для середніх псевдоспінових операторів, отримане на основі нерівноважного статистичного оператора Зубарева [23, 24], має наступний вигляд [25, 26]:

$$\frac{d}{dt}\langle \hat{p}_m \rangle = - \sum_{qf} \sum_{\mu\alpha} \left\{ Q_{qf\mu\alpha}^- \langle \hat{p}_m \rangle + \text{th} \frac{\Omega_\mu^\alpha}{2} Q_{qf\mu\alpha}^+ \langle \hat{p}_m \rangle \right\} K_\mu^\alpha, \quad (4.1)$$

де

$$Q_{qf\mu\alpha}^\mp \langle \hat{p}_m \rangle = \langle [ [\hat{p}_m, \sigma_{qf}^{-\alpha}(\Omega_\mu^{\alpha'})], \sigma_{qf}^\alpha(\Omega_\mu^\alpha) ]^\mp \rangle_q, \quad (4.2)$$

$$K_\mu^\alpha = \int_0^\infty dt e^{-\varepsilon t} \cos \Omega_\mu^\alpha t \text{Re} \langle \bar{u}^-(t) \bar{u}^+ \rangle_q, \quad \alpha = 0, \pm 1, \quad (4.3)$$

а  $\langle \bar{u}^\alpha(t) \bar{u}^{\alpha'} \rangle_q$  – кореляційні функції термостату,  $\sigma_{qf}^\alpha(\Omega_\mu^\alpha)$  – фур'є-компоненти оператора  $\sigma_{qf}^\alpha(t)$  ( $\sigma_{qf}^0 = \sigma_{qf}$ ,  $\sigma_{qf}^\pm = \sigma^x \pm i\sigma_{qf}^y$ ),  $\Omega_\mu^\alpha$  – власні значення гамільтоніанів (2.13). Для визначення  $\sigma_{qf}^\alpha(\Omega_\mu^\alpha)$  запишемо закон еволюції для псевдоспінових операторів:

$$\begin{aligned} \sigma_{qf}^{\alpha(l)}(t) &= \exp \left[ i \hat{H}_{qA2}^{(2)(l)} t \right] \sigma_{qf}^{\alpha(l)} \exp \left[ -i \hat{H}_{qA2}^{(2)(l)} t \right] = \\ &= \sigma_{qf}^{\alpha(l)} + it \left[ \hat{H}_{qA2}^{(2)(l)}, \sigma_{qf}^{\alpha(l)} \right] + \frac{1}{2!} (it)^2 \left[ \hat{H}_{qA2}^{(2)(l)}, \left[ \hat{H}_{qA2}^{(2)(l)}, \sigma_{qf}^{\alpha(l)} \right] \right] = \\ &= \sigma_{qf}^{\alpha(l)} e^{-i t \alpha \bar{\Omega}_f^{(n)}}, \quad (n = a, b), \end{aligned} \quad (4.4)$$

де

$$\begin{aligned} \bar{\Omega}_1^a &= w\sigma_{q2}^{(1,2)} + \frac{y_a}{\beta}, & \bar{\Omega}_2^a &= w\sigma_{q1}^{(1,2)} + \frac{y_a}{\beta}, \\ \bar{\Omega}_1^b &= w\sigma_{q2}^{(3,4)} + \frac{y_b}{\beta}, & \bar{\Omega}_2^b &= w\sigma_{q1}^{(3,4)} + \frac{y_b}{\beta}, \end{aligned}$$

а в одночастинковому наближенні

$$\sigma_{qf}^{\alpha(l)} = \sigma_{qf}^{\alpha(l)} e^{-it\alpha\bar{\Omega}^{(n)}}, \quad \bar{\Omega}^{(a)} = \frac{\bar{y}_a}{\beta}, \quad \bar{\Omega}^{(b)} = \frac{\bar{y}_b}{\beta}. \quad (4.5)$$

Враховуючи, що псевдоспінові оператори  $\sigma_{qf}^{(l)}$  набувають значень  $\pm 1$ , то власні частоти гамільтоніана (2.13) мають такий вигляд:

$$\begin{aligned} \Omega_1^a &= w + \frac{y_a}{\beta}, & \Omega_{-1}^a &= -w + \frac{y_a}{\beta}, \\ \Omega_1^b &= w + \frac{y_b}{\beta}, & \Omega_{-1}^b &= -w + \frac{y_b}{\beta}. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Перейдемо в (4.4) до частотного представлення:

$$\sigma_{qf}^{\alpha(l)}(t) = \sum_{\mu=-1}^1 \sigma_{qf}^{\alpha(l)}(\Omega_\mu^{(n)}) e^{-it\alpha\Omega_\mu^{(n)}}. \quad (4.7)$$

Тут

$$\sigma_{qf}^{\alpha(l)}(\Omega_\mu^{(l)}) = \sigma_{qf}^{\alpha(l)} R_{qf}(\Omega_\mu^{(n)}), \quad (4.8)$$

де

$$R_{q1}(\Omega_\mu^{(n)}) = \frac{1}{2}(1 + \mu\sigma_{q2}^{(l)}), \quad R_{q2}(\Omega_\mu^{(n)}) = \frac{1}{2}(1 + \mu\sigma_{q1}^{(l)}). \quad (4.9)$$

Аналогічно із (4.5) отримуємо, що

$$\sigma_{qf}^{\alpha(l)}(t) = \sigma_{qf}^{\alpha(l)} R_{qf}(\Omega_0^{(n)}) e^{-it\alpha\Omega_0^{(n)}}, \quad (4.10)$$

де  $R_{qf}(\Omega_0^{(n)}) = 1$ ,  $\Omega_0^{(a)} = \frac{\bar{y}_a}{\beta}$ ,  $\Omega_0^{(b)} = \frac{\bar{y}_b}{\beta}$ .

Вибір операторів  $\hat{p}_m$ , що входять у кінетичне рівняння, визначається властивостями фізичної системи, що досліджується, і видом її гамільтоніана. У даному випадку

$$\hat{p}_m = \sigma_{qf}^{(l)}, \quad \hat{p}_{q12} = \sigma_{q1}^{(l)} \sigma_{q2}^{(l)}. \quad (4.11)$$

В результаті кінетичне рівняння (4.1) з врахуванням (4.7), (4.10) і (4.11), представимо в наступному вигляді:

$$\frac{d}{dt} \langle \prod_{f \in \{1,2\}} \sigma_{qf}^{(l)} \rangle = - \sum_{qf} \sum_{\mu\alpha} \left\{ Q_{qf\mu\alpha}^- \langle \hat{p}_{qf} \rangle + Z_\mu^{(l)} Q_{qf\mu\alpha}^+ \langle \hat{p}_{qf} \rangle \right\} K_\mu^\alpha, \quad (4.12)$$

де  $Z_\mu^{(n)} = \text{th} \frac{\beta\Omega_\mu^{(n)}}{2}$ ,

$$Q_{qf\mu\alpha}^\mp \langle \hat{p}_{qf} \rangle = \left\langle \left[ \prod_{f \in \{1,2\}} 2\sigma_{qf}^{(l)}, \sigma_{qf}^{-\alpha(l)} R_{qf}(\Omega_\mu^{(l)}) \right], \sigma_{qf}^{-\alpha(l)} R_{qf}(\Omega_\mu^{(l)}) \right]^\mp \rangle_q. \quad (4.13)$$

Здійснивши розрахунок виразів (4.13), отримуємо кінетичне рівняння в такому вигляді:

$$\frac{d}{dt} \langle \prod_{f \in \{1,2\}} \sigma_{qf}^{(l)} \rangle = -2 \sum_{\mu} K_{\mu}^{(n)} \left\{ \langle \prod_{f \in \{1,2\}} \sigma_{qf}^{(l)} \sum_{f \in \{1,2\}} R_{qf}(\Omega_{\mu}^{(n)}) \rangle_{q-} - Z_{\mu}^{(l)} \langle \prod_{f \in \{1,2\}} \sigma_{qf}^{(l)} \sum_{f \in \{1,2\}} \sigma_{qf}^{(l)} R_{qf}(\Omega_{\mu}^{(n)}) \rangle_{q+} \right\}, \quad (4.14)$$

де використано таке позначення:

$$K_{\mu}^{(n)} = K_{\mu}^{-1} + K_{\mu}^1 = \int_0^{\infty} dt e^{-\varepsilon t} \cos(\Omega_{\mu}^{(n)} t) \text{Re} \{ \langle \bar{u}^{-}(t) \bar{u}^{+} \rangle_q + \langle \bar{u}^{+}(t) \bar{u}^{-} \rangle_q \}. \quad (4.15)$$

Враховуючи, що

$$\begin{aligned} \langle \sigma_{qf}^{(1)} \rangle &= \langle \sigma_{qf}^{(2)} \rangle = \eta_a^{(1)}, & \langle \sigma_{qf}^{(3)} \rangle &= \langle \sigma_{qf}^{(4)} \rangle = -\eta_b^{(1)}, \\ \langle \sigma_{q1}^{(1)} \sigma_{q2}^{(1)} \rangle &= \langle \sigma_{q1}^{(2)} \sigma_{q2}^{(2)} \rangle = \eta_a^{(2)}, \\ \langle \sigma_{q1}^{(3)} \sigma_{q2}^{(3)} \rangle &= \langle \sigma_{q1}^{(4)} \sigma_{q2}^{(4)} \rangle = \eta_b^{(2)} \end{aligned}$$

на основі (4.13) отримує систему рівнянь для унарних і парних функцій розподілу дейтронів  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  в НДК у такому вигляді:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \eta_a^{(1)} &= b_{11}^a \eta_a^{(1)} + b_{12}^a \eta_a^{(2)} + b_1^a, \\ \frac{d}{dt} \eta_a^{(2)} &= b_{21}^a \eta_a^{(1)} - b_{22}^a \eta_a^{(2)} - b_2^a, \end{aligned} \quad (4.16)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \eta_b^{(1)} &= b_{11}^b \eta_b^{(1)} + b_{12}^b \eta_b^{(2)} + b_1^b, \\ \frac{d}{dt} \eta_b^{(2)} &= -b_{21}^b \eta_b^{(1)} + b_{22}^b \eta_b^{(2)} + b_2^b, \end{aligned} \quad (4.17)$$

а також рівняння для унарної функції в одночастинковому наближенні:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \eta_a^{(1)} &= -2K_0^{(a)} \eta_a^{(1)} + 2K_0^{(a)} \text{th} \frac{\beta \Omega_0^{(1)}}{2}, \\ \frac{d}{dt} \eta_b^{(1)} &= -2K_0^{(b)} \eta_b^{(1)} - 2K_0^{(b)} \text{th} \frac{\beta \Omega_0^{(2)}}{2}. \end{aligned} \quad (4.18)$$

У (4.16), (4.17) використані наступні позначення:

$$\begin{aligned} b_{11}^n &= -(K_1^{(n)} + K_{-1}^{(n)}) + K_1^{(n)} Z_1^{(n)} - K_{-1}^{(n)} Z_{-1}^{(n)}, \\ b_{12}^n &= -K_1^{(n)} + K_{-1}^{(n)}, & b_1^n &= K_1^{(n)} Z_1^{(n)} + K_{-1}^{(n)} Z_{-1}^{(n)}, \\ b_{21}^n &= -2(K_1^{(n)} - K_{-1}^{(n)}) + 2(K_1^{(n)} Z_1^{(n)} + K_{-1}^{(n)} Z_{-1}^{(n)}), \\ b_{22}^n &= -2(K_1^{(n)} + K_{-1}^{(n)}), & b_2^n &= 2(K_1^{(n)} Z_1^{(n)} - K_{-1}^{(n)} Z_{-1}^{(n)}). \end{aligned}$$

У випадку, коли  $K_1^{(n)} = K_{-1}^{(n)} = K_0^{(n)} = \frac{1}{2\alpha}$ , то отримані системи рівнянь (4.16)-(4.18) узгоджуються із рівняннями, які отримані в рамках моделі Глаубера [27] в роботах [20, 21]. Рівняння Глаубера описують таку фізичну ситуацію, в якій фур'є-образи кореляторів термостата не залежать від частоти [25, 26].

В результаті із (4.16) отримуємо, що

$$\begin{aligned} \alpha \frac{d}{dt} \eta_a^{(1)y} &= -(1 - P_{2a}) \eta_a^{(1)} + L_{2a}, \\ \alpha \frac{d}{dt} \eta_b^{(1)y} &= -(1 - P_{2b}) \eta_b^{(1)} + L_{2b}, \end{aligned} \quad (4.19)$$

де

$$\begin{aligned} P_{2a} &= \frac{1}{2} \left[ \text{th} \left( \frac{\beta w_2}{2} + \frac{y_{2a}}{2} \right) - \text{th} \left( -\frac{\beta w_2}{2} + \frac{y_{2a}}{2} \right) \right], \\ P_{2b} &= \frac{1}{2} \left[ \text{th} \left( \frac{\beta w_2}{2} + \frac{y_{2b}}{2} \right) - \text{th} \left( -\frac{\beta w_2}{2} + \frac{y_{2b}}{2} \right) \right], \\ L_{2a} &= \frac{1}{2} \left[ \text{th} \left( \frac{\beta w_2}{2} + \frac{y_{2a}}{2} \right) + \text{th} \left( -\frac{\beta w_2}{2} + \frac{y_{2a}}{2} \right) \right], \\ L_{2b} &= \frac{1}{2} \left[ \text{th} \left( \frac{\beta w_2}{2} + \frac{y_{2b}}{2} \right) + \text{th} \left( -\frac{\beta w_2}{2} + \frac{y_{2b}}{2} \right) \right]. \end{aligned} \quad (4.20)$$

В одночастинковому наближенні

$$\alpha \frac{d}{dt} \eta_a^{(1)y} = -\eta_a^{(1)} + \text{th} \frac{\bar{y}_{2a}}{2}, \quad \alpha \frac{d}{dt} \eta_b^{(1)y} = -\eta_b^{(1)} + \text{th} \frac{\bar{y}_{2b}}{2}. \quad (4.21)$$

Відзначимо, що (4.19) і (4.21) є системами рівнянь відносно  $\eta_a^{(1)}$ ,  $\eta_b^{(1)}$ ,  $\Delta^a$  і  $\Delta^b$ . Задача точного розв'язку рівнянь (4.19) і (4.21) для функцій розподілу є досить складною. Тому обмежимося випадком малих відхилень від стану рівноваги. Для цього представимо  $\eta_a^{(1)y}$ ,  $\eta_b^{(1)y}$ ,  $y_{2a}$ ,  $y_{2b}$  у вигляді суми двох доданків – рівноважних значень і

їх відхилень від стану рівноваги:

$$\begin{aligned}\eta_a^{(1)y} &= \eta^{(1)} + \eta_{at}^{(1)}, & \eta_b^{(1)y} &= \eta^{(1)} + \eta_{bt}^{(1)}, \\ y_{2a} &= y - \beta\Delta_t^a + 2\beta\nu_a\eta_{at}^{(1)} - 2\beta\nu_{ab}\eta_{bt}^{(1)} + \beta\mu_2 E_{2t}, & (4.22) \\ y_{2b} &= y - \beta\Delta_t^b + 2\beta\nu_{ab}\eta_{at}^{(1)} - 2\beta\nu_b\eta_{bt}^{(1)} + \beta\mu_2 E_{2t}.\end{aligned}$$

Розкладемо у випадку малого зовнішнього поля  $E_{2t}$  коефіцієнти (4.19) в ряд за  $\frac{y_{a,bt}}{2}$  з точністю до лінійних членів:

$$P_{2n} = P_n^{(0)} + \frac{y_{nt}}{2} P_n^{(1)}, \quad L_{2n} = L_n^{(0)} + \frac{y_{nt}}{2} L_n^{(1)}, \quad (4.23)$$

де

$$\begin{aligned}P_n^{(0)} &= \frac{1 - a_2^2}{1 + a_2^2 + 2a_2\text{chy}_n}, & L_n^{(0)} &= \frac{2a_2\text{shy}_n}{1 + a_2^2 + 2a_2\text{chy}_n}, \\ P_n^{(1)} &= -\frac{4a_2(1 - a_2^2)\text{shy}_n}{(1 + a_2^2 + 2a_2\text{chy}_n)^2}, & L_n^{(1)} &= \frac{4a_2[2a_2 + (1 + a_2^2)\text{chy}_n]}{(1 + a_2^2 + 2a_2\text{chy}_n)^2}.\end{aligned}$$

Підставляючи розклади (4.22), (4.23) в системи рівнянь (4.19) і (4.21) та виключаючи параметри  $\Delta_t^{a,b}$ , отримуємо наступну систему рівнянь для часозалежних унарних функцій розподілу дейтронів моноклінного  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ :

$$-\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \eta_{at}^{(1)} \\ \eta_{bt}^{(1)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_{1a} & b_{2a} \\ b_{1b} & b_{2b} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \eta_{at}^{(1)} \\ \eta_{bt}^{(1)} \end{pmatrix} - \frac{\beta\mu_2 E_{2t}}{2} \begin{pmatrix} b_a \\ -b_b \end{pmatrix}. \quad (4.24)$$

Коефіцієнти системи (4.24) мають такий вигляд:

$$\begin{aligned}b_{1a} &= \frac{1}{\alpha} \left\{ 1 - P_a^{(0)} \frac{2r_a}{2r_a - Y_a} - \beta\nu_a \frac{Y_a r_a}{2r_a - Y_a} \right\}, & b_{2a} &= \frac{1}{\alpha} \beta\nu_{ab} \frac{Y_a r_a}{2r_a - Y_a}, \\ b_{1b} &= \frac{1}{\alpha} \beta\nu_{ab} \frac{Y_b r_b}{2r_b - Y_b}, & b_{2b} &= \frac{1}{\alpha} \left\{ 1 - P_b^{(1)} \frac{2r_b}{2r_b - Y_b} - \beta\nu_b \frac{Y_b r_b}{2r_b - Y_b} \right\}, \\ b_a &= \frac{1}{\alpha} \frac{Y_a r_a}{2r_a - Y_a}, & b_b &= \frac{1}{\alpha} \frac{Y_b r_b}{2r_b - Y_b},\end{aligned}$$

а

$$Y_n = P_n^{(1)}\eta^{(1)} + L_n^{(1)}, \quad r_n = 1 - (\eta^{(1)})^2. \quad (4.25)$$

Система рівнянь (4.24) зводиться до двох диференціальних рівнянь другого порядку:

$$\begin{aligned}\ddot{\eta}_{at}^{(1)} + m_1 \dot{\eta}_{at}^{(1)} + m_0 \eta_{at}^{(1)} &= \frac{\beta}{2} \mu_2 m_{1a} E_{2t} + \frac{\beta}{2} \mu_2 m_{2a} E_{2t}, \\ \ddot{\eta}_{bt}^{(1)} + m_1 \dot{\eta}_{bt}^{(1)} + m_0 \eta_{bt}^{(1)} &= -\frac{\beta}{2} \mu_2 m_{1b} E_{2t} - \frac{\beta}{2} \mu_2 m_{2b} E_{2t},\end{aligned} \quad (4.26)$$

де

$$\begin{aligned}m_1 &= b_{1a} + b_{2b}, & m_0 &= b_{1a}b_{2b} - b_{1b}b_{2a}, \\ m_{1a} &= (i\omega + b_{2b})b_a, & m_{2a} &= b_b b_{2a}, \\ m_{1b} &= b_a b_{1b}, & m_{2b} &= (i\omega + b_{1a})b_b.\end{aligned}$$

Розв'язуючи рівняння (4.25), отримуємо, що

$$\begin{aligned}\eta_{at}^{(1)} &= C_{1a} e^{-\frac{t}{\tau_1}} + C_{2a} e^{-\frac{t}{\tau_2}} + \frac{\beta\mu_2 E_{2t}}{2} F_a(\omega), \\ \eta_{bt}^{(1)} &= C_{1b} e^{-\frac{t}{\tau_1}} + C_{2b} e^{-\frac{t}{\tau_2}} - \frac{\beta\mu_2 E_{2t}}{2} F_b(\omega),\end{aligned} \quad (4.27)$$

де

$$F_a(\omega) = \frac{m_{1a} + m_{2a}}{(i\omega)^2 + m_1(i\omega) + m_0}, \quad F_b(\omega) = \frac{-m_{1b} - m_{2b}}{(i\omega)^2 + m_1(i\omega) + m_0},$$

а  $C_{1a}, \dots, C_{2b}$  – сталі,  $\tau_{1a}, \dots, \tau_{2b}$  – часи релаксації поляризації:

$$\tau_{1,2}^{-1} = \frac{1}{2} \left\{ m_1 \mp \sqrt{m_1^2 - 4m_0} \right\}. \quad (4.28)$$

Динамічну сприйнятливість затиснутого кристалу  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  визначаємо так:

$$\begin{aligned}\chi_{22}^\varepsilon(\omega) &= \chi_{22}^{\varepsilon 0} + \lim_{E_2 \rightarrow 0} \left( \frac{\mu_2}{v_2} \frac{d\eta_{at}^{(1)}}{dE_{2t}} - \frac{\mu_2}{v_2} \frac{d\eta_{bt}^{(1)}}{dE_{2t}} \right) = \chi_{22}^{\varepsilon 0} + \\ &+ \frac{\mu_2^2 \beta}{2v_2} \frac{(i\omega)(b_a - b_b) + b_a b_{2b} + b_b b_{1a} + (b_b b_{2a} + b_a b_{1b})}{(i\omega)^2 + (b_{1a} + b_{2b})i\omega + (b_{1a}b_{2b} - b_{1b}b_{2a})} = \\ &= \chi_{22}^{\varepsilon 0} + \frac{\chi_1}{1 + i\omega\tau_1} + \frac{\chi_2}{1 + i\omega\tau_2}.\end{aligned} \quad (4.29)$$

У (4.29) використані такі позначення:

$$\begin{aligned}\chi_1 &= \frac{\mu_2^2 \beta}{2v_2 \tau_2 - \tau_1} \{ (b_a + b_b) - \tau_1 [b_a b_{2b} + b_b b_{1a} + (b_b b_{2a} + b_a b_{1b})] \}, \\ \chi_2 &= -\frac{\mu_2^2 \beta}{2v_2 \tau_2 - \tau_1} \{ (b_a + b_b) - \tau_2 [b_a b_{2b} + b_b b_{1a} + (b_b b_{2a} + b_a b_{1b})] \}.\end{aligned}$$

У випадку спрощеної моделі

$$\tau^{-1} = \frac{1}{\alpha} \frac{Yr}{2r - Y} \left\{ \frac{2r(1 - P^{(0)}) - Y}{Yr} - \beta(\nu + \nu_{ab}) \right\}, \quad (4.30)$$

$$\chi = \frac{\mu_2^2 \beta}{v_2} \frac{1}{\frac{2r(1-P^{(0)})-Y}{Yr} - \beta(\nu + \nu_{ab})}. \quad (4.31)$$

Вирази для  $P^{(0)}$ ,  $Y$  і  $\varphi$  в наведених вище формулах слідує із (4.23) і (4.25) у випадку  $\nu_a = \nu_b = \nu$ .

В результаті

$$\chi_{22}^\varepsilon(\omega) = \chi_{22}^{\varepsilon_0} + \frac{\chi}{1 + i\omega\tau}. \quad (4.32)$$

Вирази для дійсної та уявної частин комплексної діелектричної проникності механічно затиснутого моноклінного  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  мають такий вигляд:

$$\varepsilon_{22}'^\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{22}^{\varepsilon_0} + \frac{4\pi\chi}{1 + (2\pi\nu\tau)^2}, \quad \varepsilon_{22}''^\varepsilon(\omega) = \frac{4\pi\chi\pi\nu\tau}{1 + (2\pi\nu\tau)^2}. \quad (4.33)$$

## 5. Обговорення отриманих результатів

Для кількісної оцінки температурних і частотних залежностей відповідних фізичних характеристик кристалу  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ , отриманих у рамках запропонованої теорії, необхідно задати значення таких параметрів: параметра двочастинкового кластера  $w$ ; параметрів далекосяжних взаємодій  $\nu_-$ ;  $\nu_+$ ; ефективного дипольного моменту  $\mu_2$ ; деформаційних потенціалів  $\delta_{2i}$ ,  $\delta_5$ ,  $\psi_i$ ,  $\psi_{abi}$ ;  $\psi_5$ ,  $\psi_{ab5}$ ; “затравочних” діелектричних сприйнятливостей  $\chi_{22}^{\varepsilon_0}$ ; “затравочних” пружних сталей  $c_{ij}^{E0}$ ,  $c_{i5}^{E0}$ ,  $c_{55}^{E0}$ ; параметра  $\alpha$ , що визначає часову шкалу релаксаційних процесів.

Для визначення перерахованих вище мікропараметрів використаємо температурні залежності фізичних характеристик  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ , які отримані експериментально, а саме  $\varepsilon_{22}^{\varepsilon_0}$  [14, 19, 28],  $\varepsilon_{22}(\omega)$  [14, 19], а також залежності значень  $T_c(x, p)$  [28] від величини гідростатичного тиску.

Зупинимось тепер на методиці знаходження параметрів теорії кристалу  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ . Спочатку розглянемо випадок, коли деформаційні потенціали дорівнюють нулю. У випадку антисегнетоелектричної фази основним завданням є розв’язок рівняння для параметра порядку  $\eta^{(1)}$ . Фізичні характеристики  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  визначають ті розв’язки рівняння для  $\eta^{(1)}$ , які задовольняють умову мінімуму термодинамічного потенціалу. Візьмемо до уваги, що ФП у кристалі  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  є переходом другого роду. Тому при певному значенні параметра  $w$  величину параметра далекосяжної взаємодії  $\nu_-$  визначаємо з умови, щоб температура, при якій виникає відмінне від нуля

значення  $\eta^{(1)}$ , дорівнювала  $T_{2c}$ . Вибираючи різні значення параметра  $w$  і знаходячи величини  $\nu_-$ , отримуємо ті значення параметрів, які найкраще відтворюють температурний хід діелектричної проникності  $\varepsilon_{22}^\varepsilon(0)$ .

Значення ефективного дипольного моменту  $\mu_2$  у фазах III і II визначаємо шляхом узгодження теорії з експериментом для  $\varepsilon_{22}^\varepsilon(T)$ .

Якщо деформаційні потенціали відмінні від нуля, то величини  $\eta^{(1)}$  і деформацій  $\varepsilon_i$  і  $\varepsilon_5$  знаходимо з умови абсолютного мінімуму термодинамічного потенціалу при таких значеннях  $w$  і  $\nu_-$  і деформаційних потенціалів  $\psi_i$ ,  $\psi_5$ ,  $\delta_i$ ,  $\delta_5$ , щоб описувались залежності  $T_c(p)$  і  $\varepsilon_{22}^\varepsilon(p)$ , які наведені в роботі [28].

“Затравочні” величини  $\chi_{22}^{\varepsilon_0}$ ,  $c_{ij}^{E0}$ ,  $c_{i5}^{E0}$ ,  $c_{55}^{E0}$  визначаються з умови найкращого узгодження теорії з відповідними експериментальними даними у температурних областях, які значно віддалені від температури фазового переходу  $T_c$ . Параметр  $\alpha$  визначаємо з умови, щоб теоретично розраховані криві частотних залежностей  $\varepsilon_{22}(\omega)$  узгоджувались з кривими, які отримано експериментально. При цьому передбачалось, що параметр  $\alpha$  незначно змінюється з температурою:  $\alpha = [P + R(\Delta T)] \cdot 10^{-14}$ ,  $\Delta T = T - T_c$ . Об’єм примітивної комірки  $\text{RbD}_2\text{PO}_4 - v_2 = 0,4282 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$ . Отриманий таким чином набір оптимальних параметрів для  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  наведено в табл.1.

Таблиця 1. Набір параметрів теорії для кристалу  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ .

$T_{c2}$ (K)	$\frac{w}{k_B}$ (K)	$\frac{\nu_-}{k_B}$ (K)	$\frac{\nu_+}{k_B}$ (K)	$\mu_{2-}, 10^{-18}$ (esu · cm)	$\mu_{2+}, 10^{-18}$ (esu · cm)	$\chi_{22}^{\varepsilon_0}$
324	2450	0.202	0.198	0.50	0.65	0.70
318	2450	0.180	0.160	0.60	0.60	0.70
315	2500	0.150	0.004	0.64	0.64	0.70

$T_{c2}$ (K)	$P_-$ (s)	$R_-$ (s/K)	$P_+$ (s)	$R_+$ (s/K)
324	0.0009	0.00002	0.0014	0.000015
318	0.0034	0.00005	0.0034	0.00004
315	0.0008	0.00002	0.0008	0.00002

$T_{c2}$ (K)	$\frac{\delta_1}{k_B}$ (K)	$\frac{\delta_2}{k_B}$ (K)	$\frac{\delta_3}{k_B}$ (K)	$\frac{\delta_5}{k_B}$ (K)	$\frac{\psi_1}{k_B}$ (K)	$\frac{\psi_2}{k_B}$ (K)	$\frac{\psi_3}{k_B}$ (K)	$\frac{\psi_5}{k_B}$ (K)
215	108	-1450	350	-450	116.86	69.4	189	26
218	108	-1450	350	-450	116.90	69.4	189	26
215	108	-1450	350	-450	116.95	69.4	189	26

Нам, на жаль, не відомі значення матриці пружних сталей для моноклінного  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ . Тому для оцінки величин деформацій та пружних сталей  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  використаємо в ролі "затравочних" пружних сталей ті, які ми вибирали для опису  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  [29], а саме  $c_{11}^{0E} = 28,83 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$ ,  $c_{12}^{0E} = 11,4 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$ ,  $c_{13}^{0E} = 42,87 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$ ,  $c_{22}^{0E} = 26,67 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$ ,  $c_{23}^{0E} = 14,5 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$ ,  $c_{33}^{0E} = 65,45 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$ ,  $c_{15}^{0E} = 5,13 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$ ,  $c_{25}^{0E} = 8,4 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$ ,  $c_{35}^{0E} = 7,50 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$ ,  $c_{55}^{0E} = 5,20 \cdot 10^{10} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$ .

Відзначимо, що всі теоретичні результати наведені лише для фаз II і III. А тому і числові розрахунки будуть стосуватися тільки цих фаз.

На рис.2 для аналізу впливу параметрів теорії  $w$  і  $\mu_2$  на хід температурної залежності  $(\varepsilon_{22}^s(T))^{-1}$  наведено розраховані при  $w = 2450$  К і 1300 К та різних значеннях  $\mu_2$  криві  $(\varepsilon_{22}^s(T))^{-1}$ , а також дані експерименту [14]. При  $w = 2450$  К отримано добрий кількісний

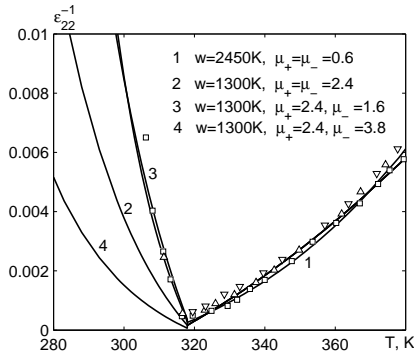


Рис. 2. Температурна залежність оберненої діелектричної проникності кристалу  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  при  $w = 2450$ К – крива 1; 2450К – криві 2, 3, 4; □ – [14], Δ – [8], ∇ – [13].

опис  $(\varepsilon_{22}^s(T))^{-1}$  в обох фазах при однаковому значенні  $\mu_2$ . Однак, підґраткова поляризація при 303К буде рівна  $0.5 \cdot 10^{-2}$  Кл/м<sup>2</sup>, що менше експериментального значення  $1.6 \cdot 10^{-2}$  Кл/м<sup>2</sup> [3]. Зменшення  $w$  (1300 К) приводить до незначного погіршення опису проникності в фазі II, але значно гіршим є узгодження даних теорії і експерименту в фазі III. Проте, при цьому зростає величина поляризації до  $0.7 \cdot 10^{-2}$  Кл/м<sup>2</sup>. Для покращення опису  $(\varepsilon_{22}^s(T))^{-1}$  треба зменшити значення  $\mu_2$  в III фазі, що приведе до скачка проникності при  $T_{c2}$  та

зменшення ґраткової поляризації. Неузгодженість теорії і експерименту при розрахунку поляризації відзначалось і в роботі [14].

На рис. 3 наведена температурна залежність деформацій  $\varepsilon_i$  і  $\varepsilon_5$ .

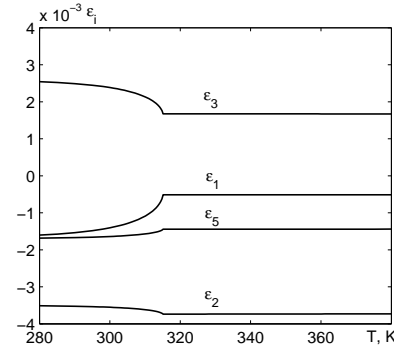


Рис. 3. Температурні залежності деформацій  $\varepsilon_i$  і  $\varepsilon_5$ .

Температурна залежність внеску у молярну теплоємність від впорядкування дейтронів наведена на рис. 4. При  $T = T_{c2}$  внесок  $\Delta C$  досягає максимуму.

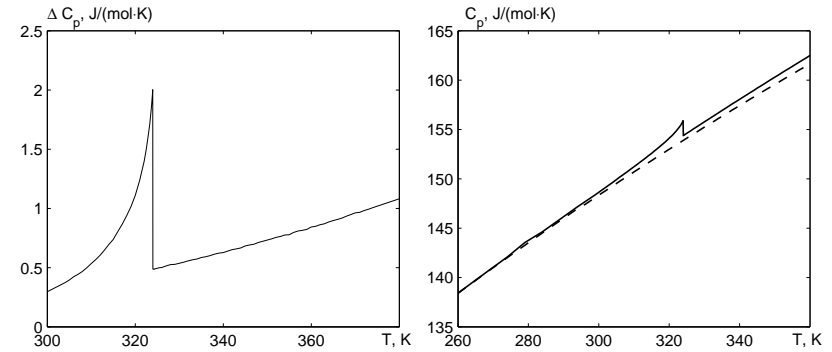


Рис. 4. Температурна залежність дейтронного вкладу в теплоємність.

Рис. 5. Температурна залежність молярної теплоємності.

А на рис.5 зображена температурна залежність молярної тепло-

ємності  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  (суцільна лінія), а штрихова – розрахована в роботі [7] граткова теплоємність.

Температурна залежність  $(\varepsilon_{22}(T))^{-1}$  кристалів  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  при  $T_{c2} = 324 \text{ K}$ ,  $318 \text{ K}$  і  $315 \text{ K}$  разом з відповідними даними експериментів наведена на рис.6. Отримано добрий кількісний опис експеримен-

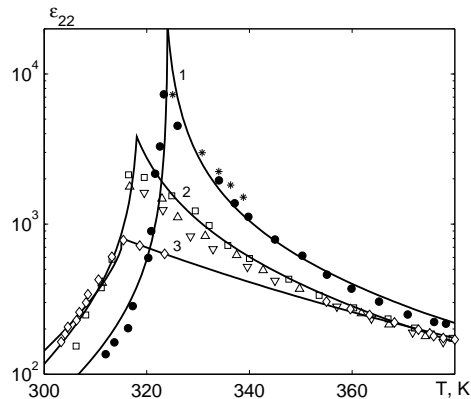


Рис. 6. Температурна залежність діелектричної проникності кристалу  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  при  $T_{c2} = 324 \text{ K}$  – 1,  $\bullet$  [19],  $*$  [12];  $318 \text{ K}$  – 2,  $\square$  – [14],  $\triangle$  – [8],  $\nabla$  – [13];  $315 \text{ K}$  – 3,  $\diamond$  – [28].

тальних даних на основі запропонованої теорії. Для температурного ходу  $(\varepsilon_{22}(T))^{-1}$  в проміжній області характерним є значне відхилення від закону Кюрі-Вейсса, а при  $T < T_{c2}$  залежність оберненої статичної проникності від температури має майже лінійний характер.

На рис.7 наведені температурні залежності дійсної  $\varepsilon'_{22}(\nu, T)$  і уявної  $\varepsilon''_{22}(\nu, T)$  частин динамічної діелектричної проникності при різних частотах кристалу  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  з  $T_{c2} = 324 \text{ K}$  і  $T_{c1} = 377 \text{ K}$ , а також дані експериментів роботи [19, 20], а на рис.8 – температурні залежності дійсної  $\varepsilon'_{22}(\nu, T)$  і уявної  $\varepsilon''_{22}(\nu, T)$  частин динамічної діелектричної проникності при різних частотах кристалу  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  з  $T_{c2} = 318 \text{ K}$  і  $T_{c1} = 377 \text{ K}$ , а також дані експериментів роботи [14]. Має місце адекватний кількісний опис теорією експериментальних даних.

На рис.9,10, наведено результати розрахунку частотних залежностей  $\varepsilon'_{22}(\nu)$  і  $\varepsilon''_{22}(\nu)$  для  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  з  $T_{c2} = 324 \text{ K}$ , а на рис.11 – з  $T_{c2} = 318 \text{ K}$  при різних значеннях температури, а також експериментальні дані.

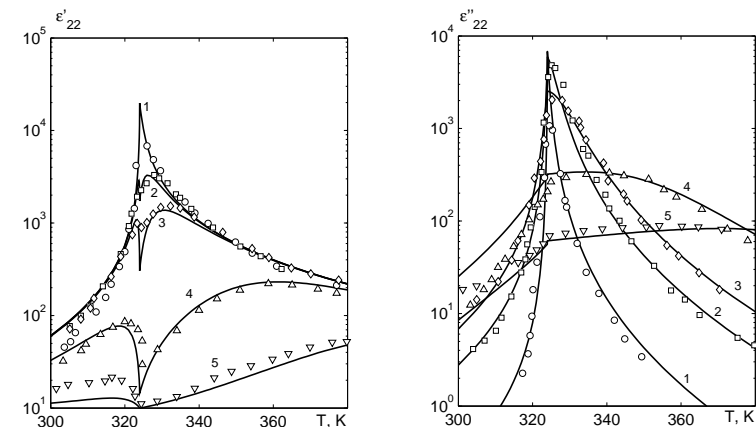


Рис. 7. Температурні залежності дійсної  $\varepsilon'_{22}$  і уявної  $\varepsilon''_{22}$  частин діелектричної проникності  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  при  $T_{c2} = 324 \text{ K}$  і різних частотах  $\nu$  (ГГц): 0.05 – 1,  $\circ$  [19]; 0.5 – 2,  $\square$  [19]; 1.25 – 3,  $\diamond$  [19]; 10 – 4,  $\triangle$  [19]; 52.56 – 5,  $\nabla$  [19].

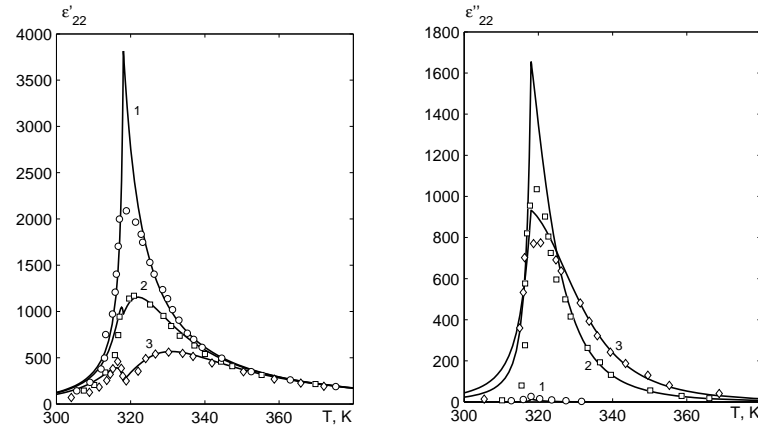


Рис. 8. Температурні залежності дійсної  $\varepsilon'_{22}$  і уявної  $\varepsilon''_{22}$  частин діелектричної проникності  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  при  $T_{c2} = 318 \text{ K}$  і різних частотах  $\nu$  (ГГц): 0.001 – 1,  $\circ$  [14]; 0.45 – 2,  $\square$  [14]; 1.0 – 3,  $\diamond$  [14].

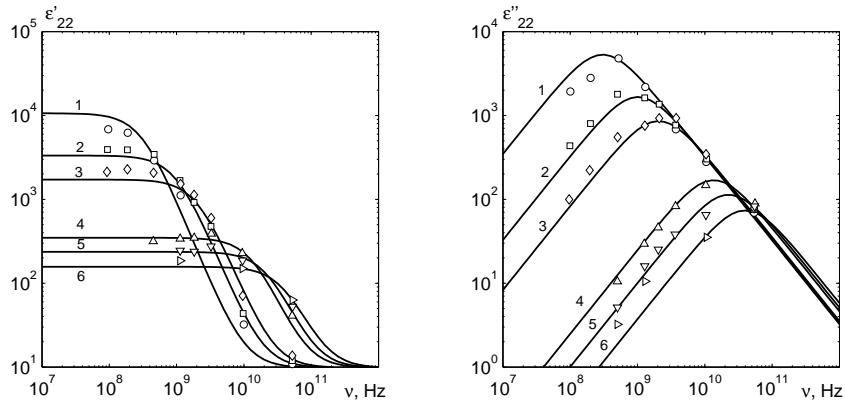


Рис. 9. Частотні залежності дійсної  $\epsilon'_{22}$  і уявної  $\epsilon''_{22}$  частин діелектричної проникності  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  з  $T_{c2} = 324\text{K}$  при різних температурах в парафазі: 325K – 1,  $\circ$  [19]; 329K – 2,  $\square$  [19]; 334K – 3,  $\diamond$  [19]; 364K – 4,  $\triangle$  [19]; 377K – 5,  $\nabla$  [19]; 394K – 6,  $\triangleright$  [19].

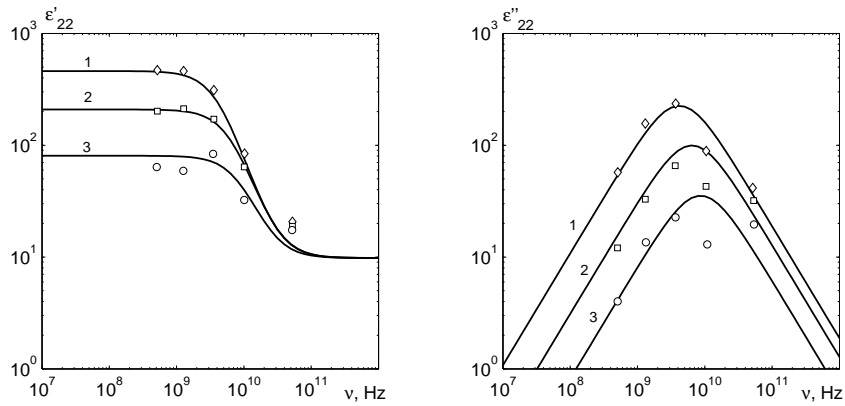


Рис. 10. Частотні залежності дійсної  $\epsilon'_{22}$  і уявної  $\epsilon''_{22}$  частин діелектричної проникності  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  з  $T_{c2} = 324\text{K}$  при різних температурах в антисегнетофазі: 304K – 1,  $\circ$  [19]; 314K – 2,  $\square$  [19]; 319K – 3,  $\diamond$  [19].

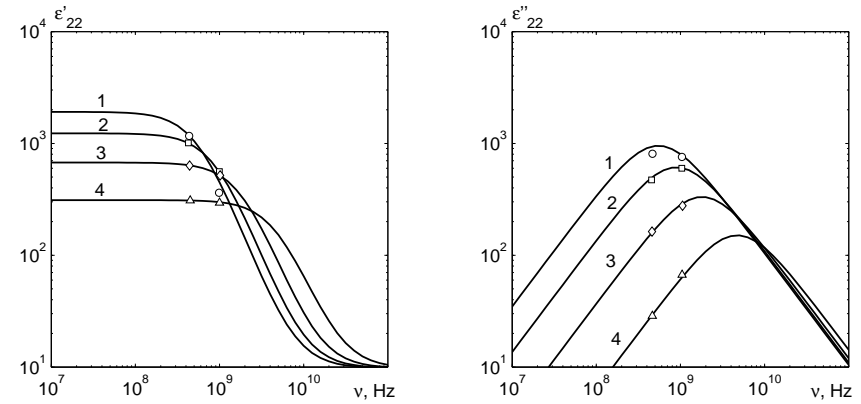


Рис. 11. Частотні залежності дійсної  $\epsilon'_{22}$  і уявної  $\epsilon''_{22}$  частин діелектричної проникності  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  з  $T_{c2} = 318\text{K}$  при різних температурах в антисегнетофазі: 323K – 1,  $\circ$  [14]; 328K – 2,  $\square$  [14]; 338K – 3,  $\diamond$  [14]; 358K – 4,  $\triangle$  [14].

Проаналізуємо вплив гідростатичного  $p = -\sigma_1 = -\sigma_2 = -\sigma_3$  тиску на термодинамічні характеристики  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ . Прикладання тиску до кристалу призводить до зменшення температури переходу  $T_c$ .

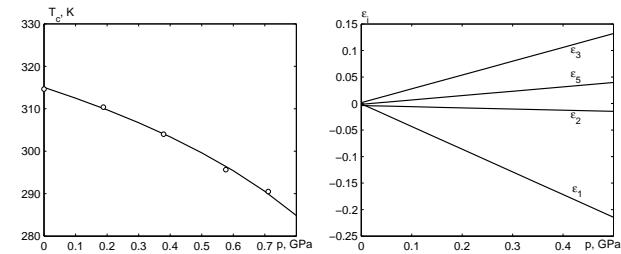


Рис. 12. Залежність від тиску температури переходу  $T_c$  з парафазу в сегнетофазу,  $\circ$  – [28].

Рис. 13. Залежність від гідростатичного тиску  $p$  деформацій  $\epsilon_i$  і  $\epsilon_5$  при  $T=320\text{K}$ .

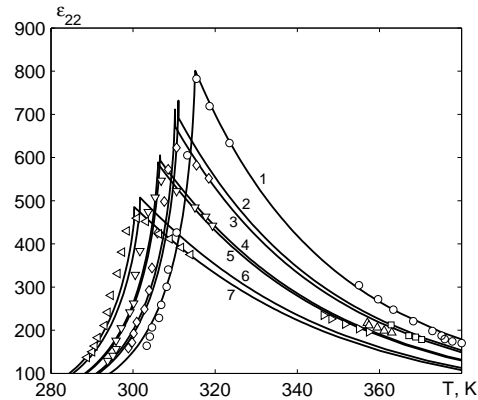


Рис. 14. Температурна залежність діелектричної проникності кристалу  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  з  $T_{c2} = 315\text{K}$  при різних значеннях гідростатичного тиску  $p$ , ГПа: 0.0 – 1,○; 0.153 – 2,□; 0.182 – 3,◇; 0.301 – 4,△; 0.315 – 5,▽; 0.441 – 6,▷; 0.478 – 7,◁; Точки – [28].

На рис.12 наведено залежність температури фазового переходу від гідростатичного тиску для кристалу  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ . Розраховані на основі запропонованих параметрів теорії  $T_c(p)$  добре кількісно описують експериментальні дані роботи [28].

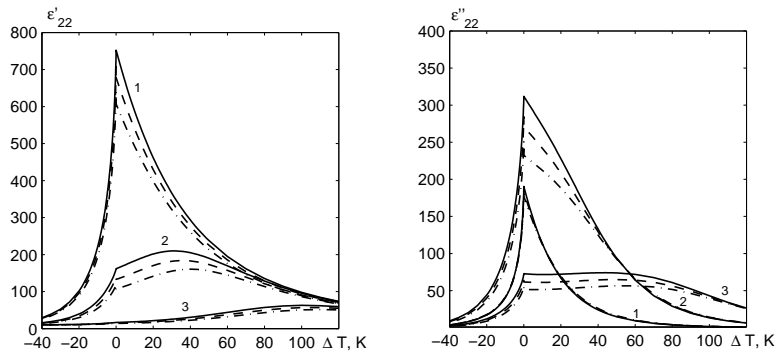


Рис. 15. Температурні залежності дійсної  $\epsilon'_{22}$  і уявної  $\epsilon''_{22}$  частин діелектричної проникності  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  при  $T_{c2} = 315\text{K}$  і різних частотах  $\nu$  (ГГц): 1.25 – 1, 10 – 2, 52.56 – 3 та різних тисках (ГПа): 0.0 – суцільна, 0.1 – штрихова, 0.2 – штрихпунктирна лінії.

Залежність деформацій від гідростатичного тиску  $\epsilon_i$  і  $\epsilon_5$  наведена на рис. 13 при  $T=320\text{K}$ . Розрахунки показують, що температурний хід деформацій  $\epsilon_i$  і  $\epsilon_5$  визначаються значеннями “затравочних” пружних сталей  $c_{ij}^{E0}$ , а деформаційні потенціали  $\delta_i$ ,  $\delta_5$ ,  $\varphi_i$ ,  $\varphi_5$  лише незначно впливають на значення деформацій  $\epsilon_i$  і  $\epsilon_5$ .

Запропонована теорія дала можливість описати вплив гідростатичного тиску на діелектричну проникність кристалу (рис.14). При збільшенні тиску максимальне значення проникності зменшується. Так само зменшується і значення дійсної  $\epsilon'_{22}$  і уявної  $\epsilon''_{22}$  частин діелектричної проникності  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  при збільшенні частоти і тиску (рис.15).

## 6. Висновки

У даній роботі на основі модифікованої моделі протонного впорядкування у наближенні двочастинкового кластера розвинена теорія діелектричних, пружних та динамічних властивостей моноклінного  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ . Проведено ґрунтовний числовий аналіз залежності розрахованих характеристик від параметрів теорії і деформаційних параметрів. Знайдено оптимальні набори цих параметрів, які дали можливість описати наявні для них відповідні експериментальні дані. Запропонована теорія дала можливість описати вплив гідростатичного тиску на діелектричну проникність кристалу.

## Література

1. Susuki S., Arai K., Sumita M., Makita Y. X-ray diffraction study of monoclinic  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ . // J.Phys.Soc.Jap., 1983, 52, №7, p.2394-2400.
2. Hadiwara B.T., Iton K., Nakamura E., Komikae M., Makita Y. Structure of monoclinic rubidium dideuteriumphosphate  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  in the Intermediate phase. // Acta Cryst., 1984, C40. p.718-720.
3. Makita Y., Sumita M., Osaka T., Susuki S. New phase transitions and superlattice formation in monoclinic  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ . // Ferroelectrics, 1981., 39., p.1017-1020.
4. Bronowska W. High-temperature phenomena in  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  and  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ . Polymetric transformations or polymorphic phase transitions. // Material Science-Poland, 2006, v.24, p.229-236.
5. Magome E., Komukae M., Machida M. Crystal structure of mon-



- oclinic  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  in the ferrielectric phase // J.Korean Phys.Soc. 2007, v.51, p.840-842.
6. Mattauch S. Untersuchung der strukturellen Phasenübergänge und Domänenbildung in der ferroischen Modellsystemen  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ . // Ph.D. Thesis Technischen Aachen.-2003, p.146.
  7. Shchur Ya. On the issue of superstructure phase transitions in monoclinic  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  crystal // J. Phys.: Condens.Matter., 2008, v.20, p.195212-1-8.
  8. Sumita M., Osaka T., Makita Y. New phase transitions of monoclinic  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  and its forced transition to the ferroelectric state. // J.Phys.Soc.Jap.,1981, 50, №1, p.154-158.
  9. Osaka T., Sumita M., Makita Y. Ferroelectricity of monoclinic  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ . // J.Phys.Soc.Jap.,1983, 52, №4, p.1124-1126.
  10. Baranov A.I., Fedosyuk R.M., Ivanov N.R., Sandler V.A., Shuvalov Z.A., Grigas J., Miseris R. Phase transitions in monoclinic  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ . // Ferroelectrics, 1987., 72., p.59-66.
  11. Kityk A.V., Shchur Ya.I., Lutsiv-Shumskii L.R., Vloch O.G. On the acoustic properties of  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  and  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  crystals near phase transitions under hydrostatic pressure // J. Phys. Condens. Matter. - 1994. - Vol. 6. - p.699-712.
  12. Pykacz B.H., Czaplak Z., Mroz J. Dielectric properties of monoclinic  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ . // Acta phys.Pol., 1984, A66, №6, p.639-642.
  13. Sumita M., Osaka T., Makita Y. Dielectric studies of monoclinic  $\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x\text{D}_2\text{PO}_4$  on the phase transitions // J.Phys.Soc.Jap., 1984, 53, №8, p.2784-2789.
  14. Komukae M., Makita Y. Critical slowing-down and static dielectric constant of monoclinic  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ . // J.Phys.Soc.Jap.,1985, 54, №11, p.4359-4369.
  15. Komukae M., Kawashima K., Osaka T. High-temperature phase transitions in  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ . // J.Phys.Soc.Jap., 2000, v.69, p.2076-2081.
  16. Komukae M., Kawashima K., Osaka T. High-temperature phase transitions in  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ . // Ferroelectrics, 2002, v.272, p.291-296.
  17. Moriyoshi C., T. Fujii T., Itoh K. Structure determination of monoclinic  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  in the high-temperature phase. // Ferroelectrics, 2002, v.269, p.273-278.
  18. Moriyoshi C., T. Fujii T., Itoh K. Spontaneous strain of monoclinic  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  in the intermediate phase. // Ferroelectrics, 2003, v.270, p.75-82.
  19. Miseris R., Grigas J., Shuvalov Z.A., Baranov A.I. Microwave dielectric dispersion in  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ . // Ferroelectrics, 1987, 72., p.83-

- 87.
20. Levitsky R.R., Zachek I.R., Kutny I.V., Schur J.J., Grigas J., Miseris R. Relaxational dynamics of monoclinic ferroelectric  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ . // Ferroelectrics, 1990, 110, p.85-98.
21. Стасюк И.В., Зачек И.Р., Левицкий Р.Р., Щур Я.Й., Кутный И.В., Миц Е.В. Динамика и термодинамические свойства моноклинного  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ . - Киев, 1989, 39с. (Препринт АН УССР, Ин-т теор. физики, ИТФ-89-53Р).
22. Стасюк И.В., Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Щур Я.Й., Кутный И.В., Миц Е.В. Влияние всестороннего давления на фазовый переход, термодинамические и динамические свойства квазиодномерных сегнетоактивных соединений с водородными связями. - Львів, 1991, 28с. (Препр. / НАН України. Ін-т фіз. конденс. систем; ICMP-91-4Р).
23. Зубарев Д.Н. Неравновесная статистическая термодинамика. - М.: Наука, 1971. - 416 с.
24. Зубарев Д.Н. Современные методы статистической теории неравновесных процессов // В кн. Итоги науки и техники. Современные проблемы математики. - М.: ВINITI, 1980. - Т.15. - С.131-226.
25. Berim G.O., Kessel A.R. Kinetics of the Ising magnet. I. General theory // Physica. - 1980. - Vol.101A, N 1. - P. 112-126.
26. Berim G.O., Kessel A.R. Kinetics of the Ising magnet. II. One-dimensional model // Physica. - 1980. - Vol. 101 A, N 1, - P.127-144.
27. Glauber J. Time-dependent statistics of the Ising model // J. Math. Phys. - 1963. - Vol. 4, N2. - P. 294-307.
28. Gesi K., Ozawa K., Osaka T., Makita Y. Effect of hydrostatic pressure on the phase transitions in monoclinic and tetragonal  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  crystals. // J.Phys.Soc.Jap., 1983, v.52, p.2538-2543.
29. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Вдович А., С. Поздовжні статичні діелектричні, п'єзоелектричні, пружні та теплові властивості квазіодновимірних сегнетоелектриків типу  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  // ФХТТ, 2012, 13, с.40-47.
30. Shchur Y. On the issue of superstructure phase transitions in monoclinic  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  crystal // J.Phys.: Condens. Matter, 2008, v.20, 195212 (8pp).

# CONDENSED MATTER PHYSICS

The journal **Condensed Matter Physics** is founded in 1993 and published by Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine.

**AIMS AND SCOPE:** The journal **Condensed Matter Physics** contains research and review articles in the field of statistical mechanics and condensed matter theory. The main attention is paid to physics of solid, liquid and amorphous systems, phase equilibria and phase transitions, thermal, structural, electric, magnetic and optical properties of condensed matter. *Condensed Matter Physics* is published quarterly.

**ABSTRACTED/INDEXED IN:** Chemical Abstract Service, Current Contents/Physical, Chemical&Earth Sciences; ISI Science Citation Index-Expanded, ISI Alerting Services; INSPEC; "Referativnyi Zhurnal"; "Dzherelo".

**EDITOR IN CHIEF:** Ihor Yukhnovskii.

**EDITORIAL BOARD:** T. Arimitsu, *Tsukuba*; J.-P. Badiali, *Paris*; B. Berche, *Nancy*; T. Bryk (Associate Editor), *Lviv*; J.-M. Caillol, *Orsay*; C. von Ferber, *Coventry*; R. Folk, *Linz*; L.E. Gonzalez, *Valladolid*; D. Henderson, *Provo*; F. Hirata, *Okazaki*; Yu. Holovatch (Associate Editor), *Lviv*; M. Holovko (Associate Editor), *Lviv*; O. Ivankiv (Managing Editor), *Lviv*; Ja. Ilnytskyi (Assistant Editor), *Lviv*; N. Jakse, *Grenoble*; W. Janke, *Leipzig*; J. Jedrzejewski, *Wroclaw*; Yu. Kalyuzhnyi, *Lviv*; R. Kenna, *Coventry*; M. Korynevskii, *Lviv*; Yu. Kozitsky, *Lublin*; M. Kozlovskii, *Lviv*; O. Lavrentovich, *Kent*; M. Lebovka, *Kyiv*; R. Lemanski, *Wroclaw*; R. Levitskii, *Lviv*; V. Loktev, *Kyiv*; E. Lomba, *Madrid*; O. Makhnety, *Chernivtsi*; V. Morozov, *Moscow*; I. Mryglod (Associate Editor), *Lviv*; O. Patsahan (Assistant Editor), *Lviv*; O. Pizio, *Mexico*; N. Plakida, *Dubna*; G. Ruocco, *Rome*; A. Seitsonen, *Zürich*; S. Sharapov, *Kyiv*; Ya. Shchur, *Lviv*; A. Shvaika (Associate Editor), *Lviv*; S. Sokolowski, *Lublin*; I. Stasyuk (Associate Editor), *Lviv*; J. Strečka, *Košice*; S. Thurner, *Vienna*; M. Tokarchuk, *Lviv*; I. Vakarchuk, *Lviv*; V. Vlachy, *Ljubljana*; A. Zagorodny, *Kyiv*

## CONTACT INFORMATION:

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