

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

ТЕРМОДИНАМІКА ТА ДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СЕГНЕТОАКТИВНИХ СПОЛУК СІМ'Ї KN_2PO_4 . УНІФІКОВАНА МОДЕЛЬ

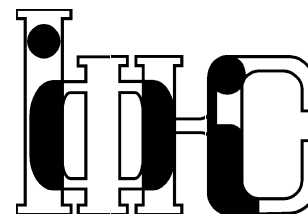
Роботу отримано 21 березня 2008 р.

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-08-04U

Р.Р.Левицький, І.Р.Зачек, А.С.Вдович

ТЕРМОДИНАМІКА ТА ДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
СЕГНЕТОАКТИВНИХ СПОЛУК СІМ'Ї KN_2PO_4 .
УНІФІКОВАНА МОДЕЛЬ

ЛЬВІВ

УДК: 538.953, 538.956, 537.2, 537.9

PACS: 77.22.Ch, 77.22.Gm, 77.84.Fa

Термодинаміка та динамічні властивості сегнетоактивних сполук сім'ї KN_2PO_4 . Уніфікована модель

Р.Р.Левицький, І.Р.Зачек, А.С.Вдович

Анотація. В рамках запропонованої уніфікованої протонної моделі сегнетоактивних сполук сім'ї KN_2PO_4 розраховано термодинамічні та поздовжні і поперечні динамічні характеристики сегнетоелектриків типу KD_2PO_4 та антисегнетоелектриків типу $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ в наближенні чотиричастинкового кластера з врахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій. Результати теоретичного розрахунку для сегнетоелектриків типу $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ та антисегнетоелектриків типу $\text{N}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_4(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$, отримані в наближенні середнього кристалу, співставлено з відповідними експериментальними даними. При належному виборі параметрів запропонована теорія дає добрий кількісний опис експериментальних даних для цих сполук.

Thermodynamics and dynamical properties of the KN_2PO_4 type ferroelectric compounds. Unified model

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

Abstract. Within the proposed unified proton model for ferroelectric KN_2PO_4 type compounds thermodynamic and longitudinal and transverse dynamic characteristics of the KN_2PO_4 type ferroelectrics and the $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ type antiferroelectrics are calculated in the four-particle cluster approximation taking into account short-range and long-range interactions. Theoretical calculation results for $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ type ferroelectrics and $\text{N}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_4(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ type antiferroelectrics obtained in mean crystal approximation are compared with corresponding experimental data is done. At proper choice of a parameter set the developed theory provides correct description of the experimental data for these compounds.

1. Вступ

Проблема дослідження фізичних властивостей сегнетоактивних матеріалів за своєю широтою, актуальністю та практичним значенням займає одне з центральних місць у фізиці конденсованого стану. Наявність багаточисельних класів сегнетоактивних сполук з різними кристалічною структурою і хімічним складом вимагає розробки універсальних методів дослідження механізмів фазових переходів і розвитку загальних мікроскопічних підходів, які дозволили б пояснити аномалії їх фізичних характеристик, що супроводжують фазові переходи. Незважаючи на певні успіхи, досягнуті в останні десятиріччя минулого століття, загальна мікроскопічна теорія сегнетоелектричних явищ ще далека до свого завершення.

У зв'язку з цим дуже актуальною проблемою є розробка мікроскопічних теорій для кожного конкретного типу сегнетоактивних сполук. З огляду на це особливий інтерес представляють сегнетоактивні сполуки з водневими зв'язками типу ортофосфатів. Загальна формула ортофосфатів має вигляд MH_2XO_4 або MD_2XO_4 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4 (\text{ND}_4)$; $\text{X} = \text{P}, \text{As}$). Можливості широкого ізоморфного заміщення атомів і вирощування кристалів високої якості в поєднанні з багатим набором цікавих фізичних властивостей і порівняно простою структурою кристалів цієї сім'ї зробили їх дуже популярними об'єктами теоретичних та експериментальних досліджень.

Минуло майже сімдесят років від часу відкриття сегнетоелектричних властивостей KN_2PO_4 . Протягом цього часу дослідженню фазових переходів і фізичних характеристик сегнетоактивних сполук сім'ї KN_2PO_4 була присвячена величезна кількість робіт, а також цілий ряд монографій та оглядів (див., напр., [1]- [26]). Найбільш помітною особливістю розвитку фізики сегнетоактивних сполук типу KN_2PO_4 є тісна взаємодія між теорією та експериментом, яка вважається важливим джерелом досягнутого в даний час прогресу в мікроскопічному розумінні їх властивостей. Однак, на жаль, до цього часу ще не створена послідовна мікроскопічна теорія сегнетоактивних сполук з водневими зв'язками, яка дала б у рамках єдиного підходу кількісний опис наявних для них багаточисельних експериментальних результатів. У зв'язку з цим в даній роботі ми обговоримо найважливіші результати, отримані при дослідженні сегнетоактивних сполук сім'ї KN_2PO_4 , і коротко зупинимось на проблемах, які ще необхідно розв'язати.

Характерною рисою їх кристалічної структури є наявність коротких водневих зв'язків $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$, які з'єднують тетраедри PO_4

(див. [4]- [12]). Ці зв'язки є досить сильними і не змінюються помітно з температурою. Вважається, що фазові переходи в кристалах сім'ї KN_2PO_4 тісно пов'язані із впорядкуванням протонів на $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ зв'язках, ефективний потенціал яких є двомінімумним. Вище температури фазового переходу обидва мінімуми заселені протонами статистично рівномірно, а в низькотемпературній області має місце спонтанна асиметрія заселеності. В антисегнетоелектриках типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, крім зв'язків $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, є ще $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ зв'язки, які є довшими та слабшими і помітно змінюються з температурою. Незважаючи на те, що ці зв'язки не беруться до уваги у відомих для цих кристалів моделях протонного впорядкування, вони все-таки мають безпосереднє відношення щодо особливостей протонного впорядкування у них. Роль цих зв'язків була з'ясована авторами роботи [27]. Було показано, що вони можуть приводити до ефективної антисегнетоелектричної взаємодії між протонами, що знаходяться на $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ зв'язках. Ця взаємодія може мати і сегнетоелектричний характер, але не повинна перевищувати певної граничної величини.

Структура сегнетоактивних сполук сім'ї KN_2PO_4 була встановлена на основі рентгеноструктурних та нейтронографічних досліджень [28]- [31]. У парафазі ці сполуки кристалізуються в класі $4m$ тетрагональної сингонії з чотирма молекулами в об'ємноцентрованій елементарній комірці, просторова група $I4_2d$ з нецентросиметричною точковою групою D_{2d}^{12} [28, 29]. У полярній фазі просторовою групою сегнетоелектриків сім'ї KN_2PO_4 є Fdd (точкова група C_{2v}^{19}) ромбічної сингонії з осями, повернутими відносно кристалографічних осей парафази на 45° . Елементарна комірка при цьому містить вісім формульних одиниць. Фазовий перехід у цих кристалах із тетрагональної структури в ромбічну обумовлений впорядкуванням протонів на $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ зв'язках, яке приводить до незначного ромбічного спотворення вихідної комірки. Основні структурні зміни сегнетоелектриків типу KN_2PO_4 [28, 29] при фазовому переході пов'язані із взаємним розворотом тетраedrів PO_4 та зміщенням атомів калію (на $0,06 \text{ \AA}$) і фосфору (на $0,05 \text{ \AA}$) вздовж c -осі кристалу в протилежних напрямках. При цьому тетраедри PO_4 практично не деформуються, а довжина водневих зв'язків майже не змінюється.

Просторовою групою антисегнетоелектриків типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ нижче точки антисегнетоелектричного фазового переходу є $P2_12_12_1$ [30]. Фазовий перехід у кристалах цього типу також супроводжується незначним орторомбічним спотворенням тетрагональної фази. Але при цьому нові a - і b -осі збігаються зі старими a -осями. Число молекул в елементарній комірці зберігається. Принципово важливи-

ми для розуміння мікроскопічного механізму фазового переходу в антисегнетоелектриках типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ були нейтронографічні дослідження Хевата [32], в яких вперше експериментально було встановлено характер впорядкування протонів у цього типу кристалах. Слід відзначити, що впорядкування протонів у цих кристалах супроводжується помітними зміщеннями азоту і фосфору перпендикулярно до c -осі кристалу в протилежних напрямках. При цьому тетраедри PO_4 і NH_4 помітно деформуються, а сусідні вздовж c -осі групи PO_4 і NH_4 поляризуються в протилежних напрямках [32]. В антисегнетоелектриках типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ має місце чітко виражений фазовий перехід першого роду, який супроводжується стрибкоподібними змінами компонент тензора діелектричної сприйнятливості та теплоємності [8, 12]. Оптичні вимірювання показали, що нижче температури фазового переходу в цих кристалах має місце надструктура [33]. Вона полягає в тому, що центр об'ємноцентрованої тетрагональної елементарної комірки, еквівалентний вище температури фазового переходу її вершинам, у низькотемпературній фазі стає їм вже нееквівалентним.

Детальний аналіз поведінки фізичних характеристик сегнетоактивних сполук сім'ї KN_2PO_4 свідчить про те, що ізоморфне заміщення атомів у кристалі KN_2PO_4 приводить до помітної зміни його властивостей. Дуже суттєво змінюються фізичні властивості кристалу KN_2PO_4 при заміщенні K на NH_4 і Cs . У першому випадку фазовий перехід стає антисегнетоелектричним, а в другому – змінюється симетрія кристалу і структура системи водневих зв'язків. У даний час відомо, що в сегнетоелектриках типу CsH_2PO_4 має місце квазіодновимірний характер впорядкування протонів на водневих зв'язках (див. [34]- [40]). Квазіодновимірний характер впорядкування протонів має місце також і в сегнетоелектриках типу RbHPO_4 (див. [41]- [44]). У сегнетоактивних сполуках RbD_2PO_4 ще суттєвіше змінюється система водневих зв'язків і мають місце два фазові переходи (див. [45]).

Однак найбільш фундаментальні результати отримуються при дослідженні частково дейтерованих сегнетоактивних сполук сім'ї KN_2PO_4 . Було встановлено (див. [4]- [16] [26], [46]- [48]), що заміна протонів дейтронами в цього типу кристалах приводить до суттєвої зміни їх температур фазових переходів, рухливості доменних стінок, теплових і діелектричних властивостей. Ці результати свідчать про важливу роль водневих зв'язків у фазових переходах у цього типу сполуках.

У сегнетоактивних кристалах сім'ї KN_2PO_4 залежно від характе-

ру розташування протонів у подвійних потенціальних ямах на водневих зв'язках біля тетраедрів PO_4 можуть реалізуватись різні конфігурації груп H_nPO_4 ($n = 0, 1, \dots, 4$), які надалі згідно з [1] будемо називати поляризаційними групами. Існує $2^4 = 16$ можливих конфігурацій чотирьох протонів, які оточують дану групу PO_4 . Серед них найбільш ймовірними є конфігурації з двома протонами поблизу даного тетраедра PO_4 (див. [1]–[5]) (всього їх шість). Серед них у випадку KN_2PO_4 найбільш вигідними є дві – з протонами поблизу “верхніх” чи “нижніх” (стосовно c -осі кристалу) атомів кисню. Такі комплекси мають дипольні моменти в напрямку c -осі кристалу. Чотири конфігурації H_2PO_4 (бокові конфігурації), в яких один протон пов'язаний із верхнім, а другий з нижнім атомом кисню, відповідають станам з енергією ε . Вісім конфігурацій H_3PO_4 і HPO_4 відповідають станам з більш високою енергією w . Стани без протонів і стани з чотирма протонами поблизу тетраедра PO_4 мають ще більшу енергію w_1 .

Перша мікроскопічна модель фазового переходу в сегнетоелектриках типу KN_2PO_4 була запропонована Слетером [49]. Ця модель базується на таких припущеннях: лише один протон припадає на водневий зв'язок; кожна група PO_4 має біля себе лише два протони (так зване правило льоду); енергія груп H_2PO_4 з протонами на двох “верхніх” чи двох “нижніх” зв'язках є менша від енергії груп H_2PO_4 з іншими конфігураціями протонів на величину ε . Слетер отримав вираз для вільної енергії і розрахував на основі цього виразу діелектричну сприйнятливості, температуру фазового переходу T_c та ентропію переходу. Одним із найбільших успіхів теорії Слетера є те, що вона дає близьке до експериментального значення ентропії переходу. Водночас ця теорія має і недоліки: вона передбачає такий фазовий перехід, при якому вільна енергія в сегнетофазі є незалежною від поляризації константою і не відтворює істинного температурного ходу спонтанної поляризації.

Пізніше модель Слетера неодноразово обговорювали і вдосконалювали: були враховані поляризаційні групи HPO_4 і H_3PO_4 – конфігурації Такагі [50], а також поляризаційні групи PO_4 і H_4PO_4 [1, 2]; ефективно вводили в модель і далекосяжну диполь-дипольну взаємодію [51]. Грунтовний аналіз згаданих вище теорій представлено в роботах [1, 2]. Було показано, що в рамках вдосконаленої теорії Слетера можна описати ряд наявних експериментальних результатів для сегнетоелектриків типу KN_2PO_4 . У роботі [52], врахувавши розщеплення деформацією u_6 енергії “верхніх”/“нижніх” протонних конфігурацій, теорію Слетера було розширено для дослідження тер-

модинамічних і п'єзоелектричних характеристик сегнетоелектриків типу KN_2PO_4 . Було розраховано статичні діелектричні сприйнятливості, п'єзомодулі та пружну сталу і досягнуто певного успіху в описі модифікованою теорією наявних експериментальних даних для сегнетоелектрика KN_2PO_4 .

Пізніше теорію Слетера було модифіковано для опису антисегнетоелектричного фазового переходу в $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Спочатку цей перехід пов'язували з обертанням амонію і вважали принципово відмінним від сегнетоелектричного фазового переходу в сегнетоелектриках типу KN_2PO_4 . Пов'язуючи фазовий перехід в $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ з впорядкуванням протонів, Нагамія [53] для опису фізичних характеристик цього кристалу використав модель Слетера. Однак більш вигідними при цьому він вважав бокові конфігурації протонів. Нагамія також запропонував картину впорядкування протонів у кристалах цього типу нижче температури фазового переходу, яка приводить до антисегнетоелектричного розташування диполів уздовж осі a (осі b). Пізніше експериментально було підтверджено, що впорядкована структура $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ має саме такий характер [32]. Однак тільки на основі зробленого Нагамією припущення не можна було передбачити перехід саме такого типу, який є у кристалі $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, оскільки при від'ємній слетерівській енергії ε у площині (ab) однаковою мірою можливі як антисегнетоелектричне, так і сегнетоелектричне дипольні впорядкування [54]. А для стабілізації відповідного кристала типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ дипольного впорядкування [32, 53] достатньо в модифікованій Нагамією слетерівській моделі врахувати далекосяжну взаємодію в наближенні ефективного поля [54]. Ще раз повернутись до глибшого осмислення розробленої теорії фазового переходу в антисегнетоелектричних ортофосфатах вимагали результати дослідження електронного парамагнітного резонансу, які були отримані в роботі [55]. Вони свідчать, що у невпорядкованій фазі в кристалі $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ існує більше “верхніх”/“нижніх” конфігурацій груп H_2AsO_4 , ніж бічних. Це вказує на те, що енергія ε у цьому кристалі може бути і додатною. Це означає, що $\varepsilon < 0$ не виступає тепер необхідною умовою антисегнетоелектричності. Пізніше справедливості такого висновку була показана в роботі [56]. У цій роботі було показано, що сильна електростатична диполь-дипольна взаємодія вздовж осей a чи b може забезпечити антисегнетоелектричний фазовий перехід зі встановленням передбаченого Нагамією впорядкування, але за умови, що додатна слетерівська енергія ε не перевищує деякого критичного значення.

Слід відзначити, що теорія Слетера та теорії, які виникли в ре-

зультаті її вдосконалення основну увагу концентрують на короткосяжній взаємодії протонів біля тетраедрів PO_4 . В деяких із цих теорій було враховано і далекосяжні взаємодії між протонами. Однак задані вище теорії нехтують квантовими ефектами, які пов'язані з перекриттям протонних хвильових функцій, що відповідають двом положенням рівноваги протона на водневому зв'язку.

Вагомий внесок у подальший розвиток статистичної теорії сегнетоелектриків типу KN_2PO_4 зробив Блінц [57]. Він запропонував модель, в основі якої лежить припущення про те, що протони на водневих $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ зв'язках у KN_2PO_4 типу кристалах рухаються в потенціальних ямах з двома мінімумами. При цьому перескоки протонів з одного мінімуму в другий здійснюються шляхом тунелювання. Грунтуючись на міркуваннях Блінца, де Жен [58] запропонував псевдоспіннову модель сегнетоелектрика з водневими зв'язками. Теорії, які базуються на цій моделі, ізотопічний ефект для температури фазового переходу, константи Кюри-Вейса та спонтанної поляризації пояснюють шляхом зміни параметра тунелювання через відмінність мас протона і дейтрона.

Проста псевдоспіннова модель сегнетоелектрика з водневими зв'язками, запропонована де Женом, знайшла свій розвиток у цілому ряді робіт. Були взяті до уваги інтерференційні ефекти між взаємодією та тунелюванням [3, 59, 60], а також реальна структура кристалів типу KN_2PO_4 та короткосяжні конфігураційні взаємодії між протонами біля тетраедрів PO_4 [3]- [6], [59, 61, 62].

Виникнення спонтанної поляризації в сегнетоелектриках типу KN_2PO_4 внаслідок іонних зміщень та деформації елементарних комірок можна пов'язувати з нестабільностями кристалічної ґратки відносно певних оптичних (сегнетоактивних) та акустичних коливань. Ці нестабільності є наслідком зв'язку важких іонів (K і груп PO_4) з рухом протонів на водневих зв'язках. Впорядкування останніх, як було вже відзначено нами раніше, ініціює відповідні іонні зміщення і приводить до фазового переходу. Протон-ґраткову взаємодію в сегнетоелектриках типу KN_2PO_4 вперше вивчали автори роботи [63]. Вони досліджували поведінку одного протона в оточенні іонів, які коливаються. В загальному вигляді задача про протон-ґраткову взаємодію в кристалах сім'ї KN_2PO_4 була поставлена в роботі [64]. Автори роботи [59] вперше звернули увагу на важливість іонних зміщень у згаданих вище кристалах уздовж c -осі кристалу та обговорили нову модель фазового типу лад-безлад переходу в них, припускаючи, що мають місце дві можливі конфігурації для комплексу $(\text{K}-\text{PO}_4)$. Беручи до уваги цю ідею, Кобаяші [65] запропонував спрощену модель

KN_2PO_4 , в якій було враховано взаємодію протонів лише з оптичним коливанням комплексу $(\text{K}-\text{PO}_4)$. Пізніше ця модель обговорювалась у роботі [66]. Взаємодія протонів з акустичними та оптичними коливаннями в кристалах типу KN_2PO_4 найбільш повно була вивчена в роботах [67]- [69]. У роботі [69] ґрунтовно досліджено роль далекосяжних диполь-дипольних взаємодій у фазовому переході в цих кристалах та їх вплив на їх спонтанну деформацію і поляризацію. У ряді робіт (див., напр., [70]- [73]) псевдоспін-фононна модель сегнетоелектрика з водневими зв'язками була доповнена введенням четвірного фононного ангармонізму, роль якого в сегнетоелектриках типу KN_2PO_4 , на жаль, через нехтування в цих моделях суттєвими короткосяжними кореляціями до кінця не була виявлена.

Розвивались і динамічні аспекти теорії антисегнетоелектриків типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. У роботі [74] було запропоновано двопідґраткову модель даного типу антисегнетоелектриків, яка представляє собою дві протилежно поляризовані підґратки протонів, які тунелюють на $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ зв'язках. Пізніше [75] була врахована і протон-ґраткова взаємодія. Реальна структура кристалів типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ і протон-ґраткова взаємодія в них були враховані в роботах [76]- [78].

Таким чином, виходячи із добре обґрунтованої концепції про вирішальну роль протонної підсистеми у фазових переходах у сегнетоактивних кристалах сім'ї KN_2PO_4 і враховуючи взаємодію протонів з коливаннями важких атомів, було отримано для них ефективний псевдоспін-фононний гамільтоніан. При цьому були взяті до уваги конфігураційні кореляції протонів біля тетраедрів PO_4 , далекосяжні взаємодії між протонами та ефекти тунелювання протонів на водневих зв'язках.

Слід відзначити, що в роботі [79] для дослідження критичної моди в сегнетоелектриках типу KN_2PO_4 була запропонована та обговорювалась більш проста модель, яка ґрунтується на введенні так званих локальних нормальних координат. Гамільтоніан цієї моделі представляє собою фактично модель де Жена, однак з тією відмінністю, що псевдоспіннові оператори в цій роботі описують стан цілої комірки.

Отримання ефективного гамільтоніана для сегнетоактивних сполук з водневими зв'язками було принципово важливим для подальшого розвитку мікроскопічної теорії для них. Тут слід виділити два основні напрями, в яких в останні сорок п'ять років проводились теоретичні дослідження сегнетоактивних сполук типу лад-безлад, у тому числі і з водневими зв'язками.

У роботах першого напрямку моделі сегнетоактивних сполук з вод-

невими зв'язками, в тому числі і ортофосфатів, досліджувались на основі методу функцій Гріна, для розрахунку яких було використано різні варіанти розщеплення ланцюжка рівнянь для них [4,60,68], [71]-[75], [77,78], [80]-[86] та діаграмний метод для мацубарівських функцій Гріна (див. [62], [87]-[93]). При цьому в роботах [62,88], [90]-[93] було використано діаграмну техніку для спінових операторів Вакса, Ларкіна, Пікіна [94,95] в модифікованій формі, яка була запропонована Ізюмовим і Кассан-Огли [96,97]. У роботі [98] в рамках методу функціонального інтегрування (див. [99]) було розраховано вільну енергію і функції Гріна простої протон-іонної моделі сегнетоелектрика з водневими зв'язками. Було показано, що при самоузгодженому підході до розрахунку термодинамічних і динамічних характеристик моделей сегнетоактивних сполук з водневими зв'язками рівняння для параметра порядку слід отримувати з умови мінімуму вільної енергії. Цю умову задовільняють рівняння для параметра порядку, які отримані в роботах [88]-[92] на основі діаграмної техніки. Слід, однак, зауважити, що в роботі [89] при використанні для дослідження моделі де Жена методу мацубарівських функцій Гріна повного узгодження результатів для отриманих у ній фізичних характеристик не було досягнуто. Рівняння ж для параметра порядку, які були отримані при дослідженні моделей сегнетоактивних сполук з водневими зв'язками в рамках методу двочасових температурних функцій Гріна, слід вважати інтерполяційними.

У роботах [90,93] були проведені оцінки загасання м'якої моди в сегнето- та антисегнетоелектриках з водневими зв'язками. Більш детальне дослідження спектру зв'язаних псевдоспін-фононних коливань та його загасання в сегнетоелектриках типу KN_2PO_4 на основі простої протон-іонної моделі проведено в роботі [98]. Було показано, що поблизу температури фазового переходу T_c ($T > T_c$) у системі мають місце довгохвильові слабозагасаючі псевдоспінові коливання. Водночас фононна мода є загасаючою у широкій температурній області. Однак вичерпного дослідження залежності спектра зв'язаних псевдоспінових коливань та його загасання від температури та квазіімпульсу для сегнетоактивних сполук сім'ї KN_2PO_4 до цього часу не проведено.

Таким чином, у роботах першого напрямку на основі моделі де Жена та її модифікацій основна увага була зосереджена на динамічних аспектах теорії сегнетоактивних сполук із водневими зв'язками, у тому числі й ортофосфатів. Проводилось дослідження спектру елементарних збуджень та деяких термодинамічних характеристик цих сполук. Вважалось встановленим, що врахування у розвинених тео-

ріях тунелювання протонів на водневих зв'язках дає змогу пояснити спостережуваний ізотопічний ефект температури фазового переходу та деяких термодинамічних характеристик сегнетоелектриків типу KN_2PO_4 та антисегнетоелектриків типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Було також показано, що в спектрі колективних збуджень сегнетоактивних сполук сім'ї KN_2PO_4 має місце м'яка мода, яка в точці фазового переходу прямує до нуля при $\vec{k} \rightarrow \vec{z}$ (вектори $\vec{z}$ у кристалах типу KN_2PO_4 утворюють зірку, яка визначає напрям спонтанної поляризації та деформацію кристалу при переході в низькотемпературну фазу). У випадку антисегнетоелектриків типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ $\vec{z}^i = \vec{k}_z = \frac{1}{2}(\vec{b}_1 + \vec{b}_2 + \vec{b}_3)$ ($\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ – вектори оберненої ґратки). Отримана в роботі [75] м'яка антисегнетоелектрична мода в $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ була виявлена в експериментах по розсіянню повільних нейтронів [100]. У випадку ж KN_2PO_4 згідно з [69] зірка $\{z\}$ складається із чотирьох векторів, які беруть свій початок із центра зони Бріллюена і спрямовані вздовж осей a і b (напрями цих осей збігаються з напрямками водневих зв'язків).

Таким чином, ми коротко обговорили отримані в даному напрямку результати для сегнетоактивних сполук сім'ї KN_2PO_4 , які ґрунтуються на протонній та протон-іонній моделях цих кристалів. Нами були виявлені деякі аспекти динаміки цих сполук і була показана можливість єдиного підходу до побудови динамічної теорії ортофосфатів.

Слід відзначити, що на основі отриманих у рамках даного напрямку результатів у ряді робіт (див., напр., [4]-[16], [101]-[115]) проводилось обговорення відповідних експериментальних даних для деяких термодинамічних і динамічних характеристик сегнетоелектриків типу KN_2PO_4 та антисегнетоелектриків типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Однак, через нехтування в цих роботах важливими для згаданих сполук п'єзоелектричними (див. [116]-[118]) та короткосяжними взаємодіями отримані в них результати в рамках використаних наближень не можуть забезпечити належний якісний, а тим більше кількісний опис наявних для них експериментальних даних.

У роботах другого напрямку (див. [4]-[6], [17]-[19], [25,26,59,61], [76]-[78]) основна увага була зосереджена на побудові статистичної теорії сегнетоелектриків типу KN_2PO_4 та антисегнетоелектриків типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. При цьому слід відзначити, що характерною рисою фазових переходів у сегнетоактивних сполуках типу ортофосфатів є вузькість температурної області, в якій відбуваються зміни і мають місце особливості їх динамічних і термодинамічних характеристик. У зв'язку з цим найбільш успішний опис термодинамічних і динаміч-

них властивостей цих сполук може бути досягнутий на основі методу кластерних розвинень, який через послідовне врахування короткосяжних кореляцій між протонами на водневих зв'язках дає більш правильні результати, ніж, наприклад, наближення молекулярного поля (НМП).

Дуже важливі результати, які значно зміцнили позиції протонної моделі і забезпечили значний прогрес у розвитку мікроскопічної теорії сегнетоактивних сполук сім'ї KN_2PO_4 , були майже одночасно отримані авторами робіт [59, 61]. У роботі [59] на основі досить загальних положень було отримано основний псевдоспіновий гамільтоніан протонної моделі сегнетоелектриків типу KN_2PO_4 , який у спрощеній формі має вигляд гамільтоніана роботи [58]. Отримані в цій роботі в наближенні чотиричастинкового кластера (НЧК) результати узгоджуються з отриманими раніше результатами модельних теорій [1, 2]. Блінц і Светіна [61] також отримали ефективний гамільтоніан протонної моделі сегнетоелектриків типу KN_2PO_4 , врахувавши тунелювання протонів на водневих зв'язках, короткосяжні конфігураційні та далекосяжні взаємодії між протонами. В НЧК за короткосяжними і в НМП за далекосяжними взаємодіями ними було отримано вільну енергію і на її основі термодинамічні характеристики сегнетоелектриків типу KN_2PO_4 . У класичній границі їх результати узгоджуються з результатами роботи [59] і модельних теорій [1, 2]. Авторами роботи [61] було проведено ґрунтовний числовий аналіз отриманих результатів і вивчено вплив на розраховані фізичні характеристики параметрів короткосяжної і далекосяжної взаємодій та тунелювання.

ґрунтовні експериментальні дослідження фізичних характеристик сегнетоактивних сполук сім'ї KN_2PO_4 дали змогу осмислити деталі мікромеханізму фазового переходу в цих кристалах. Ізоморфність структури ортофосфатів у парафазі, якісна подібність поведінки більшості фізичних характеристик сегнетоелектриків типу KN_2PO_4 та антисегнетоелектриків типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ вказували на необхідність пошуку єдиного підходу в побудові мікроскопічної теорії для обох типів кристалів.

У роботі [76], виходячи із добре обґрунтованої концепції про вирішальну роль протонної підсистеми в сегнетоактивних сполуках сім'ї KN_2PO_4 , було послідовно отримано ефективний гамільтоніан протонної моделі цих сполук. Була запропонована статистична теорія сегнетоактивних сполук типу ортофосфатів, у рамках якої в НЧК із врахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій було розраховано і досліджено вільну енергію їх протонної підсистеми і вста-

новлено можливі типи впорядкування протонів у структурі ортофосфатів. З'ясувалось, що до двох із них відносяться впорядкування протонів, які спостерігаються в сегнетоелектриках типу KN_2PO_4 та антисегнетоелектриках типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Було показано, що фазовий перехід в антисегнетоелектричних ортофосфатах можливий лише при врахуванні далекодії. Аналогічний висновок у рамках більш простої моделі, як вже було нами відзначено раніше, було зроблено й авторами роботи [54]. Пізніше в роботі [119] в НЧК були розраховані функції розподілу дейтронів і компоненти тензора статичної діелектричної проникності сегнетоелектриків типу KD_2PO_4 та антисегнетоелектриків типу $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$.

Представлений вище дуже стислий аналіз наявних для сегнетоактивних сполук типу ортофосфатів робіт другого напрямку засвідчив, що основні результати для термодинамічних характеристик цих сполук отримані в НЧК. Фазовий перехід і термодинамічні властивості ортофосфатів неодноразово обговорювались на основі розвинених теорій. При цьому дуже важливо було виявити питання щодо адекватності запропонованих теорій конкретним сегнетоактивним кристалам. Для цього необхідно було провести детальний числовий аналіз отриманих у рамках запропонованих теорій результатів для їх фізичних характеристик і визначити параметри теорії, які входять в конкретні вирази для них. Однак не завжди це питання вирішувалось послідовно. В багатьох випадках обговорювались експериментальні дані для обмеженого числа розрахованих фізичних характеристик, а визначились всі наявні параметри теорії, які входили у вирази для цих характеристик. Розрахунок же інших характеристик на основі отриманих параметрів теорії не завжди проводився. В результаті дуже часто отримані на основі експериментальних даних для обмеженого числа фізичних характеристик параметри теорії виявлялись не оптимальними. Слід відзначити, що проблема отримання оптимальних параметрів теорії для ортофосфатів вирішувалась авторами різних робіт із використанням різних методик. Безперечно найбільш сприятливою є ситуація, коли число фізичних характеристик, які розраховуються в рамках запропонованої теорії переважає кількість мікропараметрів, які необхідно визначити, використовуючи відповідні експериментальні дані.

Ми вже відзначали, що запропонована в роботі [61] теорія вимагає великого об'єму складних числових розрахунків. Напевно тому її автори обмежились лише дослідженням можливого впливу різних параметрів теорії на розраховані ними фізичні характеристики. Велике бажання використати теорію роботи [61] для опису експеримен-

тальних даних сегнетоелектриків типу KN_2PO_4 , не проводячи громіздких числових розрахунків, привело авторів роботи [120] до ідеї щодо наближеного врахування вкладу від тунелювання. Вони провели розрахунок вільної енергії, обмежившись першим порядком розкладу власних значень чотиричастинкового гамільтоніана за малим параметром. Були зроблені ними також певні наближення при розв'язуванні трансцендентних рівнянь для визначення варіаційних параметрів теорії. Загалом ці наближення привели до помітної неточності отриманих числових результатів для фізичних характеристик сегнетоелектриків типу KN_2PO_4 , які досліджувались. Згідно з [121] неточність розрахунку фізичних характеристик у роботі [120] навіть поблизу температури фазового переходу складає більше 10 %. Важливим моментом роботи [120] є обговорення причини нефізичної поведінки термодинамічних характеристик протонної моделі з тунелюванням в НЧК, яку вони пояснюють заміною взаємодії всередині чотиричастинкового кластера класичними полями, що недопустимо при наявності в гамільтоніані некомутуючих операторів. Така заміна еквівалентна наявності двох умов самоузгодження. Автори даної роботи також стверджують, що при відсутності умови поперечного узгодження низькотемпературна нефізичність не виникає. Однак при описі фазового переходу, коли теплові флуктуації важливіші за квантові, відсутність умови поперечного узгодження значно погіршує точність розрахунку вільної енергії, що впливає із варіаційних міркувань.

Особливо слід відзначити роботу [121], автори якої вперше здійснили систематичне дослідження в рамках кластерного наближення залежності від параметрів теорії температурної зміни параметра протонного впорядкування, температури фазового переходу, температури і константи Кюри-Вейса (T_0, C_{CW}), ентропії переходу $S_c(T_c + 0)$ і теплоємності протонної моделі сегнетоелектриків сім'ї KN_2PO_4 з тунелюванням. У цій роботі було визначено параметри теорії для всіх сегнетоелектриків типу KN_2PO_4 . Основним критерієм визначення цих параметрів було узгодження теорії з експериментом для температурної залежності величини $\sqrt{\Delta S/S_c}$ ($\Delta S = S_c - S$) в області фазового переходу ($T_c - T/T_c \leq 0,005$), розмір якої не більший за 1,5 К. Головним недоліком цього критерію виступає потреба акцентування на дуже вузьку область температур. Це обумовлено двома об'єктивними факторами. Перший фактор – це найточніше виконання в околі температури фазового переходу співвідношення пропорційності між параметром протонного впорядкування і величиною $\sqrt{\Delta S/S_c}$. Другий же фактор пов'язаний із найбільшою точ-

ністю розрахунку дуже близько до T_c величини $\sqrt{\Delta S/S_c}$ на основі експериментальних даних для теплоємності. Хоча робота [121] стала певним підсумком активного дослідження протонної моделі з тунелюванням, яке було започатковане авторами роботи [61], але вона не дає повного уявлення про реальні можливості цієї моделі щодо належного опису нею експериментальних даних для сегнетоелектриків сім'ї KN_2PO_4 . Фактично авторами згаданої вище роботи не було запропоновано алгоритму для визначення оптимальних параметрів теорії для цих кристалів. Не було ними також розраховано, використовуючи отримані мікропараметри для кристалів, які досліджувались, інші їх фізичні характеристики, які не були використані для вибору знайдених мікропараметрів. Висловлені вище зауваження стосуються і роботи [122], автори якої здійснили коригування параметрів роботи [121] з метою покращання узгодження теорії з експериментом для спонтанної поляризації. Одним із важливих результатів роботи [121] є доказ того, що кластерні енергії дейтерованих кристалів є значно вищими порівняно з недейтерованими. Поряд із тунелюванням згаданий факт є дуже важливим для опису ізотопічного ефекту термодинамічних і динамічних характеристик у сегнетоелектриках сім'ї KN_2PO_4 .

Грунтовне дослідження протонної моделі сегнетоелектриків типу KN_2PO_4 з короткосяжними і далекосяжними взаємодіями та тунелюванням було проведено авторами робіт [123, 124]. Ними запропоновано методику аналітичного розрахунку компонент тензора статичної діелектричної сприйнятливості. Проведено розрахунки термодинамічних і діелектричних характеристик моделі та їх ґрунтовний числовий аналіз, вивчено особливості фазового переходу в сегнетоелектриках типу KN_2PO_4 . Встановлено загальні закономірності зміни фізичних характеристик цих кристалів у залежності від значень модельних параметрів. На основі цих закономірностей запропоновано підхід для отримання оптимальних модельних параметрів сегнетоелектриків типу KN_2PO_4 , використовуючи який можна реалізувати оптимальний кількісний збіг розрахованих характеристик з відповідними експериментальними даними. В рамках запропонованого підходу визначено оптимальні параметри для всіх недейтерованих сегнетоелектриків сім'ї KN_2PO_4 . Встановлено, що тунелювання, енергії Слетера-Такагі та далекодія суттєво визначаються лише сукупністю характеристик, яку складають температура Кюри-Вейса та температурні залежності спонтанної поляризації і протонної теплоємності. Для отриманих теоретичних результатів вказано температурну область застосовності у зв'язку із наявністю у їх температур-

ному ході нефізичної поведінки при низьких температурах.

Аналогічне дослідження протонної моделі антисегнетоелектриків типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ з короткосяжними і далекосяжними взаємодіями та тунелюванням проведено в роботі [125]. Описано температурний хід підграткової спонтанної поляризації, протонної теплоємності і діелектричних проникностей недейтерованих антисегнетоелектриків типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ та отримано при належному виборі параметрів теорії добре узгодження результатів теоретичних розрахунків з відповідними експериментальними даними. У зв'язку з нефізичною поведінкою у цій теорії температурних залежностей фізичних характеристик при низьких температурах вказано температурні області застосування теорії.

У роботах [126]–[129] в рамках протонної моделі з тунелюванням і НЧК, використовуючи результати робіт [123, 124], у наближенні середнього кристалу було розраховано термодинамічні та діелектричні характеристики частково дейтерованих сегнетоелектриків $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ та $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$. Отримано добре узгодження отриманих результатів з відповідними експериментальними даними.

Наприкінці шістдесятих років минулого століття центр ваги теоретичних та експериментальних досліджень сегнетоактивних сполук змістився до проблеми динамічних явищ [130]. Безпосередню інформацію про динамічні властивості сегнетоактивних сполук дають далекі інфрачервоні (ДІЧ) спектри, спектри комбінаційного розсіяння світла (КРС) та непружного розсіяння нейтронів. В області низьких частот велика увага приділялась дослідженням дисперсії діелектричної проникності сегнетоактивних сполук, які дають важливу інформацію про механізми фазових переходів та особливості їх низькочастотної динаміки. Сегнетоелектрична дисперсія, як відомо, пов'язана з наявністю в кристалах низькочастотного збудження – м'якої моди, яка може мати резонансний чи релаксацийний характер. Резонансний характер зміни $\varepsilon^*(\omega, T)$ типовий для сегнетоелектриків типу зміщення. Область дисперсії в них має місце в області частот $\omega > 30 \text{ см}^{-1}$. В більшості ж сегнетоелектриків типу лад-безлад дисперсія спостерігається на частотах $\omega < 30 \text{ см}^{-1}$. Сегнетоактивні сполуки сім'ї KN_2PO_4 займають проміжне положення. Область їх фундаментальної дисперсії попадає в субміліметровий діапазон хвиль $\omega \approx 10 \text{ см}^{-1}$. При дейтеруванні сегнетоактивних кристалів сім'ї KN_2PO_4 сегнетоелектрична дисперсія зміщується в міліметровий і СВЧ діапазони.

Основним завданням спектроскопічних досліджень сегнетоактив-

них сполук є вивчення особливостей поведінки збуджень (м'яких мод), у тому числі і в області фазових переходів [130]. Як правило, м'які моди в сегнетоактивних сполуках сім'ї KN_2PO_4 є сильно загасаючими. Тому дуже складною є проблема визначення характеру м'якої моди. Для відповіді на це питання необхідно провести дослідження діелектричних спектрів кристалів у широкій спектральній області, яка включає кілька діапазонів зі своїми специфічними експериментальними техніками, які водночас є унікальними. Експериментальних груп, які були б забезпечені повною мірою для проведення досліджень діелектричних спектрів сегнетоактивних сполук до цього часу не існує. Ця обставина в поєднанні з принциповими труднощами вимірювання діелектричних спектрів і залежністю $\varepsilon^*(\omega, T)$ від якості використовуваних зразків та обробки їх поверхні приводить до того, що наявні експериментальні дані для сегнетоактивних сполук сім'ї KN_2PO_4 є розрізненими і часто не зовсім добре стикуються між собою. При їх аналізі дуже важливим є питання щодо виявлення можливостей різних методик і точностей вимірювання, які реалізуються в них при визначенні діелектричних параметрів (див. [130]). У даній роботі ми будемо приділяти велику увагу цьому аспекту проблеми, коли будемо проводити аналіз наявних експериментальних даних на основі отриманих теоретичних результатів для динамічних характеристик ортофосфатів.

Незважаючи на досягнуті в другій половині минулого століття певні успіхи в побудові теорії сегнетоактивних сполук типу лад-безлад, у тому числі і з водневими зв'язками, при інтерпретації експериментальних даних для діелектричних проникностей у цих сполуках використовувались в основному феноменологічні осциляторні та релаксаторні моделі (див. [130]–[133]). Однак у багатьох випадках були виявлені протиріччя між феноменологічною теорією та експериментом, особливо для тих сполук, для яких спостерігаються нелінійності в температурній залежності їх динамічних характеристик. У зв'язку з цим у ряді робіт [131]–[133] було зроблено висновок про доцільність введення в рамках феноменологічної теорії функції розподілу часів релаксації. При цьому було запропоновано ряд функцій розподілу часів релаксації, використовуючи які було розраховано комплексну діелектричну проникність конкретних сегнетоактивних сполук. Однак наявність різних феноменологічних теорій, які ґрунтуються на виборі різних функцій розподілу часів релаксації з відповідною підгонкою параметрів теорії, створює значні труднощі в інтерпретації даних експерименту. Провівши ґрунтовний аналіз можливості опису згаданими теоріями експериментальних даних, автори

роботи [134] прийшли до висновку, що існування широкого розподілу часів релаксації може бути пов'язане, найімовірніше, з невизначеністю діелектричних вимірювань, а не з наявністю багатьох часів релаксації. Слід, тим не менше, зазначити, що феноменологічні теорії не дають можливості виявити мікроскопічну природу дисперсії та адекватно описати вплив різноманітних факторів на характер її температурної і частотної залежностей.

У зв'язку з цим важливими були дослідження динамічних характеристик сегнетоактивних сполук на основі методу рівнянь Блоха [5]. В роботах [5], [135]- [140] за допомогою методу рівнянь Блоха вивчалися динамічні властивості сегнетоелектриків типу лад-безлад, у тому числі і з водневими зв'язками сім'ї KN_2PO_4 , використовуючи прості моделі цих кристалів. При цьому реальна структура сегнетоелектриків типу KN_2PO_4 в роботах [135]- [138] явно не була прийнята до уваги. Мало уваги приділялось дослідженню динамічних характеристик антисегнетоелектриків типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Лише в роботі [139] у рамках методу рівнянь Блоха було розраховано спектр елементарних збуджень та поздовжні і поперечні динамічні характеристики сегнетоелектриків типу KN_2PO_4 та антисегнетоелектриків типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ на основі протонної моделі з врахуванням їх реальної структури. Пізніше авторами роботи [140] в рамках методу рівнянь Блоха була ґрунтовно досліджена псевдоспін-фононна модель сегнетоактивних сполук сім'ї KN_2PO_4 . Ними було розраховано компоненти тензора статичної і динамічної сприйнятливостей та зв'язані псевдоспін-фононні коливання сегнетоелектриків типу KN_2PO_4 та антисегнетоелектриків типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ з врахуванням далекосяжної взаємодії, тунелювання і реальної структури кристалів. Однак, на жаль, мало уваги було приділено аналізу на основі розвиненої теорії наявних для цих кристалів відповідних експериментальних даних.

Слід відзначити, що переважна кількість робіт з теорії релаксаційних явищ у сегнетоактивних сполуках сім'ї KN_2PO_4 ґрунтується на стохастичній моделі Глаубера [141]. Глаубер [141], однак, розглянув лише одновимірну модель Ізінга. Пізніше в роботах [142]- [144] підхід Глаубера було використано для дослідження кінетики дво- і тривимірних ізінгівських моделей. При цьому в роботі [142] задача була розв'язана в НМП, а в [143, 144] – в кластерному наближенні. Зазначимо, що на відміну від [143], в роботі [144] при вивченні кінетики ізінгівських систем було враховано і далекодію. У роботі [145] підхід Глаубера було узагальнено на випадок врахування в індивідуальному акті переорієнтації двох і більше псевдоспінів.

У теорії релаксаційних явищ у сегнетоелектриках типу KD_2PO_4

метод Глаубера вперше був використаний авторами роботи [131]. Ними в НЧК з врахуванням короткосяжних кореляцій дейтронів біля тетраедрів PO_4 у випадку парафазі було розраховано часи релаксації та поздовжню динамічну діелектричну проникність цих сполук. Однак авторами цієї роботи не була врахована далекодія і не обговорювались на основі запропонованої теорії відповідні експериментальні дані для сегнетоелектриків типу KD_2PO_4 . Пізніше в роботах [132], [146]- [153] було запропоновано єдиний підхід для опису спостережуваних на експерименті термодинамічних і динамічних характеристик сегнетоактивних сполук типу ортофосфатів. Була запропонована більш послідовна динамічна модель дейтерованих сегнетоактивних сполук сім'ї KN_2PO_4 , яка ґрунтується на стохастичній моделі Глаубера. В рамках цієї моделі в НЧК з врахуванням короткосяжних конфігураційних взаємодій між дейтронами поблизу тетраедрів PO_4 та ефективних далекосяжних взаємодій між ними були розраховані і досліджені часи релаксації, поздовжня і поперечна компоненти тензора статичної і комплексної діелектричної проникностей, вільна енергія, теплоємність, рівняння для температур фазових переходів та рівняння для параметрів порядку цих сполук. У роботах [46]- [48], [154]- [161] було проведено детальний числовий аналіз отриманих результатів. Було показано, що при належному виборі мікропараметрів навіть без врахування тунелювання має місце задовільний кількісний опис розвинутою теорією експериментальних даних для сегнетоелектриків типу $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ [46]- [48] та антисегнетоелектриків типу $\text{N}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_4(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ [153], [159]- [161]. Крім згаданих вище робіт, слід згадати ще ряд публікацій, присвячених дослідженню динамічних властивостей ортофосфатів. Зокрема в роботі [162] в рамках стохастичної моделі Глаубера з врахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій були розраховані лише часи релаксації сегнетоелектриків типу KD_2PO_4 і обговорювались лише експериментальні дані роботи [163]. Слід також зазначити, що поперечна релаксація в цих кристалах у рамках стохастичної моделі Глаубера вивчалась також і в роботах [164, 165]. Знехтувавши далекодією, автори роботи [165] розраховували часи релаксації та поперечну динамічну діелектричну проникність та обговорювали на основі розвиненої теорії дані робіт [164, 166, 167]. Однак останнє питання не було розглянуто на належному рівні і зроблені авторами роботи [165] висновки щодо узгодження результатів запропонованої ними теорії з даними робіт [164, 166, 167] вимагають корекції.

Слід зазначити, що в розвиненій на основі стохастичної моделі теорії релаксаційних явищ в ортофосфатах не було враховано ефек-

тів тунелювання протонів на водневих зв'язках. Метод же Блоха дає змогу врахувати ефекти тунелювання, але ґрунтується на наближенні середнього поля, яке в принципі не є адекватним цим кристалам. У роботах [77, 78, 168] на основі запропонованого в [168] оригінального підходу була розглянута в кластерному наближенні динаміка сегнетоактивних сполук сім'ї KN_2PO_4 з врахуванням тунелювання. Було вперше показано, що при базисному врахуванні в рамках кластерного наближення короткосяжних кореляцій, далекосяжних взаємодій, тунелювання (базисна система) та в наближенні хаотичних фаз динамічні характеристики сегнетоактивних сполук сім'ї KN_2PO_4 суттєво визначаються ефективним параметром тунелювання, який є значно меншим від відповідного параметра, який входить в гамільтоніан моделі. Фактично має місце суттєве пригнічення тунелювання протонів на водневих зв'язках у сегнетоактивних сполуках типу ортофосфатів короткосяжними взаємодіями. Однак, на жаль, вирази для динамічних (при $\mathbf{q} = 0$ і $\omega = 0$) і статичних характеристик у роботах [77, 78, 168] не є узгодженими. Це пов'язано з тим, що динаміка сегнетоактивних сполук, які досліджувались у цих роботах, розглядалась в рамках методу двочасових температурних функцій Гріна, рівняння для яких були розчеплені відносно далекодії в дусі наближення Тяблікова [169]. При цьому внутрішньокластерні кореляційні функції базисної системи є пов'язані лише далекосяжними взаємодіями, а короткосяжні міжкластерні кореляції в запропонованому в [168] підході не були враховані.

Пізніше в роботах [26], [170]- [172] було запропоновано самоузгоджений підхід для розрахунку термодинамічних та динамічних характеристик псевдоспінових систем із суттєвими короткосяжними і далекосяжними взаємодіями, який ґрунтується на розрахунках функціоналу вільної енергії з базисним врахуванням короткосяжних кореляцій. Сформульована загальна методика отримання узгоджених наближень для термодинамічних і динамічних характеристик псевдоспінових систем. Слід відзначити, що отримані вирази для термодинамічних і динамічних характеристик псевдоспінових систем [26], [170]- [172] містять термодинамічні та кореляційні функції базисної системи, що включає короткосяжні кореляції та середнє поле за далекосяжними взаємодіями. Для квантових базисних псевдоспінових систем вперше було запропоновано послідовне формулювання методу кластерних розвинень. Було запропоновано метод, який дозволяє в рамках кластерного наближення отримати для базисних температурних кумулянтних функцій Гріна довільного порядку рівняння типу рівнянь Орнштейна-Церніке [26, 173, 174].

В роботах [170, 173] в базисному підході було проведено розрахунок термодинамічних і динамічних характеристик квазіодновимірної моделі Ізінга в поперечному полі. Отримані результати використовуються для опису в випадку парафазі експериментальних даних для квазіодновимірного сегнетоелектрика CsH_2PO_4 . Значну увагу було приділено дослідженню отриманого в кластерному наближенні хаотичних фаз спектру елементарних збуджень цієї моделі. Було встановлено, що в широкому температурному інтервалі має місце суттєве пригнічення м'якої гілки коливань короткосяжними кореляціями. Цей факт має пряме відношення до спостережуваного в CsH_2PO_4 дебаївського характеру дисперсії поздовжньої діелектричної проникності. Слід відзначити, що принципово важливими є аналогічні дослідження з використанням [174] і для KN_2PO_4 . Це дозволило б більш послідовно, ніж в роботі [168], вивчити ефект пригнічення м'якої гілки коливань в сегнетоелектриках типу KN_2PO_4 і тим самим обґрунтувати дебаївський характер дисперсії діелектричної проникності в цих кристалах.

Таким чином, ми детально обговорили отримані в роботах другого напрямку результати. Слід відзначити, що успішний опис термодинамічних і динамічних характеристик сегнетоактивних сполук з водневими зв'язками, в тому числі і ортофосфатів, може бути досягнутий на основі методу кластерних розвинень завдяки більш послідовному врахуванню короткосяжних кореляцій між протонами на водневих зв'язках. При цьому дуже важливим для покращення кількісної згоди теорії з експериментом є використання при розрахунках термодинамічних і динамічних характеристик сегнетоактивних сполук з водневими зв'язками запропонованого в роботах [26], [170]- [175] базисного підходу. Для цього необхідна також модифікація методу кластерних розвинень для базисних квантових псевдоспінових систем з метою суттєвого покращення їх опису в низькотемпературній області.

Велике значення для більш глибокого розуміння властивостей сегнетоактивних сполук сім'ї KN_2PO_4 мали дослідження, в тому числі і теоретичні [176]- [190], польових ефектів у цих кристалах. В цих роботах було проаналізовано основні мікроскопічні механізми впливу зовнішніх тисків різних симетрій на короткосяжні та далекосяжні взаємодії в сегнетоактивних кристалах сім'ї KD_2PO_4 . Встановлено, що тиски різних симетрій призводять до якісно відмінних змін у характері фазових переходів у цих кристалах. Показано, що в рамках протонної моделі отримується задовільний опис наявних експериментальних даних для баричних та польових залежностей

фізичних характеристик сегнетоактивних сполук сім'ї KN_2PO_4 .

В роботах [101]- [103], [105]- [107], [191] велика увага приділялась дослідженню м'якої гілки коливаль в сегнетоелектриках типу KN_2PO_4 . Було встановлено, що ця гілка сильно загасає при звичайних умовах, а при наявності гідростатичного тиску вона є добре визначеним колективним збудженням (див. [14, 16, 102, 103]). При зростанні вмісту дейтерію в частково дейтерованих сполуках сім'ї KN_2PO_4 м'яка гілка зникає (див. [14]). Велике значення для більш глибокого розуміння властивостей сегнетоелектриків типу KN_2PO_4 мають їх дослідження при високих тисках (див. [14, 16, 103, 267]). Було встановлено, що при $P > P_c(x)$ ($P_c(1) > P_c(0)$) впорядкована фаза в $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ зникає ($T_c(P, x) = 0$). Цей факт звичайно пояснювали [5, 16, 267] в рамках наближення молекулярного поля. Безперечно важко погодитись з таким поясненням. В зв'язку з цим дуже актуальною проблемою є дослідження в базисному підході впливу гідростатичного тиску на фізичні характеристики сегнетоелектриків типу KN_2PO_4 з врахуванням тунелювання, оскільки з ростом тиску тунелювання зростає і ним нехтувати не можна. Крім того, при розрахунках спектру елементарних збуджень в сегнетоактивних сполуках сім'ї KN_2PO_4 , в тому числі і при наявності гідростатичного тиску, дуже важливим є врахування п'єзоелектричної взаємодії.

У вісімдесятих роках минулого століття велика увага приділялась дослідженню більш високочастотних мод в кристалах типу KN_2PO_4 , пов'язаних із внутрішніми коливаннями іонних груп (див. [16, 20], [192]- [195]). В спектрах КР світла на цих модах було виявлено ряд аномалій і додаткових ліній. Однозначна інтерпретація цих результатів до цього часу не досягнута. В роботі [196] було запропоновано підхід для опису однофонових КРС на внутрішніх коливаннях іонних груп. Було показано, що адекватний опис даних робіт [192]- [194] для KN_2PO_4 може бути досягнутий в рамках моделі протонного впорядкування. Оскільки в даній моделі наявні бокові конфігурації, автори роботи [196] особливо наголошували на необхідності більш детального дослідження на експерименті випадків, коли при розсіянні проявляються лише ці конфігурації. Це питання особливо важливе тому, що в роботах [20], [193]- [195] обговорювалась інша модель фазового переходу в сегнетоелектриках типу KN_2PO_4 – як переходу, пов'язаного з упорядкуванням груп H_2PO_4 , які знаходяться в конфігураціях з протонами поблизу "верхніх" чи "нижніх" іонів кисню. Практична реалізація такої моделі пов'язана з труднощами, які обумовлені порушенням у впорядкованому стані "правила льоду" (див. [196]). Відзначимо, що ідея про достовірність згаданої вище

нової моделі фазового переходу в кристалах типу KN_2PO_4 не підтверджується і даними роботи [197], яка свідчить на користь моделі протонного впорядкування.

Проблема адекватності сегнетоактивним сполукам сім'ї KN_2PO_4 моделі протонного впорядкування до цього часу є актуальною. Результати, отримані в роботах другого напрямку, значно зміцнили позиції моделі протонного впорядкування.

В роботі [198] проведено розрахунки з перших принципів електронної густини кристалів KN_2PO_4 і KD_2PO_4 на основі лінійної комбінації атомних орбіталей. Розрахована залежність енергії від положення протона на зв'язку і від зміни відстані між атомами К і Р має вигляд поверхні з двома мінімумами. Це дає можливість описувати кристали типу KN_2PO_4 на основі моделі з протонним впорядкуванням. Для KD_2PO_4 ці мінімуми глибші, а відстань між ними більша (геометричний ефект), а також зміщення атомів К і Р більше. Тобто, при заміні протонів на дейтрони не лише зменшується тунелювання за рахунок більшої маси дейтрона, а й посилюється зв'язок дейтронів з атомами кисню. Це призводить до посилення ізотопічного ефекту.

Із збільшенням тиску зменшується відстань між двома положеннями рівноваги і енергетичний бар'єр, що показано за допомогою першопринципних розрахунків [199].

Взаємодії протонної (дейтронної) підсистеми з оптичними коливаннями ґратки призводить, як показано в [200], до збільшення температури фазового переходу. В цій роботі запропоновано модель KN_2PO_4 , яка враховує тунелювання протонів, коливання ґратки та взаємодію протонів з коливаннями ґратки.

Експерименти з комптонівського розсіяння нейтронів в кристалах KN_2PO_4 показують, що в парафазі розподіл розсіяних нейтронів є вузький, в сегнетофазі – широкий [201]. Це означає, що в парафазі протон внаслідок тунелювання знаходиться в двох потенціальних ямах, а не перестрибує з одного локального положення в інше.

В роботі [202] для опису сегнетоелектриків типу KN_2PO_4 запропоновано модифіковану модель сильного дипольно-протонного зв'язку. Для неї проведено числові розрахунки спектральної густини позовжної і поперечної кореляції флуктуацій методом молекулярної динаміки. Для позовжної і кореляції спостерігається пік при $\omega = 0$ (м'яка мода), інтенсивність якого сильно зростає при наближенні до температури фазового переходу. Це вказує на механізм фазового переходу лад-безлад.

Починаючи з вісімдесятих років минулого століття велика увага приділялась [203]- [213] дослідженню матеріалів типу

$\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$, в яких при низьких температурах реалізується фаза протонного скла. Дослідженню термодинамічних і динамічних характеристик було присвячено багато робіт (див. [214]), в яких розрахунки проводились, використовуючи прості моделі сегнетоактивних сполук сім'ї KH_2PO_4 . Лише в роботах [211]- [213] для опису спостережуваних на експерименті фазових діаграм для матеріалів типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ було використано кластерний підхід. Інші характеристики в даному підході не були розраховані.

Таким чином теоретичний опис термодинамічних і діелектричних властивостей матеріалів типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$, в яких можливий перехід в стан протонного скла, з врахуванням їх структурних особливостей і різних типів взаємодій до цього часу є складною не розв'язаною задачею статистичної фізики. Особливо актуальною проблемою є розробка мікроскопічної теорії для даного типу матеріалів і розрахунків на її основі їх термодинамічних і динамічних характеристик. В роботі [214] запропонована псевдоспінова модель протонних стекел в матеріалах типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$, 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 отримана система рівнянь для параметрів стану та статичних повздовжньої і поперечної проникностей. В рамках глауберівської динаміки отримано якісний опис температурної поведінки діелектричних проникливостей цих сполук при різних частотах.

В даній роботі запропоновано уніфіковану модель сегнетоактивних сполук сім'ї KH_2PO_4 ; в наближенні чотиричастинкового кластера розраховано термодинамічні і динамічні характеристики сегнетоелектриків типу KH_2PO_4 та антисегнетоелектриків типу $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Буде проведено детальний числовий аналіз отриманих результатів і їх порівняння з відповідними експериментальними даними для сегнетоелектриків типу $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ і антисегнетоелектриків типу $\text{N}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_4(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$.

2. Постановка задачі. Статичні діелектричні і теплові характеристики кристалів ДСОФ і ДАСОФ

Розглянемо систему дейтронів, які рухаються на О-D...О зв'язках в дейтерованих сегнетоелектричних ортофосфатах (ДСОФ) і антисегнетоелектричних ортофосфатах (ДАСОФ). Примітивну комірку Брауе цих кристалів складають два сусідні тетраедри PO_4 разом з

чотирма водневими зв'язками, що відносяться до одного з них (тетраедра типу "А"), водневі зв'язки, що відносяться до другого тетраедра (типу "В"), належать чотирьом структурним елементам, які його оточують (рис.1).

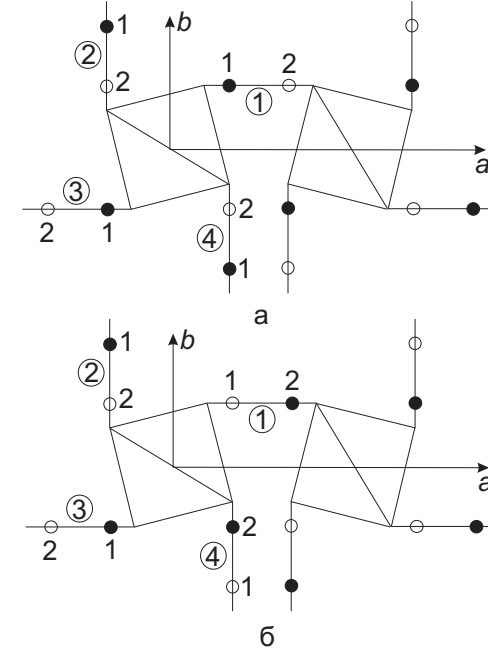


Рис. 1. Примітивна комірка кристалів ДСОФ (а) і ДАСОФ (б). Цифри в кружечках нумерують водневі зв'язки; 1, 2 – положення рівноваги дейтронів.

Гамільтоніан дейтронної системи ДСОФ і ДАСОФ з врахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій при прикладанні зовнішніх електричних полів E_γ ($\gamma = 1, 2, 3$), напрямлених вздовж однієї з кристалографічних осей (a, b, c), має наступний вигляд [76]:

$$\hat{H}_\gamma = -\frac{\bar{v}}{2} N \chi_{\gamma\gamma}^0 E_\gamma^2 - \frac{1}{2} \sum_{qf q' f'} J_{ff'}(qq') \frac{\sigma_{qf}}{2} \frac{\sigma_{q' f'}}{2} + \quad (2.1)$$

$$+ \sum_{q_1 q_2 q_3 q_4} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{ff'} V_{ff'}(qq') \frac{\sigma_{qf}}{2} \frac{\sigma_{q' f'}}{2} + \Phi \frac{\sigma_{q_1 1}}{2} \frac{\sigma_{q_2 2}}{2} \frac{\sigma_{q_3 3}}{2} \frac{\sigma_{q_4 4}}{2} \right\}$$

$$\times (\delta_{q_1 q_2} \delta_{q_1 q_3} \delta_{q_1 q_4} + \delta_{q_1+r_2, q_2} \delta_{q_1+r_3, q_3} \delta_{q_1+r_4, q_4}) - \sum_{qf} \mu_{f\gamma} E_{\gamma} \frac{\sigma_{qf}}{2}.$$

Перший доданок в (2.1) – це енергія, обумовлена поляризацією, що індукована зовнішнім полем незалежно від конфігурацій водневих зв'язків ($\chi_{\gamma\gamma}^0$ – “затравочна” діелектрична сприйнятливість; $\bar{v} = \frac{v}{k_B}$, v – об'єм примітивної комірки, k_B – стала Больцмана), другий доданок описує ефективну далекосяжну взаємодію між дейтронами, що включають і непряму взаємодію дейтронів через коливання ґратки, третій доданок – короткосяжні взаємодії дейтронів поблизу тетраедрів типу “А” (перший добуток символів Кронекера) і тетраедрів типу “В” (другий добуток символів Кронекера), σ_{qf} – оператор z -компоненти квазіспіна дейтрона, який знаходиться в q -ій комірни на f -ому зв'язку ($\sigma_{qf} = \pm 1$), r_f – радіус-вектор відносного положення дейтронного зв'язку в комірни. Четвертий доданок в (2.1) описує взаємодію дейтронів із зовнішнім електричним полем E_{γ} , $\mu_{f\gamma}$ – ефективні дипольні моменти примітивної комірни.

Енергії кореляцій дейтронів $V_{ff'}$, Φ зв'язані з енергіями ε_s , ε_a , ε_0 , ε_1 різних конфігурацій дейтронів поблизу тетраедра PO_4 (табл. 1).

У випадку ДСОФ

$$\begin{aligned} V_s &= V_{12} = V_{23} = V_{34} = V_{41} = -\frac{1}{2}w_1, \\ U_s &= V_{13} = V_{24} = -\varepsilon + \frac{1}{2}w_1, \quad \Phi_s = 4\varepsilon - 8w + 2w_1, \end{aligned} \quad (2.2)$$

де $\varepsilon = \varepsilon_a - \varepsilon_s$, $w = \varepsilon_1 - \varepsilon_s$, $w_1 = \varepsilon_0 - \varepsilon_s$.

При описі ДАСОФ в попередніх наших роботах [153, 168]

$$\begin{aligned} V_a &= V_{12} = V_{23} = V_{34} = V_{41} = \frac{1}{2}\varepsilon' - \frac{1}{2}w'_1, \\ U_a &= V_{13} = V_{24} = \frac{1}{2}\varepsilon' + \frac{1}{2}w'_1, \quad \Phi_s = 2\varepsilon - 8w + 2w_1, \end{aligned} \quad (2.3)$$

де $\varepsilon' = \varepsilon_s - \varepsilon_a$, $w' = \varepsilon_1 - \varepsilon_a$, $w'_1 = \varepsilon_0 - \varepsilon_a$.

Із (2.2) і (2.3) випливає зв'язок між енергіями частинок кластера сегнетоелектрика і антисегнетоелектрика:

$$\varepsilon' = -\varepsilon, \quad w' = w - \varepsilon, \quad w'_1 = w_1 - \varepsilon.$$

В даній роботі при розрахунках фізичних характеристик ДСОФ і ДАСОФ ми будемо використовувати лише (2.2), приймаючи до уваги різний характер впорядкування дейтронів в обох типах кристалів

Табл. 1. Енергії конфігурацій дейтронів поблизу тетраедра PO_4 кристала сім'ї KN_2PO_4

i	Конфігурації	$\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4$	Енергія	i	Конфігурації	$\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4$	Енергія
1		+++ +	ε_s	9		--- +	ε_1
2		--- -		10		-- +-	
3		++ --		11		-+ --	
4		-- ++	ε_a	12		+ ---	
5		-+ +-		13		++ -+	
6		+ - -+		14		+++ -	
7		+ - +-		15		- +++	
8		-+ -+	ε_0	16		+ - ++	

[76]. В зв'язку з цим протонну модель сегнетоактивних сполук сім'ї KN_2PO_4 ми надалі будемо називати уніфікованою.

При вивченні статичних і динамічних властивостей ДСОФ і ДАСОФ далекосяжні взаємодії будемо розглядати в наближенні молекулярного поля, а короткосяжні – в наближенні чотиричастинкового кластера, яке на мові матриць густини може бути записане у такому вигляді [168]:

$$\rho_0 = \frac{e^{-\beta \hat{H}_\gamma}}{\text{Spe}^{-\beta \hat{H}_\gamma}} = \frac{e^{-\beta \hat{H}_{\gamma A}^{(4)}}}{\text{Spe}^{-\beta \hat{H}_{\gamma A}^{(4)}}} \cdot \frac{e^{-\beta \hat{H}_{\gamma B}^{(4)}}}{\text{Spe}^{-\beta \hat{H}_{\gamma B}^{(4)}}}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T},$$

де $\hat{H}_{\gamma A}^{(4)}$, $\hat{H}_{\gamma B}^{(4)}$ – чотиричастинкові кластерні гамільтоніани, що описують поведінку дейтронів поблизу “А” і “В” – тетраедрів. Рівноважні функції розподілу дейтронів поблизу “А” і “В” – тетраедрів, як показано в [168], в кластерному наближенні рівні. Тому в наступному будемо розглядати статичні і динамічні властивості на основі $\hat{H}_{\gamma A}^{(4)}$. В результаті,

$$\begin{aligned} \hat{H}_{q\gamma A}^{(4)sa} = & V_s \left(\frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} + \frac{\sigma_{q4}}{2} \frac{\sigma_{q1}}{2} \right) + \\ & + U_s \left(\frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) + \Phi \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} - \\ & - \sum_f \frac{z_{qf}^{\gamma sa}}{\beta} \frac{\sigma_{qf}}{2}, \end{aligned} \quad (2.4)$$

Ефективні поля $z_{qf}^{\gamma sa}$ ($\gamma = x, y, z$) мають наступний вигляд:

$$\begin{aligned} z_q^{zs} = & \beta[-\Delta_3^z + 2\nu_c^s(\mathbf{k}_i^0)\eta_{qs}^{(1)} + 2\nu_c^s(0)\eta_s^{(1)z} + \mu_3^s E_3], \\ z_{q1}^{xs} = & \beta[-\Delta_{11}^x + 2\nu_c^s(\mathbf{k}_i^0)\eta_{qs}^{(1)} + \\ & + \frac{1}{2}J_{11}(0)\eta_{1s}^{(1)x} + \frac{1}{2}J_{13}(0)\eta_{3s}^{(1)x} + J_{12}(0)\eta_{24s}^{(1)x} + \mu_1^s E_1], \\ z_{q3}^{xs} = & \beta[-\Delta_{31}^x + 2\nu_c^s(\mathbf{k}_i^0)\eta_{qs}^{(1)} + \\ & + \frac{1}{2}J_{13}(0)\eta_{1s}^{(1)x} + \frac{1}{2}J_{11}(0)\eta_{3s}^{(1)x} + J_{12}(0)\eta_{24s}^{(1)x} - \mu_1^s E_1], \\ z_{q24}^{xs} = & z_{q2}^{xs} = z_{q4}^{xs} = \beta[-\Delta_{24}^x + 2\nu_c^s(\mathbf{k}_i^0)\eta_{qs}^{(1)} + \\ & + \frac{1}{2}J_{12}(0)(\eta_{1s}^{(1)x} + \eta_{3s}^{(1)x}) + \frac{1}{2}(J_{11}(0) + J_{13}(0))\eta_{24s}^{(1)x}], \\ z_{q13}^{ys} = & z_{q1}^{ys} = z_{q3}^{ys} = \beta[-\Delta_{13}^y + 2\nu_c^s(\mathbf{k}_i^0)\eta_{qs}^{(1)} + \\ & + \frac{1}{2}(J_{11}(0) + J_{13}(0))\eta_{13s}^{(1)y} + \frac{1}{2}J_{12}(0)(\eta_{2s}^{(1)y} + \eta_{4s}^{(1)y})], \end{aligned} \quad (2.5)$$

$$\begin{aligned} z_{q2}^{ys} = & \beta[-\Delta_{22}^y + 2\nu_c^s(\mathbf{k}_i^0)\eta_{qs}^{(1)} + \\ & + \frac{1}{2}J_{12}(0)\eta_{13s}^{(1)y} + \frac{1}{2}J_{11}(0)\eta_{2s}^{(1)y} + \frac{1}{2}J_{13}(0)\eta_{4s}^{(1)y} - \mu_2^s E_2], \\ z_{q4}^{ys} = & \beta[-\Delta_{42}^y + 2\nu_c^s(\mathbf{k}_i^0)\eta_{qs}^{(1)} + \\ & + \frac{1}{2}J_{12}(0)\eta_{13s}^{(1)y} + \frac{1}{2}J_{13}(0)\eta_{2s}^{(1)y} + \frac{1}{2}J_{11}(0)\eta_{4s}^{(1)y} + \mu_2^s E_2], \\ z_{q14}^{za} = & z_{q1}^{za} = z_{q4}^{za} = \beta[\Delta_{qa}^x - 2\nu_a(\mathbf{k}_z)\eta_{qa}^{(1)} - \Delta_{qa}^z + 2\nu_c^a(0)\eta_a^{(1)z} + \mu_3^a E_3], \\ z_{q23}^{za} = & z_{q2}^{za} = z_{q3}^{za} = \beta[-\Delta_{qa}^x + 2\nu_a(\mathbf{k}_z)\eta_{qa}^{(1)} - \Delta_{qa}^z + 2\nu_c^a(0)\eta_a^{(1)z} + \mu_3^a E_3], \\ z_{q13}^{xa} = & -z_{q1}^{xa} = z_{q3}^{xa} = \beta[-\Delta_{q13}^x + 2\nu_a(\mathbf{k}_z)\eta_{qa}^{(1)} + 2\nu_a^a(0)\eta_{13a}^{(1)x} + \mu_1^a E_1], \\ z_{q24}^{xa} = & z_{q2}^{xa} = -z_{q4}^{xa} = \beta[-\Delta_{q24}^x + 2\nu_a(\mathbf{k}_z)\eta_{qa}^{(1)} + 2\nu_a^a(0)\eta_{24a}^{(1)x}], \\ z_{q13}^{ya} = & -z_{q1}^{ya} = z_{q3}^{ya} = \beta[-\Delta_{q13}^y + 2\nu_a(\mathbf{k}_z)\eta_{qa}^{(1)} + 2\nu_a^a(0)\eta_{13a}^{(1)y}], \\ z_{q24}^{ya} = & z_{q2}^{ya} = -z_{q4}^{ya} = \beta[-\Delta_{q24}^y + 2\nu_a(\mathbf{k}_z)\eta_{qa}^{(1)} + 2\nu_a^a(0)\eta_{24a}^{(1)y} + \mu_2^a E_2], \end{aligned} \quad (2.6)$$

де

$$\begin{aligned} \eta_{qs}^{(1)} = & \eta_s^{(1)} e^{i\mathbf{k}_i^0 \mathbf{a}_q} = \langle \sigma_{q1} \rangle = \langle \sigma_{q2} \rangle = \langle \sigma_{q3} \rangle = \langle \sigma_{q4} \rangle, \\ \eta_{qa}^{(1)} = & \eta_a^{(1)} e^{i\mathbf{k}_z \mathbf{a}_q} = -\langle \sigma_{q1} \rangle = \langle \sigma_{q2} \rangle = \langle \sigma_{q3} \rangle = -\langle \sigma_{q4} \rangle, \\ 4\nu_c(\mathbf{k}_i^0) = & J_{11}(\mathbf{k}_i^0) + 2J_{12}(\mathbf{k}_i^0) + J_{13}(\mathbf{k}_i^0), \\ 4\nu_a(\mathbf{k}_z) = & J_{11}(\mathbf{k}_z) - J_{13}(\mathbf{k}_z). \end{aligned}$$

Тут вектори $\mathbf{k}_i^0$ утворюють зірку $\{\hat{\mathbf{k}}_i^0\}$, яка визначає напрям спонтанної поляризації і деформацію кристала при переході в сегнетоелектричну фазу. Для ДСОФ зірка $\{\hat{\mathbf{k}}_i^0\}$ складається із чотирьох векторів, які напрямлені вздовж осей $\pm a$ і $\pm b$ [69]: $\{\hat{\mathbf{k}}_i^0\} = \{k_i^a, k_i^a, 0\}$. У випадку кристалів ДАСОФ $\{\hat{\mathbf{k}}_i^0\} = \mathbf{k}_z = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$, де $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ – вектори оберненої ґратки.

Дипольні моменти зв'язків мають наступну симетрію:

$$\mu_3^{sa} = \mu_{13} = \mu_{23} = \mu_{33} = \mu_{43},$$

$$\begin{aligned} \mu_1^s = & \mu_{11} = -\mu_{31}, \quad \mu_{21} = \mu_{41} = 0; \quad \mu_2^s = -\mu_{22} = \mu_{42}, \quad \mu_{12} = \mu_{32} = 0, \\ \mu_1^a = & -\mu_{11} = \mu_{31}, \quad \mu_{21} = \mu_{41} = 0; \quad \mu_2^a = \mu_{22} = -\mu_{42}, \quad \mu_{12} = \mu_{32} = 0. \end{aligned}$$

В (2.5), (2.6) $\Delta_3, \dots, \Delta_{q24}$ – ефективні поля, утворені сусідніми поза межами кластера зв'язками. Визначити ці поля можна, якщо скористатися тою умовою, що середні значення $\langle \sigma_{qf} \rangle$, які розраховані в

наближенні чотири- чи одночастинкового кластера повинні збігатися. Одночастинкові гамільтоніани дейтронів при наявності поля E_i мають такий вигляд:

$$\begin{aligned}\hat{H}_{qfz}^{(1)s} &= -\frac{\bar{z}_q^{zs}}{\beta} \frac{\sigma_{qf}}{2}, \\ \hat{H}_{q1x}^{(1)s} &= -\frac{\bar{z}_{q1}^{xs}}{\beta} \frac{\sigma_{q1}}{2}, \hat{H}_{q2x}^{(1)s} = -\frac{\bar{z}_{q24}^{xs}}{\beta} \frac{\sigma_{q2}}{2}, \hat{H}_{q3x}^{(1)s} = -\frac{\bar{z}_{q3}^{xs}}{\beta} \frac{\sigma_{q3}}{2}, \hat{H}_{q4x}^{(1)s} = -\frac{\bar{z}_{q24}^{xs}}{\beta} \frac{\sigma_{q4}}{2}, \\ \hat{H}_{q1y}^{(1)s} &= -\frac{\bar{z}_{q13}^{ys}}{\beta} \frac{\sigma_{q1}}{2}, \hat{H}_{q2y}^{(1)s} = -\frac{\bar{z}_{q2}^{ys}}{\beta} \frac{\sigma_{q2}}{2}, \hat{H}_{q3y}^{(1)s} = -\frac{\bar{z}_{q13}^{ys}}{\beta} \frac{\sigma_{q3}}{2}, \hat{H}_{q4y}^{(1)s} = -\frac{\bar{z}_{q4}^{ys}}{\beta} \frac{\sigma_{q4}}{2}, \\ \hat{H}_{q1z}^{(1)a} &= -\frac{\bar{z}_{q14}^{za}}{\beta} \frac{\sigma_{q1}}{2}, \hat{H}_{q2z}^{(1)a} = -\frac{\bar{z}_{q23}^{za}}{\beta} \frac{\sigma_{q2}}{2}, \hat{H}_{q3z}^{(1)a} = -\frac{\bar{z}_{q23}^{za}}{\beta} \frac{\sigma_{q3}}{2}, \hat{H}_{q4z}^{(1)a} = -\frac{\bar{z}_{q14}^{za}}{\beta} \frac{\sigma_{q4}}{2}, \\ \hat{H}_{q1x}^{(1)a} &= -\frac{\bar{z}_{q13}^{xa}}{\beta} \frac{\sigma_{q1}}{2}, \hat{H}_{q2x}^{(1)a} = -\frac{\bar{z}_{q24}^{xa}}{\beta} \frac{\sigma_{q2}}{2}, \hat{H}_{q3x}^{(1)a} = -\frac{\bar{z}_{q13}^{xa}}{\beta} \frac{\sigma_{q3}}{2}, \hat{H}_{q4x}^{(1)a} = -\frac{\bar{z}_{q24}^{xa}}{\beta} \frac{\sigma_{q4}}{2}, \\ \hat{H}_{q1y}^{(1)a} &= -\frac{\bar{z}_{q13}^{ya}}{\beta} \frac{\sigma_{q1}}{2}, \hat{H}_{q2y}^{(1)a} = -\frac{\bar{z}_{q24}^{ya}}{\beta} \frac{\sigma_{q2}}{2}, \hat{H}_{q3y}^{(1)a} = -\frac{\bar{z}_{q13}^{ya}}{\beta} \frac{\sigma_{q3}}{2}, \hat{H}_{q4y}^{(1)a} = -\frac{\bar{z}_{q24}^{ya}}{\beta} \frac{\sigma_{q4}}{2},\end{aligned}\quad (2.7)$$

Вирази для $\bar{z}_q^{zs}, \dots, \bar{z}_{q24}^{ya}$ отримуємо із (2.5) і (2.6) при заміні $\Delta_3, \dots, \Delta_{q24}$ на $2\Delta_3, \dots, 2\Delta_{q24}$.

Унарні функції розподілу дейтронів, розраховані на основі чотиричастинкового гамільтоніану, мають такий вигляд:

$$\begin{aligned}\bar{\eta}_s^{(1)z} &= \frac{1}{D_s^z} (\text{sh } 2z^{zs} + 2b \text{ sh } z^{zs}), \\ \bar{\eta}_{1s}^{(1)x} &= \frac{1}{D_s^x} \left\{ \text{sh } \frac{1}{2} (z_1^{xs} + z_3^{xs} + 2z_{24}^{xs}) + d \text{ sh } \frac{1}{2} (z_1^{xs} + z_3^{xs} - 2z_{24}^{xs}) \pm \right. \\ &\quad \left. \pm 2a \text{ sh } \frac{1}{2} (z_1^{xs} - z_3^{xs}) + b [\pm \text{sh } \frac{1}{2} (z_1^{xs} - z_3^{xs} + 2z_{24}^{xs}) \mp \right. \\ &\quad \left. \mp \text{sh } \frac{1}{2} (-z_1^{xs} + z_3^{xs} + 2z_{24}^{xs}) + 2 \text{ sh } \frac{1}{2} (z_1^{xs} + z_3^{xs})] \right\}, \quad (2.9) \\ \bar{\eta}_{24s}^{(1)x} &= \frac{1}{D_s^x} \left\{ \text{sh } \frac{1}{2} (z_1^{xs} + z_3^{xs} + 2z_{24}^{xs}) - d \text{ sh } \frac{1}{2} (z_1^{xs} + z_3^{xs} - 2z_{24}^{xs}) + \right. \\ &\quad \left. + b [\text{sh } \frac{1}{2} (z_1^{xs} - z_3^{xs} + 2z_{24}^{xs}) + \text{sh } \frac{1}{2} (-z_1^{xs} + z_3^{xs} + 2z_{24}^{xs})] \right\}, \\ \bar{\eta}_{13s}^{(1)y} &= \frac{1}{D_s^y} \left\{ \text{sh } \frac{1}{2} (2z_{13}^{ys} + z_2^{ys} + z_4^{ys}) - d \text{ sh } \frac{1}{2} (-2z_{13}^{ys} + z_2^{ys} + z_4^{ys}) + \right. \\ &\quad \left. + b [\text{sh } \frac{1}{2} (2z_{13}^{ys} + z_2^{ys} - z_4^{ys}) + \text{sh } \frac{1}{2} (2z_{13}^{ys} - z_2^{ys} + z_4^{ys})] \right\}, \\ \bar{\eta}_{4s}^{(1)y} &= \frac{1}{D_s^y} \left\{ \text{sh } \frac{1}{2} (2z_{13}^{ys} + z_2^{ys} + z_4^{ys}) + d \text{ sh } \frac{1}{2} (-2z_{13}^{ys} + z_2^{ys} + z_4^{ys}) \pm \right.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}&\pm 2a \text{ sh } \frac{1}{2} (z_2^{ys} - z_4^{ys}) + b [\pm \text{sh } \frac{1}{2} (2z_{13}^{ys} + z_2^{ys} - z_4^{ys}) \mp \\ &\mp \text{sh } \frac{1}{2} (2z_{13}^{ys} - z_2^{ys} + z_4^{ys}) + 2 \text{ sh } \frac{1}{2} (z_2^{ys} + z_4^{ys})] \},\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\eta_{q14a}^{(1)z} &= \frac{1}{D_{qa}^z} [a \text{ sh } (z_{q14}^{za} - z_{q23}^{za}) + \text{sh } (z_{q14}^{za} + z_{q23}^{za}) + 2b \text{ sh } z_{q14}^{za}], \\ \eta_{q23a}^{(1)z} &= \frac{1}{D_{qa}^z} [-a \text{ sh } (z_{q14}^{za} - z_{q23}^{za}) + \text{sh } (z_{q14}^{za} + z_{q23}^{za}) + 2b \text{ sh } z_{q23}^{za}], \quad (2.10) \\ \eta_{q13a}^{(1)x,y} &= \frac{1}{D_{qa}^{x,y}} [a \text{ sh } (z_{q13}^{x,ya} + z_{q24}^{x,ya}) + a \text{ sh } (z_{q13}^{x,ya} - z_{q24}^{x,ya}) + 2b \text{ sh } z_{q13}^{x,ya}], \\ \eta_{q24a}^{(1)x,y} &= \frac{1}{D_{qa}^{x,y}} [a \text{ sh } (z_{q13}^{x,ya} + z_{q24}^{x,ya}) - a \text{ sh } (z_{q13}^{x,ya} - z_{q24}^{x,ya}) + 2b \text{ sh } z_{q24}^{x,ya}],\end{aligned}$$

Тут

$$\begin{aligned}D_s^z &= \text{ch } 2z^{zs} + 4b \text{ ch } z^{zs} + 2a + d, \\ D_s^x &= \text{ch } \frac{1}{2} (z_1^{xs} + z_3^{xs} + 2z_{24}^{xs}) + d \text{ ch } \frac{1}{2} (z_1^{xs} + z_3^{xs} - 2z_{24}^{xs}) + \\ &\quad + 2a \text{ ch } \frac{1}{2} (z_1^{xs} - z_3^{xs}) + b [\text{ch } \frac{1}{2} (z_1^{xs} - z_3^{xs} + 2z_{24}^{xs}) + \\ &\quad + \text{ch } \frac{1}{2} (-z_1^{xs} + z_3^{xs} + 2z_{24}^{xs}) + 2 \text{ ch } \frac{1}{2} (z_1^{xs} + z_3^{xs})], \\ D_s^y &= \text{ch } \frac{1}{2} (2z_{13}^{ys} + z_2^{ys} + z_4^{ys}) + d \text{ ch } \frac{1}{2} (-2z_{13}^{ys} + z_2^{ys} + z_4^{ys}) + \\ &\quad + 2a \text{ ch } \frac{1}{2} (z_2^{ys} - z_4^{ys}) + b [\text{ch } \frac{1}{2} (2z_{13}^{ys} + z_2^{ys} - z_4^{ys}) + \\ &\quad + \text{ch } \frac{1}{2} (2z_{13}^{ys} - z_2^{ys} + z_4^{ys}) + 2 \text{ ch } \frac{1}{2} (z_2^{ys} + z_4^{ys})], \\ D_a^z &= a \text{ ch } (-z_{q14}^{za} + z_{q23}^{za}) + \text{ch } (z_{q14}^{za} + z_{q23}^{za}) + \\ &\quad + 2b (\text{ch } z_{q14}^{za} + \text{ch } z_{q23}^{za}) + a + d, \\ D_{qa}^{x,y} &= a \text{ ch } (z_{q13}^{x,ya} + z_{q24}^{x,ya}) + \text{ch } (z_{q13}^{x,ya} - z_{q24}^{x,ya}) + \\ &\quad + 2b (\text{ch } z_{q13}^{x,ya} + \text{ch } z_{q24}^{x,ya}) + 1 + d,\end{aligned}$$

а

$$a = e^{-\beta\varepsilon}, \quad b = e^{-\beta w}, \quad d = e^{-\beta w_1}.$$

Після того, як $\Delta_3, \dots, \Delta_{q24}$ вилучено з (2.5) і (2.6), величини $z_{qf}^{is,a}$ набувають вигляду:

$$z^{zs} = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \bar{\eta}_s^{(1)z}}{1 - \bar{\eta}_s^{(1)z}} + \beta \nu_c^s(0) \eta_s^{(1)} + \beta \nu_c^s(0) \eta_s^{(1)z} + \frac{\beta}{2} \mu_3^s E_3,$$

$$\begin{aligned}
z_1^{xs} &= \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \bar{\eta}_{1s}^{(1)x}}{1 - \bar{\eta}_{1s}^{(1)x}} + \beta \nu_c^s(0) \eta_s^{(1)} + \\
&+ \frac{\beta}{4} [J_{11}(0) \eta_{1s}^{(1)x} + J_{13}(0) \eta_{3s}^{(1)x} + 2J_{12}(0) \eta_{24s}^{(1)x}] + \frac{\beta}{2} \mu_1^s E_1, \\
z_3^{xs} &= \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \bar{\eta}_{3s}^{(1)x}}{1 - \bar{\eta}_{3s}^{(1)x}} + \beta \nu_c^s(0) \eta_s^{(1)} + \\
&+ \frac{\beta}{4} [J_{13}(0) \eta_{1s}^{(1)x} + J_{11}(0) \eta_{3s}^{(1)x} + 2J_{12}(0) \eta_{24s}^{(1)x}] - \frac{\beta}{2} \mu_1^s E_1, \\
z_{24}^{xs} &= \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \bar{\eta}_{24s}^{(1)x}}{1 - \bar{\eta}_{24s}^{(1)x}} + \beta \nu_c^s(0) \eta_s^{(1)} + \\
&+ \frac{\beta}{4} [J_{12}(0) (\eta_{1s}^{(1)x} + \eta_{3s}^{(1)x}) + (J_{11}(0) + J_{13}(0)) \eta_{24s}^{(1)x}], \\
z_{13}^{ys} &= \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \bar{\eta}_{13s}^{(1)y}}{1 - \bar{\eta}_{13s}^{(1)y}} + \beta \nu_c^s(0) \eta_s^{(1)} + \\
&+ \frac{\beta}{4} [(J_{11}(0) + J_{13}(0)) \eta_{13s}^{(1)y} + J_{12}(0) (\eta_{2s}^{(1)y} + \eta_{4s}^{(1)y})], \\
z_{2s}^{ys} &= \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \bar{\eta}_{2s}^{(1)y}}{1 - \bar{\eta}_{2s}^{(1)y}} + \beta \nu_c^s(0) \eta_s^{(1)} + \\
&+ \frac{\beta}{4} [J_{12}(0) \eta_{13s}^{(1)y} + J_{11}(0) \eta_{2s}^{(1)y} + J_{13}(0) \eta_{4s}^{(1)y}] - \frac{\beta}{2} \mu_2^s E_2, \\
z_{4s}^{ys} &= \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \bar{\eta}_{4s}^{(1)y}}{1 - \bar{\eta}_{4s}^{(1)y}} + \beta \nu_c^s(0) \eta_s^{(1)} + \\
&+ \frac{\beta}{4} [J_{12}(0) \eta_{13s}^{(1)y} + J_{13}(0) \eta_{2s}^{(1)y} + J_{11}(0) \eta_{4s}^{(1)y}] + \frac{\beta}{2} \mu_2^s E_2,
\end{aligned} \tag{2.11}$$

$$\begin{aligned}
z_{q14}^{za} &= \frac{1}{4} \ln \frac{(1 - \eta_{qa}^{(1)})^2 - (\eta_a^{(1)z})^2}{(1 + \eta_{qa}^{(1)})^2 - (\eta_a^{(1)z})^2} - \beta \nu_a(\mathbf{k}_z) \eta_{qa}^{(1)} + \\
&+ \frac{1}{4} \ln \frac{(1 + \eta_a^{(1)z})^2 - (\eta_a^{(1)})^2}{(1 - \eta_a^{(1)z})^2 - (\eta_a^{(1)})^2} + \beta \nu_c^a(0) \eta_a^{(1)z} + \frac{\beta}{2} \mu_3^a E_3, \\
z_{q23}^{za} &= -\frac{1}{4} \ln \frac{(1 - \eta_{qa}^{(1)})^2 - (\eta_a^{(1)z})^2}{(1 + \eta_{qa}^{(1)})^2 - (\eta_a^{(1)z})^2} + \beta \nu_a(\mathbf{k}_z) \eta_{qa}^{(1)} + \\
&+ \frac{1}{4} \ln \frac{(1 + \eta_a^{(1)z})^2 - (\eta_a^{(1)})^2}{(1 - \eta_a^{(1)z})^2 - (\eta_a^{(1)})^2} + \beta \nu_c^a(0) \eta_a^{(1)z} + \frac{\beta}{2} \mu_3^a E_3,
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
z_{q13}^{xa} &= \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta_{q13a}^{(1)x}}{1 - \eta_{q13a}^{(1)x}} + \beta \nu_a(\mathbf{k}_z) \eta_{qa}^{(1)} + \beta \nu_a^a(0) \eta_{13a}^{(1)x} + \frac{\beta}{2} \mu_1^a E_1, \\
z_{q24}^{xa} &= \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta_{q24a}^{(1)x}}{1 - \eta_{q24a}^{(1)x}} + \beta \nu_a(\mathbf{k}_z) \eta_{qa}^{(1)} + \beta \nu_a^a(0) \eta_{24a}^{(1)x}, \\
z_{q13}^{ya} &= \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta_{q13a}^{(1)y}}{1 - \eta_{q13a}^{(1)y}} + \beta \nu_a(\mathbf{k}_z) \eta_{qa}^{(1)} + \beta \nu_a^a(0) \eta_{13a}^{(1)y}, \\
z_{q24}^{ya} &= \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta_{q24a}^{(1)y}}{1 - \eta_{q24a}^{(1)y}} + \beta \nu_a(\mathbf{k}_z) \eta_{qa}^{(1)} + \beta \nu_a^a(0) \eta_{24a}^{(1)y} + \frac{\beta}{2} \mu_2^a E_2.
\end{aligned} \tag{2.12}$$

Якщо електричне поле відсутнє, то

$$\begin{aligned}
\eta_s^{(1)} &= \frac{1}{D_s} (\text{sh } 2z^s + 2b \text{ sh } z^s), \\
\eta_a^{(1)} &= \frac{1}{D_a} (a \text{ sh } 2z^a + 2b \text{ sh } z^a),
\end{aligned} \tag{2.13}$$

де

$$\begin{aligned}
D_s &= \text{ch } 2z^s + 4b \text{ ch } z^s + 2a + d, \\
D_a &= a \text{ ch } 2z^a + 4b \text{ ch } z^a + a + d + 1,
\end{aligned}$$

а

$$\begin{aligned}
z^s &= \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta_s^{(1)}}{1 - \eta_s^{(1)}} + \beta \nu_c(0) \eta_s^{(1)}, \\
z^a &= \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \eta_a^{(1)}}{1 - \eta_a^{(1)}} + \beta \nu_a(\mathbf{k}_z) \eta_a^{(1)}.
\end{aligned}$$

Поляризація ДСОФ визначається співвідношеннями

$$\begin{aligned}
P_1^s &= \chi_{11}^0 E_1 + \frac{\mu_1^s}{2v} (\eta_{1s}^{(1)x} - \eta_{3s}^{(1)x}), \\
P_2^s &= \chi_{22}^0 E_2 + \frac{\mu_2^s}{2v} (-\eta_{2s}^{(1)y} + \eta_{4s}^{(1)y}), \\
P_3^s &= \chi_{33}^0 E_3 + 2 \frac{\mu_3^s}{v} \eta_s^{(1)z},
\end{aligned} \tag{2.14}$$

Відмінна від нуля поляризація ДАСОФ виникає тільки в тому випадку, якщо до нього прикладено зовнішнє електричне поле:

$$P_1^a = \chi_{11}^0 E_1 + \frac{\mu_1^a}{v} \eta_{q13a}^{(1)x},$$

$$P_2^a = \chi_{22}^0 E_2 + \frac{\mu_2^a}{v} \eta_{q24a}^{(1)y}, \quad (2.15)$$

$$P_3^a = \chi_{33}^0 E_3 + \frac{\mu_3^a}{v} (\eta_{q14a}^{(1)z} + \eta_{q23a}^{(1)z}),$$

Диференціюючи (2.14) і (2.15) за E_γ , визначаємо вирази для відповідних статичних сприйнятливостей ДСОФ і ДАСОФ:

$$\begin{aligned} \chi_{11}^s(0) &= \chi_{11}^0 + \bar{v} \frac{(\mu_1^s)^2}{v^2} \frac{1}{2T} \frac{2\kappa_1^s}{D_s - 2\kappa_1^s \varphi_{1s}^\eta(0)}, \\ \chi_{22}^s(0) &= \chi_{22}^0 + \bar{v} \frac{(\mu_2^s)^2}{v^2} \frac{1}{2T} \frac{2\kappa_1^s}{D_s - 2\kappa_1^s \varphi_{1s}^\eta(0)}, \\ \chi_{33}^s(0) &= \chi_{33}^0 + \bar{v} \frac{(\mu_3^s)^2}{v^2} \frac{1}{T} \frac{2\kappa_3^s}{D_s - 2\kappa_3^s \varphi_{3s}^\eta(0)}, \end{aligned} \quad (2.16)$$

$$\begin{aligned} \chi_{11}^a(0) &= \chi_{11}^0 + \bar{v} \frac{(\mu_1^a)^2}{v^2} \frac{1}{2T} \left[\frac{\kappa_1^a}{D_a - 2\kappa_1^a \varphi_{1a}^\eta(0)} + \frac{\kappa_2^a}{D_a - 2\kappa_2^a \varphi_{1a}^\eta(0)} \right], \\ \chi_{22}^a(0) &= \chi_{22}^0 + \bar{v} \frac{(\mu_2^a)^2}{v^2} \frac{1}{2T} \left[\frac{\kappa_1^a}{D_a - 2\kappa_1^a \varphi_{1a}^\eta(0)} + \frac{\kappa_2^a}{D_a - 2\kappa_2^a \varphi_{1a}^\eta(0)} \right], \\ \chi_{33}^a(0) &= \chi_{33}^0 + \bar{v} \frac{(\mu_3^a)^2}{v^2} \frac{1}{T} \frac{2\kappa_3^a}{D_a - 2\kappa_3^a \varphi_{3a}^\eta(0)}, \end{aligned} \quad (2.17)$$

де використані наступні позначення:

$$\begin{aligned} \kappa_1^s &= a + b \operatorname{ch} z^s, \\ \kappa_3^s &= (\operatorname{ch} 2z^s + b \operatorname{ch} z^s) - \eta_s^{(1)} (\operatorname{sh} 2z^s + 2b \operatorname{sh} z^s), \\ \kappa_1^a &= a + b \operatorname{ch} z^a, \\ \kappa_2^a &= (a \operatorname{ch} 2z^a + b \operatorname{ch} z^a) - \eta_a^{(1)} (a \operatorname{sh} 2z^a + 2b \operatorname{sh} z^a), \\ \kappa_3^a &= 1 + b \operatorname{ch} z^a, \\ \varphi_{3s}^\eta(0) &= \frac{1}{1 - (\eta_s^{(1)})^2} + \beta \nu_c(0), \quad \varphi_{1s}^\eta(0) = \frac{1}{1 - (\eta_s^{(1)})^2} + \beta \nu_a(0), \\ \varphi_{3a}^\eta(0) &= \frac{1}{1 - (\eta_a^{(1)})^2} + \beta \nu_c^a(0), \quad \varphi_{1a}^\eta(0) = \frac{1}{1 - (\eta_a^{(1)})^2} + \beta \nu_a^a(0), \end{aligned}$$

В параелектричній фазі внаслідок уніфікованого вибору енергій дейтронів біля PO_4 ДСОФ і ДАСОФ отримано однакові вирази для статичних діелектричних сприйнятливостей:

$$\begin{aligned} \chi_{11p}^{s,a}(0) &= \chi_{11}^0 + \bar{v} \frac{\mu_1^2}{v^2} \frac{1}{T} \frac{(a+b)}{2b+d+1-2(a+b)\beta\nu_a(0)}, \\ \chi_{33p}^{s,a}(0) &= \chi_{33}^0 + \bar{v} \frac{\mu_3^2}{v^2} \frac{1}{T} \frac{(1+b)}{2a+2b+d-1-2(1+b)\beta\nu_c(0)}. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Якщо енергії конфігурацій дейтронів біля тетраедра PO_4 вибрати, як наведено в (2.3), то вирази для статичних діелектричних сприйнятливостей ДАСОФ мають наступний вигляд:

$$\begin{aligned} \chi_{11p}^a(0) &= \chi_{11}^0 + \bar{v} \frac{\mu_1^2}{v^2} \frac{1}{T} \frac{(1+b')}{a'+2b'+d'-2(1+b')\beta\nu_a(0)}, \\ \chi_{33p}^a(0) &= \chi_{33}^0 + \bar{v} \frac{\mu_3^2}{v^2} \frac{1}{T} \frac{2(a'+b')}{-a'+2b'+d'+2-2(a'+b')\beta\nu_c(0)}. \end{aligned} \quad (2.19)$$

де $a' = e^{-\beta\epsilon'}$, $b' = e^{-\beta w'}$, $d' = e^{-\beta w'_1}$.

Розрахуємо тепер теплові характеристики кристалів ДСОФ і ДАСОФ, зв'язані з дейтронною підсистемою. Вільна енергія кристала має наступний вигляд при відсутності зовнішнього поля E_γ :

$$f_{s,a} = \frac{F_{s,a}}{N} = 2\nu_i(\mathbf{k})\eta_{s,a}^{(1)2} + 2T \ln 2 - 2T \ln[1 - \eta_{s,a}^{(1)2}] - 2T \ln D_{s,a}, \quad (2.20)$$

де $\nu_i(\mathbf{k}) = \nu_c(0)$ (ДСОФ) і $\nu_i(\mathbf{k}) = \nu_a(\mathbf{k}_z)$ (ДАСОФ).

Ентропія на моль речовини

$$S_{s,a} = -R \frac{\partial f_{s,a}}{\partial T} = R \left\{ 2 \ln \frac{D_{s,a}}{2} (1 - \eta_{s,a}^{(1)2}) + 4T \varphi_{s,a}^T \eta_{s,a}^{(1)} + 2 \frac{M_{s,a}}{D_{s,a}} \right\}, \quad (2.21)$$

де R – універсальна газова стала, а

$$\begin{aligned} \varphi_s^T &= -\frac{1}{T^2} \tilde{\nu}_3(0) \eta_s^{(1)}, \quad \varphi_a^T = -\frac{1}{T^2} \tilde{\nu}_1(\mathbf{k}_z) \eta_a^{(1)}, \quad \tilde{\nu}_i(\mathbf{k}) = \frac{\nu_i(\mathbf{k})}{k_B}, \\ M_s &= 4b \frac{\tilde{w}}{T} \operatorname{ch} z^s + 2a \frac{\tilde{\varepsilon}}{T} + d \frac{\tilde{w}_1}{T}, \quad \tilde{w} = \frac{w}{k_B}, \quad \tilde{\varepsilon} = \frac{\varepsilon}{k_B}, \quad \tilde{w}_1 = \frac{w_1}{k_B}, \\ M_a &= a \frac{\tilde{\varepsilon}}{T} \operatorname{ch} 2z^a + 4b \frac{\tilde{w}}{T} \operatorname{ch} z^a + a \frac{\tilde{\varepsilon}}{T} + d \frac{\tilde{w}_1}{T}, \end{aligned}$$

В параелектричній фазі молярна ентропія

$$S_{s,a} = R \left\{ 2 \ln \frac{1}{2} (2a + 4b + d + 1) + \frac{2}{T} \frac{2a\tilde{\varepsilon} + 4b\tilde{w} + d\tilde{w}_1}{2a + 4b + d + 1} \right\},$$

Молярну теплоємність кристалів ДСОФ і ДАСОФ, обумовлену їх дейтронною підсистемою, обчислимо безпосередньо диференціюючи ентропію:

$$\begin{aligned} \Delta C_{s,a} &= T \frac{\partial S_{s,a}}{\partial T} = \\ &= \frac{2R}{D_{s,a}} \left\{ 2T \varphi_{s,a}^T (q_{s,a} - \eta_{s,a}^{(1)} M_{s,a}) + N_{s,a} - \frac{M_{s,a}^2}{D_{s,a}} \right\} + \end{aligned} \quad (2.22)$$

$$+ \frac{4R}{D_{s,a}} \frac{1}{D_{s,a} - 2\chi_{3,2}^{s,a} \varphi_i^\eta(\mathbf{k})} [D_{s,a} T \varphi_{s,a}^T + (q_{s,a} - \eta_{s,a}^{(1)} M_{s,a}) \varphi_i^\eta(\mathbf{k})] \times \\ \times [2\chi_{3,2}^{s,a} T \varphi_{s,a}^T + (q_{s,a} - \eta_{s,a}^{(1)} M_{s,a})],$$

Тут використані такі позначення:

$$N_s = 4b \left(\frac{\tilde{w}}{T} \right)^2 \text{ch } z^s + 2a \left(\frac{\tilde{\varepsilon}}{T} \right)^2 + d \left(\frac{\tilde{w}_1}{T} \right)^2, \\ N_a = a \left(\frac{\tilde{\varepsilon}}{T} \right)^2 \text{ch } 2z^a + 4b \left(\frac{\tilde{w}}{T} \right)^2 \text{ch } z^a + a \left(\frac{\tilde{\varepsilon}}{T} \right)^2 + d \left(\frac{\tilde{w}_1}{T} \right)^2, \\ \varphi_3^\eta(0) = \varphi_{3s}^\eta(0), \quad \varphi_1^\eta(\mathbf{k}_z) = \frac{1}{1 - \eta_a^{(1)z}} + \frac{\nu_a(\mathbf{k}_z)}{T}, \\ q_s = 2b \frac{\tilde{w}}{T} \text{sh } z^s, \quad q_a = a \frac{\tilde{\varepsilon}}{T} \text{sh } 2z^a + 2b \frac{\tilde{w}}{T} \text{sh } z^a,$$

В параелектричній фазі

$$\Delta C_{s,a} = \frac{2R}{(2a + 4b + d + 1)^2} \frac{1}{T^2} \{ 2a\tilde{\varepsilon}^2 + 4b\tilde{w}^2 + d\tilde{w}_1^2 + \\ + 8ab(\tilde{\varepsilon} - \tilde{w})^2 + 2ad(\tilde{\varepsilon} - \tilde{w}_1)^2 + 4bd(\tilde{w} - \tilde{w}_1)^2 \}.$$

3. Поздовжня і поперечна релаксація ДСОФ і ДАСОФ

Динамічні характеристики ДСОФ і ДАСОФ будемо вивчати, використовуючи динамічну модель дейтерованих ортофосфатів, що ґрунтується на ідеях стохастичної моделі Глаубера [141]. Використовуючи методику, яка розвинута в [146]–[156], отримуємо систему рівнянь для залежних від часу функцій розподілу дейтронів

$$-\alpha \frac{d}{dt} \langle \prod_f \sigma_{qf} \rangle = \sum_{f'} \langle \prod_f \sigma_{qf} [1 - \sigma_{qf'} \text{th} \frac{\beta}{2} \varepsilon_{qf'}^{s,a}] \rangle, \quad (3.1)$$

де α – константа, що має розмірність часу і ефективно визначає часову шкалу динамічних процесів; $\varepsilon_{qf}^{\gamma s,a}$ – локальне поле при наявності поля $E_\gamma(\gamma = \overset{1,2,3}{x,y,z})$, що діє на дейтрон f -го зв'язку в q -ій комірці. В наступному обмежимося розглядом релаксаційних явищ вздовж a і c осей кристалів. Отже

$$\text{th} \frac{\beta}{2} \varepsilon_{qf}^{zs} = \text{th} \frac{\beta}{2} (\varepsilon_{qf}^{s,a} + \frac{z^s}{\beta}), \quad \text{th} \frac{\beta}{2} \varepsilon_{qf}^{xs} = \text{th} \frac{\beta}{2} (\varepsilon_{qf}^{s,a} + \frac{z_f^{xs}}{\beta}),$$

$$\text{th} \frac{\beta}{2} \varepsilon_{q1}^{za} = \text{th} \frac{\beta}{2} (\varepsilon_{qf}^{s,a} + \frac{z_{q14}^a}{\beta}), \quad \text{th} \frac{\beta}{2} \varepsilon_{q3}^{xa} = \text{th} \frac{\beta}{2} (\varepsilon_{qf}^{s,a} + \frac{z_{q13}^{xa}}{\beta}), \quad (3.2) \\ \text{th} \frac{\beta}{2} \varepsilon_{q3}^{za} = \text{th} \frac{\beta}{2} (\varepsilon_{qf}^{s,a} + \frac{z_{q23}^a}{\beta}), \quad \text{th} \frac{\beta}{2} \varepsilon_{q4}^{xa} = \text{th} \frac{\beta}{2} (\varepsilon_{qf}^{s,a} + \frac{z_{q24}^{xa}}{\beta}),$$

де використано такі позначення:

$$\varepsilon_{q1}^{s,a} = -V \left(\frac{\sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) - U \frac{\sigma_{q3}}{2} - \Phi \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2}, \\ \varepsilon_{q2}^{s,a} = -V \left(\frac{\sigma_{q1}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2} \right) - U \frac{\sigma_{q4}}{2} - \Phi \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2}, \quad (3.3) \\ \varepsilon_{q3}^{s,a} = -V \left(\frac{\sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) - U \frac{\sigma_{q1}}{2} - \Phi \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2}, \\ \varepsilon_{q4}^{s,a} = -V \left(\frac{\sigma_{q1}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2} \right) - U \frac{\sigma_{q2}}{2} - \Phi \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2},$$

Праві частини кожного із виразів (3.2) набувають вісім різних значень і можуть бути записані у такому вигляді:

$$\text{th} \frac{\beta}{2} \varepsilon_{q1}^{\gamma s,a} = P_{q1}^{\gamma s,a} \sigma_{q3} + Q_{q1}^{\gamma s,a} (\sigma_{q2} + \sigma_{q4}) + R_{q1}^{\gamma s,a} \sigma_{q2} \sigma_{q3} \sigma_{q4} + \\ + N_{q1}^{\gamma s,a} \sigma_{q2} \sigma_{q4} + M_{q1}^{\gamma s,a} \sigma_{q3} (\sigma_{q2} + \sigma_{q4}) + L_{q1}^{\gamma s,a}, \\ \text{th} \frac{\beta}{2} \varepsilon_{q2}^{\gamma s,a} = P_{q2}^{\gamma s,a} \sigma_{q4} + Q_{q2}^{\gamma s,a} (\sigma_{q1} + \sigma_{q3}) + R_{q2}^{\gamma s,a} \sigma_{q1} \sigma_{q3} \sigma_{q4} + \\ + N_{q2}^{\gamma s,a} \sigma_{q1} \sigma_{q3} + M_{q2}^{\gamma s,a} \sigma_{q4} (\sigma_{q1} + \sigma_{q3}) + L_{q2}^{\gamma s,a}, \quad (3.4) \\ \text{th} \frac{\beta}{2} \varepsilon_{q3}^{\gamma s,a} = P_{q3}^{\gamma s,a} \sigma_{q1} + Q_{q3}^{\gamma s,a} (\sigma_{q2} + \sigma_{q4}) + R_{q3}^{\gamma s,a} \sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q4} + \\ + N_{q3}^{\gamma s,a} \sigma_{q2} \sigma_{q4} + M_{q3}^{\gamma s,a} \sigma_{q1} (\sigma_{q2} + \sigma_{q4}) + L_{q3}^{\gamma s,a}, \\ \text{th} \frac{\beta}{2} \varepsilon_{q4}^{\gamma s,a} = P_{q4}^{\gamma s,a} \sigma_{q2} + Q_{q4}^{\gamma s,a} (\sigma_{q1} + \sigma_{q3}) + R_{q4}^{\gamma s,a} \sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q3} + \\ + N_{q4}^{\gamma s,a} \sigma_{q1} \sigma_{q3} + M_{q4}^{\gamma s,a} \sigma_{q2} (\sigma_{q1} + \sigma_{q3}) + L_{q4}^{\gamma s,a},$$

Прирівнюючи праві сторони виразів (3.2) і (3.4) і враховуючи, що $\sigma_{qf} = \pm 1$, отримуємо співвідношення для коефіцієнтів $P_{q1}^{\gamma s,a}, \dots, L_{q4}^{\gamma s,a}$ у такому вигляді:

$$P_{qf}^{\gamma s,a} = \frac{1}{8} (l_{qf1}^{\gamma s,a} - l_{qf2}^{\gamma s,a} + 2m_{qf1}^{\gamma s,a} - 2m_{qf2}^{\gamma s,a} + n_{qf1}^{\gamma s,a} - n_{qf1}^{\gamma s,a}), \\ Q_{qf}^{\gamma s,a} = \frac{1}{8} (l_{qf1}^{\gamma s,a} - l_{qf2}^{\gamma s,a} - n_{qf1}^{\gamma s,a} + n_{qf1}^{\gamma s,a}), \\ R_{qf}^{\gamma s,a} = \frac{1}{8} (l_{qf1}^{\gamma s,a} - l_{qf2}^{\gamma s,a} - 2m_{qf1}^{\gamma s,a} + 2m_{qf2}^{\gamma s,a} + n_{qf1}^{\gamma s,a} - n_{qf1}^{\gamma s,a}), \quad (3.5) \\ N_{qf}^{\gamma s,a} = \frac{1}{8} (l_{qf1}^{\gamma s,a} + l_{qf2}^{\gamma s,a} - 2m_{qf1}^{\gamma s,a} - 2m_{qf2}^{\gamma s,a} + n_{qf1}^{\gamma s,a} + n_{qf1}^{\gamma s,a}),$$

$$M_{qf}^{\gamma s,a} = \frac{1}{8}(l_{qf1}^{\gamma s,a} + l_{qf2}^{\gamma s,a} - n_{qf1}^{\gamma s,a} - n_{qf1}^{\gamma s,a}),$$

$$L_{qf}^{\gamma s,a} = \frac{1}{8}(l_{qf1}^{\gamma s,a} + l_{qf2}^{\gamma s,a} + 2m_{qf1}^{\gamma s,a} + 2m_{qf2}^{\gamma s,a} + n_{qf1}^{\gamma s,a} + n_{qf1}^{\gamma s,a}),$$

де

$$\begin{aligned} l_{f_2}^{\gamma s} &= \text{th}[\pm \frac{\beta}{2}w + \frac{1}{2}z_f^{\gamma s}], \quad m_{f_2}^{\gamma s} = \text{th}[\pm \frac{\beta}{2}(\varepsilon - w) + \frac{1}{2}z_f^{\gamma s}], \\ n_{f_2}^{\gamma s} &= \text{th}[\pm \frac{\beta}{2}(w - w_1) + \frac{1}{2}z_f^{\gamma s}], \\ l_{qf_2}^{za} &= \text{th}[\pm \frac{\beta}{2}w + \frac{1}{2}z_{qf}^{za}], \quad m_{qf_2}^{za} = \text{th}[\pm \frac{\beta}{2}(\varepsilon - w) + \frac{1}{2}z_{qf}^{za}], \\ n_{qf_2}^{za} &= \text{th}[\pm \frac{\beta}{2}(w - w_1) + \frac{1}{2}z_{qf}^{za}], \\ l_{q32}^{xa} &= \text{th}[\pm \frac{\beta}{2}w \mp \frac{1}{2}z_{q13}^{xa}], \quad m_{q32}^{xa} = \text{th}[\pm \frac{\beta}{2}(\varepsilon - w) \mp \frac{1}{2}z_{q13}^{xa}], \\ n_{q32}^{xa} &= \text{th}[\pm \frac{\beta}{2}(w - w_1) \mp \frac{1}{2}z_{q13}^{xa}], \\ l_{q42}^{xa} &= \text{th}[\pm \frac{\beta}{2}w \pm \frac{1}{2}z_{q24}^{xa}], \quad m_{q42}^{xa} = \text{th}[\pm \frac{\beta}{2}(\varepsilon - w) \pm \frac{1}{2}z_{q24}^{xa}], \\ n_{q42}^{xa} &= \text{th}[\pm \frac{\beta}{2}(w - w_1) \pm \frac{1}{2}z_{q24}^{xa}], \end{aligned} \quad (3.6)$$

Враховуючи (3.6) коефіцієнти (3.5) мають наступну симетрію:

$$\begin{aligned} P^{zs} &= P_{q1}^{zs} = P_{q2}^{zs} = P_{q3}^{zs} = P_{q4}^{zs}, \quad N^{zs} = N_{q1}^{zs} = N_{q2}^{zs} = N_{q3}^{zs} = N_{q4}^{zs}, \\ Q^{zs} &= Q_{q1}^{zs} = Q_{q2}^{zs} = Q_{q3}^{zs} = Q_{q4}^{zs}, \quad M^{zs} = M_{q1}^{zs} = M_{q2}^{zs} = M_{q3}^{zs} = M_{q4}^{zs}, \\ R^{zs} &= R_{q1}^{zs} = R_{q2}^{zs} = R_{q3}^{zs} = R_{q4}^{zs}, \quad L^{zs} = L_{q1}^{zs} = L_{q2}^{zs} = L_{q3}^{zs} = L_{q4}^{zs}, \\ P^{xs} &= P_{q1}^{xs}, \quad P_3^{xs} = P_{q3}^{xs}, \quad P_{24}^{xs} = P_{q2}^{xs} = P_{q4}^{xs}, \\ Q^{xs} &= Q_{q1}^{xs}, \quad Q_3^{xs} = Q_{q3}^{xs}, \quad Q_{24}^{xs} = Q_{q2}^{xs} = Q_{q4}^{xs}, \\ R^{xs} &= R_{q1}^{xs}, \quad R_3^{xs} = R_{q3}^{xs}, \quad R_{24}^{xs} = R_{q2}^{xs} = R_{q4}^{xs}, \\ N^{xs} &= N_{q1}^{xs}, \quad N_3^{xs} = N_{q3}^{xs}, \quad N_{24}^{xs} = N_{q2}^{xs} = N_{q4}^{xs}, \\ M^{xs} &= M_{q1}^{xs}, \quad M_3^{xs} = M_{q3}^{xs}, \quad M_{24}^{xs} = M_{q2}^{xs} = M_{q4}^{xs}, \\ L^{xs} &= L_{q1}^{xs}, \quad L_3^{xs} = L_{q3}^{xs}, \quad L_{24}^{xs} = L_{q2}^{xs} = L_{q4}^{xs}, \\ P^{za} &= P_{q1}^{za} = P_{q4}^{za}, \quad P_{q23}^{za} = P_{q2}^{za} = P_{q3}^{za}, \\ Q^{za} &= Q_{q1}^{za} = Q_{q4}^{za}, \quad Q_{q23}^{za} = Q_{q2}^{za} = Q_{q3}^{za}, \\ R^{za} &= R_{q1}^{za} = R_{q4}^{za}, \quad R_{q23}^{za} = R_{q2}^{za} = R_{q3}^{za}, \\ N^{za} &= N_{q1}^{za} = N_{q4}^{za}, \quad N_{q23}^{za} = N_{q2}^{za} = N_{q3}^{za}, \\ M^{za} &= M_{q1}^{za} = M_{q4}^{za}, \quad M_{q23}^{za} = M_{q2}^{za} = M_{q3}^{za}, \end{aligned} \quad (3.7)$$

$$\begin{aligned} L_{q14}^{za} &= L_{q1}^{za} = L_{q4}^{za}, \quad L_{q23}^{za} = L_{q2}^{za} = L_{q3}^{za}, \\ P_{q13}^{xa} &= P_{q1}^{xa} = P_{q3}^{xa}, \quad P_{q24}^{xa} = P_{q2}^{xa} = P_{q4}^{xa}, \\ Q_{q13}^{xa} &= Q_{q1}^{xa} = Q_{q3}^{xa}, \quad Q_{q24}^{xa} = Q_{q2}^{xa} = Q_{q4}^{xa}, \\ R_{q13}^{xa} &= R_{q1}^{xa} = R_{q3}^{xa}, \quad R_{q24}^{xa} = R_{q2}^{xa} = R_{q4}^{xa}, \\ N_{q13}^{xa} &= -N_{q1}^{xa} = N_{q3}^{xa}, \quad N_{q24}^{xa} = N_{q2}^{xa} = -N_{q4}^{xa}, \\ M_{q13}^{xa} &= -M_{q1}^{xa} = M_{q3}^{xa}, \quad M_{q24}^{xa} = M_{q2}^{xa} = -M_{q4}^{xa}, \\ L_{q13}^{xa} &= -L_{q1}^{xa} = L_{q3}^{xa}, \quad L_{q24}^{xa} = L_{q2}^{xa} = -L_{q4}^{xa}. \end{aligned}$$

При отриманні систем рівнянь для залежних від часу функцій розподілу дейтронів треба врахувати симетрію статичних функцій розподілу. Розрахунок цих функцій приводить до наступних виразів:

$$\begin{aligned} \eta_s^{(3)z} &= \langle \sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q3} \rangle = \langle \sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q4} \rangle = \langle \sigma_{q1} \sigma_{q3} \sigma_{q4} \rangle = \langle \sigma_{q2} \sigma_{q3} \sigma_{q4} \rangle = \\ &= \frac{1}{D_s^z} (\text{sh } 2z^{zs} + 2b \text{ sh } z^{zs}), \end{aligned} \quad (3.8)$$

$$\eta_{1s}^{(2)z} = \langle \sigma_{q1} \sigma_{q2} \rangle = \langle \sigma_{q2} \sigma_{q3} \rangle = \langle \sigma_{q3} \sigma_{q4} \rangle = \langle \sigma_{q4} \sigma_{q1} \rangle = \frac{1}{D_s^z} (\text{ch } 2z^{zs} - d),$$

$$\eta_{2s}^{(2)z} = \langle \sigma_{q1} \sigma_{q3} \rangle = \langle \sigma_{q2} \sigma_{q4} \rangle = \frac{1}{D_s^z} (\text{ch } 2z^{zs} - 2a + d),$$

$$\begin{aligned} \eta_{1s}^{(3)x} &= \langle \sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q4} \rangle = \langle \sigma_{q2} \sigma_{q3} \sigma_{q4} \rangle = \\ &= \frac{1}{D_s^x} \{ \text{sh } \frac{1}{2} (z_1^{xs} + z_3^{xs} + 2z_{24}^{xs}) + d \text{ sh } \frac{1}{2} (z_1^{xs} + z_3^{xs} - 2z_{24}^{xs}) \pm \\ &\quad \pm 2a \text{ sh } \frac{1}{2} (z_1^{xs} - z_3^{xs}) - b [\pm \text{sh } \frac{1}{2} (z_1^{xs} - z_3^{xs} + 2z_{24}^{xs}) \mp \\ &\quad \mp \text{sh } \frac{1}{2} (-z_1^{xs} + z_3^{xs} + 2z_{24}^{xs}) + 2 \text{ sh } \frac{1}{2} (z_1^{xs} + z_3^{xs})] \}, \\ \eta_{24s}^{(3)x} &= \langle \sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q3} \rangle = \langle \sigma_{q1} \sigma_{q3} \sigma_{q4} \rangle = \\ &= \frac{1}{D_s^x} \{ \text{sh } \frac{1}{2} (z_1^{xs} + z_3^{xs} + 2z_{24}^{xs}) - d \text{ sh } \frac{1}{2} (z_1^{xs} + z_3^{xs} - 2z_{24}^{xs}) + \\ &\quad - b [\text{sh } \frac{1}{2} (z_1^{xs} - z_3^{xs} + 2z_{24}^{xs}) + \text{sh } \frac{1}{2} (-z_1^{xs} + z_3^{xs} + 2z_{24}^{xs})] \}, \\ \eta_{1s}^{(2)x} &= \langle \sigma_{q2} \sigma_{q3} \rangle = \langle \sigma_{q3} \sigma_{q4} \rangle = \end{aligned} \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{D_s^x} \{ \text{ch } \frac{1}{2} (z_1^{xs} + z_3^{xs} + 2z_{24}^{xs}) - d \text{ ch } \frac{1}{2} (z_1^{xs} + z_3^{xs} - 2z_{24}^{xs}) + \\ &\quad - b [\text{ch } \frac{1}{2} (z_1^{xs} - z_3^{xs} + 2z_{24}^{xs}) - \text{ch } \frac{1}{2} (-z_1^{xs} + z_3^{xs} + 2z_{24}^{xs})] \}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\eta_{3s}^{(2)x} &= \langle \sigma_{q1} \sigma_{q2} \rangle = \langle \sigma_{q4} \sigma_{q1} \rangle = \\
&= \frac{1}{D_s^x} \left\{ \text{ch} \frac{1}{2} (z_1^{xs} + z_3^{xs} + 2z_{24}^{xs}) - d \text{ch} \frac{1}{2} (z_1^{xs} + z_3^{xs} - 2z_{24}^{xs}) + \right. \\
&\quad \left. + b [\text{ch} \frac{1}{2} (z_1^{xs} - z_3^{xs} + 2z_{24}^{xs}) - \text{ch} \frac{1}{2} (-z_1^{xs} + z_3^{xs} + 2z_{24}^{xs})] \right\}, \\
\eta_{4s}^{(2)x} &= \langle \sigma_{q1} \sigma_{q4} \rangle = \\
&= \frac{1}{D_s^x} \left\{ \text{ch} \frac{1}{2} (z_1^{xs} + z_3^{xs} + 2z_{24}^{xs}) + d \text{ch} \frac{1}{2} (z_1^{xs} + z_3^{xs} - 2z_{24}^{xs}) - \right. \\
&\quad - 2a \text{ch} \frac{1}{2} (z_1^{xs} - z_3^{xs}) + b [\pm \text{ch} \frac{1}{2} (z_1^{xs} - z_3^{xs} + 2z_{24}^{xs}) \mp \\
&\quad \mp \text{ch} \frac{1}{2} (-z_1^{xs} + z_3^{xs} + 2z_{24}^{xs}) \pm 2 \text{ch} \frac{1}{2} (z_1^{xs} + z_3^{xs})] \left. \right\}, \\
\eta_{q14a}^{(3)z} &= \langle \sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q3} \rangle = \langle \sigma_{q2} \sigma_{q3} \sigma_{q4} \rangle = \\
&= \frac{1}{D_{qa}^z} [-a \text{sh}(-z_{q14}^{za} + z_{q23}^{za}) + \text{sh}(z_{q14}^{za} + z_{q23}^{za}) - 2b \text{sh} z_{q14}^{za}], \\
\eta_{q23a}^{(3)z} &= \langle \sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q4} \rangle = \langle \sigma_{q1} \sigma_{q3} \sigma_{q4} \rangle = \\
&= \frac{1}{D_{qa}^z} [a \text{sh}(-z_{q14}^{za} + z_{q23}^{za}) + \text{sh}(z_{q14}^{za} + z_{q23}^{za}) - 2b \text{sh} z_{q23}^{za}], \\
\eta_{q14a}^{(2)z} &= \langle \sigma_{q1} \sigma_{q4} \rangle = \frac{1}{D_{qa}^z} [a \text{ch}(-z_{q14}^{za} + z_{q23}^{za}) + \text{ch}(z_{q14}^{za} + z_{q23}^{za}) + \\
&\quad + 2b(\text{ch} z_{q14}^{za} - \text{ch} z_{q23}^{za}) - a - d], \\
\eta_{q12a}^{(2)z} &= \langle \sigma_{q2} \sigma_{q3} \rangle = \frac{1}{D_{qa}^z} [a \text{ch}(-z_{q14}^{za} + z_{q23}^{za}) + \text{ch}(z_{q14}^{za} + z_{q23}^{za}) + \\
&\quad - 2b(\text{ch} z_{q14}^{za} - \text{ch} z_{q23}^{za}) - a - d], \quad (3.10) \\
\eta_{q2a}^{(2)z} &= -\langle \sigma_{q1} \sigma_{q2} \rangle = -\langle \sigma_{q3} \sigma_{q4} \rangle = \\
&= \frac{1}{D_{qa}^z} [a \text{ch}(-z_{q14}^{za} + z_{q23}^{za}) - \text{ch}(z_{q14}^{za} + z_{q23}^{za}) - a + d], \\
\eta_{q3a}^{(2)z} &= -\langle \sigma_{q1} \sigma_{q3} \rangle = -\langle \sigma_{q2} \sigma_{q4} \rangle = \\
&= \frac{1}{D_{qa}^z} [a \text{ch}(-z_{q14}^{za} + z_{q23}^{za}) - \text{ch}(z_{q14}^{za} + z_{q23}^{za}) + a - d], \\
\eta_{q13a}^{(3)x} &= -\langle \sigma_{q2} \sigma_{q3} \sigma_{q4} \rangle = \langle \sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q4} \rangle = \\
&= \frac{1}{D_{qa}^x} [a \text{sh}(z_{q13}^{xa} + z_{q24}^{xa}) + a \text{sh}(z_{q13}^{xa} - z_{q24}^{xa}) - 2b \text{sh} z_{q13}^{xa}],
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\eta_{q24a}^{(3)x} &= -\langle \sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q3} \rangle = \langle \sigma_{q1} \sigma_{q3} \sigma_{q4} \rangle = \\
&= \frac{1}{D_{qa}^x} [a \text{sh}(z_{q13}^{xa} + z_{q24}^{xa}) - a \text{sh}(z_{q13}^{xa} - z_{q24}^{xa}) - 2b \text{sh} z_{q24}^{xa}], \\
\eta_{q1a}^{(2)x} &= \langle \sigma_{q1} \sigma_{q4} \rangle = \langle \sigma_{q2} \sigma_{q3} \rangle = \\
&= \frac{1}{D_{qa}^x} [a \text{ch}(z_{q13}^{xa} + z_{q24}^{xa}) - a \text{ch}(z_{q13}^{xa} - z_{q24}^{xa}) + 1 - d], \\
\eta_{q2a}^{(2)x} &= -\langle \sigma_{q1} \sigma_{q2} \rangle = -\langle \sigma_{q3} \sigma_{q4} \rangle = \\
&= \frac{1}{D_{qa}^x} [a \text{ch}(z_{q13}^{xa} + z_{q24}^{xa}) - a \text{ch}(z_{q13}^{xa} - z_{q24}^{xa}) - 1 + d], \\
\eta_{q13a}^{(2)x} &= -\langle \sigma_{q1} \sigma_{q3} \rangle = \frac{1}{D_{qa}^x} [a \text{ch}(z_{q13}^{xa} + z_{q24}^{xa}) + a \text{ch}(z_{q13}^{xa} - z_{q24}^{xa}) + \\
&\quad + 2b(\text{ch} z_{q13}^{xa} - \text{ch} z_{q24}^{xa}) - 1 - d], \\
\eta_{q24a}^{(2)x} &= -\langle \sigma_{q2} \sigma_{q4} \rangle = \frac{1}{D_{qa}^x} [a \text{ch}(z_{q13}^{xa} + z_{q24}^{xa}) + a \text{ch}(z_{q13}^{xa} - z_{q24}^{xa}) + \\
&\quad - 2b(\text{ch} z_{q13}^{xa} - \text{ch} z_{q24}^{xa}) - 1 - d].
\end{aligned} \quad (3.11)$$

Тепер на основі (3.1) з врахуванням (3.4) і (3.7) можна, приймаючи до уваги симетрію для функцій розподілу (3.4) і (3.7), отримати замкнену систему рівнянь для часозалежних унарних, тетрарних і парних функцій розподілу дейтронів ДСОФ і ДАСОФ при наявності полів E_3 і E_1 . Отже,

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \eta_s^{(1)z} \\ \eta_s^{(3)z} \\ \eta_{1s}^{(2)z} \\ \eta_{2s}^{(2)z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{c}_{11}^s & \bar{c}_{12}^s & \bar{c}_{13}^s & \bar{c}_{14}^s \\ \bar{c}_{21}^s & \bar{c}_{22}^s & \bar{c}_{23}^s & \bar{c}_{24}^s \\ \bar{c}_{31}^s & \bar{c}_{32}^s & \bar{c}_{33}^s & \bar{c}_{34}^s \\ \bar{c}_{41}^s & \bar{c}_{42}^s & \bar{c}_{43}^s & \bar{c}_{44}^s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \eta_s^{(1)z} \\ \eta_s^{(3)z} \\ \eta_{1s}^{(2)z} \\ \eta_{2s}^{(2)z} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \bar{c}_1^s \\ \bar{c}_2^s \\ \bar{c}_3^s \\ \bar{c}_4^s \end{pmatrix}, \quad (3.12)$$

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \eta_{q14a}^{(1)z} \\ \eta_{q14a}^{(1)z} \\ \eta_{q23a}^{(3)z} \\ \eta_{q14a}^{(3)z} \\ \eta_{q23a}^{(3)z} \\ \eta_{q14a}^{(2)z} \\ \eta_{q14a}^{(2)z} \\ \eta_{q12a}^{(2)z} \\ \eta_{q12a}^{(2)z} \\ \eta_{q2a}^{(2)z} \\ \eta_{q3a}^{(2)z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{c}_{q11}^a & \bar{c}_{q12}^a & \dots & \bar{c}_{q18}^a \\ \bar{c}_{q21}^a & \bar{c}_{q22}^a & \dots & \bar{c}_{q28}^a \\ \bar{c}_{q31}^a & \bar{c}_{q32}^a & \dots & \bar{c}_{q38}^a \\ \bar{c}_{q41}^a & \bar{c}_{q42}^a & \dots & \bar{c}_{q48}^a \\ \bar{c}_{q51}^a & \bar{c}_{q52}^a & \dots & \bar{c}_{q58}^a \\ \bar{c}_{q61}^a & \bar{c}_{q62}^a & \dots & \bar{c}_{q68}^a \\ \bar{c}_{q71}^a & \bar{c}_{q72}^a & \dots & \bar{c}_{q78}^a \\ \bar{c}_{q81}^a & \bar{c}_{q82}^a & \dots & \bar{c}_{q88}^a \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \eta_{q14a}^{(1)z} \\ \eta_{q14a}^{(1)z} \\ \eta_{q23a}^{(3)z} \\ \eta_{q14a}^{(3)z} \\ \eta_{q23a}^{(3)z} \\ \eta_{q14a}^{(2)z} \\ \eta_{q14a}^{(2)z} \\ \eta_{q12a}^{(2)z} \\ \eta_{q12a}^{(2)z} \\ \eta_{q2a}^{(2)z} \\ \eta_{q3a}^{(2)z} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \bar{c}_1^a \\ \bar{c}_2^a \\ \bar{c}_3^a \\ \bar{c}_4^a \\ \bar{c}_5^a \\ \bar{c}_6^a \\ \bar{c}_7^a \\ \bar{c}_8^a \end{pmatrix}, \quad (3.13)$$

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \eta_{1s}^{(1)x} \\ \eta_{3s}^{(1)x} \\ \eta_{24s}^{(1)x} \\ \eta_{1s}^{(3)x} \\ \eta_{3s}^{(3)x} \\ \eta_{24s}^{(3)x} \\ \eta_{1s}^{(2)x} \\ \eta_{2s}^{(2)x} \\ \eta_{3s}^{(2)x} \\ \eta_{4s}^{(2)x} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{a}_{11}^s & \bar{a}_{12}^s & \dots & \bar{a}_{110}^s \\ \bar{a}_{21}^s & \bar{a}_{22}^s & \dots & \bar{a}_{210}^s \\ \bar{a}_{31}^s & \bar{a}_{32}^s & \dots & \bar{a}_{310}^s \\ \bar{a}_{41}^s & \bar{a}_{42}^s & \dots & \bar{a}_{410}^s \\ \bar{a}_{51}^s & \bar{a}_{52}^s & \dots & \bar{a}_{510}^s \\ \bar{a}_{61}^s & \bar{a}_{62}^s & \dots & \bar{a}_{610}^s \\ \bar{a}_{71}^s & \bar{a}_{72}^s & \dots & \bar{a}_{710}^s \\ \bar{a}_{81}^s & \bar{a}_{82}^s & \dots & \bar{a}_{810}^s \\ \bar{a}_{91}^s & \bar{a}_{92}^s & \dots & \bar{a}_{910}^s \\ \bar{a}_{101}^s & \bar{a}_{102}^s & \dots & \bar{a}_{1010}^s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \eta_{1s}^{(1)x} \\ \eta_{3s}^{(1)x} \\ \eta_{24s}^{(1)x} \\ \eta_{1s}^{(3)x} \\ \eta_{3s}^{(3)x} \\ \eta_{24s}^{(3)x} \\ \eta_{1s}^{(2)x} \\ \eta_{2s}^{(2)x} \\ \eta_{3s}^{(2)x} \\ \eta_{4s}^{(2)x} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \bar{a}_{q1}^s \\ \bar{a}_{q2}^s \\ \bar{a}_{q3}^s \\ \bar{a}_{q4}^s \\ \bar{a}_{q5}^s \\ \bar{a}_{q6}^s \\ \bar{a}_{q7}^s \\ \bar{a}_{q8}^s \\ \bar{a}_{q9}^s \\ \bar{a}_{q10}^s \end{pmatrix}, \quad (3.14)$$

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \eta_{q13a}^{(1)x} \\ \eta_{q24a}^{(1)x} \\ \eta_{q13a}^{(3)x} \\ \eta_{q24a}^{(3)x} \\ \eta_{q1a}^{(2)x} \\ \eta_{q2a}^{(2)x} \\ \eta_{q13a}^{(2)x} \\ \eta_{q24a}^{(2)x} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{a}_{q11}^a & \bar{a}_{q12}^a & \dots & \bar{a}_{q18}^a \\ \bar{a}_{q21}^a & \bar{a}_{q22}^a & \dots & \bar{a}_{q28}^a \\ \bar{a}_{q31}^a & \bar{a}_{q32}^a & \dots & \bar{a}_{q38}^a \\ \bar{a}_{q41}^a & \bar{a}_{q42}^a & \dots & \bar{a}_{q48}^a \\ \bar{a}_{q51}^a & \bar{a}_{q52}^a & \dots & \bar{a}_{q58}^a \\ \bar{a}_{q61}^a & \bar{a}_{q62}^a & \dots & \bar{a}_{q68}^a \\ \bar{a}_{q71}^a & \bar{a}_{q72}^a & \dots & \bar{a}_{q78}^a \\ \bar{a}_{q81}^a & \bar{a}_{q82}^a & \dots & \bar{a}_{q88}^a \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \eta_{q13a}^{(1)x} \\ \eta_{q24a}^{(1)x} \\ \eta_{q13a}^{(3)x} \\ \eta_{q24a}^{(3)x} \\ \eta_{q1a}^{(2)x} \\ \eta_{q2a}^{(2)x} \\ \eta_{q13a}^{(2)x} \\ \eta_{q24a}^{(2)x} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \bar{a}_{q1}^a \\ \bar{a}_{q2}^a \\ \bar{a}_{q3}^a \\ \bar{a}_{q4}^a \\ \bar{a}_{q5}^a \\ \bar{a}_{q6}^a \\ \bar{a}_{q7}^a \\ \bar{a}_{q8}^a \end{pmatrix}, \quad (3.15)$$

В одночастинковому наближенні з (3.1) отримуємо

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \eta_s^{(1)z} &= -\frac{1}{\alpha} \eta_s^{(1)z} + \frac{1}{\alpha} \text{th} \frac{1}{2} \bar{z}^{zs}, \\ \frac{d}{dt} \eta_{q14a}^{(1)z} &= -\frac{1}{\alpha} \eta_{q14a}^{(1)z} + \frac{1}{\alpha} \text{th} \frac{1}{2} \bar{z}_{q14}^{za}, & \frac{d}{dt} \eta_{q23a}^{(1)z} &= -\frac{1}{\alpha} \eta_{q23a}^{(1)z} + \frac{1}{\alpha} \text{th} \frac{1}{2} \bar{z}_{q23}^{za}, \\ \frac{d}{dt} \eta_{1s}^{(1)x} &= -\frac{1}{\alpha} \eta_{1s}^{(1)x} + \frac{1}{\alpha} \text{th} \frac{1}{2} \bar{z}_1^{xs}, & \frac{d}{dt} \eta_{3s}^{(1)x} &= -\frac{1}{\alpha} \eta_{3s}^{(1)x} + \frac{1}{\alpha} \text{th} \frac{1}{2} \bar{z}_3^{xs}, \\ \frac{d}{dt} \eta_{24s}^{(1)x} &= -\frac{1}{\alpha} \eta_{24s}^{(1)x} + \frac{1}{\alpha} \text{th} \frac{1}{2} \bar{z}_{24}^{xs}, \\ \frac{d}{dt} \eta_{q13a}^{(1)x} &= -\frac{1}{\alpha} \eta_{q13a}^{(1)x} + \frac{1}{\alpha} \text{th} \frac{1}{2} \bar{z}_{q13}^{xa}, & \frac{d}{dt} \eta_{q24a}^{(1)x} &= -\frac{1}{\alpha} \eta_{q24a}^{(1)x} + \frac{1}{\alpha} \text{th} \frac{1}{2} \bar{z}_{q24}^{xa}. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Розглянемо випадок малих відхилень від стану рівноваги. Виділимо в системах рівнянь (3.12)-(3.15) і (3.16) статичну і динамічну частини. Для цього представимо функції розподілу і ефективні поля

у вигляді суми рівноважних функцій при $E_\gamma = 0$ і їх відхилень від стану рівноваги:

$$\begin{aligned} \eta_s^{(1)z} &= \eta_s^{(1)} + \eta_{st}^{(1)z}, & \eta_s^{(3)z} &= \eta_s^{(3)} + \eta_{st}^{(3)z}, \\ \eta_{1s}^{(2)z} &= \eta_{1s}^{(2)} + \eta_{1st}^{(2)z}, & \eta_{2s}^{(2)z} &= \eta_{2s}^{(2)} + \eta_{2st}^{(2)z}, \\ z^{zs} &= z^s + z_t^{zs} = z^s + [-\beta \Delta_{3t}^z + 2\beta \nu_c^s(0) \eta_{st}^{(1)z} + \beta \mu_3^s E_{3t}], \end{aligned} \quad (3.17)$$

$$\begin{aligned} \eta_{q23a}^{(1)z} &= \mp \eta_{qa}^{(1)} + \eta_{at}^{(1)z}, & \eta_{q23a}^{(3)z} &= \mp \eta_{qa}^{(3)} + \eta_{at}^{(3)z}, \\ \eta_{q12a}^{(2)z} &= \eta_{1a}^{(2)} \mp \eta_{qat}^{(2)z}, & \eta_{q2a}^{(2)z} &= \eta_{2a}^{(2)}, & \eta_{q3a}^{(2)z} &= \eta_{3a}^{(2)}, \\ z_{q23}^{za} &= \mp z^a + z_t^{za} = \mp z^a + [-\beta \Delta_{at}^z + 2\beta \nu_c^a(0) \eta_{at}^{(1)z} + \beta \mu_3^a E_{3t}], \end{aligned} \quad (3.18)$$

$$\begin{aligned} \eta_{1s}^{(1)x} &= \eta_s^{(1)} + \eta_{1st}^{(1)x}, & \eta_{24s}^{(1)x} &= \eta_s^{(1)} + \eta_{24st}^{(1)x}, \\ \eta_{1s}^{(3)x} &= \eta_s^{(3)} + \eta_{1st}^{(3)x}, & \eta_{24s}^{(3)x} &= \eta_s^{(3)} + \eta_{24st}^{(3)x}, \\ \eta_{1s}^{(2)x} &= \eta_{1s}^{(2)} + \eta_{1st}^{(2)x}, & \eta_{2s}^{(2)x} &= \eta_{2s}^{(2)} + \eta_{2st}^{(2)x}, & \eta_{3s}^{(2)x} &= \eta_{1s}^{(2)} + \eta_{3st}^{(2)x}, \\ z_1^{xs} &= z^s + z_{1t}^{xs} = z^s + \\ &+ [-\beta \Delta_{11t}^x + \frac{\beta}{2} J_{11}(0) \eta_{1st}^{(1)x} + \frac{\beta}{2} J_{13}(0) \eta_{3st}^{(1)x} + \beta J_{12}(0) \eta_{24st}^{(1)x} + \beta \mu_1^s E_{1t}], \\ z_3^{xs} &= z^s + z_{3t}^{xs} = z^s + \\ &+ [-\beta \Delta_{31t}^x + \frac{\beta}{2} J_{13}(0) \eta_{1st}^{(1)x} + \frac{\beta}{2} J_{11}(0) \eta_{3st}^{(1)x} + \beta J_{12}(0) \eta_{24st}^{(1)x} - \beta \mu_1^s E_{1t}], \\ z_{24}^{xs} &= z^s + [-\beta \Delta_{24t}^x + \frac{\beta}{2} J_{12}(0) (\eta_{1st}^{(1)x} + \eta_{3st}^{(1)x}) + \\ &+ \frac{\beta}{2} (J_{11}(0) + J_{13}(0)) \eta_{24st}^{(1)x}] = z^s + z_{24t}^{xs}, & z_{2t}^{xs} &= z_{4t}^{xs} = z_{24t}^{xs}, \end{aligned} \quad (3.19)$$

$$\begin{aligned} \eta_{q23a}^{(1)x} &= \eta_{qa}^{(1)} + \eta_{24at}^{(1)x}, & \eta_{q13a}^{(3)x} &= \eta_{qa}^{(3)} + \eta_{24at}^{(3)x}, \\ \eta_{q2a}^{(2)x} &= \eta_{2a}^{(2)} + \eta_{q1at}^{(2)x}, & \eta_{q13a}^{(2)x} &= \eta_{3a}^{(2)} + \eta_{24at}^{(2)x}, \\ z_{q13}^{xa} &= z_q^a + z_{13t}^{xa} = z_q^a + [-\beta \Delta_{q13t}^x + 2\beta \nu_1^a(0) \eta_{13at}^{(1)x} + \beta \mu_1^a E_1], \\ z_{q24}^{xa} &= z_q^a + z_{24t}^{xa} = z_q^a + [-\beta \Delta_{q24t}^x + 2\beta \nu_1^a(0) \eta_{24at}^{(1)x}], \end{aligned} \quad (3.20)$$

Статичні функції розподілу при $E_\gamma = 0$ мають наступний вигляд:

$$\eta_s^{(3)} = \frac{1}{D_s} (\text{sh } 2z^s - 2b \text{sh } z^s),$$

$$\begin{aligned}
\eta_{1s}^{(2)} &= \frac{1}{D_s}(\text{ch } 2z^s - d), \quad \eta_{2s}^{(2)} = \frac{1}{D_s}(\text{ch } 2z^s - 2a + d), \\
\eta_a^{(3)} &= \frac{1}{D_a}(a \text{ sh } 2z^a - 2b \text{ sh } z^a), \\
\eta_{1a}^{(2)} &= \frac{1}{D_a}(a \text{ ch } 2z^a - a - d + 1), \quad \eta_{2a}^{(2)} = \frac{1}{D_a}(a \text{ ch } 2z^a - a + d - 1), \\
\eta_{3a}^{(2)} &= \frac{1}{D_a}(a \text{ ch } 2z^a + a - d - 1).
\end{aligned} \tag{3.21}$$

Розкладемо тепер вирази для коефіцієнтів $P_{qf}^{\gamma s,a}, \dots, L_{qf}^{\gamma s,a}$ (3.5) в ряд відповідно, по $z_t^{zs,a}, z_{ft}^{xs,a}$ з точністю до лінійних членів, нехтуючи однорідним полем E_γ . В результаті отримуємо

$$\begin{aligned}
P^{zs} &= P_0^s + \frac{z_t^{zs}}{2} P_1^s, \quad N^{zs} = N_0^s + \frac{z_t^{zs}}{2} N_1^s, \\
Q^{zs} &= Q_0^s + \frac{z_t^{zs}}{2} Q_1^s, \quad M^{zs} = M_0^s + \frac{z_t^{zs}}{2} M_1^s, \\
R^{zs} &= R_0^s + \frac{z_t^{zs}}{2} R_1^s, \quad L^{zs} = L_0^s + \frac{z_t^{zs}}{2} L_1^s, \\
P_{q23}^{za} &= P_0^a + \frac{z_t^{za}}{2} P_{q1}^a, \quad N_{q23}^{za} = N_{q0}^a + \frac{z_t^{za}}{2} N_1^a, \\
Q_{q23}^{za} &= Q_0^a + \frac{z_t^{za}}{2} Q_{q1}^a, \quad M_{q23}^{za} = M_{q0}^a + \frac{z_t^{za}}{2} M_1^a, \\
R_{q23}^{za} &= R_0^a + \frac{z_t^{za}}{2} R_{q1}^a, \quad L_{q23}^{za} = L_{q0}^a + \frac{z_t^{za}}{2} L_1^a, \\
P_f^{xs} &= P_0^s + \frac{z_{ft}^{xs}}{2} P_1^s, \quad N_f^{xs} = N_0^s + \frac{z_{ft}^{xs}}{2} N_1^s, \\
Q_f^{xs} &= Q_0^s + \frac{z_{ft}^{xs}}{2} Q_1^s, \quad M_f^{xs} = M_0^s + \frac{z_{ft}^{xs}}{2} M_1^s, \\
R_f^{xs} &= R_0^s + \frac{z_{ft}^{xs}}{2} R_1^s, \quad L_f^{xs} = L_0^s + \frac{z_{ft}^{xs}}{2} L_1^s, \\
P_{q24}^{xa} &= P_0^a + \frac{z_{13t}^{xa}}{2} P_{q1}^a, \quad N_{q24}^{xa} = N_{q0}^a + \frac{z_{13t}^{xa}}{2} N_1^a, \\
Q_{q24}^{xa} &= Q_0^a + \frac{z_{13t}^{xa}}{2} Q_{q1}^a, \quad M_{q24}^{xa} = M_{q0}^a + \frac{z_{13t}^{xa}}{2} M_1^a, \\
R_{q24}^{xa} &= R_0^a + \frac{z_{13t}^{xa}}{2} R_{q1}^a, \quad L_{q24}^{xa} = L_{q0}^a + \frac{z_{13t}^{xa}}{2} L_1^a,
\end{aligned} \tag{3.22}$$

Тут використані наступні позначення для коефіцієнтів розкладу:

$$P_0^{s,a} = \frac{1}{4}[(1-b^2)z_1^{s,a} - 2(a^2-b^2)z_2^{s,a} - (b^2-d^2)z_3^{s,a}],$$

$$\begin{aligned}
Q_0^{s,a} &= \frac{1}{4}[(1-b^2)z_1^{s,a} + (b^2-d^2)z_3^{s,a}], \\
R_0^{s,a} &= \frac{1}{4}[(1-b^2)z_1^{s,a} + 2(a^2-b^2)z_2^{s,a} - (b^2-d^2)z_3^{s,a}], \\
N_{q0}^{s,a} &= \frac{1}{2} \text{ sh } z^{s,a} [bz_1^{s,a} - 2abz_2^{s,a} + bdz_3^{s,a}] e^{i\mathbf{k}a_q}, \\
M_{q0}^{s,a} &= \frac{1}{2} \text{ sh } z^{s,a} [bz_1^{s,a} - bdz_3^{s,a}] e^{i\mathbf{k}a_q}, \\
L_{q0}^{s,a} &= \frac{1}{2} \text{ sh } z^{s,a} [bz_1^{s,a} - 2abz_2^{s,a} + bdz_3^{s,a}] e^{i\mathbf{k}a_q}, \\
P_{q1}^{s,a} &= \text{ sh } z^{s,a} [-b(1-b^2)(z_1^{s,a})^2 + 2ab(a^2-b^2)(z_2^{s,a})^2 + \\
&\quad + bd(b^2-d^2)(z_3^{s,a})^2] e^{i\mathbf{k}a_q}, \tag{3.23} \\
Q_{q1}^{s,a} &= \text{ sh } z^{s,a} [-b(1-b^2)(z_1^{s,a})^2 - bd(b^2-d^2)(z_3^{s,a})^2] e^{i\mathbf{k}a_q}, \\
R_{q1}^{s,a} &= \text{ sh } z^{s,a} [-b(1-b^2)(z_1^{s,a})^2 - 2ab(a^2-b^2)(z_2^{s,a})^2 + \\
&\quad + bd(b^2-d^2)(z_3^{s,a})^2] e^{i\mathbf{k}a_q}, \\
N_1^{s,a} &= \frac{1}{4} \{ -[(1-b^2)^2 + 4b^2 \text{ sh }^2 z^{s,a}](z_1^{s,a})^2 + \\
&\quad + 2[(a^2-b^2)^2 + 4a^2b^2 \text{ sh }^2 z^{s,a}](z_2^{s,a})^2 - \\
&\quad - [(b^2-d^2)^2 + 4b^2d^2 \text{ sh }^2 z^{s,a}](z_3^{s,a})^2 \}, \\
M_1^{s,a} &= \frac{1}{4} \{ -[(1-b^2)^2 + 4b^2 \text{ sh }^2 z^{s,a}](z_1^{s,a})^2 + \\
&\quad + [(b^2-d^2)^2 + 4b^2d^2 \text{ sh }^2 z^{s,a}](z_3^{s,a})^2 \}, \\
L_1^{s,a} &= \frac{1}{4} \{ 4 - [(1-b^2)^2 + 4b^2 \text{ sh }^2 z^{s,a}](z_1^{s,a})^2 - \\
&\quad - 2[(a^2-b^2)^2 + 4a^2b^2 \text{ sh }^2 z^{s,a}](z_2^{s,a})^2 - \\
&\quad - [(b^2-d^2)^2 + 4b^2d^2 \text{ sh }^2 z^{s,a}](z_3^{s,a})^2 \},
\end{aligned}$$

а

$$\begin{aligned}
z_1^{s,a} &= (1+b^2+2b \text{ ch } z^{s,a})^{-1}, \quad z_2^{s,a} = (a^2+b^2+2ab \text{ ch } z^{s,a}), \\
z_3^{s,a} &= (b^2+d^2+2bd \text{ ch } z^{s,a})^{-1}.
\end{aligned}$$

У випадку ДСОФ $\mathbf{k} = 0$ і $N_{q0}^{s,a} = N_0^s, \dots, R_{q1}^{s,a} = R_1^s$, а у випадку ДАСОФ $\mathbf{k} = \mathbf{k}_z$ і $N_{q0}^{s,a} = N_{q0}^a, \dots, R_{q1}^{s,a} = R_{q1}^a$.

Підставляючи розклади (3.17), (3.18) і (3.22) у відповідні системи рівнянь (3.12), (3.13) і (3.26) і виключаючи Δ_{st}^z , отримаємо наступні системи рівнянь для флюктуаційних частин функцій розподілу

дейтерію при наявності поля E_3 :

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \eta_{st}^{(1)z} \\ \eta_{st}^{(3)z} \\ \eta_{1st}^{(2)z} \\ \eta_{2st}^{(2)z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11}^s & c_{12}^s & c_{13}^s & c_{14}^s \\ c_{21}^s & c_{22}^s & c_{23}^s & c_{24}^s \\ c_{31}^s & c_{32}^s & c_{33}^s & c_{34}^s \\ c_{41}^s & c_{42}^s & c_{43}^s & c_{44}^s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \eta_{st}^{(1)z} \\ \eta_{st}^{(3)z} \\ \eta_{1st}^{(2)z} \\ \eta_{2st}^{(2)z} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} c_1^s \\ c_2^s \\ c_3^s \\ c_4^s \end{pmatrix} \frac{\mu_3^s E_{3t}}{2k_B T}, \quad (3.24)$$

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \eta_{at}^{(1)z} \\ \eta_{at}^{(3)z} \\ \eta_{qat}^{(2)z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11}^a & c_{12}^a & c_{13}^a \\ c_{21}^a & c_{22}^a & c_{23}^a \\ c_{31}^a & c_{32}^a & c_{33}^a \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \eta_{at}^{(1)z} \\ \eta_{at}^{(3)z} \\ \eta_{qat}^{(2)z} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} c_1^a \\ c_2^a \\ c_3^a \end{pmatrix} \frac{\mu_3^a E_{3t}}{2k_B T}, \quad (3.25)$$

де коефіцієнти систем (3.24) в (3.25) мають наступний вигляд:

$$\begin{aligned} c_{11}^{s,a} &= \frac{1}{\alpha} [(-1 + P_0^{s,a} + 2Q_0^{s,a}) - k_{s,a}(P_0^{s,a} + 2Q_0^{s,a}) - \beta \nu_c^{s,a}(0) k_{s,a} \varphi_{s,a}], \\ c_{12}^{s,a} &= \frac{1}{\alpha} (R_0^{s,a} - k_{s,a} R_0^{s,a}), \quad c_{13}^s = \frac{1}{\alpha} (2M_0^s - k_s 2M_0^s), \\ c_{14}^s &= \frac{1}{\alpha} (N_0^s - k_s N_0^s), \quad c_{q13}^a = \frac{1}{\alpha} (-M_{q0}^a + k_a M_{q0}^a), \\ c_{21}^{s,a} &= \frac{1}{\alpha} [(2P_0^{s,a} + 4Q_0^{s,a} + 3R_0^{s,a}) - l_{s,a}(P_0^{s,a} + 2Q_0^{s,a}) - \beta \nu_c^{s,a}(0) l_{s,a} \varphi_{s,a}], \\ c_{22}^{s,a} &= \frac{1}{\alpha} [-(3 - P_0^{s,a} - 2Q_0^{s,a}) - l_{s,a} R_0^{s,a}], \\ c_{23}^s &= \frac{1}{\alpha} [2(N_0^s + M_0^s + L_0^s) - l_{s,a} 2M_0^s], \\ c_{24}^s &= \frac{1}{\alpha} [(2M_0^s + L_0^s) - l_s N_0^s], \quad c_{q23}^a = \frac{1}{\alpha} [-(N_{q0}^a + M_{q0}^a + L_{q0}^a) + l_a M_{q0}^a], \\ c_{q31}^{s,a} &= \frac{1}{\alpha} [2(N_{q0}^{s,a} + M_{q0}^{s,a} + L_{q0}^{s,a}) - m_{qs,a}(P_0^{s,a} + 2Q_0^{s,a}) - \\ &\quad - \beta \nu_c^{s,a}(0) m_{qs,a} \varphi_{s,a}], \\ c_{q32}^{s,a} &= \frac{1}{\alpha} [2M_{q0}^{s,a} - m_{qs,a} R_0^{s,a}], \quad c_{33}^s = \frac{1}{\alpha} [-2(1 - P_0^s - R_0^s) - m_s 2M_0^s], \\ c_{34}^s &= \frac{1}{\alpha} [2Q_0^s - m_s N_0^s], \quad c_{33}^a = \frac{1}{\alpha} [-2(1 + R_0^a) + m_{qa} M_{q0}^a], \\ c_{41}^s &= \frac{1}{\alpha} [2(2M_0^s + L_0^s) - n_s(P_0^s + 2Q_0^s) - \beta \nu^s(0) n_s \varphi_s], \\ c_{42}^s &= \frac{1}{\alpha} [2N_0^s - n_s R_0^s], \quad c_{43}^s = \frac{1}{\alpha} [4Q_0^s - n_s 2M_0^s], \\ c_{44}^s &= \frac{1}{\alpha} [-2(1 - R_0^s) - n_s N_0^s], \end{aligned}$$

$$c_1^{s,a} = \frac{1}{\alpha} k_{s,a} \varphi_{s,a}, \quad c_2^{s,a} = \frac{1}{\alpha} l_{s,a} \varphi_{s,a},$$

$$c_{q3}^{s,a} = \frac{1}{\alpha} m_{qs,a} \varphi_{s,a}, \quad c_4^s = \frac{1}{\alpha} n_s \varphi_{s,a},$$

де

$$\begin{aligned} k_{s,a} &= X_{s,a}^{(1)} (X_{s,a}^{(1)} - 2\varphi_{s,a})^{-1}, \quad l_{s,a} = X_{s,a}^{(3)} (X_{s,a}^{(1)} - 2\varphi_{s,a})^{-1}, \\ m_{qs,a} &= X_{q1s,a}^{(2)} (X_{s,a}^{(1)} - 2\varphi_{s,a})^{-1}, \quad n_s = X_{2s}^{(2)} (X_s^{(1)} - 2\varphi_s)^{-1}, \\ \varphi_{s,a} &= 1 - (\eta_{s,a}^{(1)})^2, \\ X_s^{(1)} &= (P_1^s + 2Q_1^s) \eta_s^{(1)} + R_1^s \eta_s^{(3)} + 2M_1^s \eta_{1s}^{(2)} + N_1^s \eta_{2s}^{(2)} + L_1^s, \\ X_a^{(1)} &= -P_{q1}^a \eta_{qa}^{(1)} + R_{q1}^a \eta_{qa}^{(3)} + M_1^a \eta_{1a}^{(2)} - M_1^a \eta_{2a}^{(2)} - N_1^a \eta_{3a}^{(2)} + L_1^a, \\ X_s^{(3)} &= (2P_1^s + 4Q_1^s + 3R_1^s) \eta_s^{(1)} + (P_1^s + 2Q_1^s) \eta_s^{(3)} + \\ &\quad + 2(N_1^s + M_1^s + L_1^s) \eta_{1s}^{(2)} + (2M_1^s + L_1^s) \eta_{2s}^{(2)} + 2M_1^s + N_1^s, \\ X_a^{(3)} &= -(2Q_{q1}^a + R_{q1}^a) \eta_{qa}^{(1)} + (P_{q1}^a + 2Q_{q1}^a) \eta_{qa}^{(3)} + \\ &\quad + (N_1^a + M_1^a + L_1^a) (\eta_{1a}^{(2)} - \eta_{2a}^{(2)}) - (2M_1^a + L_1^a) \eta_{3a}^{(2)} + 2M_1^a + N_1^a, \\ X_{1s}^{(2)} &= 2(N_1^s + M_1^s + L_1^s) \eta_s^{(1)} + 2M_1^s \eta_s^{(3)} + 2(P_1^s + R_1^s) \eta_{1s}^{(2)} + 2Q_1^s \eta_{2s}^{(2)} + 2Q_1^s, \\ X_{q1a}^{(2)} &= 2(-(N_1^a + M_1^a - L_1^a) \eta_{qa}^{(1)} + M_1^a \eta_{qa}^{(3)} + R_{q1}^a \eta_{1a}^{(2)} - P_{q1}^a \eta_{2a}^{(2)} - Q_{q1}^a \eta_{3a}^{(2)} + Q_{q1}^a), \\ X_{2s}^{(2)} &= 2(2M_1^s + L_1^s) \eta_s^{(1)} + 2N_1^s \eta_s^{(3)} + 4Q_1^s \eta_{1s}^{(2)} + 2R_1^s \eta_{2s}^{(2)} + 2P_1^s. \end{aligned}$$

Із систем (3.24) в (3.25) отримуємо вирази для часозалежних унарних функцій розподілу $\eta_{s,at}^{(1)z}$:

$$\eta_{st}^{(1)z} = \sum_{i=1}^4 c_{is}^z e^{-\frac{t}{\tau_{is}^z}} + \frac{\mu_3^s E_{3t}}{2k_B T} \frac{(i\omega)^3 n^{z(3)} + (i\omega)^2 n^{z(2)} + (i\omega) n^{z(1)} + n^{z(0)}}{(i\omega)^4 + (i\omega)^3 n_3^z + (i\omega)^2 n_2^z + (i\omega) n_1^z + n_0^z}, \quad (3.26)$$

$$\eta_{at}^{(1)z} = \sum_{i=1}^3 c_{ia}^z e^{-\frac{t}{\tau_{ia}^z}} + \frac{\mu_3^a E_{3t}}{2k_B T} \frac{(i\omega)^2 m^{z(2)} + (i\omega) m^{z(1)} + m^{z(0)}}{(i\omega)^3 + (i\omega)^2 m_2^z + (i\omega) m_1^z + m_0^z}, \quad (3.27)$$

де $c_{is,a}^z$ – сталі коефіцієнти, $\tau_{is,a}^z = -\frac{1}{q_{is,a}^z}$ – часи релаксації, а $q_{is,a}^z$ – корені характеристичних рівнянь

$$(q_s^z)^4 + (q_s^z)^3 n_3^z + (q_s^z)^2 n_2^z + (q_s^z) n_1^z + n_0^z = 0,$$

$$(q_a^z)^3 + (q_a^z)^2 m_2^z + (q_a^z) m_1^z + m_0^z = 0,$$

У (3.26) в (3.27) використані наступні позначення:

$$\begin{aligned} n_3^z &= -(c_{11}^s + c_{22}^s + c_{33}^s + c_{44}^s), \\ n_2^z &= \begin{vmatrix} c_{11}^s & c_{12}^s \\ c_{21}^s & c_{22}^s \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} c_{11}^s & c_{13}^s \\ c_{31}^s & c_{33}^s \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} c_{11}^s & c_{14}^s \\ c_{41}^s & c_{44}^s \end{vmatrix} + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \left| \begin{smallmatrix} c_{22}^s & c_{23}^s \\ c_{32}^s & c_{33}^s \end{smallmatrix} \right| + \left| \begin{smallmatrix} c_{22}^s & c_{24}^s \\ c_{42}^s & c_{44}^s \end{smallmatrix} \right| + \left| \begin{smallmatrix} c_{33}^s & c_{34}^s \\ c_{43}^s & c_{44}^s \end{smallmatrix} \right|, \\
n_1^z &= - \left| \begin{smallmatrix} c_{11}^s & c_{12}^s & c_{13}^s \\ c_{21}^s & c_{22}^s & c_{23}^s \\ c_{31}^s & c_{32}^s & c_{33}^s \end{smallmatrix} \right| - \left| \begin{smallmatrix} c_{11}^s & c_{12}^s & c_{14}^s \\ c_{21}^s & c_{22}^s & c_{24}^s \\ c_{41}^s & c_{42}^s & c_{44}^s \end{smallmatrix} \right| - \left| \begin{smallmatrix} c_{11}^s & c_{13}^s & c_{14}^s \\ c_{31}^s & c_{33}^s & c_{34}^s \\ c_{41}^s & c_{43}^s & c_{44}^s \end{smallmatrix} \right| - \left| \begin{smallmatrix} c_{22}^s & c_{23}^s & c_{24}^s \\ c_{32}^s & c_{33}^s & c_{34}^s \\ c_{42}^s & c_{43}^s & c_{44}^s \end{smallmatrix} \right|, \\
n_0^z &= \left| \begin{smallmatrix} c_{11}^s & c_{12}^s & c_{13}^s & c_{14}^s \\ c_{21}^s & c_{22}^s & c_{23}^s & c_{24}^s \\ c_{31}^s & c_{32}^s & c_{33}^s & c_{34}^s \\ c_{41}^s & c_{42}^s & c_{43}^s & c_{44}^s \end{smallmatrix} \right|, \\
m_2^z &= -(c_{11}^a + c_{22}^a + c_{33}^a), \\
m_1^z &= \left| \begin{smallmatrix} c_{11}^a & c_{12}^a \\ c_{21}^a & c_{22}^a \end{smallmatrix} \right| + \left| \begin{smallmatrix} c_{11}^a & c_{q13}^a \\ c_{q31}^a & c_{33}^a \end{smallmatrix} \right| + \left| \begin{smallmatrix} c_{22}^a & c_{q23}^a \\ c_{q32}^a & c_{33}^a \end{smallmatrix} \right|, \\
m_0^z &= - \left| \begin{smallmatrix} c_{11}^a & c_{12}^a & c_{q13}^a \\ c_{21}^a & c_{22}^a & c_{q23}^a \\ c_{q31}^a & c_{q32}^a & c_{33}^a \end{smallmatrix} \right|, \\
n^{z(3)} &= -c_1^s, \\
n^{z(2)} &= - \left| \begin{smallmatrix} c_{12}^s & c_1^s \\ c_{22}^s & c_2^s \end{smallmatrix} \right| - \left| \begin{smallmatrix} c_{13}^s & c_1^s \\ c_{33}^s & c_3^s \end{smallmatrix} \right| - \left| \begin{smallmatrix} c_{14}^s & c_1^s \\ c_{44}^s & c_4^s \end{smallmatrix} \right|, \\
n^{z(1)} &= - \left| \begin{smallmatrix} c_{12}^s & c_{13}^s & c_1^s \\ c_{22}^s & c_{23}^s & c_2^s \\ c_{32}^s & c_{33}^s & c_3^s \end{smallmatrix} \right| - \left| \begin{smallmatrix} c_{12}^s & c_{14}^s & c_1^s \\ c_{22}^s & c_{24}^s & c_2^s \\ c_{42}^s & c_{44}^s & c_4^s \end{smallmatrix} \right| - \left| \begin{smallmatrix} c_{13}^s & c_{14}^s & c_1^s \\ c_{33}^s & c_{34}^s & c_3^s \\ c_{43}^s & c_{44}^s & c_4^s \end{smallmatrix} \right|, \\
n^{z(0)} &= \left| \begin{smallmatrix} c_{12}^s & c_{13}^s & c_{14}^s & c_1^s \\ c_{22}^s & c_{23}^s & c_{24}^s & c_2^s \\ c_{32}^s & c_{33}^s & c_{34}^s & c_3^s \\ c_{42}^s & c_{43}^s & c_{44}^s & c_4^s \end{smallmatrix} \right|, \\
m^{z(2)} &= -c_1^a, \\
m^{z(1)} &= - \left| \begin{smallmatrix} c_{12}^a & c_1^a \\ c_{22}^a & c_2^a \end{smallmatrix} \right| - \left| \begin{smallmatrix} c_{q13}^a & c_1^a \\ c_{33}^a & c_{q3}^a \end{smallmatrix} \right|, \\
m^{z(0)} &= - \left| \begin{smallmatrix} c_{12}^a & c_{q13}^a & c_1^a \\ c_{22}^a & c_{q23}^a & c_2^a \\ c_{q32}^a & c_{33}^a & c_{q3}^a \end{smallmatrix} \right|,
\end{aligned}$$

Динамічна сприйнятливість ДСОФ

$$\begin{aligned}
\chi_{33}^s(\omega) &= \chi_{33}^{0s} + 2 \frac{\mu_3^s}{v} \lim_{E_{3t} \rightarrow 0} \frac{d\eta_{st}^{(1)z}}{dE_{3t}} = \chi_{33}^{0s} + \\
&+ \bar{v} \frac{(\mu_3^s)^2}{v^2} \frac{1}{T} \frac{\tau_{1s}^z \tau_{2s}^z \tau_{3s}^z \tau_{4s}^z [(i\omega)^3 n^{z(3)} + (i\omega)^2 n^{z(2)} + (i\omega) n^{z(1)} + n^{z(0)}]}{(1 + i\omega \tau_{1s}^z)(1 + i\omega \tau_{2s}^z)(1 + i\omega \tau_{3s}^z)(1 + i\omega \tau_{4s}^z)} =
\end{aligned}$$

$$= \chi_{33}^{0s} + \sum_{j=1}^4 \frac{\chi_{js}^z}{1 + i\omega \tau_{js}^z}. \quad (3.28)$$

Відповідно, динамічна проникливість ДСОФ

$$\varepsilon_{33}'^s(\omega) = \varepsilon_{33}^{0s} + \sum_{j=1}^4 \frac{4\pi \chi_{js}^z}{1 + (\omega \tau_{js}^z)^2}, \quad \varepsilon_{33}''^s(\omega) = \sum_{j=1}^4 \frac{4\pi \chi_{js}^z \omega \tau_{js}^z}{1 + (\omega \tau_{js}^z)^2}. \quad (3.29)$$

Динамічна сприйнятливість ДАСОФ

$$\begin{aligned}
\chi_{33}^a(\omega) &= \chi_{33}^{0a} + 2 \frac{\mu_3^a}{v} \lim_{E_{3t} \rightarrow 0} \frac{d\eta_{at}^{(1)z}}{dE_{3t}} = \chi_{33}^{0a} + \\
&+ \bar{v} \frac{(\mu_3^a)^2}{v^2} \frac{1}{T} \frac{\tau_{1a}^z \tau_{2a}^z \tau_{3a}^z [(i\omega)^2 m^{z(2)} + (i\omega) m^{z(1)} + m^{z(0)}]}{(1 + i\omega \tau_{1s}^z)(1 + i\omega \tau_{2s}^z)(1 + i\omega \tau_{3s}^z)} = \\
&= \chi_{33}^{0a} + \sum_{j=1}^3 \frac{\chi_{ja}^z}{1 + i\omega \tau_{ja}^z}. \quad (3.30)
\end{aligned}$$

а

$$\varepsilon_{33}'^a(\omega) = \varepsilon_{33}^{0a} + \sum_{j=1}^3 \frac{4\pi \chi_{ja}^z}{1 + (\omega \tau_{ja}^z)^2}, \quad \varepsilon_{33}''^a(\omega) = \sum_{j=1}^3 \frac{4\pi \chi_{ja}^z \omega \tau_{ja}^z}{1 + (\omega \tau_{ja}^z)^2}.$$

Отримаємо тепер вирази для динамічної сприйнятливості ДСОФ і ДАСОФ в параклектричній фазі. Оскільки при $T > T_{C,N}$ унарні функції $\eta_{sa}^{(1)} = 0$, то із співвідношень (3.23) отримуємо:

$$\begin{aligned}
P_0^p &= \frac{1}{4} \left(\frac{1-b}{1+b} - 2 \frac{a-b}{a+b} - \frac{b-d}{b+d} \right), \quad P_1^p = Q_1^p = R_1^p = 0, \\
Q_0^p &= \frac{1}{4} \left(\frac{1-b}{1+b} + \frac{b-d}{b+d} \right), \\
R_0^p &= \frac{1}{4} \left(\frac{1-b}{1+b} + 2 \frac{a-b}{a+b} + \frac{b-d}{b+d} \right), \quad (3.31) \\
N_0^p &= M_0^p = L_0^p = 0, \quad N_1^p = \frac{b}{(1+b)^2} - 2 \frac{ab}{(a+b)^2} + \frac{bd}{(b+d)^2}, \\
M_1^p &= \frac{b}{(1+b)^2} - \frac{bd}{(b+d)^2}, \\
L_1^p &= \frac{b}{(1+b)^2} + 2 \frac{ab}{(a+b)^2} + \frac{bd}{(b+d)^2}.
\end{aligned}$$

В параклектричній фазі системи рівнянь (3.24) і (3.25) розпадаються на дві системи рівнянь: для унарної і тетрарної функцій і парних

функцій розподілу. Розглянемо систему рівнянь для $\eta_{p,t}^{(1)z}$ і $\eta_{p,t}^{(3)z}$:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \eta_{p,t}^{(1)z} \\ \eta_{p,t}^{(3)z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11}^p & c_{12}^p \\ c_{21}^p & c_{22}^p \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \eta_{p,t}^{(1)z} \\ \eta_{p,t}^{(3)z} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} c_1^p \\ c_2^p \end{pmatrix} \frac{\mu_3^s E_{3t}}{2k_B T}, \quad (3.32)$$

де використані наступні позначення:

$$\begin{aligned} c_{11}^p &= \frac{1}{\alpha} [(-1 + P_0^p + 2Q_0^p) - k_p(P_0^p + 2Q_0^p) - \beta\nu_c(0)k_p], \\ c_{12}^p &= \frac{1}{\alpha} (R_0^p - k_p R_0^p), \quad c_1^p = \frac{1}{\alpha} k_p, \\ c_{21}^p &= \frac{1}{\alpha} [(2P_0^p + 4Q_0^p + 3R_0^p) - l_p(P_0^p + 2Q_0^p) - \beta\nu_c(0)l_p], \\ c_{22}^p &= \frac{1}{\alpha} [(-3 + P_0^p + 2Q_0^p) - l_p R_0^p], \quad c_2^p = \frac{1}{\alpha} l_p, \end{aligned}$$

а

$$\begin{aligned} k_p &= \frac{X_p^{(1)}}{X_p^{(1)} - 2}, \quad l_p = \frac{X_p^{(3)}}{X_p^{(1)} - 2}, \\ X_p^{(1)} &= \frac{4}{D_p} \left\{ \frac{b}{1+b} + \frac{2ab}{a+b} + \frac{bd}{b+d} \right\}, \\ X_p^{(3)} &= \frac{4}{D_p} \left\{ \frac{3b}{1+b} - \frac{2ab}{a+b} - \frac{bd}{b+d} \right\}. \end{aligned}$$

Із системи рівнянь (3.32) знаходимо унарну функцію розподілу залежну від часу в параелектричній фазі в такому вигляді:

$$\eta_{pt}^{(1)z} = \sum_{i=1}^2 c_{ip}^z e^{-\frac{t}{\tau_{ip}^z}} + \frac{\mu_3 E_{3t}}{2k_B T} \frac{(i\omega)k^{z(1)} + k^{z(0)}}{(i\omega)^2 + (i\omega)k_1^z + k_0^z}, \quad (3.33)$$

де $\tau_{ip}^z = -\frac{1}{q_{ip}^z}$ – часи релаксації, а q_{ip}^z – корені характеристичного рівняння

$$(q_p^z)^2 + (q_p^z)k_1^z + k_0^z = 0, \quad (3.34)$$

де

$$\begin{aligned} k_1^z &= -(c_{11}^p + c_{22}^p), \quad k^{z(1)} = -c_1^p, \\ k_0^z &= \begin{vmatrix} c_{11}^p & c_{12}^p \\ c_{21}^p & c_{22}^p \end{vmatrix}, \quad k^{z(0)} = \begin{vmatrix} c_{12}^p & c_1^p \\ c_{22}^p & c_2^p \end{vmatrix}, \end{aligned}$$

З (3.32) часи релаксації

$$(\tau_{ip}^z)^{-1} = \frac{1}{2} \{-k_1^z \pm \sqrt{(k_1^z)^2 - 4(k_0^z)}\}. \quad (3.35)$$

Відмітимо, що в роботі [1] наведені наближені вирази для часів релаксації τ_{ip}^z ДСОФ у вигляді:

$$\begin{aligned} (\tau_{1p}^z)^{-1} &= \frac{1}{\alpha} \frac{8b[2a - 1 - \frac{\beta\nu_c^s(0)}{2}]}{3(1+2a)}, \\ (\tau_{2p}^z)^{-1} &= \frac{1}{\alpha} \left\{ 3 - \frac{b[6 + 7a - 6a^2 + a\frac{\beta\nu_c^s(0)}{2}]}{3a(1+2a)} \right\}. \end{aligned}$$

Динамічна сприйнятливість ДСОФ і ДАСОФ в параелектричній фазі

$$\begin{aligned} \chi_{33p}(\omega) &= \chi_{33}^{0p} + \bar{v} \frac{\mu_3^2}{v^2} \frac{1}{T} \frac{\tau_{1p}^z \tau_{2p}^z [i\omega k^{z(1)} + k^{z(0)}]}{(1 + i\omega\tau_{1p}^z)(1 + i\omega\tau_{2p}^z)} = \\ &= \chi_{33}^{0p} + \frac{\chi_{1p}^z}{1 + i\omega\tau_{1p}^z} + \frac{\chi_{2p}^z}{1 + i\omega\tau_{2p}^z}. \end{aligned} \quad (3.36)$$

Тут використані наступні позначення:

$$\begin{aligned} \chi_{1p}^z &= \bar{v} \frac{\mu_3^2}{v^2} \frac{1}{T} \frac{\tau_{1p}^z \tau_{2p}^z}{\tau_{2p}^z - \tau_{1p}^z} (k^{z(1)} - \tau_{1p}^z k^{z(0)}), \\ \chi_{2p}^z &= \bar{v} \frac{\mu_3^2}{v^2} \frac{1}{T} \frac{\tau_{1p}^z \tau_{2p}^z}{\tau_{2p}^z - \tau_{1p}^z} (-k^{z(1)} + \tau_{2p}^z k^{z(0)}), \end{aligned}$$

Комплексна діелектрична проникливість

$$\begin{aligned} \varepsilon'_{33p}(\omega) &= \varepsilon_{33}^{0p} + \frac{4\pi\chi_{1p}^z}{1 + (\omega\tau_{1p}^z)^2} + \frac{4\pi\chi_{2p}^z}{1 + (\omega\tau_{2p}^z)^2}, \\ \varepsilon''_{33p}(\omega) &= \frac{4\pi\chi_{1p}^z \omega\tau_{1p}^z}{1 + (\omega\tau_{1p}^z)^2} + \frac{4\pi\chi_{2p}^z \omega\tau_{2p}^z}{1 + (\omega\tau_{2p}^z)^2}. \end{aligned} \quad (3.37)$$

Розглянемо тепер релаксаційні явища в ДСОФ і ДАСОФ при наявності електричного поля E_1 . Підставимо розклади (3.19), (3.20) і (3.22) в (3.14), (3.15) і (3.16) і виключимо параметри $\Delta_{1t}^{xs}, \dots, \Delta_{q24t}^{xa}$. В результаті отримуємо систему рівнянь для флюктуаційних частин різницевої функції розподілу $\eta_{(1-3)st}^{(1)x} = \eta_{1st}^{(1)x} - \eta_{3st}^{(1)x}$, $\eta_{(1-3)st}^{(3)x} = \eta_{1st}^{(3)x} - \eta_{3st}^{(3)x}$, $\eta_{(1-3)st}^{(2)x} = \eta_{1st}^{(2)x} - \eta_{3st}^{(2)x}$ кристалів ДСОФ:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \eta_{(1-3)st}^{(1)x} \\ \eta_{(1-3)st}^{(3)x} \\ \eta_{(1-3)st}^{(2)x} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11}^s & a_{12}^s & a_{13}^s \\ a_{21}^s & a_{22}^s & a_{23}^s \\ a_{31}^s & a_{32}^s & a_{33}^s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \eta_{(1-3)st}^{(1)x} \\ \eta_{(1-3)st}^{(3)x} \\ \eta_{(1-3)st}^{(2)x} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} a_1^s \\ a_2^s \\ a_3^s \end{pmatrix} \frac{\mu_1^s E_{1t}}{k_B T}, \quad (3.38)$$

А для ДАСОФ система залежних від часу функцій розподілу має наступний вигляд:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \eta_{13at}^{(1)x} \\ \eta_{24at}^{(1)x} \\ \eta_{13at}^{(3)x} \\ \eta_{24at}^{(3)x} \\ \eta_{q1at}^{(2)x} \\ \eta_{q2at}^{(2)x} \\ \eta_{q13at}^{(2)x} \\ \eta_{q24at}^{(2)x} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11}^a & 0 & a_{13}^a & 0 & a_{q15}^a & -a_{q15}^a & 0 & a_{q18}^a \\ 0 & a_{11}^a & 0 & a_{13}^a & a_{q15}^a & -a_{q15}^a & a_{q18}^a & 0 \\ a_{31}^a & a_{32}^a & a_{33}^a & a_{34}^a & a_{q35}^a & a_{q36}^a & a_{q37}^a & a_{q38}^a \\ a_{32}^a & a_{31}^a & a_{34}^a & a_{33}^a & a_{q35}^a & a_{q36}^a & a_{q38}^a & a_{q37}^a \\ a_{q51}^a & a_{q51}^a & a_{q53}^a & a_{q53}^a & a_{55}^a & a_{56}^a & a_{57}^a & a_{57}^a \\ a_{q61}^a & a_{q61}^a & a_{q63}^a & a_{q63}^a & a_{65}^a & a_{66}^a & a_{67}^a & a_{67}^a \\ a_{q71}^a & 0 & a_{q73}^a & 0 & a_{75}^a & -a_{75}^a & a_{77}^a & a_{78}^a \\ 0 & a_{q71}^a & 0 & a_{q73}^a & a_{75}^a & -a_{75}^a & a_{78}^a & a_{77}^a \end{pmatrix} \times$$

$$\times \begin{pmatrix} \eta_{13at}^{(1)x} \\ \eta_{24at}^{(1)x} \\ \eta_{13at}^{(3)x} \\ \eta_{24at}^{(3)x} \\ \eta_{q1at}^{(2)x} \\ \eta_{q2at}^{(2)x} \\ \eta_{q13at}^{(2)x} \\ \eta_{q24at}^{(2)x} \end{pmatrix} - \frac{\mu_1^a E_{1t}}{2k_B T} \begin{pmatrix} a_1^a \\ 0 \\ a_3^a \\ a_4^a \\ a_{q5}^a \\ a_{q6}^a \\ a_{q7}^a \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (3.39)$$

В (3.38), (3.39) використані наступні позначення:

$$\begin{aligned} a_{11}^s &= \frac{1}{\alpha}[-(1 + P_0^s) + k_s P_0^s - \beta \nu_a^s(0) k_s \varphi_s], \quad a_{12}^s = \frac{1}{\alpha}(R_0^s - k_s R_0^s), \\ a_{13}^s &= \frac{2}{\alpha}(M_0^s - k_s M_0^s), \quad a_1^s = \frac{1}{\alpha} k_s \varphi_s, \\ a_{21}^s &= \frac{1}{\alpha}[-(2P_0^s - 3R_0^s) + l_s P_0^s - \beta \nu_a^s(0) l_s \varphi_s], \quad a_{22}^s = \frac{1}{\alpha}[-(3 + P_0^s) - l_s R_0^s], \\ a_{23}^s &= \frac{2}{\alpha}[(-N_0^s - M_0^s + L_0^s) - l_s M_0^s], \quad a_2^s = \frac{1}{\alpha} l_s \varphi_s, \\ a_{31}^s &= \frac{1}{\alpha}[(N_0^s + M_0^s - L_0^s) + p_s P_0^s - \beta \nu_1^s(0) p_s \varphi_s], \\ a_{32}^s &= \frac{1}{\alpha}[-M_0^s - p_s R_0^s], \quad a_{33}^s = \frac{1}{\alpha}[-2(1 + R_0^s) - 2p_s M_0^s], \quad a_3^s = \frac{1}{\alpha} p_s \varphi_s, \\ a_{11}^a &= \frac{1}{\alpha}[-(1 + P_0^a) + k_a P_0^a - \beta \nu_a^a(0) k_a \varphi_a], \quad a_{13}^a = \frac{1}{\alpha}(R_0^a - k_a R_0^a), \\ a_{q15}^a &= \frac{1}{\alpha}(M_{q0}^a - k_a M_{q0}^a), \quad a_{q18}^a = \frac{1}{\alpha}(-N_{q0}^a + k_a N_{q0}^a), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a_{31}^a &= \frac{1}{\alpha}[-(2P_0^a - 3R_0^a) + l_{1a} P_0^a - \beta \nu_a^a(0) l_{1a} \varphi_a], \\ a_{32}^a &= \frac{1}{\alpha}[l_{2a} P_0^a - \beta \nu_a^a(0) l_{2a} \varphi_a], \quad a_{33}^a = \frac{1}{\alpha}[-(3 + P_0^a) - l_{1a} R_0^a], \\ a_{34}^a &= \frac{1}{\alpha}[-l_{2a} R_0^a], \quad a_{q35}^a = \frac{1}{\alpha}[(-N_{q0}^a - M_{q0}^a + L_{q0}^a) - (l_{1a} + l_{2a}) M_{q0}^a], \\ a_{q36}^a &= \frac{1}{\alpha}[(-N_{q0}^a + M_{q0}^a + L_{q0}^a) + (l_{1a} + l_{2a}) M_{q0}^a], \quad a_{q37}^a = \frac{1}{\alpha}[l_{2a} N_0^a], \\ a_{q38}^a &= \frac{1}{\alpha}[L_{q0}^a + l_{1a} N_{q0}^a], \quad a_3^a = \frac{1}{\alpha} l_{1a} \varphi_a, \quad a_4^a = \frac{1}{\alpha} l_{2a} \varphi_a, \\ a_{q51}^a &= \frac{1}{\alpha}[(-N_{q0}^a - M_{q0}^a + L_{q0}^a) + m_{qa} P_0^a - \beta \nu_a^a(0) m_{qa} \varphi_a], \\ a_{q53}^a &= \frac{1}{\alpha}[M_{q0}^a - m_{qa} R_0^a], \quad a_{55}^a = \frac{1}{\alpha}[-2(1 - R_0^a) - m_{qa} 2M_{q0}^a], \\ a_{56}^a &= \frac{1}{\alpha}[-2P_0^a + m_{qa} 2M_{q0}^a], \quad a_{57}^a = \frac{1}{\alpha}[-Q_0^a + m_{qa} N_{q0}^a], \quad a_{q5}^a = \frac{1}{\alpha} m_{qa} \varphi_a, \\ a_{q61}^a &= \frac{1}{\alpha}[(-N_{q0}^a + M_{q0}^a + L_{q0}^a) + n_{qa} P_0^a - \beta \nu_a^a(0) n_{qa} \varphi_a], \\ a_{q63}^a &= \frac{1}{\alpha}[-M_{q0}^a - n_{qa} R_0^a], \quad a_{65}^a = \frac{1}{\alpha}[-2P_0^a - n_{qa} 2M_{q0}^a], \\ a_{66}^a &= \frac{1}{\alpha}[-2(1 - R_0^a) + n_{qa} 2M_{q0}^a], \quad a_{67}^a = \frac{1}{\alpha}[Q_0^a + n_{qa} N_{q0}^a], \quad a_{q6}^a = \frac{1}{\alpha} n_{qa} \varphi_a, \\ a_{q71}^a &= \frac{1}{\alpha}[2L_{q0}^a + q_{qa} P_0^a - \beta \nu_a^a(0) q_{qa} \varphi_a], \quad a_{q73}^a = \frac{1}{\alpha}[-2N_{q0}^a - q_{qa} R_0^a], \\ a_{75}^a &= \frac{1}{\alpha}[-2Q_0^a - q_{qa} M_{q0}^a], \quad a_{77}^a = -\frac{2}{\alpha}, \\ a_{78}^a &= \frac{1}{\alpha}[2R_0^a + q_{qa} N_{q0}^a], \quad a_{q7}^a = \frac{1}{\alpha} q_{qa} \varphi_a, \end{aligned}$$

де

$$\begin{aligned} l_s &= \frac{X_{1s}^{(3)}}{X_s^{(1)} - 2\varphi_s}, \quad p_s = \frac{X_s^{(2)}}{X_s^{(1)} - 2\varphi_s}, \\ n_{qa} &= \frac{X_{q2a}^{(2)}}{X_a^{(1)} - 2\varphi_a}, \quad q_{qa} = \frac{X_{q3a}^{(2)}}{X_a^{(1)} - 2\varphi_a}, \quad l_{2a} = \frac{X_{\frac{1}{2}a}^{(3)}}{X_a^{(1)} - 2\varphi_a}, \\ X_{1s}^{(3)} &= -(2Q_1^s + R_1^s) \eta_s^{(1)} - P_1^s \eta_s^{(3)} - 2M_1^s \eta_{1s}^{(2)} - L_1^s \eta_{2s}^{(2)} - N_1^s, \\ X_s^{(2)} &= -(N_1^s + M_1^s + L_1^s) \eta_s^{(1)} - M_1^s \eta_s^{(3)} - (P_1^s + R_1^s) \eta_{1s}^{(2)} - Q_1^s \eta_{2s}^{(2)} - Q_1^s, \\ X_{1a}^{(3)} &= R_{q1}^a \eta_{qa}^{(1)} - P_{q1}^a \eta_{qa}^{(3)} - M_1^a \eta_{1a}^{(2)} + M_1^a \eta_{2a}^{(2)} + L_1^a \eta_{3a}^{(2)} - N_1^a, \\ X_{2a}^{(3)} &= -(2P_{q1}^a - 2R_{q1}^a) \eta_{qa}^{(1)} - (N_1^a - L_1^a) \eta_{1a}^{(2)} - (N_1^a - L_1^a) \eta_{2a}^{(2)}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} X_{q2a}^{(2)} &= -(N_1^a - M_1^a - L_1^a) \eta_{qa}^{(1)} - M_1^a \eta_{qa}^{(3)} - P_{q1}^a \eta_{1a}^{(2)} + R_{q1}^a \eta_{2a}^{(2)} + Q_{q1}^a \eta_{3a}^{(2)} - Q_{q1}^a, \\ X_{q3a}^{(2)} &= 2L_1^a \eta_{qa}^{(1)} - 2N_1^a \eta_{qa}^{(3)} - 2Q_{q1}^a \eta_{1a}^{(2)} + 2Q_{q1}^a \eta_{2a}^{(2)} + 2R_{q1}^a \eta_{3a}^{(2)} - 2P_{q1}^a, \end{aligned}$$

Системи рівнянь (3.38) і (3.39) зводимо до неоднорідного диференціального рівняння відповідно третього і восьмого порядків відносно $\eta_{(1-3)st}^{(1)x}$ і $\eta_{13at}^{(1)x}$, розв'язки яких мають наступний вигляд:

$$\eta_{(1-3)st}^{(1)x} = \sum_{i=1}^3 c_{is}^x e^{-\frac{t}{\tau_{is}^x}} + \frac{\mu_1^s E_{1t}}{k_B T} \frac{(i\omega)^2 m^{x(2)} + (i\omega) m^{x(1)} + m^{x(0)}}{(i\omega)^3 + (i\omega)^2 m_2^x + (i\omega) m_1^x + m_0^x}, \quad (3.40)$$

$$\eta_{at}^{(1)x} = \sum_{i=1}^8 c_{ia}^x e^{-\frac{t}{\tau_{ia}^x}} + \frac{\mu_1^a E_{1t}}{2k_B T} \frac{-\sum_{j=0}^7 (i\omega)^j p^{x(j)}}{\sum_{j=0}^8 (i\omega)^j p_j^x}, \quad (3.41)$$

де $c_{is,a}^x$ – сталі коефіцієнти, $\tau_{is,a}^x$ – часи релаксації, які визначаються співвідношенням

$$\tau_{is,a}^x = -\frac{1}{q_{is,a}^x}$$

а $q_{is,a}^x$ – корені характеристичних рівнянь

$$(q_s^x)^3 + (q_s^x)^2 m_2^x + (q_s^x) m_1^x + m_0^x = 0, \quad (3.42)$$

$$(q_a^x)^5 + (q_a^x)^4 p_4^x + (q_a^x)^3 p_3^x + (q_a^x)^2 p_2^x + (q_a^x) p_1^x + p_0^x = 0. \quad (3.43)$$

В (3.40) використані наступні позначення:

$$\begin{aligned} m_2^x &= -(a_{11}^s + a_{22}^s + a_{33}^s), \quad m^{x(2)} = -a_1^s, \\ m_1^x &= \left| \begin{array}{cc} a_{11}^s & a_{12}^s \\ a_{21}^s & a_{22}^s \end{array} \right| + \left| \begin{array}{cc} a_{11}^s & a_{13}^s \\ a_{31}^s & a_{33}^s \end{array} \right| + \left| \begin{array}{cc} a_{22}^s & a_{23}^s \\ a_{32}^s & a_{33}^s \end{array} \right|, \quad m^{x(1)} = -\left| \begin{array}{cc} a_{12}^s & a_1^s \\ a_{22}^s & a_2^s \end{array} \right| - \left| \begin{array}{cc} a_{13}^s & a_1^s \\ a_{33}^s & a_3^s \end{array} \right|, \\ m_0^x &= \left| \begin{array}{ccc} a_{11}^s & a_{12}^s & a_{13}^s \\ a_{21}^s & a_{22}^s & a_{23}^s \\ a_{31}^s & a_{32}^s & a_{33}^s \end{array} \right|, \quad m^{x(0)} = -\left| \begin{array}{ccc} a_{12}^s & a_{13}^s & a_1^s \\ a_{22}^s & a_{23}^s & a_2^s \\ a_{32}^s & a_{33}^s & a_3^s \end{array} \right|, \end{aligned}$$

І відповідно, коефіцієнти $p_j^x, p^{x(j)}$ – суми детермінантів, які отримуються при переході від системи рівнянь (3.39) до диференціального рівняння відносно $\eta_{13at}^{(1)x}$.

Динамічну сприйнятливість ДСОФ вздовж a -осі введемо наступним чином

$$\begin{aligned} \chi_{11}^s(\omega) &= \chi_{11}^{0s} + \frac{\mu_1^s}{2v} \lim_{E_1 \rightarrow 0} \frac{d\eta_{(1-3)st}^{(1)x}}{dE_{1t}} = \chi_{11}^{0s} + \\ &+ \bar{v} \frac{(\mu_1^s)^2}{v^2} \frac{1}{2T} \frac{\tau_{1s}^x \tau_{2s}^x \tau_{3s}^x [(i\omega)^2 m^{x(2)} + (i\omega) m^{x(1)} + m^{x(0)}]}{(1 + i\omega \tau_{1s}^x)(1 + i\omega \tau_{2s}^x)(1 + i\omega \tau_{3s}^x)} = \\ &= \chi_{11}^{0s} + \sum_{j=1}^3 \frac{\chi_{js}^x}{1 + i\omega \tau_{js}^x}. \end{aligned} \quad (3.44)$$

Комплексна діелектрична проникність дейтронної системи ДСОФ

$$\varepsilon_{11}^s(\omega) = 1 + 4\pi \chi_{11}^s(\omega) = \varepsilon_{11}'^s(\omega) - i\varepsilon_{11}''^s(\omega), \quad (3.45)$$

де

$$\varepsilon_{11}'^s(\omega) = \varepsilon_{11}^{0s} + \sum_{j=1}^3 \frac{4\pi \chi_{js}^x}{1 + (\omega \tau_{js}^x)^2}, \quad \varepsilon_{11}''^s(\omega) = \sum_{j=1}^3 \frac{4\pi \chi_{js}^x \omega \tau_{js}^x}{1 + (\omega \tau_{js}^x)^2}. \quad (3.46)$$

Динамічна сприйнятливість ДАСОФ вздовж a -осі

$$\begin{aligned} \chi_{11}^a(\omega) &= \chi_{11}^{0a} + \frac{\mu_1^a}{v} \lim_{E_{1t} \rightarrow 0} \frac{d\eta_{13at}^{(1)x}}{dE_{1t}} = \\ &= \chi_{11}^{0a} + \bar{v} \frac{(\mu_1^a)^2}{v^2} \frac{1}{T} \frac{-\sum_{j=0}^7 (i\omega)^j p^{x(j)}}{\sum_{j=0}^8 (i\omega)^j p_j^x} = \\ &= \chi_{11}^{0a} + \bar{v} \frac{(\mu_1^a)^2}{v^2} \frac{1}{T} \sum_{j=0}^7 [-(i\omega)^j p^{x(j)}] \prod_{j=1}^8 \frac{\tau_{ja}^x}{(1 + i\omega \tau_{ja}^x)} = \\ &= \chi_{11}^{0a} + \sum_{j=1}^8 \frac{\chi_{ja}^x}{1 + i\omega \tau_{ja}^x}. \end{aligned} \quad (3.47)$$

Відповідно, діелектрична проникність дейтронної системи ДАСОФ

$$\varepsilon_{11}'^a(\omega) = \varepsilon_{11}^{0a} + \sum_{j=1}^8 \frac{4\pi \chi_{ja}^x}{1 + (\omega \tau_{ja}^x)^2}, \quad \varepsilon_{11}''^a(\omega) = \sum_{j=1}^8 \frac{4\pi \chi_{ja}^x \omega \tau_{ja}^x}{1 + (\omega \tau_{ja}^x)^2}. \quad (3.48)$$

В параелектричній фазі із систем рівнянь (3.38) і (3.39) маємо:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \eta_{p,t}^{(1)x} \\ \eta_{p,t}^{(3)x} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11}^p & a_{12}^p \\ a_{21}^p & a_{22}^p \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \eta_{p,t}^{(1)x} \\ \eta_{p,t}^{(3)x} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} a_1^p \\ a_2^p \end{pmatrix} \frac{\mu_1 E_{1t}}{k_B T}, \quad (3.49)$$

де використані наступні позначення:

$$\begin{aligned} a_{11}^p &= \frac{1}{\alpha} [-(1 + P_0^p) + k_p P_0^p - \beta \nu_a(0) k_p], \\ a_{12}^p &= \frac{1}{\alpha} (R_0^p - k_p R_0^p), \quad a_1^p = \frac{1}{\alpha} k_p, \\ a_{21}^p &= \frac{1}{\alpha} [-(2P_0^p - 3R_0^p) + l_{1p} P_0^p - \beta \nu_a(0) l_{1p}], \\ a_{22}^p &= \frac{1}{\alpha} [-(3 + P_0^p) - l_{1p} R_0^p], \quad a_2^p = \frac{1}{\alpha} l_{1p}, \end{aligned}$$

а

$$\begin{aligned} k_p &= \frac{X_p^{(1)}}{X_p^{(1)} - 2}, \quad l_{1p} = \frac{X_{1p}^{(3)}}{X_p^{(1)} - 2}, \\ X_p^{(1)} &= \frac{4}{D_p} \left\{ \frac{b}{1+b} + \frac{2ab}{a+b} + \frac{bd}{b+d} \right\}, \\ X_{1p}^{(3)} &= \frac{4}{D_p} \left\{ -\frac{b}{1+b} + \frac{2ab}{a+b} - \frac{bd}{b+d} \right\}. \end{aligned}$$

Із системи рівнянь (3.49) знаходимо часозалежну унарну функцію розподілу в параелектричній фазі:

$$\eta_{pt}^{(1)x} = \sum_{j=1}^2 c_{jp} e^{-\frac{t}{\tau_{jp}^x}} + \frac{\mu_1 E_{1t}}{k_B T} \frac{(i\omega) k^{x(1)} + k^{x(0)}}{(i\omega)^2 + (i\omega) k_1^x + k_0^x}, \quad (3.50)$$

де $\tau_{ip}^x = -\frac{1}{q_{ip}^x}$ – часи релаксації, а q_{ip}^x – корені характеристичного рівняння

$$(q_p^x)^2 + (q_p^x) k_1^x + k_0^x = 0, \quad (3.51)$$

де

$$\begin{aligned} k_1^x &= -(a_{11}^p + a_{22}^p), \quad k^{x(1)} = -a_1^p, \\ k_0^x &= \begin{vmatrix} a_{11}^p & a_{12}^p \\ a_{21}^p & a_{22}^p \end{vmatrix}, \quad k^{x(0)} = \begin{vmatrix} a_{12}^p & a_1^p \\ a_{22}^p & a_2^p \end{vmatrix}, \end{aligned}$$

З (3.51) часи релаксації

$$(\tau_{ip}^x)^{-1} = \frac{1}{2} \{-k_1^x \pm \sqrt{(k_1^x)^2 - 4k_0^x}\}. \quad (3.52)$$

Динамічна сприйнятливість ДСОФ і ДАСОФ в параелектричній фазі вздовж a -осі

$$\begin{aligned} \chi_{11p}(\omega) &= \chi_{11}^{0p} + \bar{v} \frac{\mu_1^2}{v^2} \frac{1}{2T} \frac{\tau_{1p}^x \tau_{2p}^x [i\omega k^{x(1)} + k^{x(0)}]}{(1 + i\omega \tau_{1p}^x)(1 + i\omega \tau_{2p}^x)} = \\ &= \chi_{11}^{0p} + \frac{\chi_{1p}^x}{1 + i\omega \tau_{1p}^x} + \frac{\chi_{2p}^x}{1 + i\omega \tau_{2p}^x}. \end{aligned} \quad (3.53)$$

Тут використані наступні позначення:

$$\begin{aligned} \chi_{1p}^x &= \bar{v} \frac{\mu_1^2}{v^2} \frac{1}{2T} \frac{\tau_{1p}^x \tau_{2p}^x}{\tau_{2p}^x - \tau_{1p}^x} (k^{x(1)} - \tau_{1p}^x k^{z(0)}), \\ \chi_{2p}^x &= \bar{v} \frac{\mu_1^2}{v^2} \frac{1}{2T} \frac{\tau_{1p}^x \tau_{2p}^x}{\tau_{2p}^x - \tau_{1p}^x} (-k^{x(1)} + \tau_{2p}^x k^{z(0)}), \end{aligned}$$

Комплексна діелектрична проникність

$$\begin{aligned} \varepsilon'_{11p}(\omega) &= \varepsilon_{11}^{0p} + \sum_{j=1}^2 \frac{4\pi \chi_{jp}^x}{1 + (\omega \tau_{jp}^x)^2}, \\ \varepsilon''_{11p}(\omega) &= \sum_{j=1}^2 \frac{4\pi \chi_{jp}^x \omega \tau_{jp}^x}{1 + (\omega \tau_{jp}^x)^2}. \end{aligned} \quad (3.54)$$

4. Порівняння результатів числових розрахунків з відповідними експериментальними даними. Обговорення отриманих результатів

Перейдемо тепер до опису експериментальних даних для діелектричних, теплових і динамічних характеристик кристалів $M(H_{1-x}D_x)_2XO_4$ на основі числового розрахунку співвідношень, які отримані теоретично. Відзначимо, що розвинута в попередніх розділах теорія, строго кажучи, справедлива для кристалів типу MD_2XO_4 . Експериментальні же дані стосуються кристалів $M(H_{1-x}D_x)_2XO_4$ із концентрацією дейтерію x ($0 \leq x \leq 1$). Але встановлений експериментальним шляхом релаксаційний характер дисперсії $\varepsilon_{33}^*(\nu, T)$ і $\varepsilon_{11}^*(\nu, T)$ [215, 217–220] у кристалах цього типу, слідуючи [77, 78, 221], пов'язаний, напевно, з ефектом пригнічення тунелювання короткосяжними взаємодіями. У зв'язку з цим ефектами тунелювання протонів на водневих зв'язках будемо нехтувати. При цьому будемо вважати, що запропонована теорія з усередненими

ефективними параметрами $\varepsilon(x)$, $w(x)$, $w_1(x)$, $\nu_c(0, x)$, $\nu_a(0, x)$, $\mu_i(x)$, $\alpha(x)$ справедлива і для кристалів $M(H_{1-x}D_x)_2XO_4$. Будемо вважати, що $M(H_{1-x}D_x)_2XO_4$ відповідають параметри

$$\begin{aligned}\varepsilon(x) &= \varepsilon_H(1-x) + \varepsilon_D x, \\ w(x) &= w_H(1-x) + w_D x, \\ w_1(x) &= \infty, \\ \mu_i(x) &= \mu_{iH}(1-x) + \mu_{iD} x.\end{aligned}\quad (4.1)$$

Тут ε_H , w_H , μ_{iH} – параметри теорії для MH_2XO_4 , а ε_D , w_D , μ_{iD} – параметри для MD_2XO_4 .

Зазначимо, що у випадку сегнетоелектричної фази головною задачею є розв'язок рівняння для параметрів порядку $\eta_{s,a}^{(1)}$ (2.13). Температурний хід спонтанної поляризації та інших характеристик $M(H_{1-x}D_x)_2XO_4$ у сегнетофазі визначають ті розв'язки рівнянь (2.13), які задовольняють умові мінімуму вільної енергії (2.19). Прийmemo до уваги, що фазовий перехід у кристалах $M(H_{1-x}D_x)_2XO_4$ є першого роду. Тому при заданих параметрах $\varepsilon(x)$ і $w(x)$ параметр далекодії $\nu_c(0, x)$ будемо знаходити за допомогою програми мінімізації вільної енергії (2.19) з умови, що розраховані значення $T_c(x)$ у випадку фазового переходу першого роду відповідали визначеним експериментально для $M(H_{1-x}D_x)_2XO_4$. При цьому розраховані значення величини стрибка спонтанної поляризації в точці фазового переходу $T_c(x)$ повинні відповідати експериментально спостережуваним. Температури Кюрі-Вейса $T_0(x)$ для $M(H_{1-x}D_x)_2XO_4$ ($M=K, Rb$; $X=P, As$) можна розрахувати, розв'язуючи рівняння

$$e^{-\frac{\tilde{\varepsilon}(x)}{T_0}} + e^{-\frac{\tilde{w}(x)}{T_0}} - \frac{1}{2} - \left(1 + e^{-\frac{\tilde{w}(x)}{T_0}}\right) \frac{\tilde{\nu}_c(0, x)}{T_0} = 0 \quad (4.2)$$

при заданих $\varepsilon(x)$, $w(x)$, $\nu_c(0, x)$.

Головною задачею є тепер дослідження на основі отриманих виразів залежностей термодинамічних, теплових і динамічних характеристик сегнетоелектриків $M(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ від параметрів теорії і визначення оптимальних параметрів теорії, які дали б змогу досягнути доброго кількісного узгодження теорії з експериментом.

Зупинимось на експериментальних даних для $T_c(x)$ для $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$, які наведені на рис.2. Як видно, має місце досить великий розкид значень $T_c(x)$, наведених різними авторами.

У деяких роботах [215, 239, 240] залежність температури фазового переходу кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ від x вважається лінійною і описується емпіричною залежністю $T_c = 123 + 106x \pm 2$ [215],

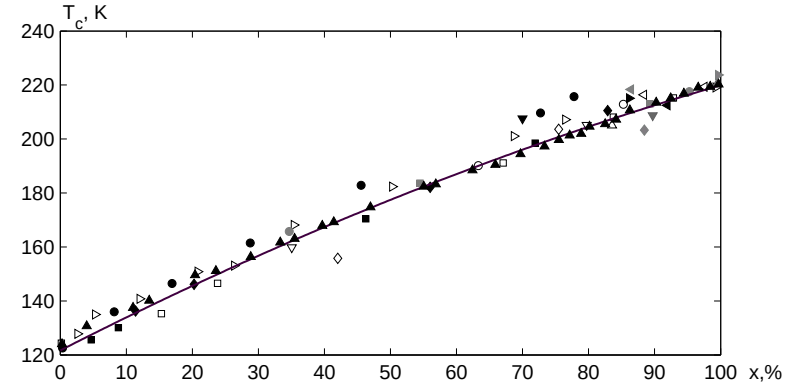


Рис. 2. Залежність температури фазового переходу $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ від концентрації дейтерію x : $\circ$ [166], $\bullet$ [222], $\bullet$ [223], $\square$ [217], $\blacksquare$ [224], $\blacksquare$ [225], $\diamond$ [215], $\blacklozenge$ [226], $\blacklozenge$ [227], $\triangle$ [163], $\blacktriangle$ [228], $\blacktriangle$ [229, 230], ∇ [231], $\blacktriangledown$ [232], $\blacktriangledown$ [233], $\triangleright$ [234], $\blacktriangleright$ [235], $\blacktriangleright$ [218], $\triangleleft$ [236], $\blacktriangleleft$ [237], $\blacktriangleleft$ [238]. Лінія – використана в теорії залежність $T_c(x)$.

$T_c = 121,7 + 107x$ [240]. Для цих робіт характерним є мала кількість використаних складів і невисока точність вимірювання T_c . У роботах [231, 234, 241], які характеризуються більш високою точністю вимірювання і більшою кількістю використаних складів, отримані нелінійні залежності $T_c(x)$. Однак ці роботи не узгоджуються між собою за величиною $\frac{dT_c}{dx}$ і екстрапольованими значеннями $T_c(1, 0)$. У [229, 230] було проведено детальне дослідження концентраційної залежності температури фазового переходу для великої кількості зразків кристалу $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ і був підтверджений нелінійний характер $T_c(x)$. Порівнюючи дані робіт [229, 230] із результатами $T_c(x)$ інших авторів, можна помітити, що значення $T_c(x)$ [229, 230] узгоджуються з даними робіт [231, 240] в інтервалі $0 \leq x \leq 0,4$ і [241] в інтервалі складів $0 \leq x \leq 0,30$. Окремі значення T_c із [215] ($x=0,35$; $0,68$) і при $x = 0,4$ [240] співпадають із [229, 230]. Але в інтервалі складів $0 \leq x \leq 1$ значення робіт [215, 239–241] для $T_c(x)$ на 5–10 K вищі від отриманих у [229, 230]. Досить великий розкид даних для $T_c(x)$ пов'язаний скоріш за все з неточним визначенням концентрацій дейтерію у зразках $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$, які досліджувались різними авторами. Надалі будемо ґрунтуватися на даних для $T_c(x)$, наведених

у [229,230]. Беручи до уваги цю залежність $T_c(x)$ і дані тих робіт для T_c , які відхиляються від результатів робіт [229,230], можна уточнити концентрацію x дейтерію у зразках $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$.

На рис.3 наведені експериментальні значення T_c при різних значеннях x для кристалу $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$. Концентраційна залежність $T_c(x)$ у $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ є майже лінійною, на відміну від нелінійної в $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$.

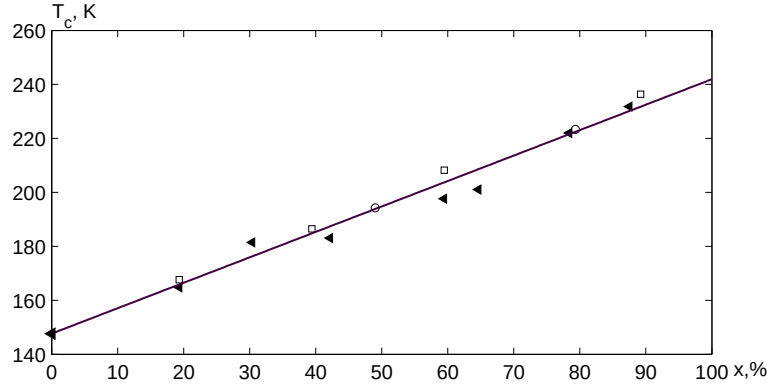


Рис. 3. Залежність температури фазового переходу $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ від концентрації дейтерію x : $\circ$ [243], $\square$ [243], $\triangleleft$ [227], $\blacktriangleleft$ [245]. Лінія – використана в теорії залежність $T_c(x)$.

На рис.4 для порівняння наведені залежності температури фазового переходу від концентрації дейтерію для $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$, $\text{M}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{XO}_4$, $\text{N}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_4(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$. Виявилось, що коефіцієнт $\frac{dT_c(x)}{dx}$ для цих кристалів майже однаковий, а залежності $T_c(x)$ для $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ і $\text{N}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_4(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ співпадають. У роботі [242] отримано емпіричні залежності температури фазового переходу T_c від концентрації дейтерію x . У випадку $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ до $x = 0,76$ $T_c(x) = (146,6 + 108,0x)k$, а для $\text{N}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_4(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ $T_N(x) = (148,8 + 94,1x)k$.

Для кількісної оцінки температурних і частотних залежностей фізичних характеристик кристалів $\text{M}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{XO}_4$, розрахованих нижче, необхідно задати значення таких параметрів:

- енергій протонних і дейтронних конфігурацій ε_H , w_H , w_{1H} і ε_D , w_D , w_{1D} відповідно;

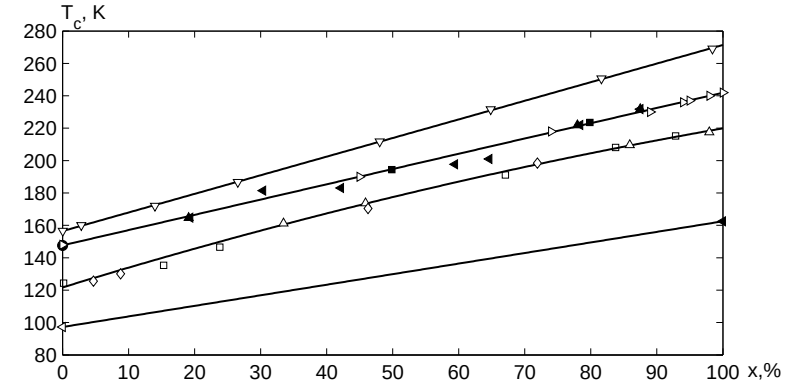


Рис. 4. Залежність температури фазового переходу від концентрації дейтерію x для кристалів $\text{Cs}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ – ∇ [246], $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ – $\triangleleft$ [245], $\blacksquare$ [243], $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ – $\diamond$ [225], $\square$ [217], $\triangle$ [229, 230], $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{AsO}_4$ – $\triangleleft$ [122], $\blacktriangleleft$ [247], $\text{N}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_4(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ – $\triangleright$ [248]. Лінії – використані в теорії залежності $T_c(x)$.

- параметрів далекоюсяжної взаємодії $\nu_c(0)$, $\nu_a(0)$ і $\nu_a(\mathbf{k}^2)$ у випадку кристалу $\text{N}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_4(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$;
- ефективних дипольних моментів μ_{3H} , μ_{3D} , μ_{1H} , μ_{1D} ;
- “затравочні” діелектричні сприйнятливості χ_{33H}^0 , χ_{33D}^0 , χ_{11H}^0 , χ_{11D}^0 ;
- параметрів d_H , d_D , що визначають часову шкалу релаксацийних процесів.

Крім перерахованих параметрів в отримані теоретично вирази фізичних характеристик входить об’єм примітивної комірки кристалів $\text{M}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{XO}_4$. Враховуючи відносно слабку температурну залежність постійних ґратки кристалів сім’ї KH_2PO_4 [251], нами використані такі значення об’єму примітивної комірки для кристалів $\text{M}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{XO}_4$, причому однакові для всіх значень x :

$\text{KH}_2\text{PO}_4 - v = 0.1913 \cdot 10^{-21} \text{cm}^3$ [249], $\text{RbH}_2\text{PO}_4 - v = 0.2090 \cdot 10^{-21} \text{cm}^3$ [250], $\text{KH}_2\text{AsO}_4 - v = 0.2052 \cdot 10^{-21} \text{cm}^3$ [251], $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - v = 0.2110 \cdot 10^{-21} \text{cm}^3$ [252],

Енергія w_{1H} , яка відповідає двом протонним конфігураціям – жодного протона і чотири біля кисневого тетраедра, – повинна бути значно більшою за енергії ε_H і w_H . Тому ми приймаємо $w_{1H} = \infty$ і, відповідно, $w_{1D} = \infty (d = 0)$.

Для визначення перерахованих нижче оптимальних параметрів ми використали температурні залежності фізичних характеристик кристалів $M(H_{1-x}D_x)_2PO_4$, які отримані експериментально. Зокрема, для $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ $T_c(x)$ [229, 230], $P_s(T)$ [12], $\Delta C_p(T)$ [243, 253, 269], $\varepsilon_{33}(0, T)$ [12, 233, 254], $\varepsilon_{11}(0, T)$ [242], $\varepsilon_{33}^*(\omega, T)$, $\varepsilon_{11}^*(\omega, T)$ [217], у випадку $Rb(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ $T_c(x)$ [244], $P_s(T)$ [233], $\Delta C_p(T)$ [243], $\varepsilon_{33}(0, T)$ [255], $\varepsilon_{11}^*(\omega, T)$ [233], $\varepsilon_{33}^*(\omega, T)$, $\varepsilon_{11}^*(\omega, T)$ [220], для KN_2AsO_4 $T_c(x)$ [247], $P_s(T)$ [247], $\Delta C_p(T)$ [247], $\varepsilon_{33}(0, T)$ [122], $\varepsilon_{11}(0, T)$ [233], $\varepsilon_{33}^*(\omega, T)$, $\varepsilon_{11}^*(\omega, T)$ [220], для $N(H_{1-x}D_x)_4(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ $T_N(x)$ [248], $P_s(T)$ [256], $\varepsilon_{11}(0, T)$, $\varepsilon_{33}(0, T)$ [257], $\varepsilon_{11}^*(\omega, T)$, $\varepsilon_{33}^*(\omega, T)$ [248].

Зупинимось тепер на методиці знаходження параметрів теорії на прикладі кристалу KN_2PO_4 . Вибираючи різні набори параметрів ε_H і w_H і знаходячи значення $\nu_c(0)$ із умови мінімуму вільної енергії, знаходимо ті значення ε_H , w_H і $\nu_c(0)$, які найбільш кількісно добре відтворюють температурний хід $P_s(T)$ і ΔC_p . Значення ефективного дипольного моменту μ_{3H} у сегнетофазі визначається співвідношенням між теоретичним значенням параметра порядку $\eta_s^{(1)}$ та експериментальною величиною поляризації насичення, а також із врахуванням температурної залежності $\varepsilon_{33}''(\omega)$. Парафазне значення μ_{3H}^+ визначається з умови узгодження поздовжньої статичної діелектричної проникності, розрахованої теоретично й отриманої експериментально, а також і в цьому випадку слід враховувати значення $\varepsilon_{33}''(\omega, T)$.

Числовий аналіз показує, що для визначення ефективного дипольного моменту μ_{1H} треба враховувати не лише дані експерименту для статичної діелектричної проникності $\varepsilon_{11}(0)$, але й результати вимірювання $\varepsilon_{11}^*(\omega)$. Для адекватного опису температурних залежностей $\varepsilon_{11}(0, T)$ і $\varepsilon_{11}^*(\omega, T)$ вважатимемо, що значення μ_{1H} із ростом температури незначно збільшується:

$$\mu_{1H} = \mu_{1H}^0 + K_\mu(T - T_c).$$

“Затравочні” діелектричні сприйнятливості визначаються з умови найкращого узгодження теорії з експериментальними даними для статичної діелектричної проникності у температурних областях, які значно віддалені від температури переходу T_c .

Параметр α_H визначаємо з умови того, щоб розраховані теоретично криві частотних залежностей $\varepsilon_{33}^*(\omega)$ узгоджувались із кривими, які отримано експериментально. При цьому передбачається, що

параметр α_H незначно змінюється з температурою:

$$\alpha_H = [P_H + R_H(|\Delta T| - 1)] \cdot 10^{-14}, \quad \Delta T = T - T_c.$$

Аналогічно знаходимо оптимальний набір параметрів для $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ з іншими значеннями x (табл.2).

Таким самим чином визначаємо набори параметрів і для $Rb(H_{1-x}D_x)_2PO_4$, $K(H_{1-x}D_x)_2AsO_4$, $N(H_{1-x}D_x)_4(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ (табл. 3, 4, 5).

Аналіз запропонованих модельних параметрів, порівняння їх з даними інших робіт, а також результати деяких розрахунків наведені в табл.6. Відмітимо, що у роботах [4, 19, 121, 122] враховано тунелювання протонів на зв'язках.

У роботі [4] відзначено, що відношення параметрів, які описують кристал KN_2PO_4 , до параметрів кристалу KD_2PO_4 , є приблизно однаковими. Таким є співвідношення між цими параметрами і без врахування тунелювання.

Проаналізуємо значення модельних параметрів ε_H , w_H і $\nu_{3H}(0)$ для кристалів KN_2PO_4 , RbH_2PO_4 і KN_2AsO_4 . Значення параметрів ε_H і w_H для фосфатів (KN_2PO_4 , RbH_2PO_4) є більшими від значень цих параметрів для арсенатів (KN_2AsO_4). Ізоморфне заміщення $K \rightleftharpoons Rb$ приводить до незначної зміни значень параметрів ε_H і w_H , а відношення $\frac{\varepsilon_H}{w_H}$ приблизно однакові, а саме 7,1 у KN_2PO_4 і 7,2 у RbH_2PO_4 . Зміна значення параметра далекодії $\nu_c(0)$ при ізоморфному заміщенні $K \rightleftharpoons Rb$ близька за величиною до його зміни при ізоморфному заміщенні $P \rightleftharpoons As$, але протилежна за знаком. Спробуємо пояснити особливості у зміні значень параметрів ε_H , w_H , $\nu_3(0)$ при переході від одного кристалу до іншого. На значення енергії ε_H нейтральних конфігурацій протонів впливає насамперед асиметрія розташування водневих зв'язків біля ідеального тетраедра PO_4 . На значення енергії ε_H впливає також неідеальність тетраедра PO_4 та асиметрія його оточення вздовж і перпендикулярно до тетрагональної осі c [121]. При відсутності всіх цих асиметрій $\varepsilon_H = 0$. Отже, зміна значення енергії ε_H пов'язана зі зміною цих асиметрій. У кристалі KN_2PO_4 кутове викривлення тетраедра PO_4 є більшим, ніж у кристалі KN_2AsO_4 [258], і тому значення енергії ε_H для кристала KN_2PO_4 отримано більшим, ніж для кристала KN_2AsO_4 . Енергія w_H заряджених конфігурацій є менш чутливою до цих асиметрій. Менше значення енергії w_H для кристала KN_2AsO_4 порівняно зі значенням w_H для KN_2PO_4 можна пояснити послабленням електричної взаємодії, оскільки віддаль P-O є меншою за віддаль As-O [250, 258].

З табл.6 видно, що для опису температурного ходу поляризації

Табл. 2. Набори оптимальних модельних параметрів для кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$

x	T_c (K)	T_0 (K)	$\frac{\varepsilon}{k_B}$ (K)	$\frac{w}{k_B}$ (K)	$\frac{\nu_c(0)}{k_B}$ (K)	$\mu_{3-}, 10^{-18}$ (esu · cm)	$\mu_{3+}, 10^{-18}$ (esu · cm)	χ_{33}^0	C_{CW} (K)
0.00	122.5	122.5	56.00	400.0	20.21	1.48	1.65	0.85	2343
0.21	146.0	145.9	63.69	493.2	25.42	1.56	1.74	0.71	2644
0.29	155.0	154.8	66.62	528.7	27.43	1.58	1.78	0.67	2762
0.64	191.0	190.3	79.44	684.0	34.49	1.71	1.94	0.49	3333
0.79	204.0	203.1	84.94	750.6	36.28	1.76	2.01	0.43	3614
0.84	208.0	207.0	86.77	772.8	36.71	1.78	2.03	0.41	3713
0.91	213.2	212.1	89.33	803.9	37.12	1.81	2.06	0.38	3857
0.93	215.0	213.9	90.07	812.8	37.40	1.81	2.07	0.38	3895
0.99	219.0	217.9	92.26	839.4	37.54	1.84	2.09	0.36	4026
1.00	220.1	218.9	92.63	843.8	37.78	1.84	2.10	0.36	4043

x	P_- (s)	R_- ($\frac{s}{K}$)	P_+ (s)	R_+ ($\frac{s}{K}$)
0.00	0.41	0.0150	0.53	0.0160
0.21	0.95	0.0138	1.38	0.0220
0.29	1.11	0.0134	1.67	0.0213
0.64	1.87	0.0414	2.73	0.0174
0.79	2.02	0.0106	2.94	0.0152
0.84	2.12	0.0103	3.17	0.0166
0.91	2.24	0.0099	3.26	0.0140
0.93	2.38	0.0098	3.37	0.0154
0.99	2.80	0.0094	4.70	0.0188
1.00	2.91	0.0094	4.93	0.0338

x	$\nu_a(0)$ (K)	μ_1^0 (esu · cm)	k_μ ($\frac{esu \cdot cm}{K}$)	χ_{11}^0	P s	R $\frac{s}{K}$
0.00	7.00	4.27	0.0056	0.80	0.55	0.0140
0.21	9.36	4.56	0.0053	0.76	1.29	0.0123
0.64	14.19	5.17	0.0046	0.69	2.82	0.0090
0.84	16.44	5.45	0.0043	0.66	3.52	0.0074
0.93	17.45	5.57	0.0042	0.64	3.84	0.0067

Табл. 3. Набори оптимальних модельних параметрів для кристалів $Rb(H_{1-x}D_x)_2PO_4$

x	T_c (K)	T_0 (K)	$\frac{\varepsilon}{k_B}$ (K)	$\frac{w}{k_B}$ (K)	$\frac{\nu_c(0)}{k_B}$ (K)	$\mu_{3-}, 10^{-18}$ (esu · cm)	$\mu_{3+}, 10^{-18}$ (esu · cm)	χ_{33}^0	C_{CW} (K)
0.00	147.6	147.6	60.00	431.0	30.78	1.50	1.93	0.55	2781
0.48	193.0	192.5	78.00	642.2	37.62	1.68	2.00	0.45	3185
0.80	223.0	222.1	90.00	783.0	42.32	1.80	2.05	0.39	3427

x	P_- (s)	R_- ($\frac{s}{K}$)	P_+ (s)	R_+ ($\frac{s}{K}$)
0.00	0.60	0.0150	1.00	0.0150

x	$\nu_a(0)$ (K)	μ_1^0 (esu · cm)	k_μ ($\frac{esu \cdot cm}{K}$)	χ_{11}^0	P (s)	R ($\frac{s}{K}$)
0.00	28.00	3.68	0.0057	1.25	0.60	0.0110

Табл. 4. Набори оптимальних модельних параметрів для кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2AsO_4$

x	T_c (K)	T_0 (K)	$\frac{\varepsilon}{k_B}$ (K)	$\frac{w}{k_B}$ (K)	$\frac{\nu_c(0)}{k_B}$ (K)	$\mu_{3-}, 10^{-18}$ (esu · cm)	$\mu_{3+}, 10^{-18}$ (esu · cm)	χ_{33}^0	C_{CW} (K)
0.00	97.0	95.7	35.50	375.0	19.71	1.61	1.66	0.70	2372
1.00	162.0	158.5	56.00	682.0	33.78	2.21	2.00	0.50	3542

x	P_- (s)	R_- ($\frac{s}{K}$)	P_+ (s)	R_+ ($\frac{s}{K}$)
0.00	0.50	0.0150	0.74	0.0180

x	$\nu_a(0)$ (K)	μ_1^0 (esu · cm)	k_μ ($\frac{esu \cdot cm}{K}$)	χ_{11}^0	P (s)	R ($\frac{s}{K}$)
0.00	20.00	4.85	0.0064	0.70	0.65	0.0130

Табл. 5. Набори оптимальних модельних параметрів для кристалів $N(H_{1-x}D_x)_4(H_{1-x}D_x)_2PO_4$

x	T_c (K)	ε (K)	w (K)	$\nu_a(\mathbf{k}_z)$ (K)	$\nu_c^a(0)$ (K)	μ_3^a (esu · cm)	χ_{33}^0	P (s)	R ($\frac{s}{K}$)
0.00	148.0	-20.0	470.0	59.88	-10.00	2.10	0.23	0.38	0.0090
0.45	190.0	-47.0	546.5	72.13	-13.38	2.40	0.28	3.29	0.0090
0.74	218.0	-64.4	595.8	80.81	-15.55	2.59	0.31	5.17	0.0090
0.89	230.0	-73.4	621.3	83.89	-16.68	2.69	0.33	6.14	0.0090
0.94	236.0	-76.4	629.8	86.09	-17.05	2.72	0.33	6.46	0.0090
0.95	237.0	-77.0	631.5	86.42	-17.13	2.73	0.33	6.53	0.0090
0.98	240.0	-78.8	636.6	87.39	-17.35	2.75	0.34	6.72	0.0090
1.00	242.0	-80.0	640.0	88.04	-17.50	2.76	0.34	6.85	0.0090

x	$\nu_a^a(0)$ (K)	μ_{1-}^a (esu · cm)	μ_{1+}^a (esu · cm)	χ_{11}^0	P (s)	R ($\frac{s}{K}$)
0.00	-40.00	1.70	6.45	0.70	0.95	0.0110
0.45	-46.75	1.52	6.84	0.65	3.22	0.0074
0.74	-51.10	1.40	7.09	0.61	4.69	0.0051
0.89	-53.35	1.34	7.22	0.59	5.44	0.0039
0.94	-54.10	1.32	7.26	0.59	5.70	0.0035
0.95	-54.25	1.32	7.27	0.59	5.75	0.0034
0.98	-54.70	1.31	7.29	0.58	5.90	0.0032
1.00	-55.00	1.30	7.31	0.58	6.00	0.0030

і статичної діелектричної проникності в парафазі значення ефективного дипольного моменту μ_3 слід покладати різними, причому $\mu_3^+ > \mu_3^-$. Таким же є вибір μ_3 і в інших роботах, зокрема [122]. У роботі [259] відмінність від одиниці відношення $\frac{\mu_3^+}{\mu_3^-}$ пояснено існуванням у кристалі недодемпорованої м'якої моди. Неможливість описати в рамках моделі лад-безлад як поляризацію, так і парафазну статичну проникність без введення для двох різних фаз двох значень μ_3 показує границі застосовності даної моделі. Тому крім моделі протонного впорядкування слід включити до розгляду фононні ступені вільності та ангармонізми.

Розрахована на основі модельних параметрів для KH_2PO_4 різниці температури фазового переходу і температури Кюрі-Вейса дорівнює $(T_c - T_0)_H = 0,003$ K, яка менша від експериментальних

Табл. 6. Порівняння модельних параметрів різних робіт

	$\frac{w_H}{\varepsilon_H}$	$\frac{w_D}{\varepsilon_D}$	$\frac{\varepsilon_H}{\varepsilon_D}$	$\frac{w_H}{w_D}$	$\frac{\nu_{3H}(0)}{\nu_{3D}(0)}$	$\frac{(\mu_{3H}^-)^2}{(\mu_{3D}^-)^2}$	$\frac{(\mu_{3H}^+)^2}{(\mu_{3D}^+)^2}$	$\frac{\mu_{3H}^-}{\mu_{3D}^-}$	$\frac{\mu_{3H}^+}{\mu_{3D}^+}$
$K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$	7.1	9.1	0.6	0.47	0.54	0.64	0.61	1.11	1.14
$K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ [4]	10.0	8.2	0.72	0.89	0.69	0.77	0.77	1.0	1.0
KH_2PO_4 [121]	9.0								
KH_2PO_4 [19]	18.3								
KH_2PO_4 [122]	9.0								
KH_2PO_4 [124]	10.9							1.17	
RbH_2PO_4	7.2							1.29	
RbH_2PO_4 [121]	7.6								
RbH_2PO_4 [122]	9.0								
RbH_2PO_4 [124]	9.3							1.18	
$K(H_{1-x}D_x)_2AsO_4$	10.6							1.03	
$K(H_{1-x}D_x)_2AsO_4$ [247]	10.9	12.3	1.04	0.92					
KH_2AsO_4 [121]	11.1								
KH_2AsO_4 [122]	10.9								
KH_2AsO_4 [124]	12.7							1.10	
$N(H_{1-x}D_x)_4(H_{1-x}D_x)_2PO_4$									
$NH_4H_2PO_4$ [124]	14.2								

0,012 K [260], 0,06 [261, 262], 0,074 K [19], 0,053 [122]. На жаль, більшої різниці $T_c - T_0$ за рахунок зміни параметрів досягнути неможливо без погіршення узгодження даних теоретичних розрахунків з експериментальними для інших характеристик кристалу. Врахування тунелювання дещо збільшує різниці $T_c - T_0$ (табл.7). У випадку KD_2PO_4 розрахована різниця $(T_c - T_0)_D = 1,159$ K, яка досить близька до експериментальної 1,5 K [231]. Для RbH_2PO_4 розрахована різниця $(T_c - T_0)_H = 0,032$ K, яка збігається з отриманою при врахуванні тунелювання [124]. У роботі [263] наведена температура $T_0 = 147,57$ K і можна знайти, що $T_c - T_0 \sim 0,04$ K. У випадку кристалу KH_2AsO_4 різниця $(T_c - T_0)_H = 1,281$ K, врахування тунелювання дещо збільшує значення $(T_c - T_0)_H = 1,611$ K [124], а експериментальні значення 2,63 [264]; 1,9 [247] і 2,3 [265], 0,716 [121], 1,82 [122].

Перейдемо тепер до результатів числового розрахунку фізичних характеристик кристалів $M(H_{1-x}D_x)_2XO_4$ на основі запропонованих параметрів теорії і порівняння результатів теорії з експериментальними даними.

Результати розрахунку температурного ходу спонтанної поляризації $P_s(T)$ для $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ з різними ступенями дейтерування x разом з експериментальними даними наведені на рис.5. Кристал KNH_2PO_4 має фазовий перехід першого роду, близький до другого роду. При збільшенні x першорідність фазового переходу посилюється.

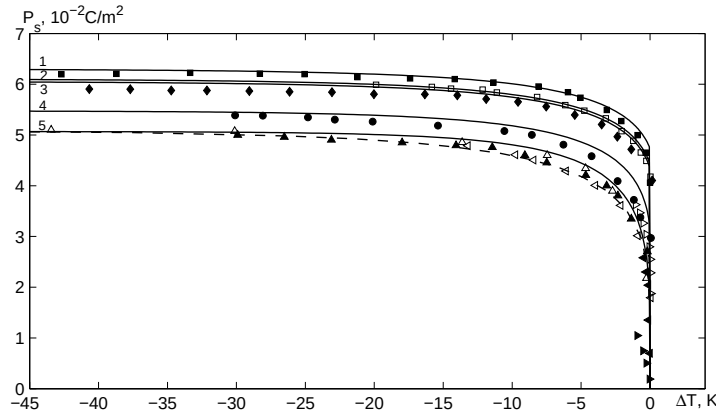


Рис. 5. Температурна залежність спонтанної поляризації $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ при різних x : 1.0 – 1, ■ [231]; 0.84 – 2, □ [122]; 0.8 – 3, ◆ [231]; 0.33 – 4, ● [231]; 0.0 – 5, △ [266], ▲ [231], ◁ [267], ◀ [261], ▷ [260], ► [239]. Точки – експериментальні, суцільні лінії – теоретичні значення, штрихові – теоретичні значення [124].

Отримані на основі теоретичного розрахунку залежності $P_s(T)$ добре описують температурний хід поляризації, одержаний експериментально в роботі [231] для $x = 1, 0$ і 0,80. У випадку $x = 0,33$ і $x = 0,0$ починаючи з $\Delta T \sim 15^\circ K$ розраховані значення $P_s(T)$ більші на $\sim 10\%$ від даних [231]. Але добре запропонована теорія описує $P_s(T)$ для KNH_2PO_4 у роботах [266], [260]. Порахована в [124] із врахуванням тунелювання крива $P_s(T)$ добре описує експериментальні дані роботи [231] для $x = 0,0$. Розраховане відношення $\frac{P_{CH}}{P_{SH}} = 0,23$, отримане ж із даних експерименту [122] воно дорівнює 0,36, а з роботи [261] – 0,14. Для дейтерованого кристалу $\frac{P_{CD}}{P_{SD}} = 0,76$ і є дещо більшим від 0,65 [231].

Відмітимо, що в роботі [124] у випадку протонної моделі з тунелюванням запропоновано послідовний підхід для визначення параметрів теорії. Але він ґрунтувався лише на використанні експериментальних даних для поляризації, статичних поздовжніх і поперечних діелектричних проникностей, для теплових характеристик. Але, як буде показано далі, для остаточного вибору оптимальних параметрів теорії слід враховувати і частотозалежні проникності кристалів.

На рис.6 наведено результати розрахунку $P_s(T)$ для $M(H_{1-x}D_x)_2XO_4$ разом з даними експериментів для KNH_2PO_4 , KD_2PO_4 , RbH_2PO_4 , KNH_2AsO_4 , KD_2AsO_4 . Штриховими лініями наведені температурні залежності P_s , отримані в роботі [124] з врахуванням тунелювання.

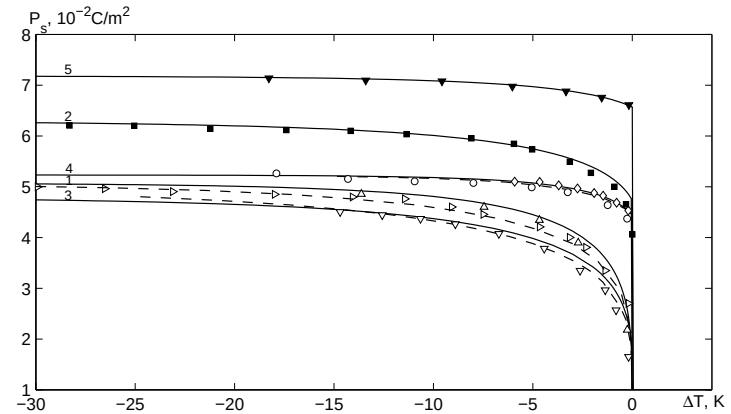


Рис. 6. Температурна залежність спонтанної поляризації для кристалів: KNH_2PO_4 – 1, △ [266], ▷ [231]; KD_2PO_4 – 2, ■ [231]; RbH_2PO_4 – 3, ▽ [233]; KNH_2AsO_4 – 4, ○ [247], ◇ [122]; KD_2AsO_4 – 5, ▼ [247]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення, штрихові – теоретичні значення [124].

Запропонована теорія добре кількісно описує температурну залежність поляризації цих кристалів, а також відношення $\frac{P_C}{P_S}$. У випадку RbH_2PO_4 і KNH_2AsO_4 розраховане значення $\frac{P_{CH}}{P_{SH}} = 0,34$ і $\frac{P_{CH}}{P_{SH}} = 0,86$, відповідно, а на основі експерименту отримуємо значення 0,35 і 0,86 [122]. Відмітимо, що у випадку ізоморфного заміщення $K \rightarrow Rb$ спонтанна поляризація менша в усьому температурному діапазоні в середньому на 10%, а фазовий перехід залишається

переходом першого роду, близьким до другого роду. При заміщенні $P \rightarrow As$ значення поляризації насичення зростає від $5,0 \cdot 10^{-2}$ с/м² до $5,2 \cdot 10^{-2}$ с/м², а температурна залежність $P_s(T)$ є дуже слабкою і при $T = T_c$ має місце чітко виражений перехід I роду. Для KD_2AsO_4 розраховане і отримане з роботи [247] значення $\frac{P_{CD}}{P_{SD}} = 0,92$.

Запропонована теорія кількісно добре описує, як видно із рис. 7-9, температурну залежність протонної молярної теплоємності при сталому тиску ΔC_p кристалів $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$, $Rb(H_{1-x}D_x)_2PO_4$, KN_2AsO_4 і KD_2AsO_4 . Експериментальні значення ΔC_p знаходимо внаслідок віднімання від теплоємності кристала ґраткового внеску, який в області фазового переходу апроксимується лінією.

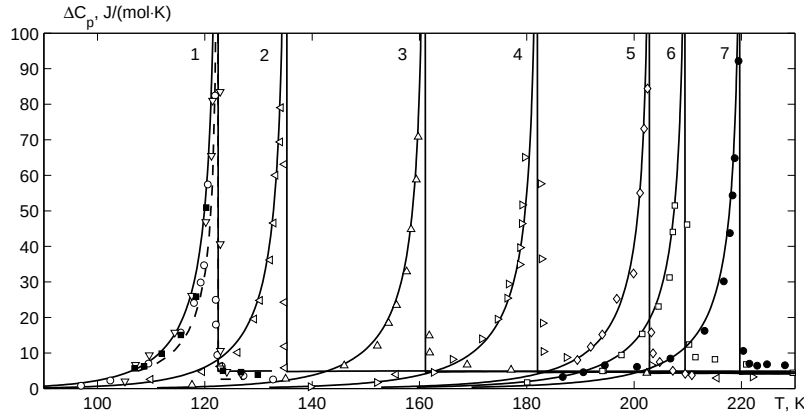


Рис. 7. Температурна залежність теплоємності $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ при різних x : 0.0 – 1, $\circ$ [241], $\blacktriangledown$ [269], $\blacksquare$ [268]; 0.11 – 2, $\triangleleft$ [241]; 0.34 – 3, $\triangle$ [241]; 0.54 – 4, $\triangleright$ [241]; 0.78 – 5, $\diamond$ [269]; 0.86 – 6, $\square$ [241]; 1.0 – 7, $\bullet$ [253]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення, штрихові – теоретичні значення [124].

Проведений числовий аналіз залежності форми температурних залежностей поляризації і протонної молярної теплоємності від параметрів теорії ϵ і w показує, що зміна величини ϵ при незмінному w дуже слабо змінює значення P_s і ΔC_p , а при сталому ϵ збільшення w наближає криву ΔC_p до даних експерименту і в той же час зростає опуклість кривої $P_s(T)$. Тому вибрано такі параметри ϵ і w , які задовільно описували б обидві характеристики кристалів.

Для порівняння температурні залежності протонної молярної теплоємності кристалів KN_2PO_4 , KD_2PO_4 , RbH_2PO_4 , KN_2AsO_4 і

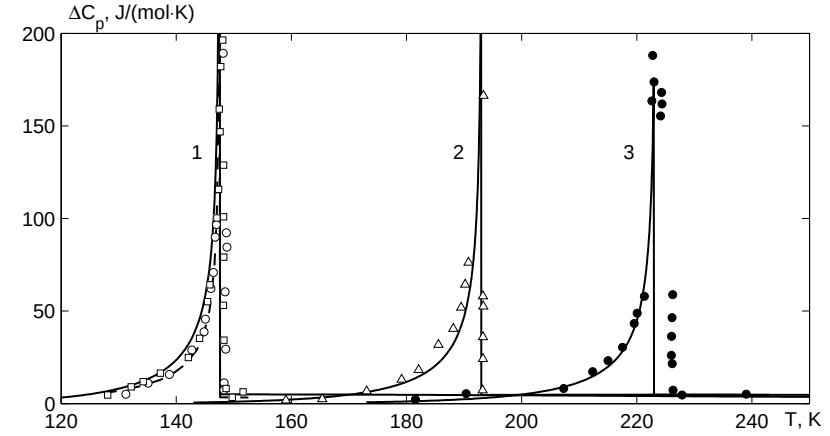


Рис. 8. Температурна залежність теплоємності $Rb(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ при різних x : 0.0 – 1, $\circ$ [243], $\square$ [270]; 0.5 – 2, $\triangle$ [243]; 0.8 – 3, $\bullet$ [243]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення, штрихові – теоретичні значення [124].

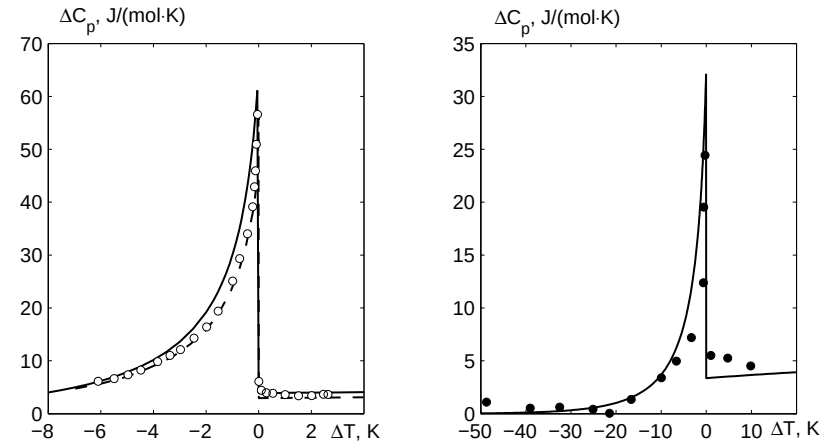


Рис. 9. Температурна залежність теплоємності для кристалів KN_2AsO_4 – $\circ$ і KD_2AsO_4 – $\bullet$. Точки – експериментальні [247], лінії – теоретичні значення, штрихові – теоретичні значення [124].

KD_2AsO_4 зображені на рис.10. Найменші значення ΔC_p властиві арсенатам. При зменшенні x у кристалах $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ значення ΔC_p збільшуються. При $\text{K} \rightarrow \text{Rb}$ величина протонної теплоємності зростає.

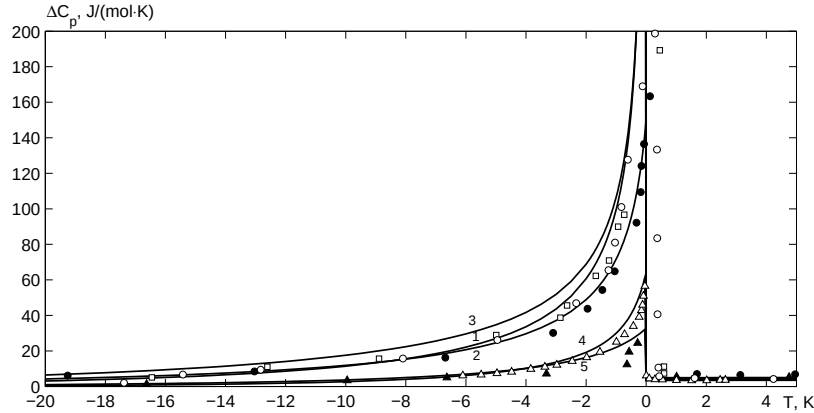


Рис. 10. Температурна залежність теплоємності для кристалів KH_2PO_4 – 1, $\circ$ [269]; KD_2PO_4 – 2, $\bullet$ [253]; RbH_2PO_4 – 3, $\square$ [270]; KH_2AsO_4 – 4, $\triangle$ [247]; KD_2AsO_4 – 5, $\blacktriangle$ [247]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

Перейдемо до обговорення результатів розрахунку компонент тензора статичної діелектричної проникності кристалів $\text{M}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{XO}_4$. Спочатку зупинимось на порівнянні температурної залежності оберненої поздовжньої статичної діелектричної проникності $\varepsilon_{33}^{-1}(0)$, розрахованої на основі запропонованої теорії, із даними експериментів. Як видно із табл.7, дані для констант Кюри-Вейсса C_{cw} кристалів $\text{M}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{XO}_4$, які запропоновані для опису вимірної безпосередньо статичної проникності або для розрахунку експериментально отриманої динамічної проникності, в різних роботах досить відмінні між собою.

Результати розрахунку температурних залежностей обернених статичних діелектричних проникностей $\varepsilon_{33}^{-1}(0)$ кристалу $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ при різних значеннях x і дані експериментів наведені на рис.11,12. Внаслідок досить значного розкиду експериментальних даних (табл.7) температурні залежності $\varepsilon_{33}^{-1}(0)$, отримані в одних роботах, описуються добре, а інші – гірше, особливо при $\Delta T > 50$ K.

Табл. 7. Константи Кюри-Вейсса кристалів $\text{M}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{XO}_4$

x	$\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$	$\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$	$\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{AsO}_4$
0.00	2350 [271]	2546 [278]	2300 [247]
	2600 [272]	2800 [271]	2488 [122]
	2700 [255]	2924 [270]	2550 [271]
	2780 [273]	3000 [243]	2600 [255]
	2826 [254]	3060 [276]	2700 [264]
	2856 [122]	3100 [255]	2702 [265]
	2925 [231]	3200 [244]	
	3122 [7]	3490 [263]	
	3200 [241]	3696 [122]	
	3203 [274]		
	3220 [234]		
0.20	2680 [271]		
	3290 [241]		
0.33	3450 [231]		
0.34	3453 [241]		
0.54	4020 [241]		
0.64	3000 [271]		
0.67	3240 [166]		
0.78	2000 [275]		
0.80	3880 [231]	3800 [243]	
		4000 [244]	
0.84	3320 [271]		
	3866 [122]		
0.86	3700 [166]		
	3930 [241]		
0.89	3400 [276]		
0.93	3520 [271]		
	4160 [241]		
	4200 [277]		
0.96	4000 [236]		
1.00	3760 [235]		4500 [247]
	4020 [231]		
	4050 [228]		
	4435 [234]		

Для температурного ходу $\varepsilon_{33}^{-1}(0, T)$ при великих значеннях x виконується закон Кюри-Вейсса в досить широкому температурному інтервалі ΔT . Зі зменшенням x область температур, у яких справедливий закон Кюри-Вейсса, звужується і проявляється помітна нелінійність у температурній залежності $\varepsilon_{33}^{-1}(0, T)$. Сталі Кюри-Вейсса, які відповідають розрахованим $\varepsilon_{33}^{-1}(0)$, мають наступні значення: $C_{CW}(0, 0) = 2360$ К, $C_{CW}(0, 2) = 2644$ К, $C_{CW}(0, 33) = 2826$ К, $C_{CW}(0, 55) = 3177$ К, $C_{CW}(0, 84) = 3713$ К, $C_{CW}(0, 93) = 3895$ К, $C_{CW}(1, 0) = 4047$ К. При дейтеруванні KH_2PO_4 величина $\varepsilon_{33}^{-1}(0)$ зростає у парафазі і зменшується в сегнетофазі.

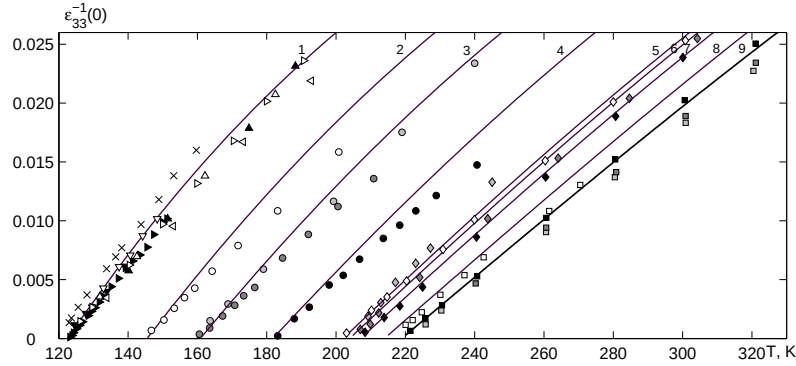


Рис. 11. Температурна залежність оберненої поздовжньої проникності $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ при різних x : 0.0 – 1, Δ [231], $\blacktriangle$ [255], ∇ [254], $\blacktriangledown$ [279], $\triangleright$ [122], $\triangleleft$ [7]; 0.2 – 2, $\circ$ [241]; 0.33 – $\bullet$ [231]; 0.34 – 3, $\bullet$ [241]; 0.55 – 4, $\bullet$ [241]; 0.78 – $\diamond$ [226]; 0.79 – 5, $\diamond$ [254]; 0.8 – 6, $\diamond$ [231]; 0.84 – 7, $\diamond$ [233]; 0.93 – 8, $\square$ [241]; 1.0 – 9, $\square$ [234], $\blacksquare$ [228], $\blacksquare$ [231]. Точки – експериментальні, суцільні лінії – теоретичні значення.

На рис. 13, 14 зображені результати розрахунку $\varepsilon_{33}^{-1}(0, T)$ і дані експериментів для KH_2PO_4 , KD_2PO_4 , RbH_2PO_4 , KH_2AsO_4 і KD_2AsO_4 . Для RbH_2PO_4 отримана величина сталої Кюри-Вейсса, яка дорівнює 2781 К, для KH_2AsO_4 – 2371 К і для KD_2AsO_4 – 3542 К. У випадку ізоморфного заміщення $\text{K} \rightarrow \text{Rb}$ величина поздовжньої статичної проникності у всьому температурному діапазоні збільшується, а при $\text{P} \rightarrow \text{As}$ – зменшується.

Експериментальні дані температурної залежності поперечної статичної діелектричної проникності $\varepsilon_{11}(0)$ кристалу $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ можна поділити на дві групи (рис. 15). Перша – це результати ви-

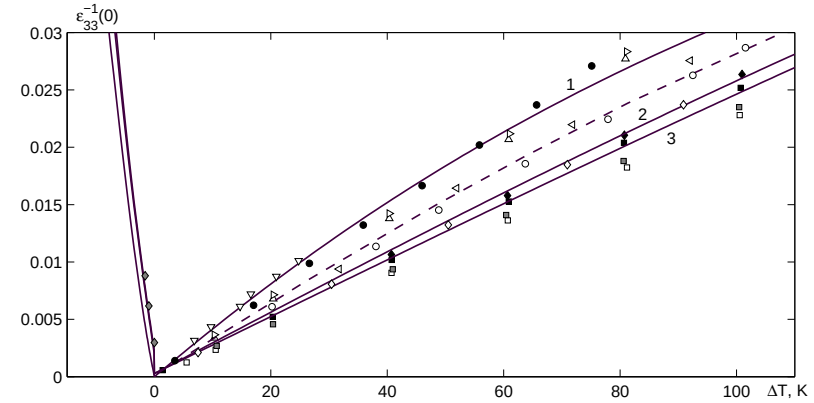


Рис. 12. Температурна залежність оберненої поздовжньої проникності $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ при різних x : 0.0 – 1, $\triangleright$ [122], Δ [231], $\triangleleft$ [7], ∇ [254], $\circ$ [273], $\bullet$ [255]; 0.8 – 2, $\blacklozenge$ [231]; 0.805 – $\blacklozenge$ [163]; 0.84 – $\diamond$ [122]; 1.0 – 3, $\square$ [234], $\blacksquare$ [228], $\blacksquare$ [231]. Точки – експериментальні, суцільні лінії – теоретичні значення, штрихова – теоретичні значення [124] для $x=0$.

мірювань $\varepsilon_{11}(0, T)$ для $x = 0, 0; 0, 84; 0, 98$, які наведені в роботах [7, 233, 273, 280], друга – роботи [8, 242, 276], в яких величина $\varepsilon_{11}(0, T)$ на 6-10% менша. Крім того, в околі T_c у роботах [7, 8, 276] спостерігався λ -подібний характер $\varepsilon_{11}(0, T)$, а в [233, 242, 273, 280] – куполоподібний. У роботі [242] показано, що поява λ -подібного піку як проекції аномалії $\varepsilon_{11}(0)$ викликана неточністю орієнтації x -зрізів, які використовувались. У цій роботі проведені детальні вимірювання температурної залежності $\varepsilon_{11}(0, T)$ для кристалів $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ з різними ступенями дейтерування. Виявлено дуже малу залежність значень $\varepsilon_{11}(0, T)$ від концентрації дейтерію (рис. 15). Величина $\varepsilon_{11}^{\max}(0)$ зі збільшенням x зростає від 56,4 при $x = 0$ до 57,4 при $x = 0, 98$. У точці фазового переходу спостерігається стрибок $\varepsilon_{11}(0, T)$, який із ростом x зростає.

Ефективні дипольні моменти μ_{1H}^0 і μ_{1D}^0 вибираємо такими, щоб дані розрахунку $\varepsilon_{11}(0, T)$ відповідали даним роботи [242]. Отримано хороший опис температурного ходу $\varepsilon_{11}(0, T)$ для KH_2PO_4 і $\text{K}(\text{H}_{0,02}\text{D}_{0,98})\text{PO}_4$ роботи [242], однак теорія не відтворює куполоподібної поведінки проникності $\varepsilon_{11}(0, T)$. Величина стрибка $\varepsilon_{11}(0, T)$ при $T = T_c$ дорівнює 3,25 для KH_2PO_4 і 32,8 – для $\text{K}(\text{H}_{0,02}\text{D}_{0,98})\text{PO}_4$,

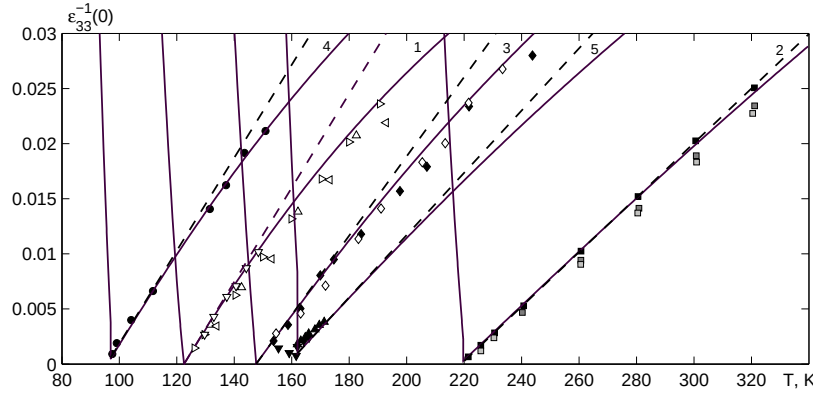


Рис. 13. Температурна залежність оберненої поздовжньої проникності кристалів: KH_2PO_4 – 1, Δ [231], ∇ [254], $\triangleright$ [122], $\triangleleft$ [7]; KD_2PO_4 – 2, $\square$ [234], $\blacksquare$ [228], $\blacksquare$ [231]; RbH_2PO_4 – 3, $\diamond$ [255], $\blacklozenge$ [283]; KH_2AsO_4 – 4, $\bullet$ [122]; KD_2AsO_4 – 5, $\blacktriangle$ [247], $\blacktriangledown$ [264]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення, штрихові лінії – розраховані на основі закону Кюри-Вейса.

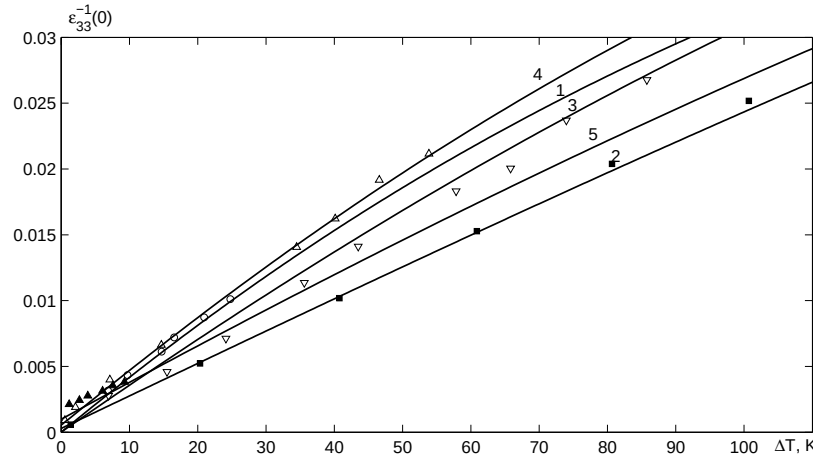


Рис. 14. Температурна залежність оберненої поздовжньої проникності кристалів: KH_2PO_4 – 1, $\bullet$ [254]; KD_2PO_4 – 2, $\blacksquare$ [231], RbH_2PO_4 – 3, ∇ [255]; KH_2AsO_4 – 4, Δ [122]; KD_2AsO_4 – 4, $\blacktriangle$ [247]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

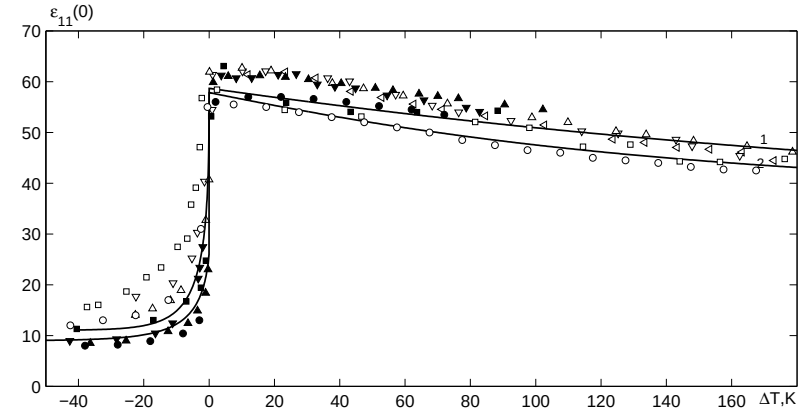


Рис. 15. Температурна залежність поперечної проникності $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ при різних x : 0.0 – 2, $\square$ [8], $\triangleleft$ [7], ∇ [280], Δ [273], $\circ$ [242]; 0.84 – $\blacktriangledown$ [233]; 0.88 – $\blacksquare$ [276]; 0.98 – 1, $\bullet$ [242]; 1.00 – $\blacktriangle$ [280]. Точки – експериментальні, суцільні лінії – теоретичні значення.

що узгоджуються із 4,0 і 37,1 [280] і 5,2 і 3,75 [242], відповідно.

На рис.16 наведено температурні залежності $\epsilon_{11}(0)$ кристалів KH_2PO_4 , KD_2PO_4 , RbH_2PO_4 і KH_2AsO_4 . Як видно з рис.15, розраховані на основі запропонованої теорії криві $\epsilon_{11}(0, T)$ добре описують дані експериментів. При ізоморфному заміщенні $\text{K} \rightarrow \text{Rb}$ значення проникності $\epsilon_{11}(0)$ незначно зменшуються в параелектричній фазі і збільшуються в сегнетофазі. Ізоморфне заміщення $\text{P} \rightarrow \text{As}$ приводить до значного зростання величини $\epsilon_{11}(0)$ у параелектричній фазі і до незначного в сегнетофазі.

Перейдемо тепер до опису релаксаційних явищ у сегнетоелектричних кристалах $\text{M}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{XO}_4$. Зупинимось спочатку на температурних і частотних залежностях динамічних поздовжніх діелектричних проникностей $\epsilon'_{33}(\omega, T)$ і $\epsilon''_{33}(\omega, T)$ при різних ступенях дейтерування. На рис.17–28 наведено температурні залежності цих величин при частотах, на яких виконані експериментально вимірювання дійсної та уявної частин $\epsilon'_{33}(\omega, T)$ для $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$, для RbH_2PO_4 – на рис.29–31 і на рис.32 – для KH_2AsO_4 .

Запропонована теорія дає хороший кількісний опис експериментальних даних для $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$, отриманих методом монохроматичної субміліметрової спектроскопії [216, 217, 271, 281], даних ро-

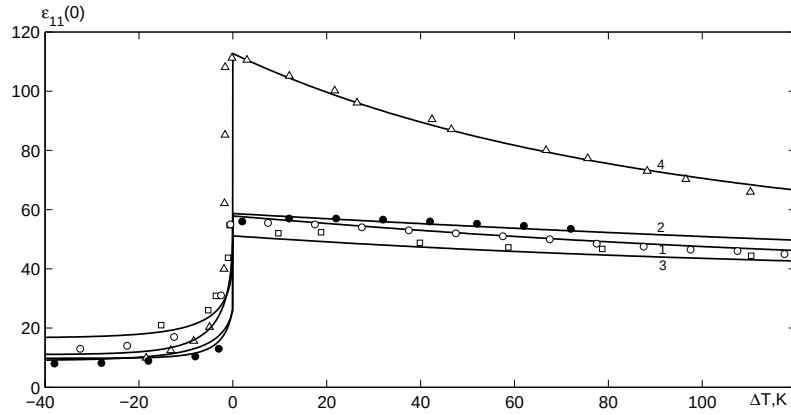


Рис. 16. Температурна залежність поперечної проникності сегнетоелектричних ортофосфатів: KH_2PO_4 – 1, $\circ$ [242]; KD_2PO_4 – 2, $\bullet$ [242]; RbH_2PO_4 – 3, $\blacktriangledown$ [276]; KH_2AsO_4 – 4, $\triangle$ [233]. Точки – експериментальні, суцільні лінії – теоретичні значення.

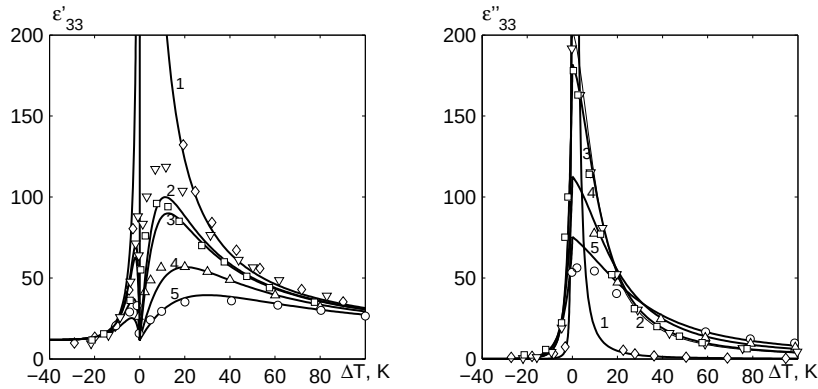


Рис. 17. Температурна залежність ϵ'_{33} і ϵ''_{33} KH_2PO_4 при різних частотах ν (ГГц): 9.2 – 1, $\diamond$ [215]; 138.6 – 2, ∇ [282]; 154.2 – 3, $\square$ [217]; 249.0 – 4, $\triangle$ [217]; 372.0 – 5, $\circ$ [217]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

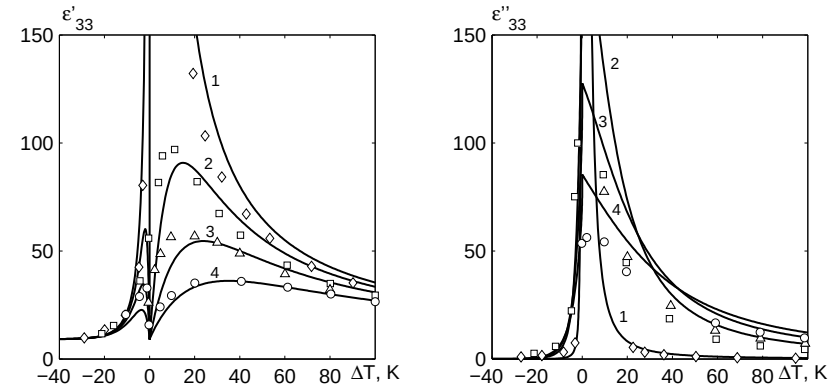


Рис. 18. Температурна залежність ϵ'_{33} і ϵ''_{33} KH_2PO_4 при різних частотах ν (ГГц): 9.2 – 1, $\diamond$ [215]; 154.2 – 2, $\square$ [217]; 249.0 – 3, $\triangle$ [217]; 372.0 – 4, $\circ$ [217]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

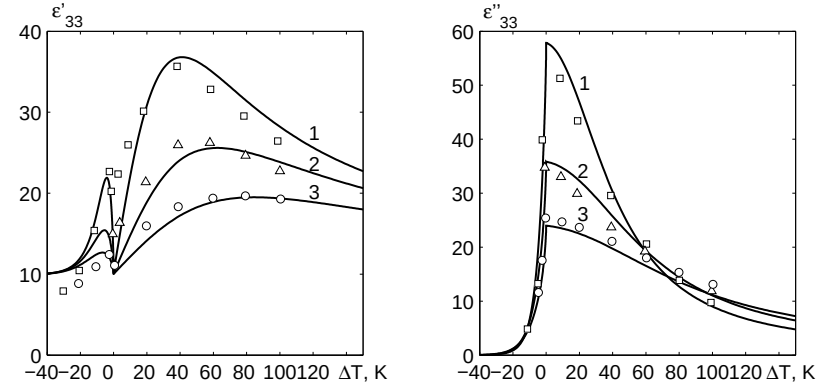


Рис. 19. Температурна залежність ϵ'_{33} і ϵ''_{33} $\text{K}(\text{H}_{0.79}\text{D}_{0.21})_2\text{PO}_4$ при різних частотах ν (ГГц) [217]: 154.2 – 1, $\square$; 249.0 – 2, $\triangle$; 372.0 – 3, $\circ$. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення. В [217] $x = 0.23$

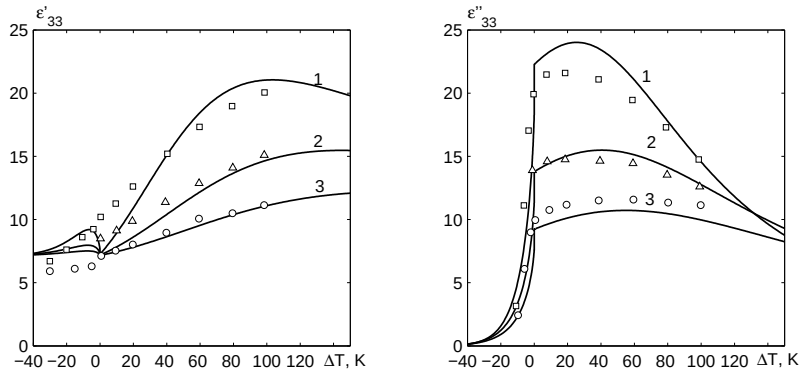


Рис. 20. Температурна залежність ε'_{33} і ε''_{33} $\text{K}(\text{H}_{0.36}\text{D}_{0.64})_2\text{PO}_4$ при різних частотах ν (ГГц) [217]: 154.2 – 1, $\square$; 249.0 – 2, $\triangle$; 372.0 – 3, $\circ$. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

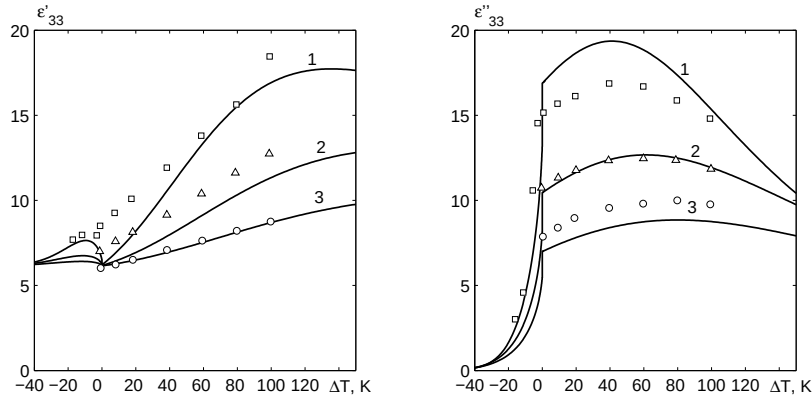


Рис. 21. Температурна залежність ε'_{33} і ε''_{33} $\text{K}(\text{H}_{0.16}\text{D}_{0.84})_2\text{PO}_4$ при різних частотах ν (ГГц) [217]: 154.2 – 1, $\square$; 249.0 – 2, $\triangle$; 372.0 – 3, $\circ$. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

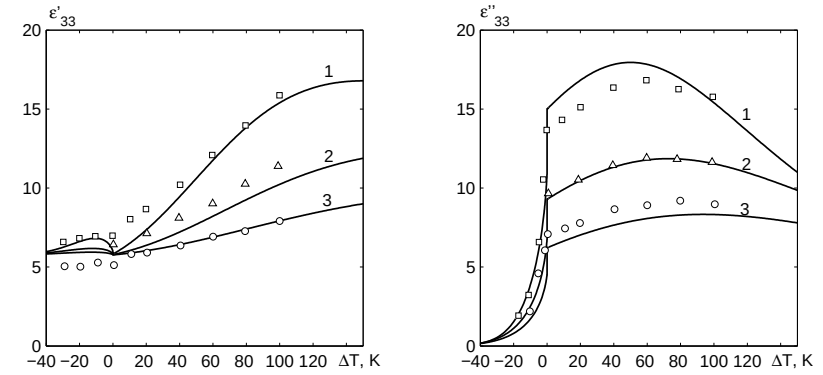


Рис. 22. Температурна залежність ε'_{33} і ε''_{33} $\text{K}(\text{H}_{0.07}\text{D}_{0.93})_2\text{PO}_4$ при різних частотах ν (ГГц) [217]: 154.2 – 1, $\square$; 249.0 – 2, $\triangle$; 372.0 – 3, $\circ$. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

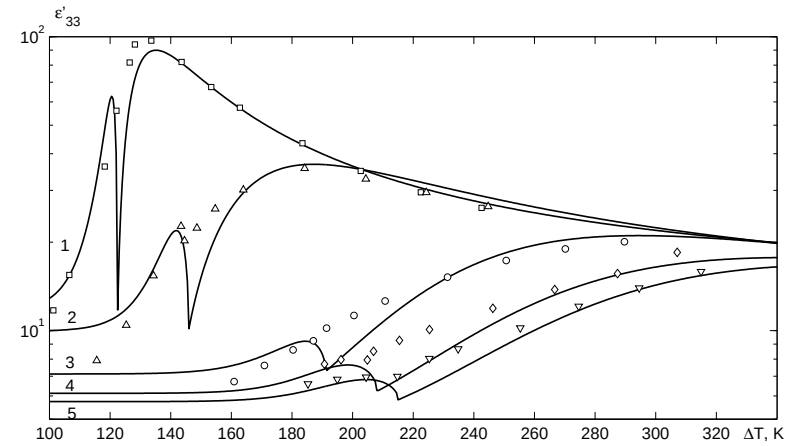


Рис. 23. Температурна залежність ε'_{33} $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ для частоти $\nu=154.2$ ГГц при різних x [217]: 0.0 – 1, $\square$; 0.21 – 2, $\triangle$; 0.64 – 3, $\circ$; 0.84 – 4, $\diamond$; 0.93 – 5, ∇ . Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

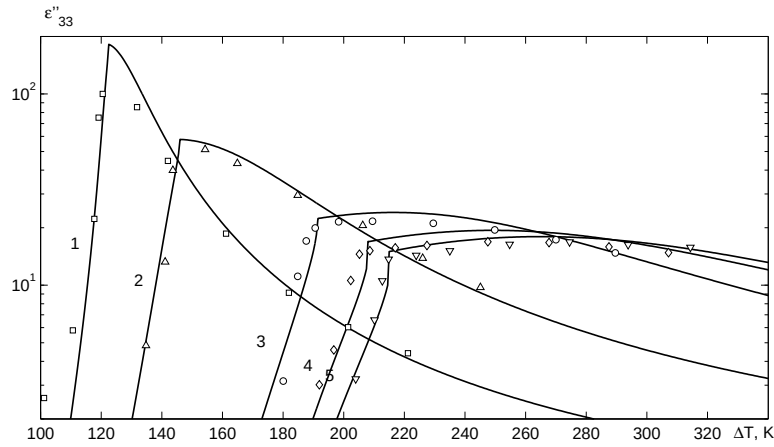


Рис. 24. Температурна залежність ε''_{33} $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ для частоти $\nu=154.2\text{ГГц}$ при різних x [217]: 0.0 – 1, $\square$; 0.21 – 2, $\triangle$; 0.64 – 3, $\circ$; 0.84 – 4, $\diamond$; 0.93 – 5, ∇ . Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

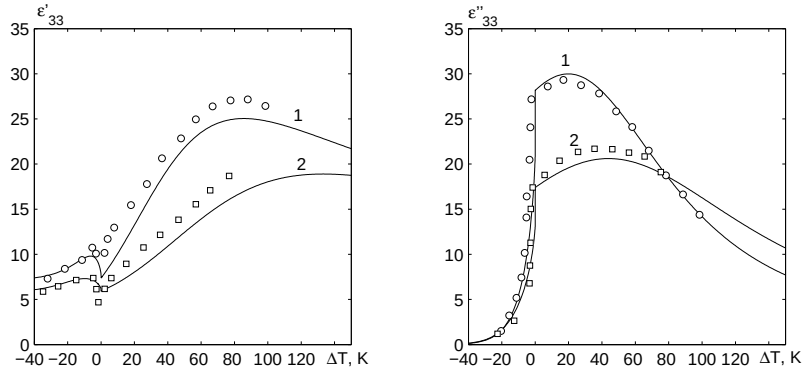


Рис. 25. Температурна залежність ε'_{33} і ε''_{33} $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ для частоти $\nu=138.6\text{ГГц}$ при різних x [166]: 0.63 (0.64 [166]) – 1, $\circ$; 0.91 (0.86 [166]) – 2, $\square$. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

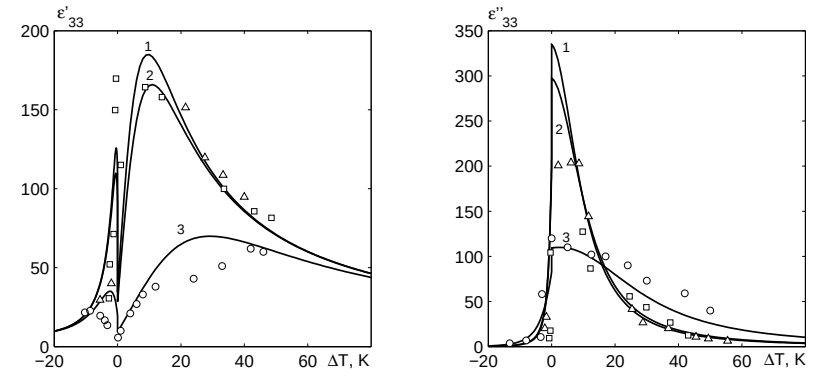


Рис. 26. Температурна залежність ε'_{33} і ε''_{33} $\text{K}(\text{H}_{0.22}\text{D}_{0.78})_2\text{PO}_4$ при різних частотах ν (ГГц) [219]: 8.6 – 1, $\triangle$; 9.7 – 2, $\square$; 26.5 – 3, $\circ$. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

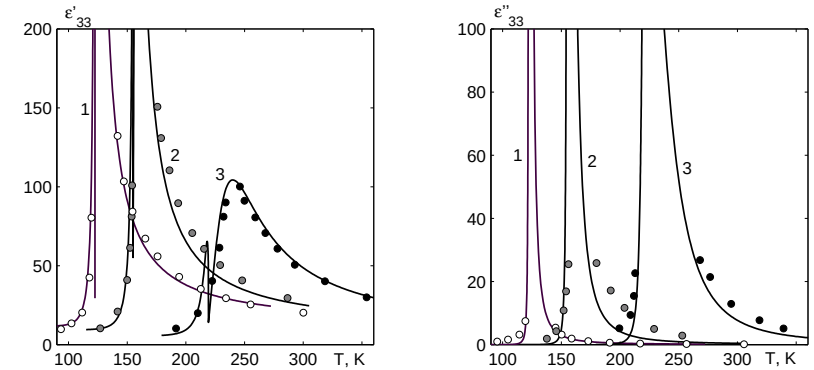


Рис. 27. Температурна залежність ε'_{33} і ε''_{33} $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ для частоти $\nu=9.2\text{ГГц}$ при різних x [215]: 0.0 – 1, $\circ$; 0.29 – 2, $\bullet$; 0.99 – 3, $\bullet$. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

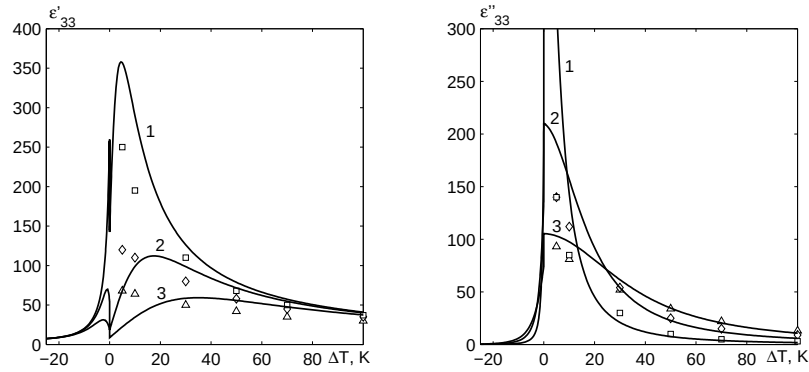


Рис. 28. Температурна залежність ε'_{33} і ε''_{33} KD_2PO_4 при частотах ν (ГГц): 3.0 – 1, $\square$ [218]; 10.0 – 2, $\diamond$ [218]; 20.0 – 3, $\triangle$ [218]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

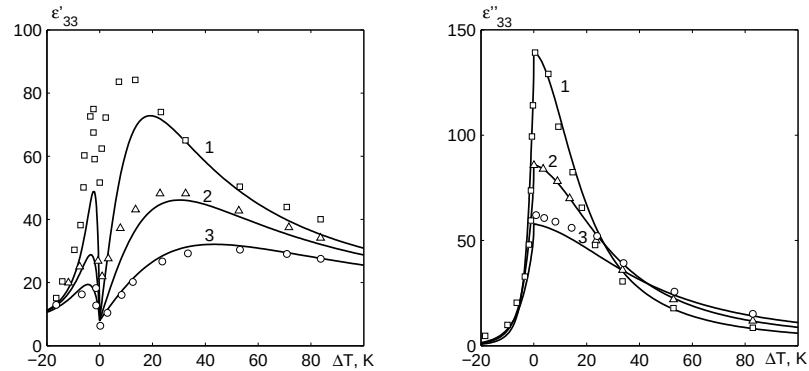


Рис. 29. Температурна залежність ε'_{33} і ε''_{33} RbH_2PO_4 при різних частотах ν (ГГц) [220]: 154.2 – 1, $\square$; 250.2 – 2, $\triangle$; 372.0 – 3, $\circ$. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

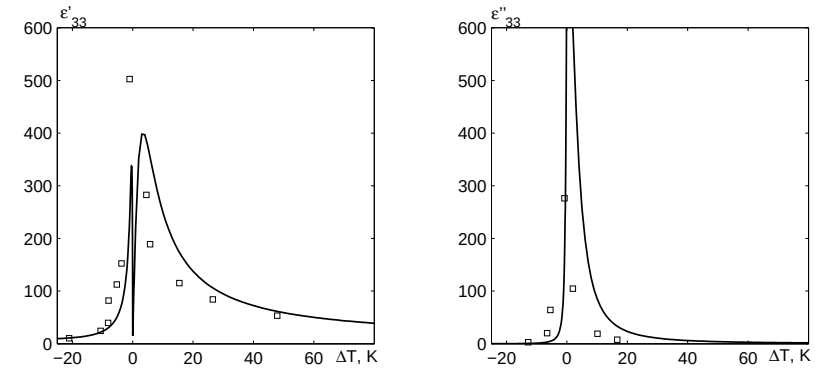


Рис. 30. Температурна залежність ε'_{33} і ε''_{33} RbH_2PO_4 при частоті 27 ГГц [283]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

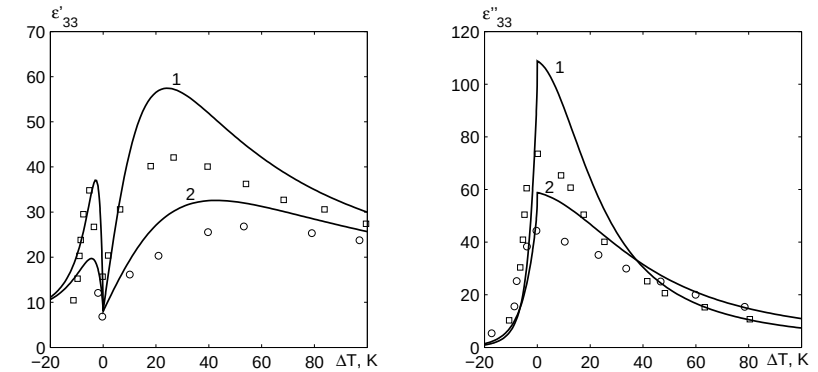


Рис. 31. Температурна залежність ε'_{33} і ε''_{33} RbH_2PO_4 при різних частотах ν (ГГц) [237]: 198.0 – 1, $\square$; 366.0 – 2, $\circ$. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

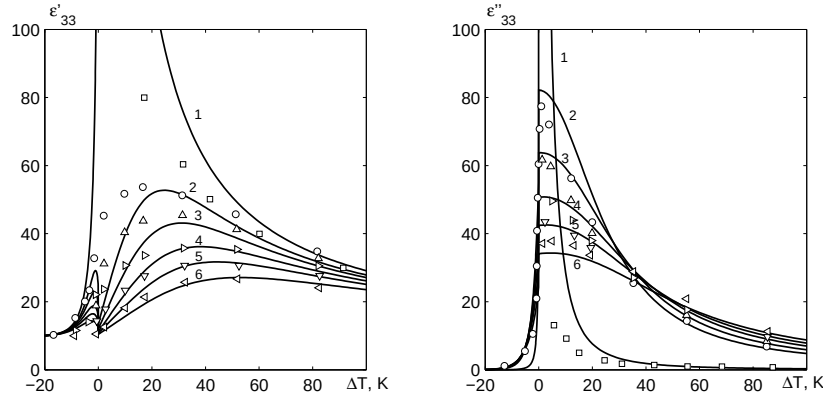


Рис. 32. Температурна залежність ε'_{33} і ε''_{33} KN_2AsO_4 при різних частотах ν (ГГц): 9.2 – 1, $\square$ [215]; 154.2 – 2, $\circ$ [220]; 198.9 – 3, $\triangle$ [220]; 250.2 – 4, $\triangleright$ [220]; 299.1 – 5, ∇ [220]; 372.0 – 6, $\triangleleft$ [220]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

біт [166], [215], [219, 275, 283] і дещо гірше – результати роботи [218], особливо при $\Delta T < 20$ К.

Як відзначалось раніше, величину ефективного дипольного моменту μ_3 ми прийняли такою, щоб описати як температурний хід $\varepsilon_{33}(0, T)$, так і $\varepsilon'_{33}(\omega, T)$ [217]. В результаті отримали таку залежність $\varepsilon_{33}(0, T)$, стала Кюри–Вейса якої відповідає найменшим значенням C_{CW} із табл.7. Якщо ж μ_3 вибрати так, щоб описати дані експерименту [273] для $\varepsilon_{33}(0, T)$, як це зроблено у [124], то і при найоптимальнішому значенні α узгодження розрахованих $\varepsilon'_{33}(\omega, T)$, $\varepsilon''_{33}(\omega, T)$ та експериментальних значень погіршується (рис.17).

Температурна залежність дійсної та уявної частин $\varepsilon'_{33}(\omega, T)$ для RbH_2PO_4 , отримана в роботі [220], добре описується на основі теорії, за винятком значень $\varepsilon'_{33}(\omega, T)$ при $\nu = 154, 2$ ГГц і $\Delta T < 20$ К (рис.29). Добрим є узгодження результатів розрахунку і даних [283] для $\varepsilon'_{33}(\omega, T)$ при $\nu = 27$ ГГц у сегнетоелектричній фазі. В парафазі має місце якісний опис температурного ходу $\varepsilon'_{33}(\omega, T)$ (рис.30). На рис.31 зображено дані роботи [237] для $\varepsilon'_{33}(\omega, T)$ і $\varepsilon''_{33}(\omega, T)$. Але вони не корелюють із результатами, отриманими в [220]. Тому розраховані криві $\varepsilon'_{33}(\omega, T)$ лише якісно відтворюють дані [237].

Отримано хороший збіг розрахованих температурних залежностей $\varepsilon'_{33}(\omega, T)$ і $\varepsilon''_{33}(\omega, T)$ з даними вимірювань цих величин у [220]

і для KN_2AsO_4 – при різних значеннях субміліметрових частот (рис.32). Дещо гірше, особливо при $\Delta T < 20$ К описуються значення $\varepsilon'_{33}(\omega, T)$ і $\varepsilon''_{33}(\omega, T)$ роботи [215] при частоті $\nu = 9, 2$ ГГц.

Загальний характер температурної залежності проникностей $\varepsilon'_{33}(\omega, T)$ і $\varepsilon''_{33}(\omega, T)$ при різних значеннях частоти зовнішнього електричного поля для кристалів KN_2PO_4 , KD_2PO_4 , RbH_2PO_4 і KN_2AsO_4 наведених на рис.33–36. Починаючи з частоти ν_k замість низькочастотного максимуму $\varepsilon'_{33}(\omega, T)$ виникає гострий провал-мінімум при $\Delta T = 0$ К, який при збільшенні частоти розширюється і поглиблюється, досягаючи при $\nu \sim 10^{11}$ Гц величини ε_3^∞ . Максимум у температурному ході $\varepsilon'_{33}(\omega, T)$, якому відповідає температура $\Delta T_n = |T_n - T_c|$, з ростом частоти зменшується і розмивається, а величина ΔT_n – збільшується. Збільшення частоти приводить до зменшення значень $\varepsilon'_{33}(\omega)$ при всіх $\Delta T = |T - T_c|$. Максимальні величини $\varepsilon'_{33}(\omega)$ і значення ΔT_n у параелектричній фазі значно більші від цих величин у сегнетофазі. Відмітимо, що дисперсія дійсної частини проникності $\varepsilon'_{33}(\omega, T)$ у сегнетофазі спостерігається у вузькому температурному діапазоні $\Delta T \sim 20$ К, а у параелектричній фазі різниця ΔT значно більша і є порядку 200 К.

Мінімум значення $\varepsilon'_{33}(\omega)$ при $\Delta T = 0$ починається з частоти $\nu_k = (2\pi\tau_1^z)^{-1}$, тобто з центра області дисперсії. Для $\text{KN}_2\text{PO}_4 - \nu_k = 0,038$ ГГц, $\text{KD}_2\text{PO}_4 - \nu_k = 0,43$ ГГц, $\text{RbH}_2\text{PO}_4 - \nu_k = 0,25$ ГГц, $\text{KN}_2\text{AsO}_4 - \nu_k = 6,9$ ГГц.

При збільшенні концентрації x дейтерію у кристалі $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ величина $\varepsilon'_{33}(\omega, T)$ зменшується, а різниця ΔT_n зростає.

При ізоморфному заміщенні $\text{K} \rightarrow \text{Rb}$, $\text{P} \rightarrow \text{As}$ максимальні значення $\varepsilon'_{33}(\omega)$ майже не змінюються, але ΔT_n незначно збільшуються.

При зменшенні ΔT у сегнетофазі величина $\varepsilon'_{33}(\omega)$ зростає, досягаючи максимуму при $\Delta T = 0$ і при рості Δ в параелектричній фазі значення $\varepsilon'_{33}(\omega)$ зменшується. При збільшенні частоти зменшуються і величина максимуму проникності $\varepsilon''_{33}(\omega)$ і її швидкість зміни з ростом ΔT .

При частотах ν_k значення $\varepsilon'_{33}(\omega, T) = \varepsilon''_{33}(\omega, T)$ і у випадку KN_2PO_4 дорівнюють $3740 \cdot 10^2$, $\text{KD}_2\text{PO}_4 - 17,4 \cdot 10^2$, $\text{RbH}_2\text{PO}_4 - 430 \cdot 10^2$ і $\text{KN}_2\text{AsO}_4 - 9,2 \cdot 10^2$.

Відмітимо, що у випадку кристалів MH_2XO_4 експериментальні дані робіт [215], [282], [217], [220] розміщуються в області дисперсії діелектричної проникності, в той же час для KD_2PO_4 частоти субміліметрової спектроскопії [217] відповідають високочастотному “хвосту” дисперсії, а дані роботи [218] – низькочастотному. Тому не-

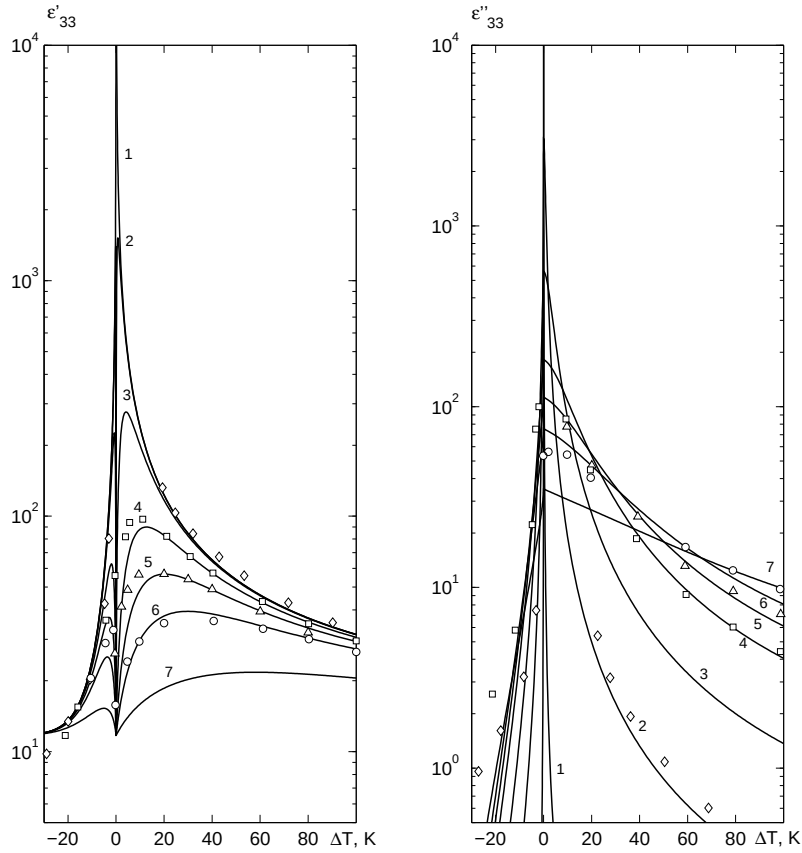


Рис. 33. Температурна залежність ϵ'_{33} і ϵ''_{33} $\text{KН}_2\text{P}\text{O}_4$ при різних частотах ν (ГГц): 0.038 – 1; 9.2 – 2, $\diamond$ [215]; 50 – 3; 154.2 – 4, $\square$ [217]; 249 – 5, $\triangle$ [217]; 372 – 6, $\circ$ [217]; 800 – 7. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

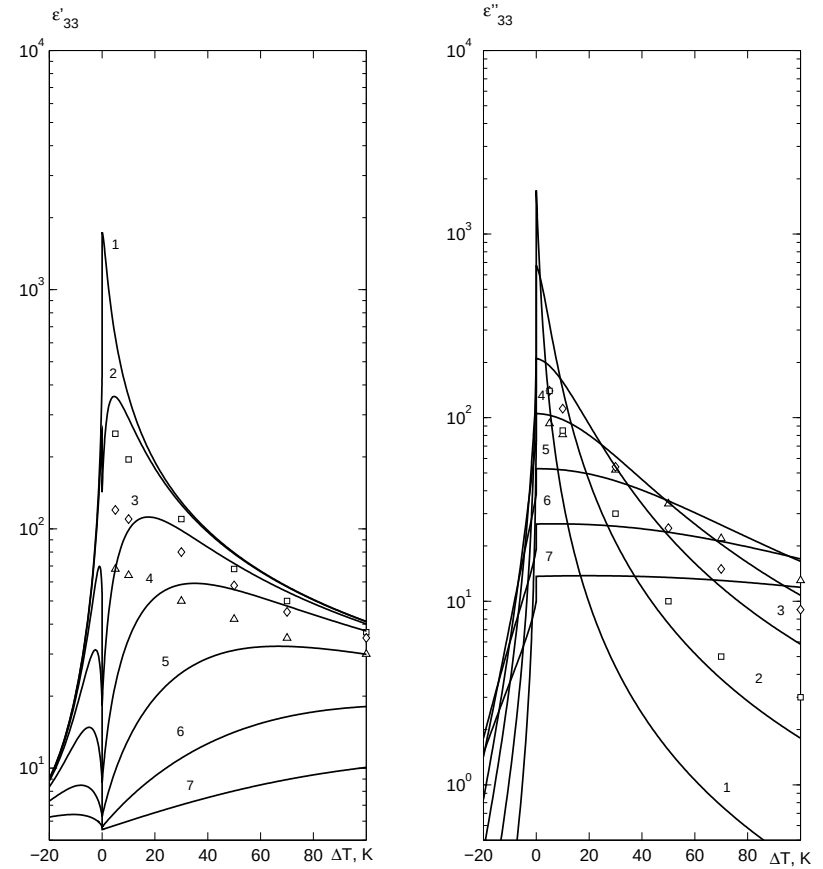


Рис. 34. Температурна залежність ϵ'_{33} і ϵ''_{33} $\text{KD}_2\text{P}\text{O}_4$ при частотах ν (ГГц): 0.609 – 1; 3.0 – 2, $\square$ [218]; 10.0 – 3, $\diamond$ [218]; 20.0 – 4, $\triangle$ [218]; 40.0 – 5; 80.0 – 6; 154.2 – 7. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

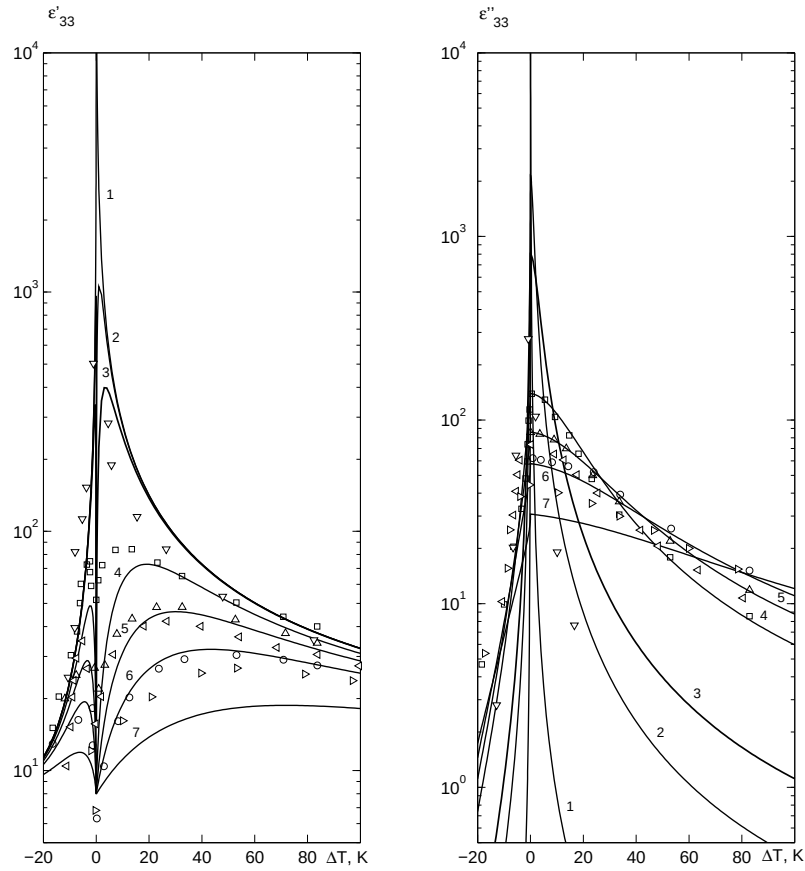


Рис. 35. Температурна залежність ε'_{33} і ε''_{33} RbH_2PO_4 при різних частотах ν (ГГц): 0.25 – 1; 10.0 – 2; 27.0 – 3, ∇ [283]; 154.2 – 4, $\square$ [220]; 198.0 – $\triangleleft$ [237]; 250.2 – 5, $\triangle$ [220]; 366.0 – $\triangleright$ [237]; 372.0 – 6, $\circ$ [220]; 700.0 – 7. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

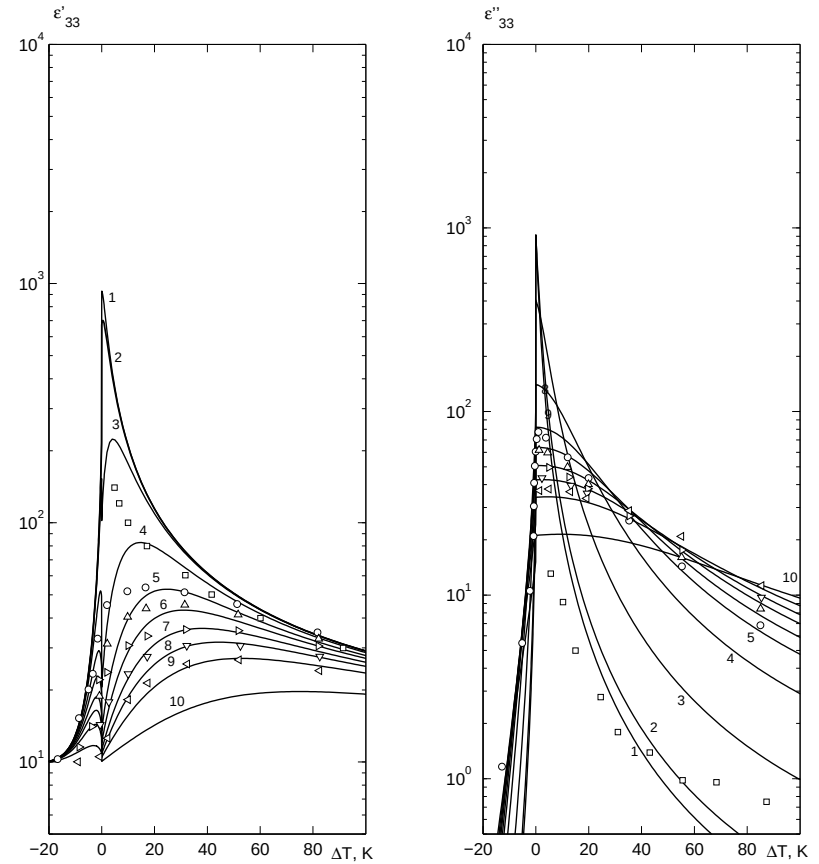


Рис. 36. Температурна залежність ε'_{33} і ε''_{33} KH_2AsO_4 при різних частотах ν (ГГц): 6.9 – 1; 9.2 – 2, $\square$ [215]; 30.0 – 3; 90.0 – 4; 154.2 – 5, $\circ$ [220]; 198.9 – 6, $\triangle$ [220]; 250.2 – 7, $\triangleright$ [220]; 299.1 – 8, ∇ [220]; 372.0 – 9, $\triangleleft$ [220]; 600.0 – 10; . Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

обхідні експериментальні вимірювання $\varepsilon_{33}^*(\omega, T)$ в області частот від 10 ГГц і вище, щоб оцінити відповідність розрахованих $\varepsilon_{33}^*(\omega, T)$ даним експерименту.

Дослідження частотних залежностей дійсної та уявної частин діелектричної проникності є одним із важливих методів дослідження властивостей сегнетоелектриків. На рис.37–40 наведені результати розрахунку частотних залежностей $\varepsilon'_{33}(\omega)$ і $\varepsilon''_{33}(\omega)$ при різних значеннях ΔT для KN_2PO_4 , KD_2PO_4 , RbHPO_4 і KN_2AsO_4 , відповідно, а також експериментальні дані. При низьких частотах ($\nu < 10^7$ Гц) $\varepsilon'_{33}(\omega) = \varepsilon_{33}(0)$, а при високих ($\nu > 10^{13}$ Гц) – $\varepsilon'_{33}(\omega) = \varepsilon_{33}^0$. На частотах $\nu_{\text{TZ}} = \tau_c^{-1}(T)$ діелектричний внесок $\varepsilon_T = \varepsilon_{33}(0) - \varepsilon_{33}^0$ зменшується вдвічі. При збільшенні ΔT значення $\varepsilon'_{33}(\omega)$ зменшуються, а також зменшується швидкість зміни $\varepsilon'_{33}(\omega)$ із ростом частоти. Величина $\varepsilon''_{33}(\omega) = 0$ як при низьких частотах ($\omega \rightarrow 0$), так і при високих ($\omega \rightarrow \infty$). На частотах ν_{TZ} $\varepsilon''_{33}(\omega)$ набуває максимального значення, яке при рості ΔT зменшується і зміщується в область більших частот.

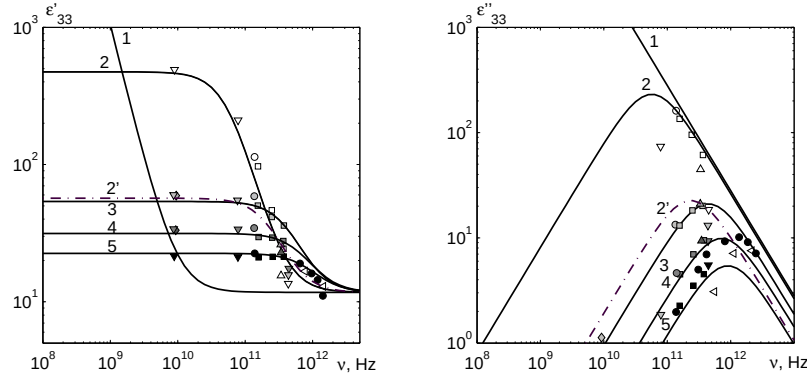


Рис. 37. Частотна залежність ε'_{33} і ε''_{33} KN_2PO_4 при різних температурах ΔT (K): 0 – 1; 5 – 2, $\circ$ [282], $\square$ [217], $\diamond$ [215], $\triangle$ [237], ∇ [284]; 50 – 3, $\circ$ [282], $\square$ [217], $\diamond$ [215], $\triangle$ [237], ∇ [284]; 100 – 4, $\bullet$ [282], $\blacksquare$ [217], $\blacklozenge$ [215], $\blacktriangle$ [237], $\blacktriangledown$ [284]; 173 – 5, $\bullet$ [282], $\blacksquare$ [217], $\blacklozenge$ [215], $\blacktriangle$ [237], $\blacktriangledown$ [284]; 167 – $\blacktriangleleft$ [285]; -5 – 2'. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

У сегнетоелектричній фазі при однаковій, порівняно з парафазою, різниці $|\Delta T| = 5$ K значення $\varepsilon'_{33}(\omega)$ і $\varepsilon''_{33}(\omega)$ зменшуються, а дисперсія проникності зміщується в область більших частот.

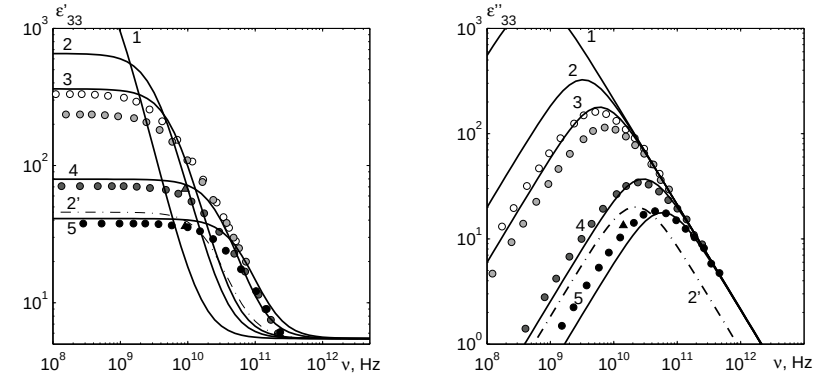


Рис. 38. Частотна залежність ε'_{33} і ε''_{33} KD_2PO_4 при різних температурах ΔT (K): 0 – 1; 5 – 2, $\triangle$ [228]; 10K – 3, $\circ$ [228]; 50 – 4, $\bullet$ [228], $\blacktriangle$ [215]; 100 – 5, $\bullet$ [228], $\blacktriangle$ [215]; -5 – 2'. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

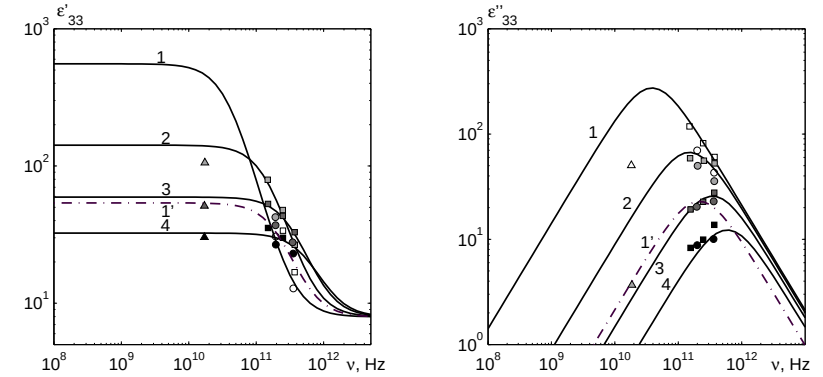


Рис. 39. Частотна залежність ε'_{33} і ε''_{33} RbH_2PO_4 при різних температурах ΔT (K): 5 – 1, $\circ$ [237], $\square$ [220], $\triangle$ [283]; 20 – 2, $\circ$ [237], $\square$ [220], $\triangle$ [283]; 50K – 3, $\bullet$ [237], $\blacksquare$ [220], $\blacktriangle$ [283]; 100 – 4, $\bullet$ [237], $\blacksquare$ [220], $\blacktriangle$ [283]; -5 – 1'. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

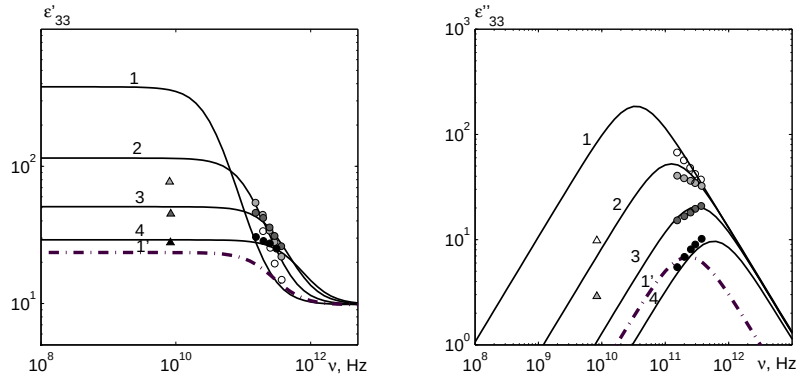


Рис. 40. Частотна залежність ϵ'_{33} і ϵ''_{33} $\text{KН}_2\text{AsO}_4$ при різних температурах ΔT (К): 5 – 1, $\circ$ [220]; 20 – 2, $\bullet$ [220], $\triangle$ [215]; 50 – 3, $\bullet$ [220], $\triangle$ [215]; 100 – 4, $\bullet$ [220], $\triangle$ [215]; -5 – 1'. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

Із рис.37 видно, що у випадку $\text{KН}_2\text{PO}_4$ розраховані на основі запропонованої теорії, яка є по суті релаксацийною теорією дебаєвського типу, значення $\epsilon'_{33}(\omega)$ і $\epsilon''_{33}(\omega)$ добре узгоджуються з даними робіт [215, 217, 282]. Збігається частотна залежність $\epsilon'_{33}(\omega)$ з даними [284] при менших частотах, а $\epsilon''_{33}(\omega)$ – при вищих частотах. Розрахована при $\Delta T = 173$ К частотна крива $\epsilon'_{33}(\omega)$ зміщена в сторону менших частот і має менші значення порівняно з отриманою в [167].

Розраховані частотні залежності $\epsilon'_{33}(\omega)$ і $\epsilon''_{33}(\omega)$ при різних температурах дають добрий опис даних роботи [228] для KD_2PO_4 (рис.38). Відмітимо, що при дисперсійних частотах при $\Delta T \rightarrow 0$ значення $\epsilon'_{33}(\omega)$ роботи [228] приймають не мінімальне значення, а максимальне.

Задовільним є опис даних експерименту для $\epsilon'_{33}(\omega)$ і $\epsilon''_{33}(\omega)$, які для RbH_2PO_4 отримані в роботах [220, 237, 283] (рис.39) і для $\text{KН}_2\text{AsO}_4$ – в роботах [215, 220] (рис.40). Для виявлення більш повної можливості опису теорією експерименту, доцільно провести було б вимірювання $\epsilon'_{33}(\omega)$ і $\epsilon''_{33}(\omega)$ у більш широкій частотній області.

На рис.41 проілюстровано зміну дійсної та уявної частин $\epsilon^*_{33}(\omega)$ кристалів $\text{M}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{XO}_4$ при заміщеннях $\text{H} \rightarrow \text{D}$, $\text{K} \rightarrow \text{Rb}$ і $\text{P} \rightarrow \text{As}$. При $\Delta T = +0$ К дисперсійна частота, тобто частота, при якій спостерігається максимум $\epsilon''_{33}(\omega)$, у випадку $\text{KН}_2\text{PO}_4$ дорівнює $3,77 \cdot 10^7$ Гц, KD_2PO_4 – $4,31 \cdot 10^8$ Гц, RbH_2PO_4 – $2,51 \cdot 10^8$ Гц, $\text{KН}_2\text{AsO}_4$

– $6,89 \cdot 10^9$ Гц. При рості ΔT частота дисперсії KD_2PO_4 стає меншою, ніж у $\text{KН}_2\text{PO}_4$, а у кристалів RbH_2PO_4 і $\text{KН}_2\text{AsO}_4$ частоти дисперсії знаходяться у вузькому частотному інтервалі з дисперсійною частотою $\text{KН}_2\text{PO}_4$.

Найбільш повним відтворенням дисперсії дійсної та уявної частин діелектричної проникності $\epsilon^*_{33}(\omega, T)$ кристалів $\text{M}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{XO}_4$ є їх частотно-температурні залежності, розраховані в широкому температурному діапазоні. На рис.42, 43 наведені разом із даними експериментів ці характеристики для $\text{KН}_2\text{PO}_4$, на рис.44, 45 для $\text{K}(\text{H}_{0,07}\text{D}_{0,93})_2\text{PO}_4$, для RbH_2PO_4 – на рис.46, 47 і для $\text{KН}_2\text{AsO}_4$ – на рис.48, 49.

У співвідношення для комплексної діелектричної проникності $\text{M}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{XO}_4$ входять часи релаксації τ_1^z і $\tau_{2,3,4}^z$, які містять параметр α . Його значення вибираємо таким, щоб розрахована дисперсія $\epsilon^*_{33}(\omega)$ була в тому ж частотному діапазоні, що й отримана експериментально. Знайдене значення часу релаксації $\tau_{2,3,4}^z$, на відміну від τ_1^z , є слабо температурно залежним і набагато меншим за величиною від τ_1^z . Температурна залежність оберненого часу релаксації $(\tau_1^z)^{-1}$ кристалу $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ при різних значеннях x , а також експериментально визначені значення $(\tau_1^z)^{-1}(T)$ наведені на рис.50. Видно, що мікротеорія дає для часу релаксації залежність від температури, яка задовільно відтворює результати вимірювань. Деяка відмінність часів релаксації, визначених із діелектричних спектрів та ультразвукових вимірювань, пов'язана з тим, що поряд із сегнетоелектричною релаксацією у поглинання ультразвуку дають вклад й інші механізми дисипації (наприклад, розсіювання на домішках).

Для температурного ходу $(\tau_1^z)^{-1}$ характерна нелінійність, особливо при великих значеннях x . Дейтерування приводить до збільшення часу релаксації τ_1^z , а, отже, і до зменшення частоти дисперсії $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$. У парафазі час релаксації τ_1^z є більшим, ніж у сегнетоелектричній фазі.

Ізоморфні заміщення $\text{K} \rightarrow \text{Rb}$, $\text{P} \rightarrow \text{As}$ практично не змінюють швидкості температурної зміни оберненого часу релаксації $(\tau_1^z)^{-1}(T)$ (рис.52), але збільшується стрибок значення $(\tau_1^z)^{-1}$ у точці фазового переходу.

У відповідності з теорією Ландау–Халатнікова статична діелектрична сприйнятливість безпосередньо пов'язана з часом діелектричної релаксації, а саме

$$\chi_{33}(0) = \Gamma_3 \tau_1^z, \quad (4.3)$$

де Γ_3 – кінетичний коефіцієнт.

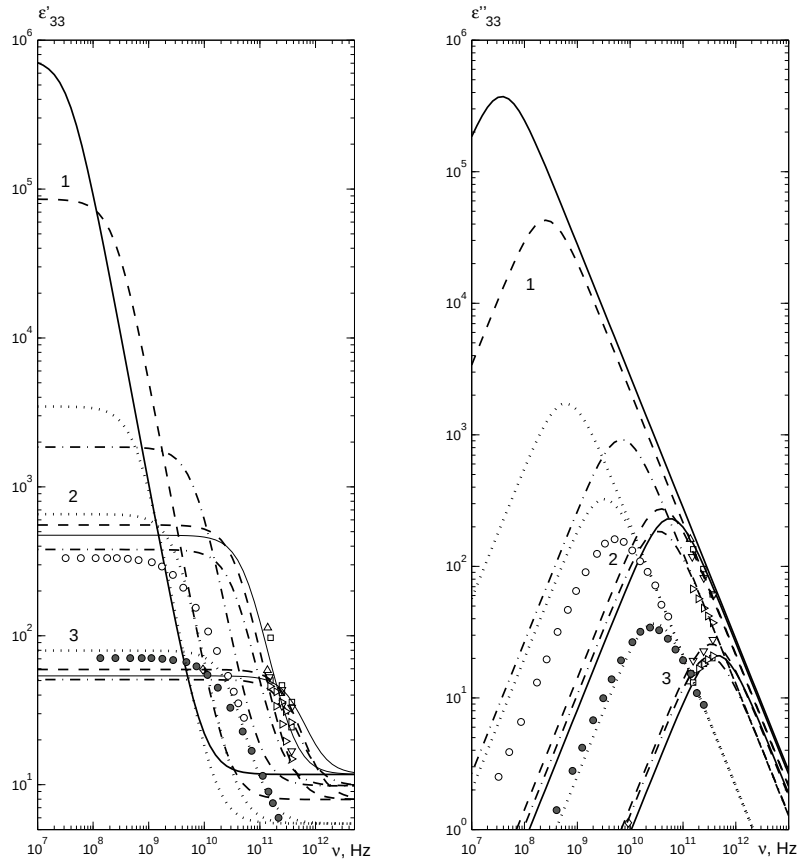


Рис. 41. Частотна залежність ε'_{33} і ε''_{33} сегнетоелектричних ортофосфатів при різних температурах ΔT (K): 5 – 1, 50 – 2. DKDP – $\circ$ [228] $\cdots$, KDP – $\square$ [217], $\triangle$ [282], $\diamond$ [215], —, RDP – ∇ [220], ----, KDA – $\triangleright$ [220], - - - -.

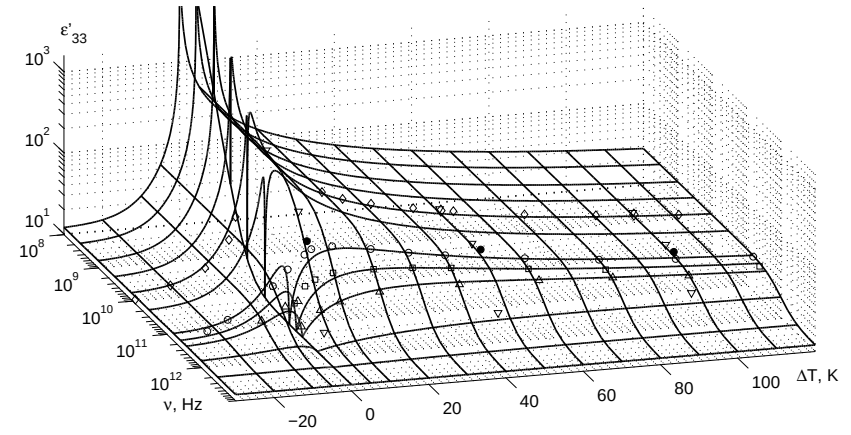


Рис. 42. Частотно-температурна залежність ε'_{33} KN_2PO_4 . $\diamond$ – [215]; $\circ$, $\square$, $\triangle$ – [217]; $\bullet$ – [282]; $\blacktriangledown$ – [284]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

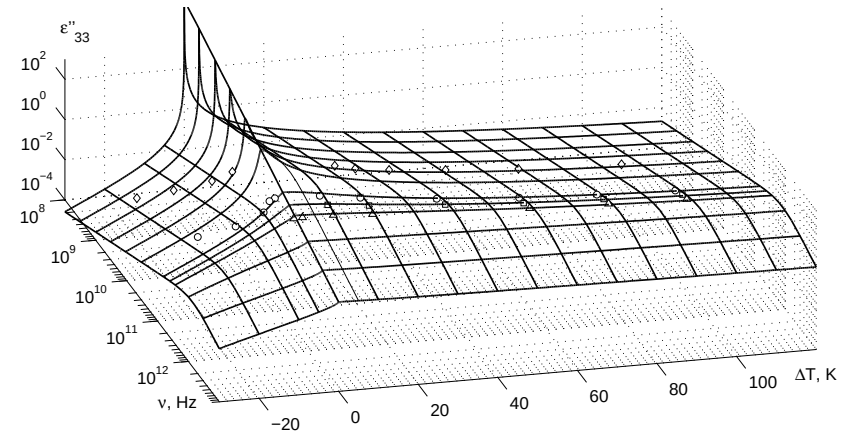


Рис. 43. Частотно-температурна залежність ε''_{33} KN_2PO_4 . $\diamond$ – [215]; $\circ$, $\square$, $\triangle$ – [217]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

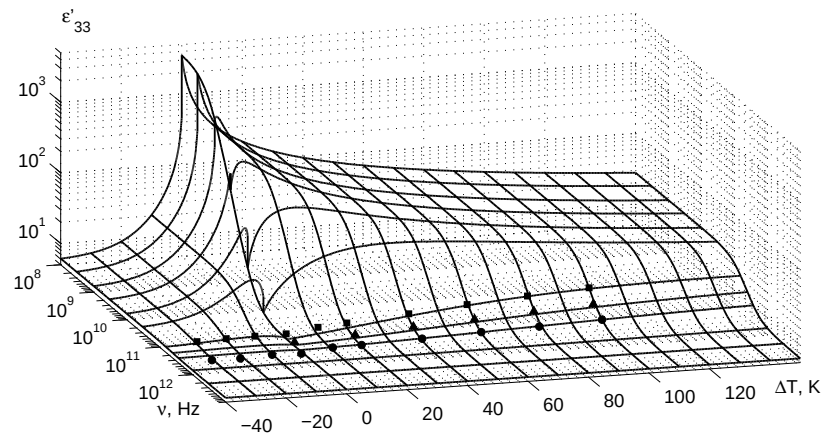


Рис. 44. Частотно-температурна залежність ε'_{33} $\text{K}(\text{H}_{0.07}\text{D}_{0.93})_2\text{PO}_4$. $\blacksquare$, $\blacktriangle$, $\bullet$ – [217]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

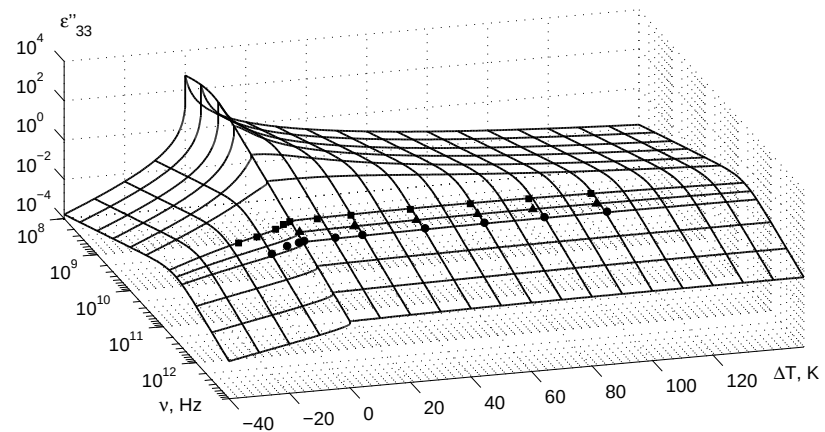


Рис. 45. Частотно-температурна залежність ε''_{33} $\text{K}(\text{H}_{0.07}\text{D}_{0.93})_2\text{PO}_4$. $\blacksquare$, $\blacktriangle$, $\bullet$ – [217]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

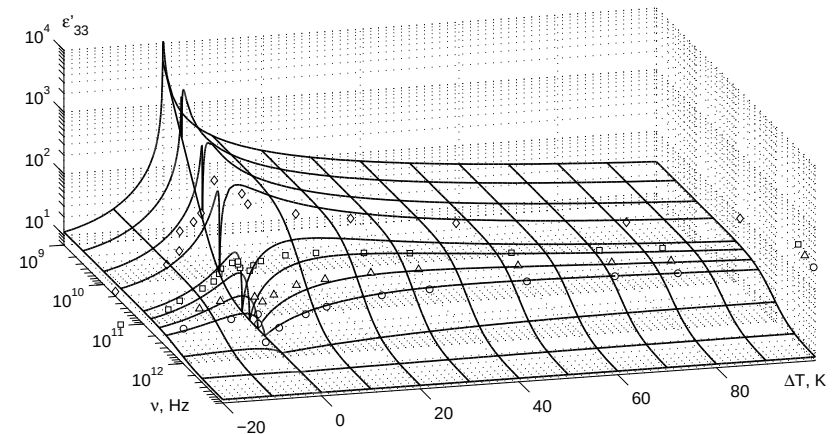


Рис. 46. Частотно-температурна залежність ε'_{33} RbH_2PO_4 . $\diamond$ – [283]; $\square$, $\triangle$, $\circ$ – [220]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

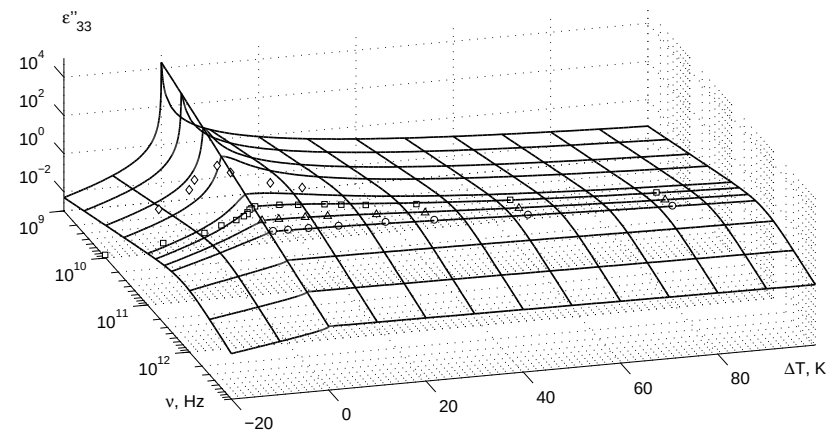


Рис. 47. Частотно-температурна залежність ε''_{33} RbH_2PO_4 . $\diamond$ – [283]; $\square$, $\triangle$, $\circ$ – [220]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

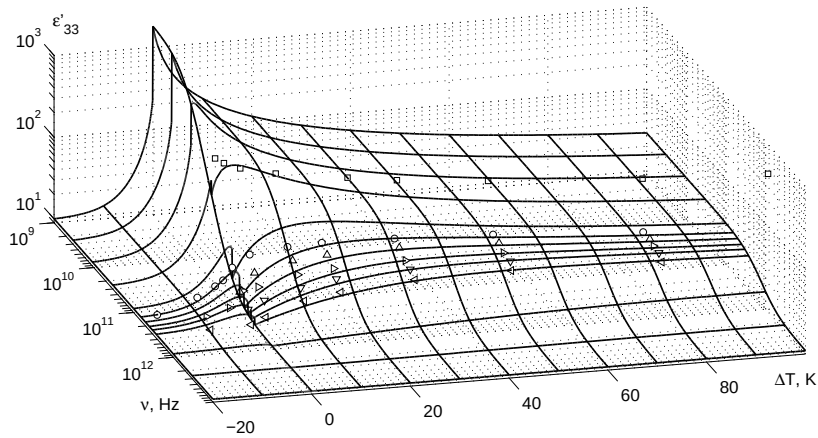


Рис. 48. Частотно-температурна залежність ε''_{33} $\text{KН}_2\text{AsO}_4$. $\square$ – [215]; $\circ$, $\triangle$, $\triangleright$, ∇ , $\triangleleft$ – [220]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

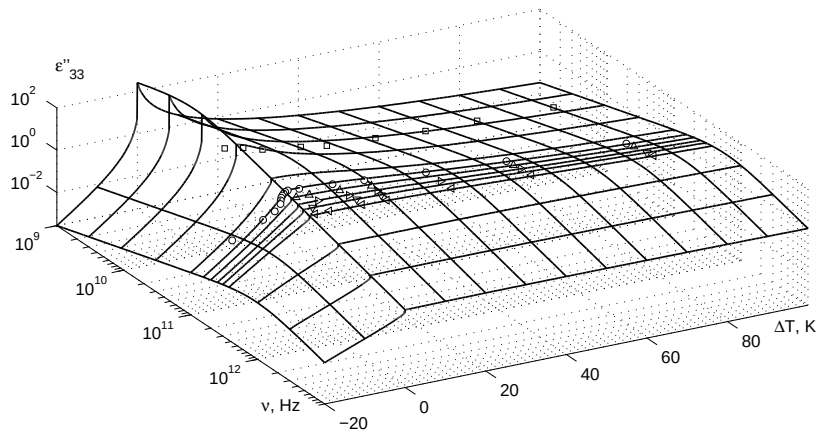


Рис. 49. Частотно-температурна залежність ε''_{33} $\text{KН}_2\text{AsO}_4$. $\square$ – [215]; $\circ$, $\triangle$, $\triangleright$, ∇ , $\triangleleft$ – [220]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

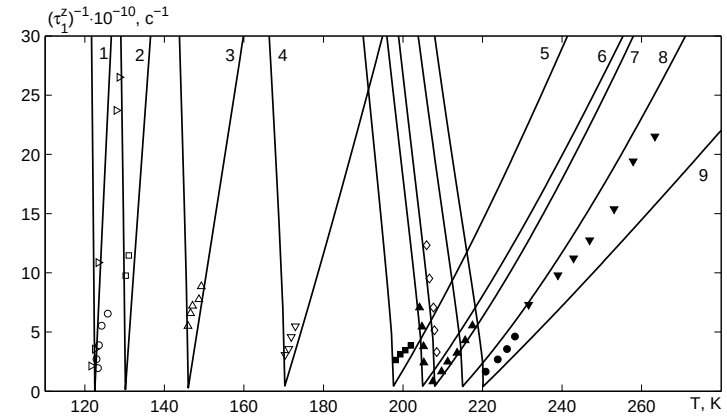


Рис. 50. Температурна залежність оберненого часу релаксації поляризації при різних x : 0.0 – 1, $\triangleright$ [274], $\triangleleft$ [286], $\circ$ [287]; 0.07 – 2, $\square$ [225]; 0.21 – 3, $\triangle$ [225]; 0.43 – 4, ∇ [225]; 0.72 – 5, $\blacksquare$ [225]; 0.805 – 6, $\blacktriangle$ [163]; 0.84 – 7, $\diamond$ [288]; 0.93 – 8, $\blacktriangledown$ [286]; 1.0 – 9, $\bullet$ [289]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

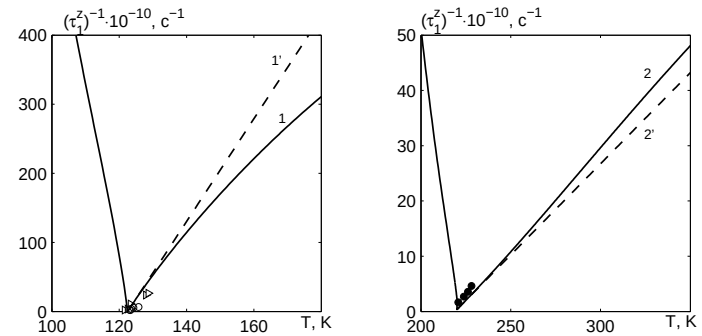


Рис. 51. Температурна залежність оберненого часу релаксації поляризації $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ при різних x : 0.0 – 1, $\triangleright$ [274], $\triangleleft$ [286], $\circ$ [287]; 1.0 – 2, $\bullet$ [289]. Точки – експериментальні, лінії 1, 2 – теоретичні значення, 1', 2' – розраховані на основі закону Ландау-Халатнікова.

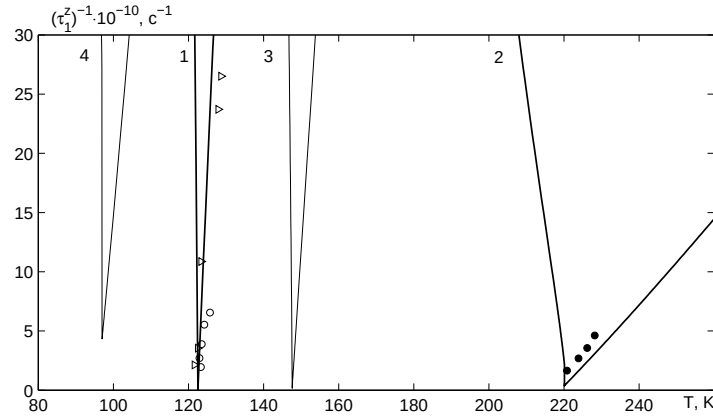


Рис. 52. Температурна залежність оберненого часу релаксації поляризації $(\tau_1^z)^{-1}$: 1 – KH_2PO_4 ; 2 – KD_2PO_4 ; 3 – RbH_2PO_4 ; 4 – KH_2AsO_4 ; Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

Розрахований температурний хід Γ_3 для кристалів MH_2XO_4 наведений на рис.53.

Розглянемо особливості дисперсії комплексної діелектричної проникності $\varepsilon_{11}^*(\omega, T)$ кристалів $\text{M}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{XO}_4$ при прикладанні поперечного електричного поля E_1 . Експериментальні дані при різних значеннях температур і частот для цих кристалів, а також розраховані на основі запропонованої теорії температурні залежності $\varepsilon'_{11}(\omega)$ і $\varepsilon''_{11}(\omega)$ при частотах від $\omega = 0$ Гц до 1000 Гц наведені на рис.54–59.

Із рис.54–57 видно, що мікротеорія загалом дає хороший кількісний опис температурної залежності $\varepsilon'_{11}(\omega)$ і $\varepsilon''_{11}(\omega)$ для $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ за винятком даних робіт [216, 217, 282] для $\varepsilon'_{11}(\omega)$ при $x = 0,0$. Розраховані значення $\varepsilon'_{11}(\omega)$ в цьому випадку менші на $\sim 12\%$ від експериментальних даних. Але відмітимо, що значення статичної проникності $\varepsilon_{11}(0, T)$ робіт [8, 242, 276] менші, ніж отримані в [216, 217, 282] значення $\varepsilon'_{11}(\omega, T)$ і які виміряні при частотах, на яких дисперсія ще не спостерігається.

Температурний хід $\varepsilon'_{11}(\omega)$ характеризується в параелектричній фазі при $T = T_c$ неглибоким мінімумом, який при збільшенні частоти зменшується. При рості температури величина $\varepsilon'_{11}(\omega)$ повільно зростає, досягаючи максимуму, яке при підвищенні частоти зміщується в область вищих температур. При збільшенні концентрації дейтерію значення $\varepsilon'_{11}^{\min}(\omega)$ зменшується, наприклад, для $\nu = 138,6$ ГГц при

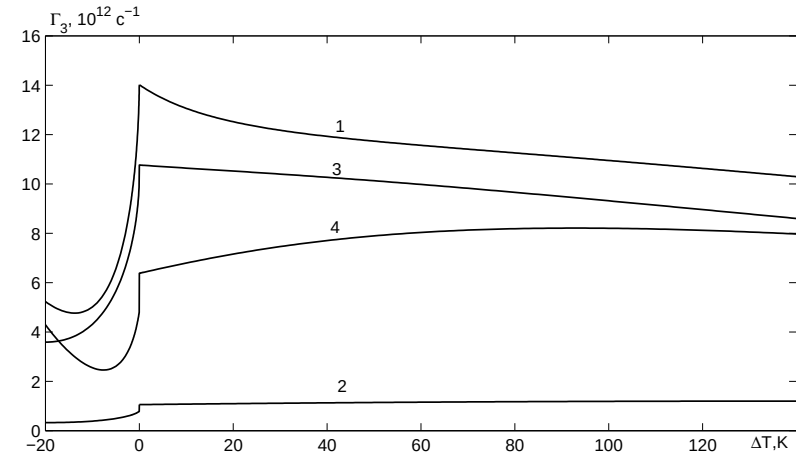


Рис. 53. Температурна залежність кінетичного коефіцієнта Γ_3 для різних кристалів: 1 – KH_2PO_4 ; 2 – KD_2PO_4 ; 3 – RbH_2PO_4 ; 4 – KH_2AsO_4 ; Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

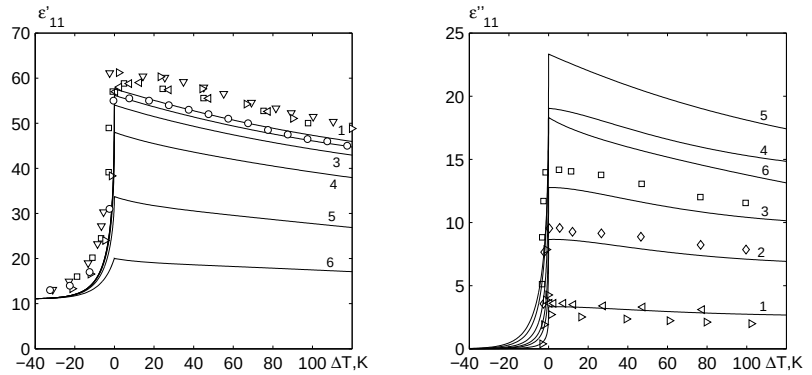


Рис. 54. Температурна залежність ε'_{11} і ε''_{11} KH_2PO_4 при різних частотах ν (ГГц): 0 – $\circ$ [242]; 9.2 – ∇ [215]; 138.6 – 1, $\triangleleft$ [217], $\triangleright$ [282]; 372.0 – 2, $\diamond$ [217]; 576.0 – 3, $\square$ [217]; 800.0 – 5; 1500.0 – 6. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

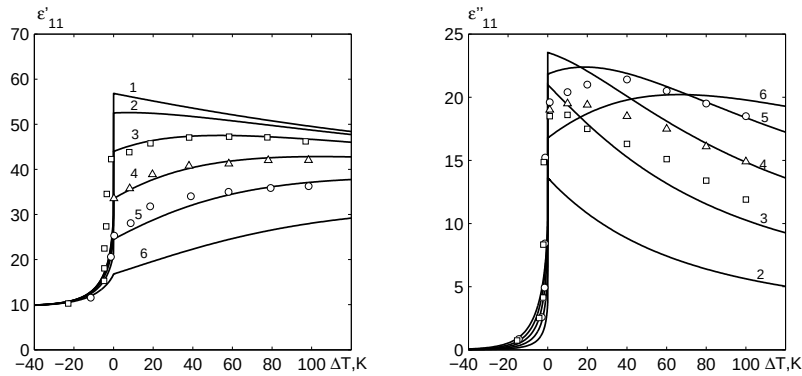


Рис. 55. Температурна залежність ε'_{11} і ε''_{11} $\text{K}(\text{H}_{0.36}\text{D}_{0.64})_2\text{PO}_4$ при різних частотах ν (ГГц): 0.0 – 1; 80.0 – 2; 154.2 – 3, $\square$; 249.0 – 4, Δ ; 372.0 – 5, $\circ$; 600.0 – 6. Точки – експериментальні [217], лінії – теоретичні значення.

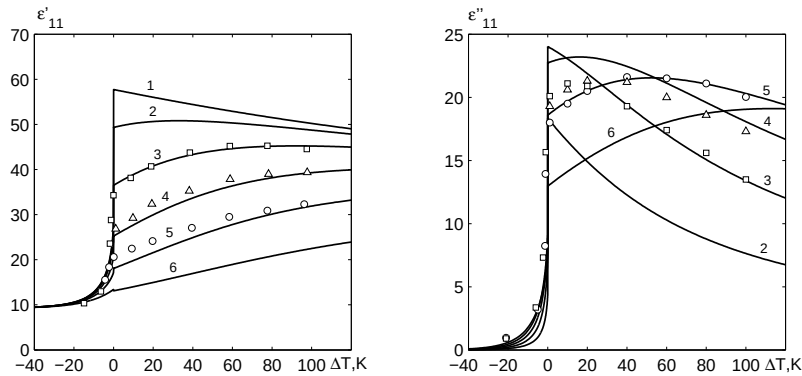


Рис. 56. Температурна залежність ε'_{11} і ε''_{11} $\text{K}(\text{H}_{0.16}\text{D}_{0.84})_2\text{PO}_4$ при різних частотах ν (ГГц): 0.0 – 1; 80.0 – 2; 154.2 – 3, $\square$; 249.0 – 4, Δ ; 372.0 – 5, $\circ$; 600.0 – 6. Точки – експериментальні [217], лінії – теоретичні значення.

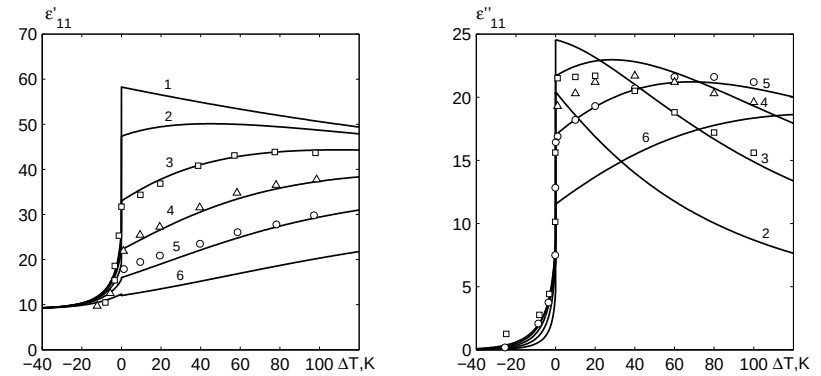


Рис. 57. Температурна залежність ε'_{11} і ε''_{11} $\text{K}(\text{H}_{0.07}\text{D}_{0.93})_2\text{PO}_4$ при різних частотах ν (ГГц): 0.0 – 1; 80.0 – 2; 154.2 – 3, $\square$; 249.0 – 4, Δ ; 372.0 – 5, $\circ$; 600.0 – 6. Точки – експериментальні [217], лінії – теоретичні значення.

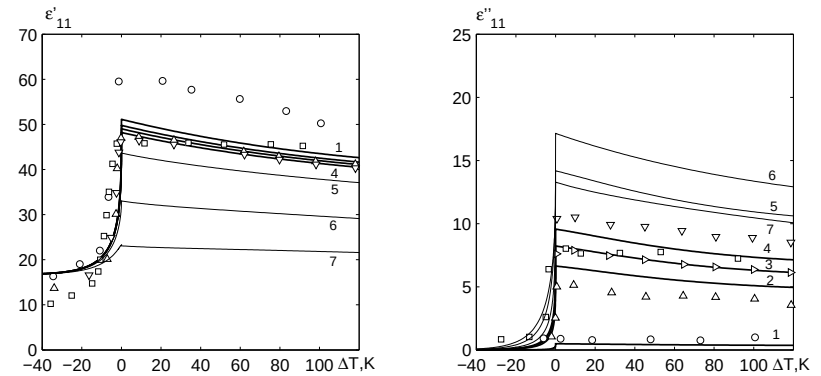


Рис. 58. Температурна залежність ε'_{11} і ε''_{11} RbH_2PO_4 при різних частотах ν (ГГц): 27.0 – 1, $\circ$ [283]; 342.0 – $\square$ [237]; 381.0 – 2, Δ [220]; 483.0 – 3, $\triangleright$ [220]; 576.0 – 4, ∇ [220]; 1000.0 – 5; 2000.0 – 6; 4000.0 – 7. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

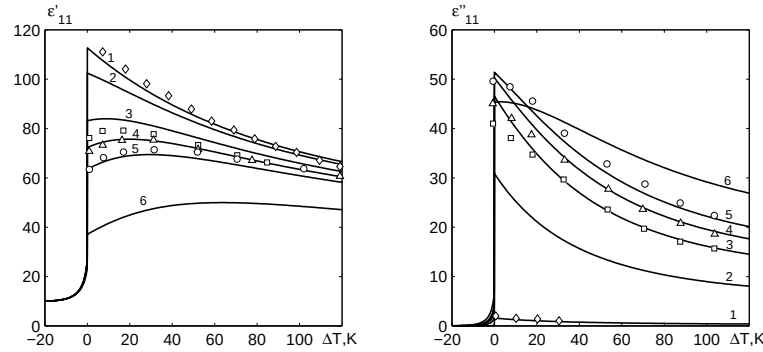


Рис. 59. Температурна залежність ε'_{11} і ε''_{11} KN_2AsO_4 при різних частотах ν (ГГц): 9.2 – 1, $\diamond$ [215]; 200.0 – 2; 381.0 – 3, $\square$ [220]; 483.0 – 4, $\triangle$ [220]; 576.0 – 5, $\circ$ [220]; 1000.0 – 6. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

$x = 0,0$ ця величина дорівнює 57,0, при $x = 0,64$ – 42,0, $x = 0,84$ – 33,2 і $x = 0,93$ – 31,2. У сегнетоелектричній фазі при зменшенні $|\Delta T|$ величина $\varepsilon'_{11}(\omega)$ дуже слабо зростає, а при $|\Delta T| \rightarrow 0$ стрімко збільшується, досягаючи максимуму. Дисперсії $\varepsilon'_{11}(\omega)$ у цій фазі практично не спостерігається.

Аналогічна температурна залежність і $\varepsilon''_{11}(\omega)$ у сегнетофазі. В параелектричній фазі при частотах субміліметрового діапазону для $\varepsilon''_{11}(\omega)$ властивий мінімум при $T = T_c$, який у кристалах з x від 0,0 до $\sim 0,7$ з ростом частоти збільшується, а при наступному збільшенні x – зменшується. При збільшенні температури величина $\varepsilon''_{11}(\omega)$ зростає, досягаючи максимуму, який при $x > 0,64$ дуже слабо залежить від частоти і концентрації дейтерію. Оскільки криві $\varepsilon''_{11}(\omega, T)$, які відносяться до різних частот, перетинаються при певних ΔT для високодейтерованих кристалів, то при збільшенні температури ΔT аномальна дисперсія змінюється на нормальну.

Як видно з рис.58, розраховані значення $\varepsilon'_{11}(\omega, T)$ RbH_2PO_4 добре описують дані експерименту [220]. Вимірювання $\varepsilon'_{11}(\omega, T)$, виконані на частоті 27 ГГц [283], дають величини $\varepsilon'_{11}(\omega, T)$, які значно більші від $\varepsilon_{11}(0, T)$ [276]. На частотах, при яких проводились дослідження в [220], відповідають лише початку дисперсії $\varepsilon'_{11}(\omega, T)$. Експериментальні ж [220] криві $\varepsilon''_{11}(\omega, T)$ розшиті значно сильніше, ніж розраховані.

У випадку кристалу KN_2AsO_4 температурна залежність експери-

ментально отриманих $\varepsilon'_{11}(\omega, T)$ і $\varepsilon''_{11}(\omega, T)$ у роботах [215, 220] адекватно відтворюється результатами розрахунку.

Розраховані на основі запропонованої теорії частотні залежності $\varepsilon'_{11}(\omega)$ і $\varepsilon''_{11}(\omega)$ при різних температурах ΔT добре описують експериментальні дані робіт [217], [220] для $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$, RbH_2PO_4 і KN_2AsO_4 і результати вимірювань $\varepsilon'_{11}(\omega)$ [215] для KN_2AsO_4 (рис.60–65). Дещо гірше узгодження теорії і даних експериментів [215, 282] для частотного ходу $\varepsilon'_{11}(\omega)$ отримано при $x = 0,0$ і $x = 0,63$ для $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ (рис.60–61) і для $\varepsilon'_{11}(\omega)$ [237, 283] кристалу RbH_2PO_4 (рис.64).

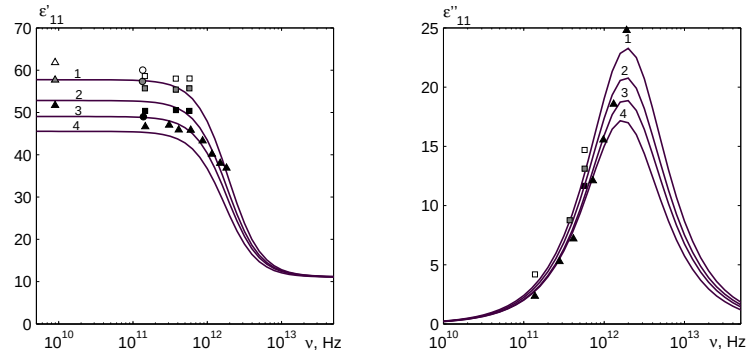


Рис. 60. Частотна залежність ε'_{11} і ε''_{11} KN_2PO_4 при різних температурах ΔT (K): 1 – 1, $\circ$ [282], $\square$ [217], $\triangle$ [215]; 50 – 2, $\bullet$ [282], $\blacksquare$ [217], $\blacktriangle$ [215]; 100 – 3, $\bullet$ [282], $\blacksquare$ [217], $\blacktriangle$ [215]; 173 – 4, $\bullet$ [282]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

При збільшенні концентрації дейтерію x частота дисперсії ν_{T1} при $\Delta T = +0$ К зменшується, а значення ε''_{11}^{max} незначно збільшується (табл.8).

При рості ΔT частота дисперсії $\varepsilon'_{11}(\omega)$ кристалів KN_2PO_4 і RbH_2PO_4 не змінюється, а при збільшенні x у $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ і в KN_2AsO_4 – збільшується, при цьому максимальне значення $\varepsilon'_{11}(\omega)$ зменшується.

Як видно із табл.8 і рис.66, ізоморфне заміщення $\text{K} \rightarrow \text{Rb}$ майже не змінює частоти дисперсії $\varepsilon'_{11}(\omega)$, а значення $\varepsilon'_{11}(\omega)$ і $\varepsilon''_{11}(\omega)$ зменшуються $\sim$ на 26%. Якщо $\text{P} \rightarrow \text{As}$, то частота дисперсії зменшується, а величина $\varepsilon'_{11}(\omega)$ зростає майже вдвічі.

На рис.67–74 наведені температурно-частотні залежності $\varepsilon'_{11}(\omega)$

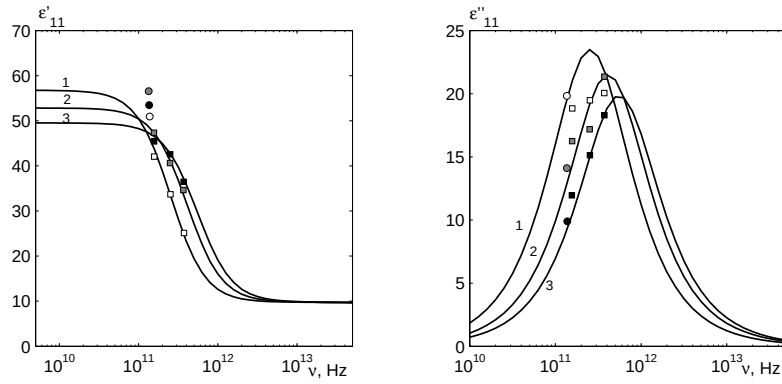


Рис. 61. Частотна залежність ε'_{11} і ε''_{11} $\text{K}(\text{H}_{0.36}\text{D}_{0.64})_2\text{PO}_4$ при різних температурах $\Delta T(\text{K})$ [217]: 1 – 1, $\square$; 50 – 2, $\blacksquare$; 100 – 3, $\blacksquare$; $\text{K}(\text{H}_{0.37}\text{D}_{0.63})_2\text{PO}_4$ при різних температурах $\Delta T(\text{K})$ [166]: 1 – 1, $\circ$; 50 – 2, $\bullet$; 100 – 3, $\bullet$. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

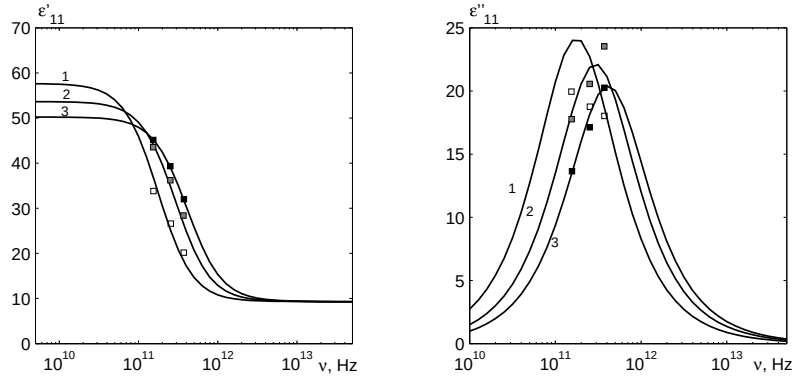


Рис. 62. Частотна залежність ε'_{11} і ε''_{11} $\text{K}(\text{H}_{0.16}\text{D}_{0.84})_2\text{PO}_4$ при різних температурах $\Delta T(\text{K})$ [217]: 1 – 1, $\square$; 50 – 2, $\blacksquare$; 100 – 3, $\blacksquare$. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

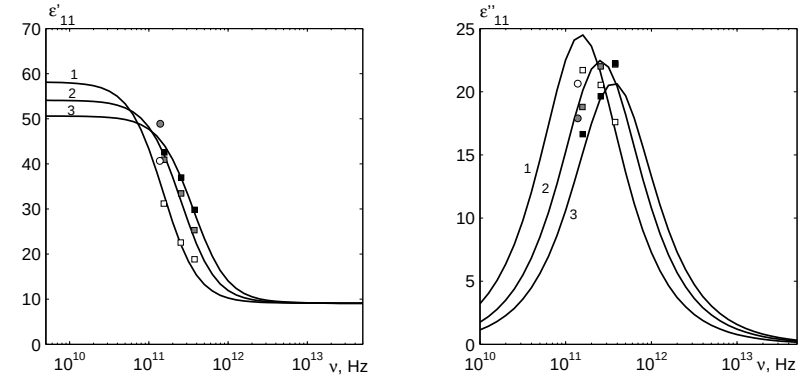


Рис. 63. Частотна залежність ε'_{11} і ε''_{11} $\text{K}(\text{H}_{0.07}\text{D}_{0.93})_2\text{PO}_4$ при різних температурах $\Delta T(\text{K})$ [217]: 1 – 1, $\square$; 50 – 2, $\blacksquare$; 100 – 3, $\blacksquare$; $\text{K}(\text{H}_{0.09}\text{D}_{0.91})_2\text{PO}_4$ при різних температурах $\Delta T(\text{K})$ [166]: 1 – 1, $\circ$; 50 – 2, $\bullet$; 100 – 3, $\bullet$. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

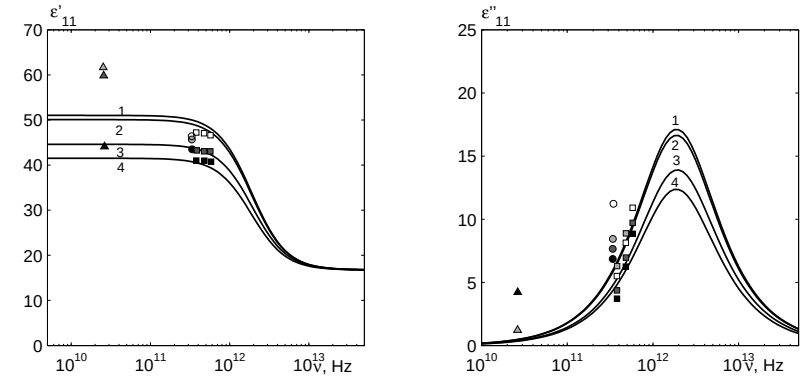


Рис. 64. Частотна залежність ε'_{11} і ε''_{11} RbH_2PO_4 при різних температурах $\Delta T(\text{K})$: 1 – 1, $\square$ [220], $\circ$ [237], $\triangle$ [283]; 10 – 2, $\blacksquare$ [220], $\bullet$ [237], $\blacktriangle$ [283]; 80 – 3, $\blacksquare$ [220], $\bullet$ [237], $\blacktriangle$ [283]; 150 – 4, $\blacksquare$ [220], $\bullet$ [237], $\blacktriangle$ [283]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

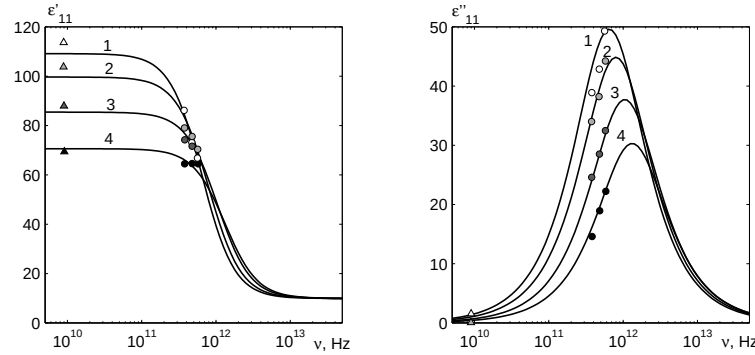


Рис. 65. Частотна залежність ε'_{11} і ε''_{11} $\text{KН}_2\text{AsO}_4$ при різних температурах $\Delta T(\text{K})$: 5 – 1, $\circ$ [220], Δ [215]; 20 – 2, $\odot$ [220], Δ [215]; 50 – 3, $\bullet$ [220], $\blacktriangle$ [215]; 100 – 4, $\bullet$ [220], $\blacktriangle$ [215]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

Табл. 8. Частота дисперсії ν_{T1} кристалів $\text{M}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ і значення ε''_{11}^{max}

	$\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$				RbH_2PO_4	$\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{AsO}_4$
	$x=0.00$	$x=0.64$	$x=0.84$	$x=0.93$		
$\nu_{T1}, \text{ГГц}$	1935	251	174	150	1893	599
ε''_{11}^{max}	23.3	23.5	24.2	24.6	17.2	51.4

і $\varepsilon''_{11}(\omega)$ для $\text{KН}_2\text{PO}_4$, $\text{K}(\text{H}_{0.07}\text{D}_{0.93})_2\text{PO}_4$, RbH_2PO_4 і $\text{KН}_2\text{AsO}_4$, розрахунки яких проведені в широкому температурному і частотному діапазонах.

Температурна залежність оберненого часу релаксації $(\tau_1^x)^{-1}(T)$ для кристалів $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ при різних значеннях x , RbH_2PO_4 і $\text{KН}_2\text{AsO}_4$ наведена на рис.75. Як видно, для $(\tau_1^x)^{-1}(T)$ характерна лінійна залежність від температури. Значення $\tau_1^x(T)$ для $\text{KН}_2\text{PO}_4$ і RbH_2PO_4 близькі між собою і практично не залежать від температури. Збільшення концентрації дейтерію x приводить до росту $\tau_1^x(T)$ і незначної температурної залежності.

Порівняння результатів розрахунку τ_1^x для $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ на основі запропонованої теорії у випадку $\nu_a(0) = 0$ із відповідними ре-

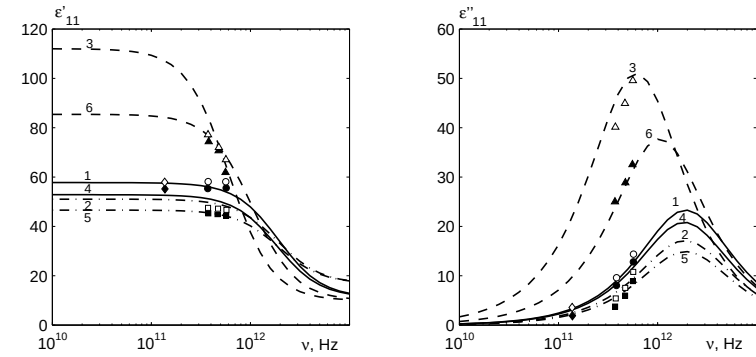


Рис. 66. Частотна залежність ε'_{11} і ε''_{11} сегнетоелектричних ортофосфатів: при $\Delta T=1\text{K}$: $\text{KН}_2\text{PO}_4$ – 1, $\circ$ [220], $\diamond$ [282]; RbH_2PO_4 – 2, $\square$ [220]; $\text{KН}_2\text{AsO}_4$ – 3, Δ [220]; при $\Delta T=50\text{K}$: $\text{KН}_2\text{PO}_4$ – 4, $\bullet$ [220], $\blacklozenge$ [282]; RbH_2PO_4 – 5, $\blacksquare$ [220]; $\text{KН}_2\text{AsO}_4$ – 6, $\blacktriangle$ [220].

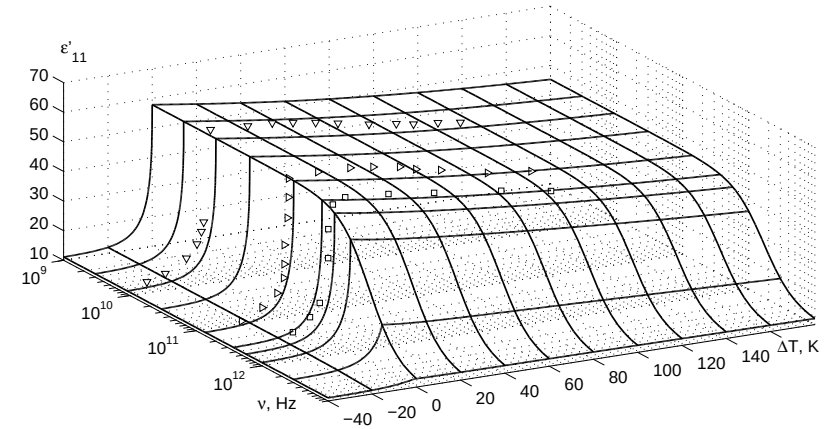


Рис. 67. Частотно-температурна залежність ε'_{11} $\text{KН}_2\text{PO}_4$. ∇ – [215], $\triangleright$ – [216], $\square$ – [217]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

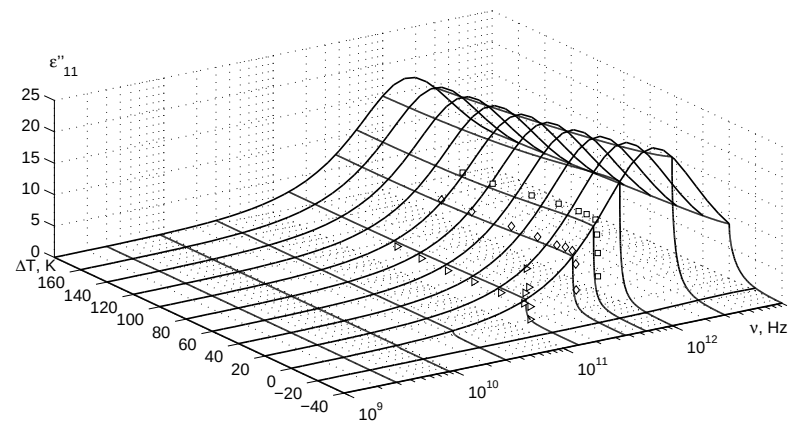


Рис. 68. Частотно-температурна залежність ε''_{11} $\text{KН}_2\text{P}\text{O}_4$. ∇ – [216], $\triangleright$ – [217], $\square$ – [217]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

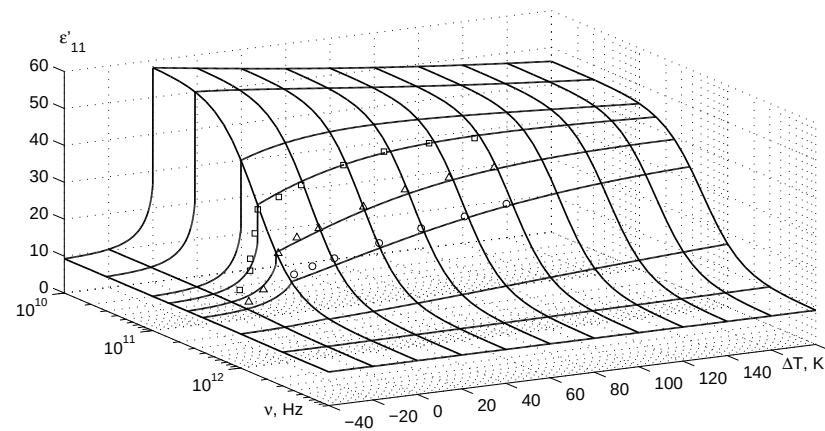


Рис. 69. Частотно-температурна залежність ε'_{11} $\text{K}(\text{H}_{0.07}\text{D}_{0.93})_2\text{P}\text{O}_4$. $\square$, Δ , $\circ$ – [217]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

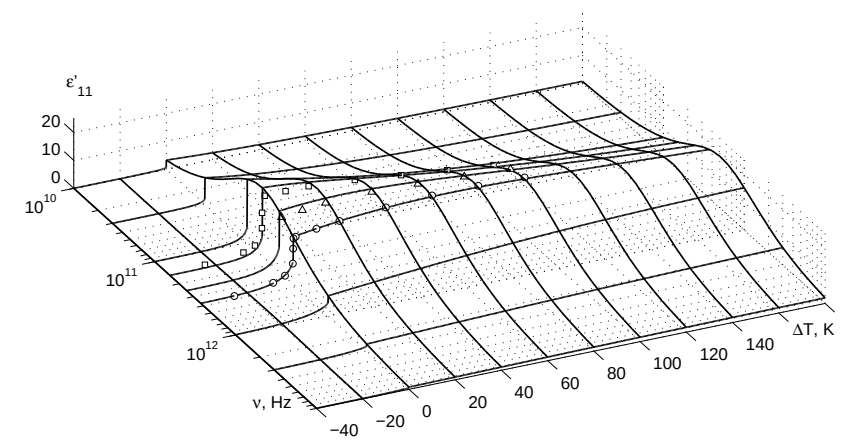


Рис. 70. Частотно-температурна залежність ε''_{11} $\text{K}(\text{H}_{0.07}\text{D}_{0.93})_2\text{P}\text{O}_4$. $\square$, Δ , $\circ$ – [217]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

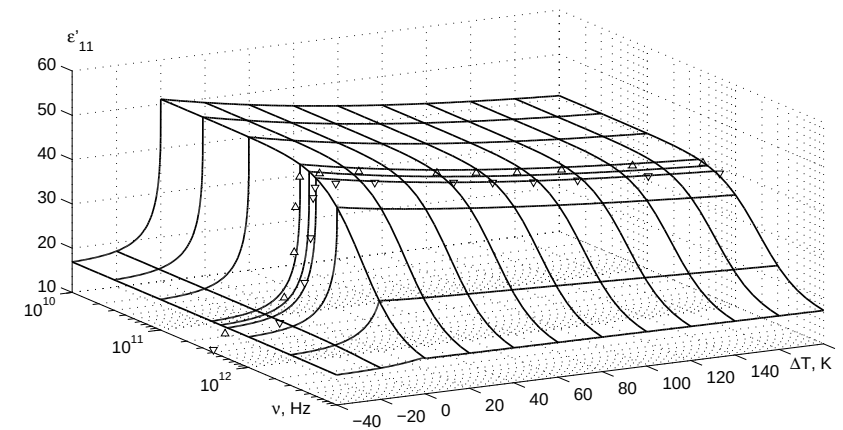


Рис. 71. Частотно-температурна залежність ε'_{11} $\text{RbH}_2\text{P}\text{O}_4$. Δ , ∇ – [220]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

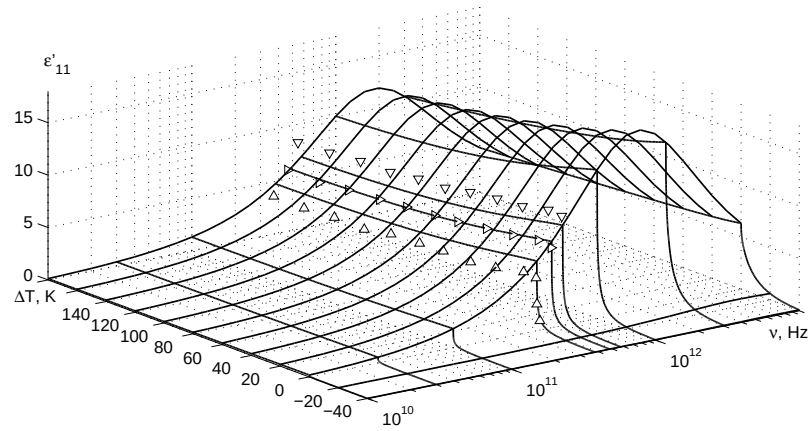


Рис. 72. Частотно-температурна залежність ε''_{11} RbH_2PO_4 . Δ , $\triangleright$, ∇ – [220]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

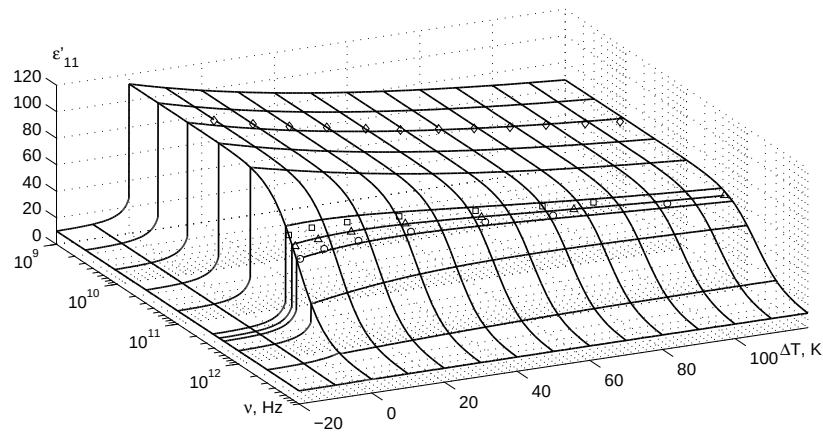


Рис. 73. Частотно-температурна залежність ε''_{11} KH_2AsO_4 . $\diamond$ – [215]; $\square$, Δ , $\circ$ – [220]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

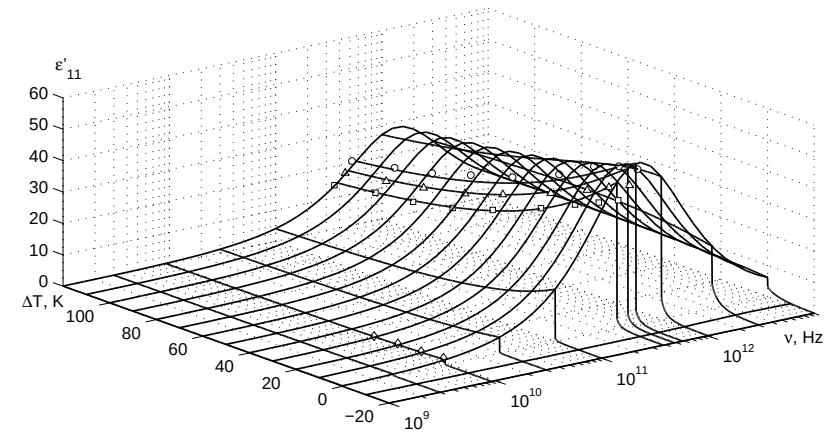


Рис. 74. Частотно-температурна залежність ε''_{11} KH_2AsO_4 . $\diamond$ – [215]; $\square$, Δ , $\circ$ – [220]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

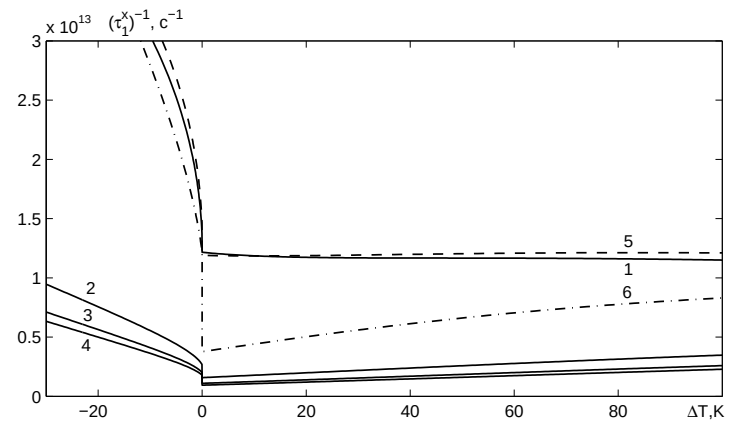


Рис. 75. Температурна залежність оберненого часу релаксації поляризації $(\tau_1^x)^{-1}$ $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ при різних x : 0.0 – 1; 0.64 – 2; 0.84 – 3; 0.93 – 4; RbH_2PO_4 – 5; KH_2AsO_4 – 6.

зультатами роботи [165] показує, що вони є досить близькими між собою. Однак врахування далекодії при описі $\varepsilon_{11}^*(\omega, T)$ покращує кількісне узгодження теорії з експериментом.

Вияснимо тепер наскільки адекватно описуються температурні і частотні залежності діелектричних, теплових і динамічних характеристик антисегнетоелектрика $N(H_{1-x}D_x)_4(H_{1-x}D_x)_2PO_4$, які отримані експериментально, на основі запропонованої теорії, використовуючи параметри табл.5.

Розрахована температурна залежність підграткової спонтанної поляризації кристалу $NH_4H_2PO_4$ відтворює температурний хід $P_s(T)$ [256], який був отриманий з результатів експериментального дослідження електрооптичного ефекту (рис.76). Відношення $\frac{P_c}{P_s} = 0,93$, що свідчить про те, що в $NH_4H_2PO_4$ фазовий перехід I роду.

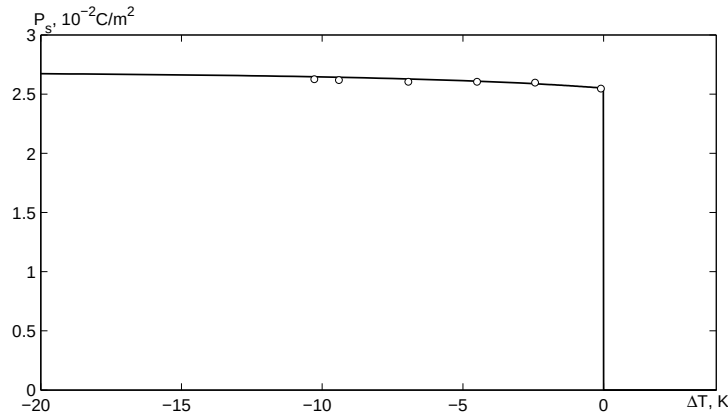


Рис. 76. Температурна залежність підграткової спонтанної поляризації $NH_4H_2PO_4$. Точки $\circ$ – експериментальні дані [256], суцільна лінія – теоретичні значення.

Експериментальні дані для температурної залежності протонної (дейтронної) теплоємності кристалу при $x = 0,0$ [290, 291] і $x = 0,95$ [290] добре описуються на основі теорії (рис.77), за винятком вузького околу $|\Delta T| \sim 1$ К в антисегнетоелектричній фазі, де при вимірюванні ΔC_p спостерігається різко виражена ендотермічна аномалія у точці переходу. Розрахована ентропія переходу кристалу $NH_4H_2PO_4$ $S_C = 5,09$ Дж/к·моль, а отримана в роботі [291] – 4,39 Дж/к·моль, у [290] – 4,47 Дж/к·моль. Для $x = 0,95$ розрахована $S_C = 5,52$ Дж/к·моль.

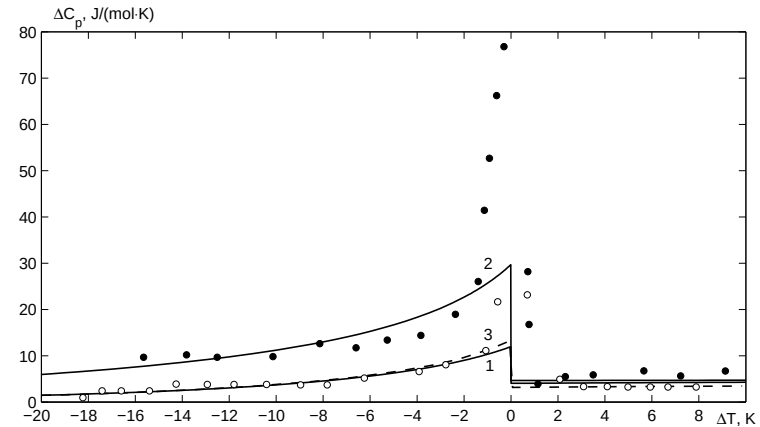


Рис. 77. Температурна залежність молярної теплоємності $N(H_{1-x}D_x)_4(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ при різних x : 0.0 – 1, $\circ$ [290], $\circ$ [291]; 0.95 – 2, $\bullet$ [290]. Точки – експериментальні, суцільні лінії – теоретичні значення.

Температурні залежності діелектричних проникностей $\varepsilon_{11}(0)$ і $\varepsilon_{33}(0)$ кристалу $N(H_{1-x}D_x)_4(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ при різних значеннях x , які отримані експериментально і розраховані теоретично, наведені на рис.78 і 79, відповідно.

При збільшенні температури в антисегнетофазі величина проникностей $\varepsilon_{11}(0)$ і $\varepsilon_{33}(0)$ є майже сталою, при $T = T_N$ стрибкоподібно зростає від 10 до 100 для $\varepsilon_{11}(0)$ і від 5 до $\sim 20 - 30$ – для $\varepsilon_{33}(0)$. Наступне збільшення температури приводить до зменшення проникностей $\varepsilon_{11}(0)$ і $\varepsilon_{33}(0)$. При рості x значення проникностей $\varepsilon_{11}(0)$ і $\varepsilon_{33}(0)$ практично не змінюються.

Параметри μ_1 і μ_3 , які використані для розрахунку статичних проникностей $\varepsilon_{11}(0)$ і $\varepsilon_{33}(0)$, вибирались з умови опису температурних залежностей частотнозалежних $\varepsilon_{11}^*(\omega, T)$ і $\varepsilon_{33}^*(\omega, T)$. Розраховані залежності від температури $\varepsilon_{11}(0)$ і $\varepsilon_{33}(0)$ описують експериментальні дані добре в антисегнетофазі, а в парафазі – при малих концентраціях дейтерію.

Розраховані й експериментально отримані температурні залежності при різних частотах дійсних і уявних частин комплексних діелектричних проникностей $\varepsilon_{11}^*(\omega, T)$ і $\varepsilon_{33}^*(\omega, T)$ кристалів $N(H_{1-x}D_x)_4(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ при $x = 0,0$ і $x = 0,98$ наведені на рис.80–

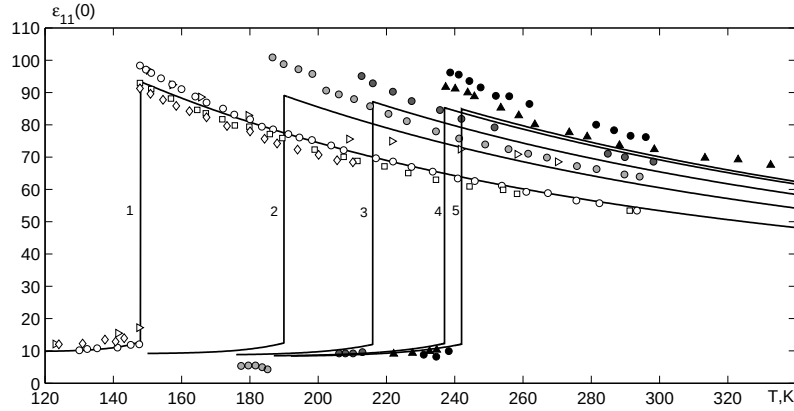


Рис. 78. Температурна залежність поперечної проникності $N(H_{1-x}D_x)_4(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ при різних x : 0.0 – 1, $\diamond$ [293], $\square$ [292], $\triangleright$ [294], $\circ$ [295]; 0.45 – 2, $\bullet$ [295]; 0.74 – 3, $\bullet$ [295]; 0.95 – 4, $\bullet$ [295]; 1.0 – 5, $\blacktriangle$ [257]. Точки – експериментальні, суцільні лінії – теоретичні значення.

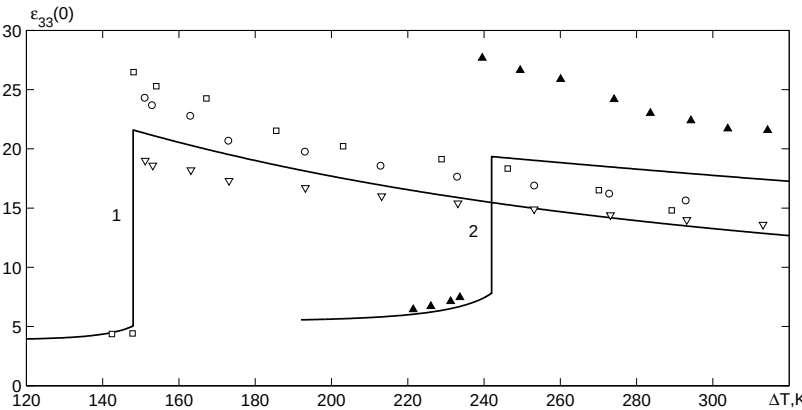


Рис. 79. Температурна залежність поздовжньої проникності $N(H_{1-x}D_x)_4(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ при різних x : 0.0 – 1, $\circ$ [296], ∇ [7], $\square$ [297]; 1.0 – 2, $\blacktriangle$ [257]. Точки – експериментальні, суцільні лінії – теоретичні значення.

83. Як видно, експериментальні дані робіт [160, 248] кількісно добре описуються запропонованою теорією. Результати вимірювань робіт [215, 298] не корелюють із даними, отриманими в [160, 248, 295]. Зокрема, значення $\epsilon'_{11}(\omega, T)$ [215] при $\nu = 9, 2$ ГГц є більшими від статичної діелектричної проникності $\epsilon_{11}(0, T)$ [295] кристалу $NH_4H_2PO_4$. Дисперсія ж $\epsilon^*_{11}(\omega, T)$ у випадку $x = 0, 98$ у роботі [298] спостерігається на частотах $\sim 10^{10}$ Гц, а в роботах [160, 248] – на частотах $\sim 10^{11}$ Гц.

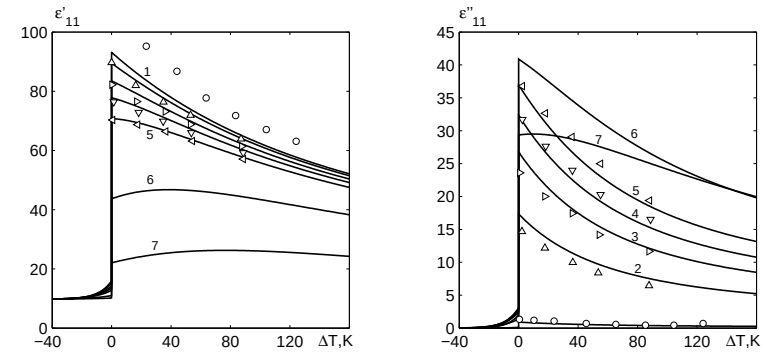


Рис. 80. Температурна залежність ϵ'_{11} і ϵ''_{11} $NH_4H_2PO_4$ при різних частотах ν (ГГц): 9.2 – 1, $\circ$ [215]; 180.0 – 2, $\triangle$ [248]; 300.0 – 3, $\triangleright$ [248]; 393.0 – 4, ∇ [248]; 501.0 – 5, $\triangleleft$ [248]; 1000.0 – 6; 2000.0 – 7. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

У температурному ході $\epsilon'_{11}(\omega)$ при $x = 0, 0$ і $x = 0, 98$ і $\epsilon'_{33}(\omega)$ кристалу з $x = 0, 98$ при частотах менших від дисперсійних при $T = T_N$ спостерігається максимум, а при більших – неглибокий мінімум. При збільшенні частоти максимальні значення вказаних проникностей зменшуються і переміщуються в область більших ΔT . При температурі $T = T_N$ значення $\epsilon'_{33}(\omega)$ кристалу $NH_4H_2PO_4$ набуває максимального значення, а при збільшенні ΔT величина $\epsilon'_{33}(\omega)$ зменшується в усьому інтервалі частот.

При температурі фазового переходу уявна частина проникності $\epsilon''_{33}(\omega)$ при $x = 0, 0$ набуває найбільшого значення при всіх частотах. Максимальними при $T = T_N$ є значення $\epsilon''_{11}(\omega)$ для $x = 0, 0$ і $x = 0, 98$, а також $\epsilon''_{33}(\omega)$ при $x = 0, 98$, але при високих частотах при температурі переходу з'являється мінімум уявної частини проникності.

Частотні залежності $\epsilon^*_{11}(\omega)$ і $\epsilon^*_{33}(\omega)$ при $x = 0, 0$ і $x = 0, 98$ кристалу $N(H_{1-x}D_x)_4(H_{1-x}D_x)_2PO_4$, які отримані на основі запро-

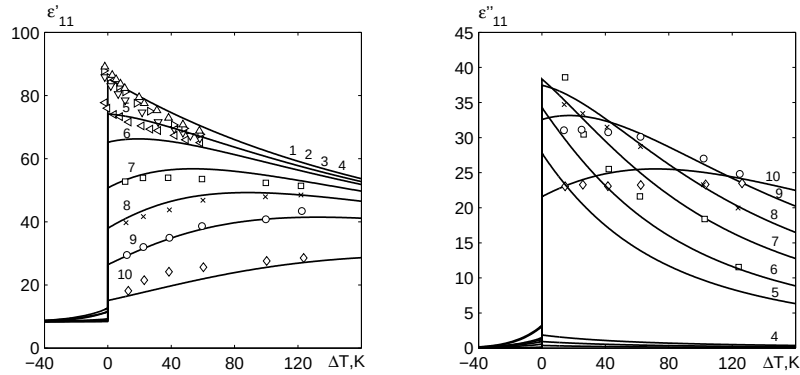


Рис. 81. Температурна залежність ε'_{11} і ε''_{11} $N(H_{0.02}D_{0.98})_4(H_{0.02}D_{0.98})_2PO_4$ при різних частотах ν (ГГц): 0.1 – 1, Δ [298]; 0.8 – 2, $\triangleright$ [298]; 2.0 – 3, ∇ [298]; 4.0 – 4, $\triangleleft$ [298]; 70.0 – 5; 100.0 – 6; 150.0 – 7, $\square$ [160, 248]; 210.0 – 8, $\times$ [160, 248]; 300.0 – 9, $\circ$ [160, 248]; 540.0 – 10, $\diamond$ [160, 248]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

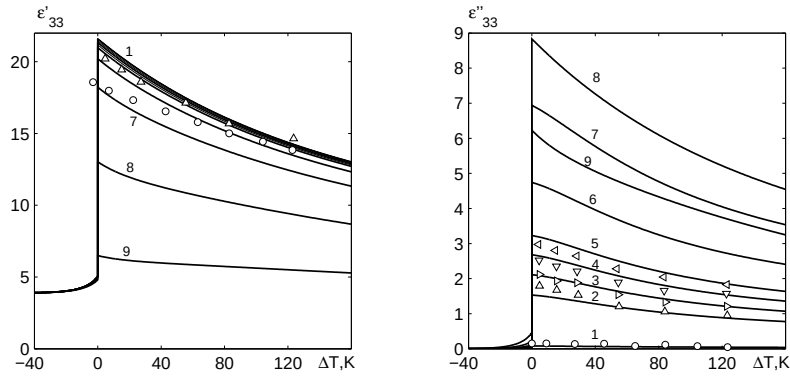


Рис. 82. Температурна залежність ε'_{33} і ε''_{33} $NH_4H_2PO_4$ при різних частотах ν (ГГц): 9.2 – 1, $\circ$ [215]; 180.0 – 2, Δ [248]; 249.9 – 3, $\triangleright$ [248]; 320.1 – 4, ∇ [248]; 390.0 – 5, $\triangleleft$ [248]; 600.0 – 6; 1000.0 – 7; 2000.0 – 8; 5000.0 – 9. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

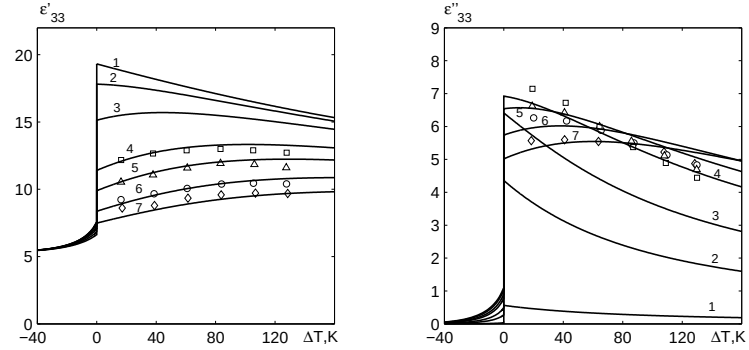


Рис. 83. Температурна залежність ε'_{33} і ε''_{33} $N(H_{0.02}D_{0.98})_4(H_{0.02}D_{0.98})_2PO_4$ при різних частотах ν (ГГц): 9.2 – 1; 80.0 – 2; 150.0 – 3; 262.0 – 4, $\square$ [160, 248]; 330.0 – 5 Δ [160, 248]; 437.0 – 6 $\circ$ [160, 248]; 540.0 – 7 $\diamond$ [160, 248]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

понованої теорії, а також дані експерименту наведені на рис.84–87. Як видно, розраховані частотні залежності $\varepsilon_{11}^*(\omega)$ і $\varepsilon_{33}^*(\omega)$ при різних температурах ΔT добре кількісно описують експериментальні дані. Відмітимо, що експериментально отримані частотні залежності $\varepsilon_{11}^*(\omega)$ і $\varepsilon_{33}^*(\omega)$ для $x = 0,98$ [248] відповідають області дисперсії, а для $x = 0,0$ – додисперсійній області.

При $\Delta T = 0$ К дисперсійна частота для $x = 0,0$ поперечної проникності дорівнює 824,8 ГГц, а поздовжньої – 2062 ГГц. При дейтеруванні частоти дейтерування зменшуються і дорівнюють, відповідно, 165,4 ГГц і 228,5 ГГц. При збільшенні температури ΔT частоти дисперсії незначно збільшуються для $\varepsilon_{11}^*(\omega)$ при $x = 0,0$ і $x = 0,98$, а також для $\varepsilon_{33}^*(\omega)$ при $x = 0,98$. У випадку $x = 0,0$ частота дисперсії $\varepsilon_{33}^*(\omega)$ з ростом ΔT практично не змінюється.

Температурно-частотні залежності $\varepsilon_{11}^*(\omega, T)$ і $\varepsilon_{33}^*(\omega, T)$ кристалу $N(H_{1-x}D_x)_4(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ при $x = 0,0$ і $x = 0,98$, а також дані експерименту [248] наведені на рис.88–95.

На рис.96, 97 наведені температурні залежності обернених часів релаксації $(\tau_1^x)^{-1}$ і $(\tau_1^y)^{-1}$ для $x = 0,0$ та $x = 1,00$. Як видно, при збільшенні температури незначно зростають значення $(\tau_1^x)^{-1}$, а величина $(\tau_1^z)^{-1}$ не змінюється.

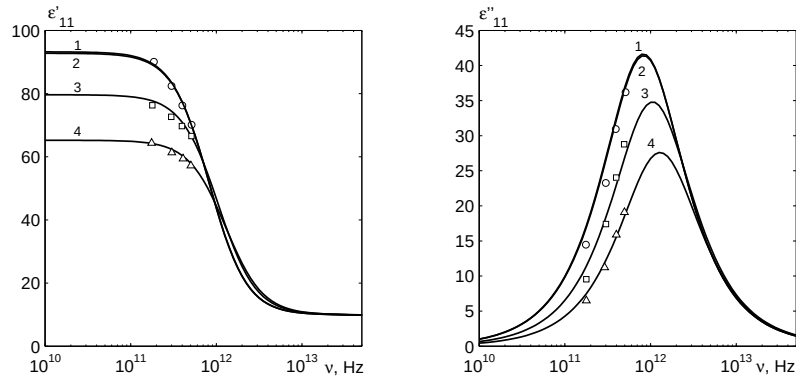


Рис. 84. Частотна залежність ε'_{11} і ε''_{11} $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ при різних температурах $\Delta T(\text{K})$ [248]: 0.0 – 1; 1.0 – 2, $\circ$; 35.0 – 3, $\square$; 87.0 – 4, $\triangle$. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

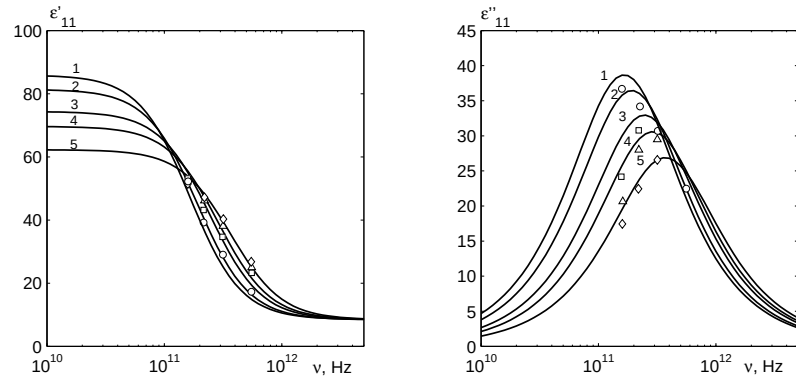


Рис. 85. Частотна залежність ε'_{11} і ε''_{11} $\text{N}(\text{H}_{0.02}\text{D}_{0.98})_4(\text{H}_{0.02}\text{D}_{0.98})_2\text{PO}_4$ при різних температурах $\Delta T(\text{K})$ [160, 248]: 0.0 – 1; 14.0 – 2, $\circ$; 41.0 – 3, $\square$; 62.0 – 4, $\triangle$; 101.0 – 5, $\diamond$. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

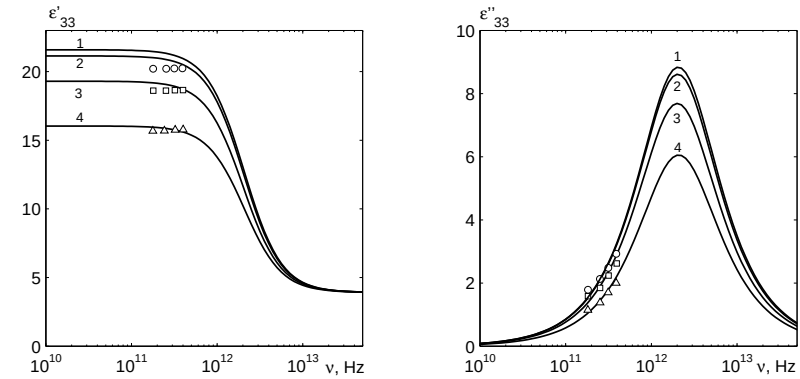


Рис. 86. Частотна залежність ε'_{33} і ε''_{33} $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ при різних температурах $\Delta T(\text{K})$ [248]: 0.0 – 1; 5.0 – 2, $\circ$; 28.0 – 3, $\square$; 82.0 – 4, $\triangle$. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

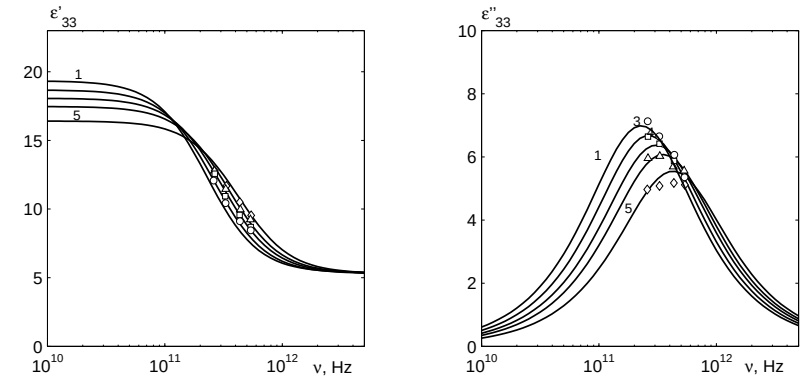


Рис. 87. Частотна залежність ε'_{33} і ε''_{33} $\text{N}(\text{H}_{0.02}\text{D}_{0.98})_4(\text{H}_{0.02}\text{D}_{0.98})_2\text{PO}_4$ при різних температурах $\Delta T(\text{K})$ [160, 248]: 0.0 – 1; 19.0 – 2, $\circ$; 41.0 – 3, $\square$; 64.0 – 4, $\triangle$; 108.0 – 5, $\diamond$. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

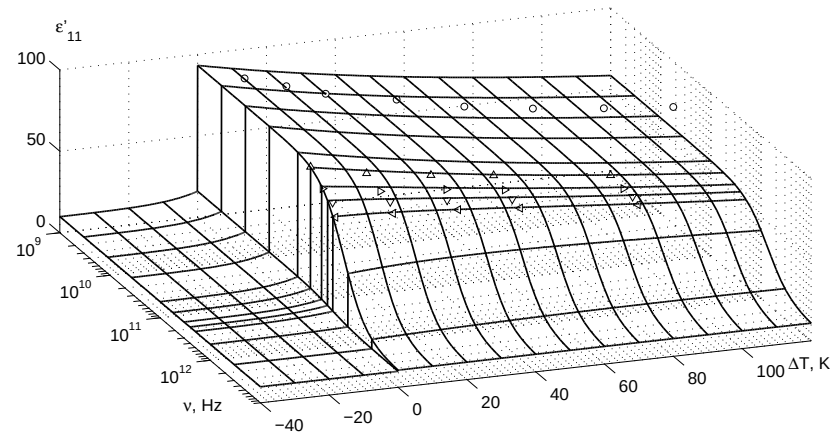


Рис. 88. Частотно-температурна залежність ε'_{11} $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. $\circ$ – [215]; Δ – [248]; $\triangleright$ – [248]; ∇ – [248]; $\triangleleft$ – [248]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

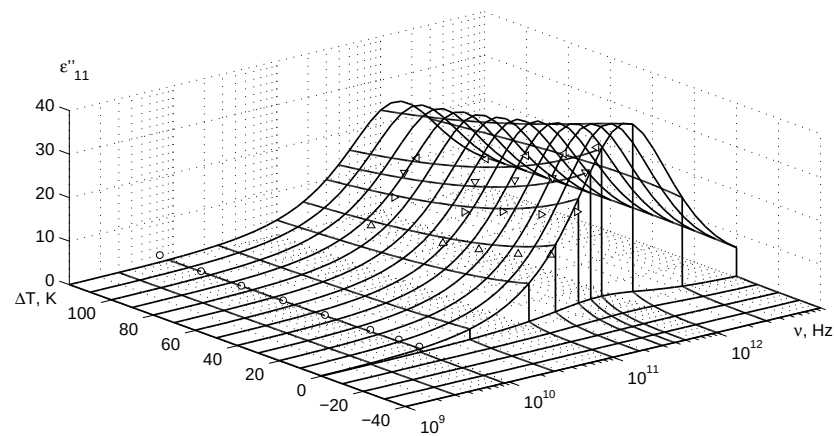


Рис. 89. Частотно-температурна залежність ε''_{11} $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. $\circ$ – [215]; Δ – [248]; $\triangleright$ – [248]; ∇ – [248]; $\triangleleft$ – [248]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

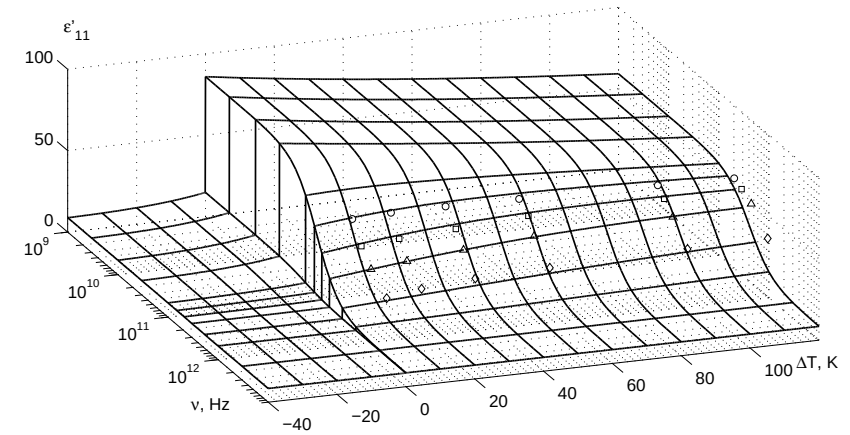


Рис. 90. Частотно-температурна залежність ε'_{11} $\text{N}(\text{H}_{0.02}\text{D}_{0.98})_4(\text{H}_{0.02}\text{D}_{0.98})_2\text{PO}_4$. $\circ$, $\square$, Δ , $\diamond$ – [160, 248]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

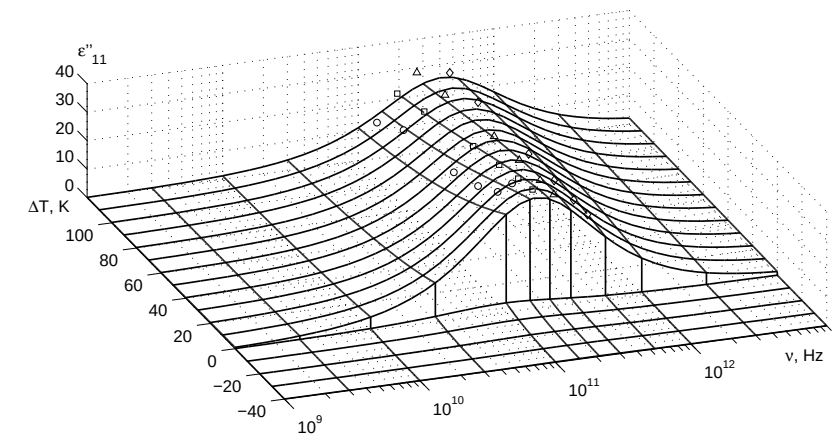


Рис. 91. Частотно-температурна залежність ε''_{11} $\text{N}(\text{H}_{0.02}\text{D}_{0.98})_4(\text{H}_{0.02}\text{D}_{0.98})_2\text{PO}_4$. $\circ$, $\square$, Δ , $\diamond$ – [160, 248]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

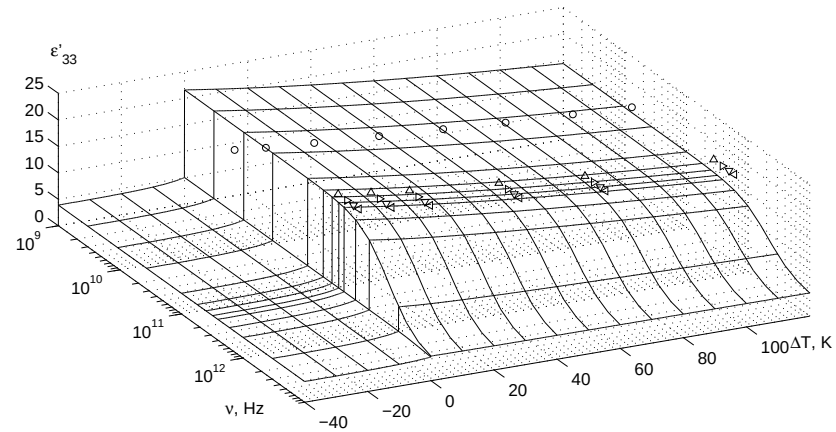


Рис. 92. Частотно-температурна залежність ε'_{33} $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. $\circ$ – [215]; Δ – [248]; $\triangleright$ – [248]; ∇ – [248]; $\triangleleft$ – [248]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

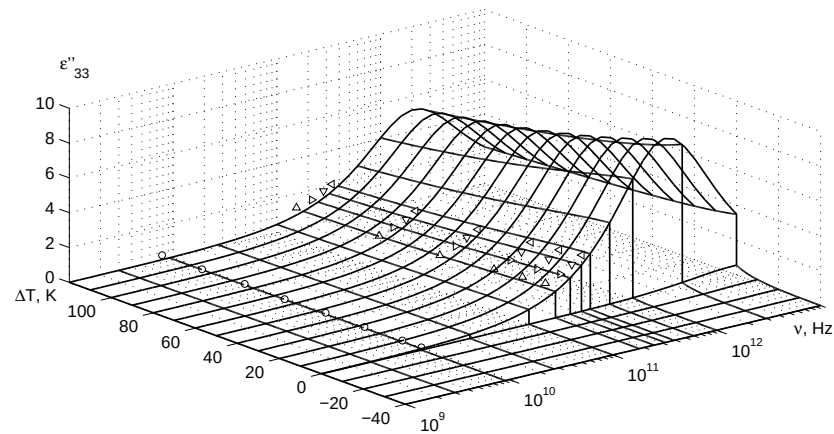


Рис. 93. Частотно-температурна залежність ε''_{33} $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. $\circ$ – [215]; Δ – [248]; $\triangleright$ – [248]; ∇ – [248]; $\triangleleft$ – [248]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

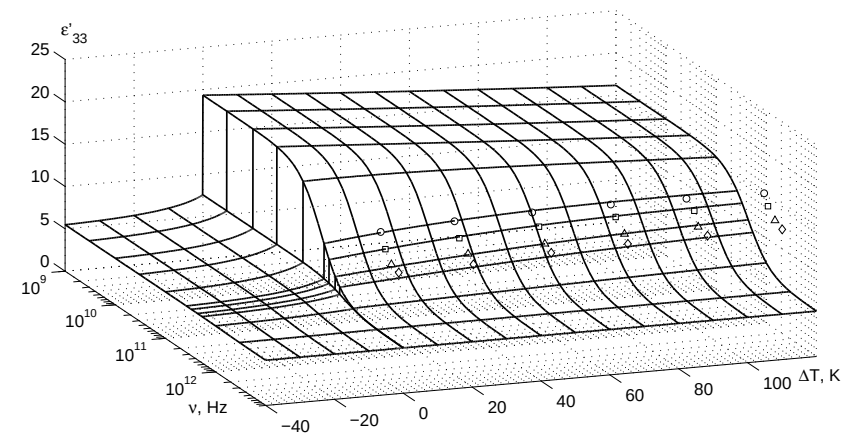


Рис. 94. Частотно-температурна залежність ε'_{33} $\text{N}(\text{H}_{0.02}\text{D}_{0.98})_4(\text{H}_{0.02}\text{D}_{0.98})_2\text{PO}_4$. $\circ$, $\square$, Δ , $\diamond$ – [160, 248]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

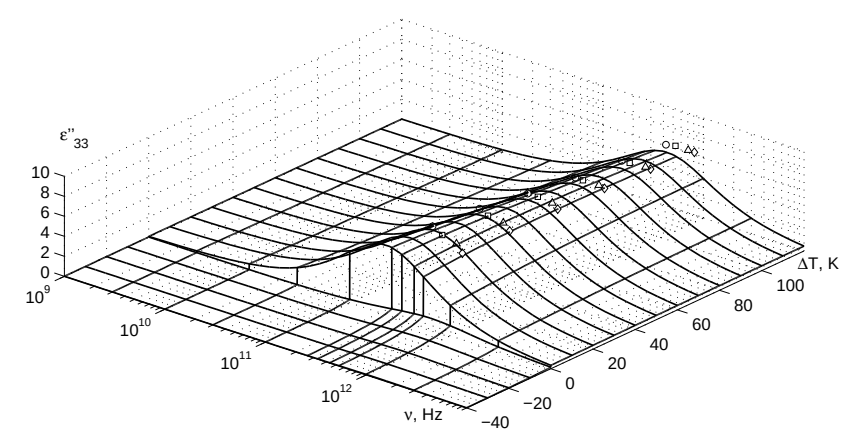


Рис. 95. Частотно-температурна залежність ε''_{33} $\text{N}(\text{H}_{0.02}\text{D}_{0.98})_4(\text{H}_{0.02}\text{D}_{0.98})_2\text{PO}_4$. $\circ$, $\square$, Δ , $\diamond$ – [160, 248]. Точки – експериментальні, лінії – теоретичні значення.

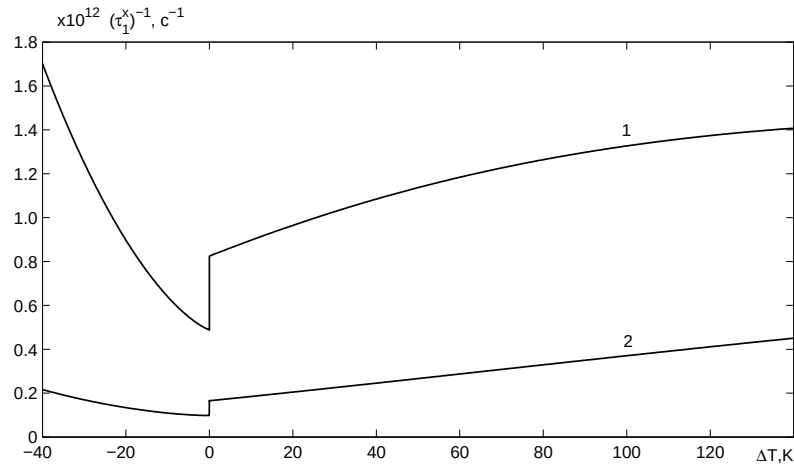


Рис. 96. Температурна залежність оберненого часу релаксації поляризації $(\tau_1^x)^{-1} N(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_4(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ при різних x : 0.0 – 1; 0.98 – 2.

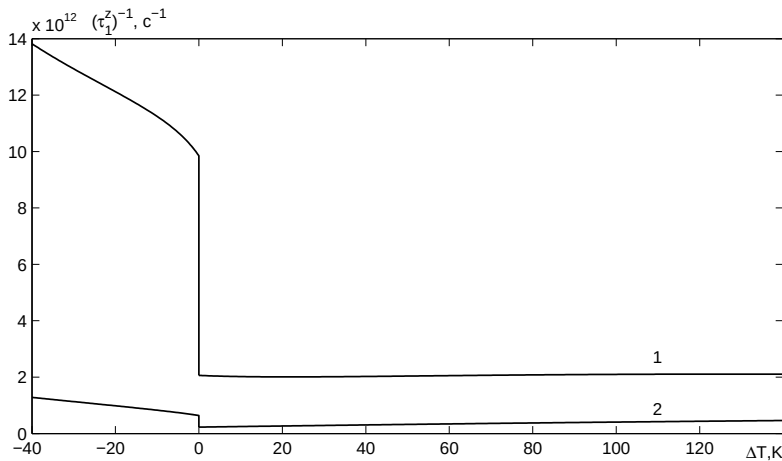


Рис. 97. Температурна залежність оберненого часу релаксації поляризації $(\tau_1^z)^{-1} N(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_4(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ при різних x : 0.0 – 1; 0.98 – 2.

5. Заключні зауваження

В даній роботі на основі запропонованої уніфікованої моделі протонного впорядкування в сегнетоактивних сполуках з водневими зв'язками сім'ї KH_2PO_4 в наближенні чотиричастинкового кластера з врахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій розраховано їх термодинамічні та поздовжні і поперечні динамічні характеристики. Розрахунок фізичних характеристик частково дейтерованих сполук MH_2XO_4 проведено в наближенні середнього кристалу. Проведено ґрунтовний числовий аналіз отриманих результатів і показано, що при належному виборі параметрів теорії запропонована теорія дає добрий кількісний опис наявних для цих сполук експериментальних даних.

Слід відзначити, що на основі уніфікованої моделі протонного впорядкування в роботі [214] проводились розрахунки фізичних характеристик матеріалів типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$. Слід відзначити, що отримані при дослідженні в кластерному підході результати для цих сполук у випадках $x = 0$ та $x = 1$ повинні узгоджуватись із результатами даної роботи.

Слід відзначити, що результати даної роботи разом з результатами робіт [176]–[190], в яких на належному рівні описані польові та баричні залежності фізичних характеристик сегнетоактивних сполук сім'ї KH_2PO_4 значно зміцнили позиції моделі протонного впорядкування. На користь даної моделі свідчать, як ми вже відзначали, і результати робіт [196]–[202]. У зв'язку із труднощами, які мають місце при практичній реалізації моделі впорядкування груп H_2PO_4 в сегнетоактивних сполуках сім'ї KH_2PO_4 (див. [20], [193]–[195]) дуже важливою є реалізація ідеї авторів роботи [196] щодо постановки нових експериментів, в яких у спектрах КРС проявлялись би лише бокові конфігурації.

Література

1. Uehling E.A. Theories of Ferroelectricity in KH_2PO_4 // In: Lecture in Theoretical Physics. - New-York-London, 1963. - Vol. 5. - P. 138-217.
2. Sielsbee H.B., Uehling E.A., Schmidt Vol. H. Deuteron intrabond motion and ferroelectricity in KD_2PO_4 // Phys. Rev. - 1964. - Vol. 133, №1A. - P. A165-A170.
3. Blinc R. Ferroelectricity. - In: Theory of Condensed Matter. - Vienna, I.E.A.E., 1968, p. 395-442.

4. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. - М.: Наука, 1973. - 327 с.
5. Блинц Р., Жекш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки. - М.: Мир, 1975. - 398 с.
6. Вакс В.Г., Зиненко В.И., Шнейдер В.Е. Микроскопические теории структурных фазовых переходов типа порядок-беспорядок в кристаллах // Усп. физ. наук. - 1983. - т.141, вып.4(10). - С.629-673.
7. Мэзон У. Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультразвуке. - М.: ИЛ, 1952. - 447 с.
8. Кенциг В. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. - М.: ИЛ, 1960. - 234 с.
9. Иона Ф., Ширанэ Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. - М.: Мир, 1965. - 555 с.
10. Желудев И.С. Физика кристаллических диэлектриков. - М.: Наука, 1968. - 463 с.
11. Желудев И.С. Основы сегнетоэлектричества. - М.: Атомиздат, 1973. - 472 с.
12. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. - М.: Мир, 1981. - 736 с.
13. Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. - М.: Наука, 1983. - 240 с.
14. Аксенов В.Л., Плакида Н.М., Стаменкович С. Рассеяние нейтронов сегнетоэлектриками. - М.: Энергоатомиздат, 1984. - 255 с.
15. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайний Н.Н., Пасынков Р.Е., Соколов А.И., Юшин Н.К. Физика сегнетоэлектрических явлений. - Ленинград: Наука, 1985. - 396 с.
16. Matsubara T. 50 Years of KH_2PO_4 . A Case History of the Theory of Phase Transition in KDP-Type Crystals // Jap.J.Appl. Phys. - 1985. - Vol. 24, Suppl. 24-2. - P. 1-5.
17. Schmidt V.H. Review of order-disorder models for KDP-family crystals // Ferroelectrics. - 1987. - Vol. 72. - P. 157-173.
18. Blinc R., Zeks B. Proton order-disorder in KH_2PO_4 -type ferroelectrics: Slater theory and Ising model in a transverse tunneling field // Ferroelectrics. - 1987. - Vol. 72. - P.193-227.
19. Halvin S. Longitudinal and transverse dielectric constant of KDP-type ferro- and antiferroelectrics // Ferroelectrics. - 1987. - Vol. 71. - P. 183-223.
20. Takagi Y. On the phase transition of KDP crystals: Comments on the interpretations of Raman spectra // Ferroelectrics. - 1987. -

- Vol. 72. - P. 67-76.
21. Samara G.A. Pressure dependence on the static and dynamic properties of KH_2PO_4 and related ferroelectric and antiferroelectric crystals // Ferroelectrics. - 1987. - Vol. 71. - P. 161-182.
22. Muller K.A. Electron spin and paramagnetic resonance in KH_2PO_4 and its isomorphs // Ferroelectrics. - 1987. - Vol. 72. - P. 273-304.
23. Litov E., Garland C.W. Ultrasonic experiments in KDP-type crystals // Ferroelectrics. - 1987. - Vol. 72. - P. 19-44.
24. Gervais F., Simon P. Infrared spectroscopy of KH_2PO_4 -type ferroelectrics // Ferroelectrics. - 1987. - Vol. 72. - P. 77-93.
25. Стасюк И.В. Теория индуцированных внешними полями эффектов в кристаллах со структурными фазовыми переходами // Докторская диссертация. - Киев, 1985. - 343с.
26. Левицкий Р.Р. Статистическая теория квазиспиновых систем с базисным учетом короткодействующих взаимодействий // Докторская диссертация. - Киев, 1990. - 494с.
27. Matsushita E., Matsubara T. The role of hydrogen bonds in antiferroelectricity of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ // J. Phys. Soc. Jpn. - 1987. - Vol. 56, №1. - P. 200-207.
28. Frazer B.C., Pepinsky R. X-ray analysis of the ferroelectric transition in KH_2PO_4 // Acta Cryst. - 1953. - Vol. 6. - P. 273-285.
29. Bacon G.E., Pease R.S. A neutron - diffraction study of the ferroelectric transition of potassium dihydrogen phosphate // Proc. Roy. Soc. - 1955. - Vol. A230, №1182. - P. 359-381.
30. Keeling R.O. Jr., Pepinsky R. An X-ray diffraction study on the transition in $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ at 148 K // Z. Kristallographie. - 1955. - Vol. 106, №3. - P. 236-285.
31. Tenzer L., Frazer B.C., Pepinsky R. A neutron structure analysis of tetragonal $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ // Acta crystallogr. - 1958. - Vol. 11. - P. 505-509.
32. Hewat A.W. Location of hydrogen atoms in ADP by neutron powder profile refinement // Nature (London). - 1973. - Vol. 246. - P. 90-91.
33. Wood E.A., Merz W.J., Matthias B.T. Polymorphism of $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ // Phys. Rev. - 1952. - Vol. 87, №3. - P. 544.
34. Uesu Y., Kobayashi J. Crystal structure and ferroelectricity of cesium dihydrogen phosphate CsH_2PO_4 // Phys. Stat. Sol. a. - 1976. - Vol. 34 - S.475-481.
35. Nelmes R.J. Choudhary R.N.P. Structural studies of the monoclinic dihydrogen phosphates: A neutron-diffraction study of paraelectric CsH_2PO_4 // Sol. State Commun. - 1978. - Vol. 26, №11. - P. 823-

- 826.
36. Iwata Y., Koyano N., Shibuya I. A neutron diffraction study of the ferroelectric transition of CsH_2PO_4 // J. Phys. Soc. Japan. - 1980. - Vol. 49, №1. - P. 304-307.
 37. Frazer B.C., Semmingsen D., Ellenson W.D., Shirane D. One-dimensional ordering in ferroelectric CsD_2PO_4 , and CsH_2PO_4 as studied with neutron scattering // Phys. Rev. B. - 1979. - Vol. 20, №7. - P. 2745-2754.
 38. Blinc R., Zeks B., Levstik A., Filipic C, Slak S., Burgar M., Zupanec I., Shuvalov L.A., Baranov A.I. Pseudo-one-dimensional ferroelectric ordering and critical properties of CsH_2PO_4 , and CsD_2PO_4 // Phys. Rev. Lett. - 1979. - Vol. 43, №3. - P.231- 234.
 39. Grigas J., Levitsky R.R., Mits Ye.V., Paprotny W., Zachek I.R. Relaxational dynamics of quasio-one-dimensional CsH_2PO_4 -type ferroelectrics // Ferroelectrics. - 1985. - 64, №1-3. - P. 349-351.
 40. Levitsky R.R., Zachek I.R., Mits Ye.V., Grigas J., Paprotny W. Relaxational dynamics of quasi-one-dimensional CsD_2PO_4 -type ferroelectrics // Ferroelectrics. - 1986. - 67, №1-3. - P. 109-124.
 41. Negran T.J., Glass A.M., Brickenkamp C.S., Rosenstein R.D., Osterheld R.K., Susott R. Ferroelectricity in lead monohydrogen phosphate PbHPO_4 and the deuterated form PbDPO_4 // Ferroelectrics. - 1974. - Vol. 6. - P. 179-182.
 42. Helmes R.J., Choudhary R.N.P. A neutron diffraction study of the structure of PbHPO_4 in its ferroelectric phase at room temperature // Ferroelectrics. - 1978. - Vol. 21. -P. 467-468.
 43. Scalapino D.J., Imry Y., Pincus P. Generalized Ginzburg-Landau theory of pseudo-one-dimensional systems // Phys. Rev. B. - 1975. - Vol. 11, №5. - P. 2042-2048.
 44. De Carvalho A.V., Salinas S.R. Theory of the phase transition in the quasi-one-dimensional hydrogen-bonded ferroelectric crystal PbHPO_4 // J.Phys.Soc.Japan. - 1978. - Vol. 44, №1. - P. 238-243.
 45. Levitsky R.R., Zachek I.R., Kutny I.V., Schur J.I., Grigas J., Mizneris R. Relaxational dynamics of monoclinic ferroelectric RbD_2PO_4 // Ferroelectrics. - 1990. - 110. - P. 85-98.
 46. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Миц Е.В. Термодинамика и продолная релаксация сегнетоэлектриков $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)\text{PO}_4$ – Киев, 1987. - 48 с. -(Препр. / АН УССР. Ин-т теор.физ.; ИТФ-87-И4Р).
 47. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Миц Е.В. Поперечная релаксация в сегнетоэлектриках типа $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)\text{PO}_4$. - Киев, 1987. - 48 с-(Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физ.; ИТФ-87-115Р).
 48. Зачек И.Р., Миц Е.В., Левицкий Р.Р. Релаксационная динамика

- и термодинамические свойства сегнетоэлектриков с водородными связями типа КДР-ДКДР. - Киев, 1987. - 45 с. - (Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физ.; ИТФ-89-7Р).
49. Slater J.C. Theory of the transition in KH_2PO_4 // J. Chem. Phys. - 1941. - Vol. 9, №1. - P. 16-33.
 50. Takagi Y. Theory of the transition in KH_2PO_4 (II) // J. Phys. Soc. Jpn. - 1948. -Vol. 3. - P. 273-274.
 51. Senko H.E. Order-disorder model theory for the ferroelectrics effect in the dihydrogen phosphates // Phys. Rev. B. - 1961. - Vol. 121, №6. - P. 1599-1604.
 52. Yomosa Sh., Nagamiya T. The phase transition and the piezoelectric effect of KH_2PO_4 // Progr. Theor. Phys. - 1949. - Vol. 4, №3. - P. 263-274.
 53. Nagamiya T. On the theory of the dielectric piezoelectric, and elastic properties of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ // Prog. Theor. Phys. - 1952. - Vol. 7, №3. - P. 275-284.
 54. Ishibashi Y., Ohya S., Takagi Y. A theory of the phase transition in ADP // J. Phys. Soc. Jpn. - 1972. - Vol. 33, №6. - P. 1545-1550.
 55. Lamotte B., Gaillard J., Constantinescu O. ESR identification of Slater configurations and of exchange of the $(\text{AsO}_4)^{4-}$ radical in irradiated ferroelectric KH_2AsO_4 and KD_2AsO_4 and antiferroelectric $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ and $\text{ND}_4\text{D}_2\text{AsO}_4$ // J. Chem. Phys. - 1972. - Vol. 57, №8. - P. 3319-3329.
 56. Ishibashi Y., Ohya S., Takagi Y. Note on the phase transition in $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ // J. Phys. Soc. Jpn. - 1974. - Vol. 37, №4. - P. 1035-1037.
 57. Blinc R. On the isotopic effects in the ferroelectric behaviour of crystals with short hydrogen bonds // J. Phys. Chem. Solids. - 1960. - Vol. 13, №3. - P. 204-211.
 58. De Gennes P.G. Collective motions of hydrogen bonds // Solid State Commun. -1963. - Vol. 1, №6. - P. 132-137.
 59. Tokunaga M., Matsubara T. Theory of Ferroelectric Phase Transition in KH_2PO_4 type Crystals. I. // Progr.Theor.Phys. - 1966. - Vol. 35, №4. - P. 581-599.
 60. Стасюк И.В., Левицкий Р.Р. Об элементарных возбуждениях в сегнетоэлектриках с водородной связью // Укр.физ.журн. - 1969. - т.14, №7. - С. 1097-1105.
 61. Blinc R., Svetina S. Cluster approximation for order-disorder-type hydrogen-bonded ferroelectrics II. Application to KH_2PO_4 // Phys. Rev. - 1966. - Vol. 147, №2. - P. 430-438.
 62. Левицкий Р.Р., Стасюк И.В. К теории сегнетоэлектриков с во-

- дородными связями KH_2PO_4 . В КН: Материалы 3-го рабочего совещания по стат. физике. Ч.3. - Киев: Наук.думка, 1972. -С. 64-73.
63. Blinc R., Ribaric M. Proton-lattice interactions in hydrogen-bonded ferroelectric crystals // *Phys. Rev.* - 1963. - Vol. 130, №5. - P. 1816-1821.
 64. Villain J., Stamenkovic S. Atomic motion in hydrogen-bond ferroelectrics // *Phys. Stat. Sol.* -1966. - Vol. 5, №2. -P.585-596.
 65. Kobayashi K. Dynamical theory of the phase transitions in KH_2PO_4 - type ferroelectric crystals // *J.Phys.Soc.Japan.* - 1968. - Vol. 24, №3. - P. 497-508.
 66. Cochran W. Dynamical, scattering and dielectric properties of ferroelectrics crystals // *Adv. Phys.* - 1969. - Vol. 18, №72. - P. 157-192.
 67. Stasyuk I.V., Levitskii R.R. The role proton-phonon Interaction in the phase transition of ferroelectrics with hydrogen bonds // *Phys. Stat. Sol. b.* - 1970. - Vol. 39, №1. -P. K35-K38.
 68. Стасюк И.В., Левицкий Р.Р. Связанные колебания протон-ионной системы в сегнетоэлектриках с водородными связями типа KH_2PO_4 // *Укр. физ. журн.* -1970. - Т.15, №3. - С. 458-467.
 69. Стасюк И.В., Каминская Н.М. Теория спонтанной поляризации и деформации сегнетоэлектриков типа KH_2PO_4 : I. Роль дальнедействующих сил при фазовом переходе // *Укр.физ.журн.* - 1974. - Т. 19, №2. - С.237-243; II. Учет особенностей межпротонного взаимодействия // *Укр.физ.журн.* - 1974. - Т.19, №2. -С.244- 252.
 70. Консин Н.И. Динамическая теория сегнетоэлектриков типа дигидрофосфата калия // *Физ. твердого тела.* - 1974. - Т.16, №8. - С. 2337-2341.
 71. Ganguli S., Nath D., Chaudhuri B.K. Green's function theory of phase transitions in hydrogen-bonded ferroelectric crystals with pseudo-spin-lattice coupled mode model // *Phys. Rev. B.* - 1980. - Vol. 21, №7. - P. 2937-2945.
 72. Chaudhuri B.K., Ganguli S., Nath D. Green's-function theory of phase transitions in the hydrogen-bonded PbHPO_4 - type ferroelectrics with pseudospin model // *Phys. Rev. B.* -1981. - Vol. 23, №5. - P. 2308-2316.
 73. Левицкий Р.Р., Сороков С.И. Теория частично дейтерированных сегнетоэлектриков типа $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ с учетом ангармонизма. -Киев, 1982. - 35 с- (Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физ.; ИТФ-81-144Р).

74. Стасюк И.В., Левицкий Р.Р. К теории антисегнетоэлектриков с водородной связью // В кн.: *Физическая электроника.* Львов: Изд-во Львов. ун-та. - 1970. - Вып. 2. - С. 3-12.
75. Стасюк И.В., Левицкий Р.Р. Динамическая теория антисегнетоэлектриков с водородными связями типа $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ // *Изв. АН СССР, сер.физ.* - 1971. - Т.35, №9. - С. 1775-1778.
76. Левицкий Р.Р., Кориневский Н.А., Стасюк И.В. Теория протонного упорядочения в сегнето- и антисегнетоэлектриках типа ортофосфатов // *Укр.физ.журн.* - 1974. -Т.19, №8. - С.1289-1297.
77. Levitskii R.R., Stasyuk I.V., Korinevsky N.A. Dynamics of ferroactive crystals of orthophosphate type // *Ferroelectrics.* - 1978. - Vol. 21. - P. 481-483.
78. Кориневский Н.А., Левицкий Р.Р. Динамическая теория ортофосфатов в кластерном приближении // *Теорет. и мат. физика.* - 1980. - Т. 42, №3. - С. 416-429.
79. Moore M.A., Williams H.-C.W.L. Theory of hydrogen-bonded ferroelectrics // *J. Phys. C.* - 1972. - Vol. 5, №22. - I. P.3168- 3184; II. P. 3185-3221; III. P. 3222-3244.
80. Козицкий Ю.В., Левицкий Р.Р. Расщепления в методе функций Грина и правила сумм для модели де Жена // *Укр. физ. журн.* - 1978. - Т.23, №4. - С. 661-668.
81. Стасюк И.В. Протон-фононное взаимодействие в сегнетоэлектриках с водородными связями // *Теорет. и мат. физика.* - 1971. - Т.3, №3. - С. 431-439.
82. Benerjee S., Nath D., Chaudhuri B.K. Green's-function theory phase transitions in H-bonded antiferroelectric $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ crystals with a pseudospin model // *Phys. Rev. B.* - 1981. - Vol. 24, №11. - P. 6469-6479.
83. Аксенов В.Л., Конвент Г., Шрайбер Ю. Метод двухвременных функций Грина в модели Изинга с поперечным полем // *Теорет. и мат. физика.* - 1979. - Т.38, №3. - С. 388-398.
84. Aksenov V.L., Konvent H., Schreiber J. Commutator and anticommutator Green functions in the Ising model with transverse field // *Phys. Stat. Sol. (b).* - 1978. - Vol. 88, №1. -P.K43-K45.
85. Aksenov V.L., Schreiber J. On the method of doubletime Green function in the theory of spin systems // *Phys. Lett.* -1978. - Vol. 69A, №1. - P. 56-57.
86. Аксенов В.Л., Бобет М., Плакида Н.М. Неэргодическое поведение в модели Изинга с поперечным полем // *Теорет. и мат. физика.* - 1988. - Т.76, №1. - С. 47-57.
87. Kawasaki E., Sawada K. Temperature Green's function for the tun-

- neling model // Progr.Theor.Phys. - 1970, - Vol. 60, №5. - P. 1260-1276.
88. Stasyuk I.V., Levitskii R.R. The diagrammatic analysis of the de Gennes model in the theory of the ferroelectric with hydrogen bonds. - Kiev, 1970. - 28 p. - (Preprint / Acad.Sci. Ukr.SSR. Inst. Theor. Phys.; ITP-70-14P).
 89. Stinchcombe R.B. Ising model in transverse field // J.Phys.C. 1973. - Vol. 6.N-15. - I. P. 2459-2483. - II P. 2484-2506. - III. P. 2507-2524.
 90. Левицкий Р.Р., Стасюк И.В. Приближение самосогласованного поля в модели де Жена // Укр. физ. журн. - 1974. - Т.19, №8. - С. 1331-1338.
 91. Левицкий Р.Р., Козицкий Ю.В. Протон-решеточное взаимодействие в сегнетоэлектриках с водородными связями. I. - Киев, 1974. - 30 с. - (Препр. / АН УССР. Ин-т теор.физ.; ИТФ-74-108Р).
 92. Левицкий Р.Р., Сороков С.И. Динамика простой модели анти-сегнетоэлектрика с переходом типа порядок-беспорядок. I. Формулировка диаграммного метода // Укр. физ.журн. - 1979. - Т.24, №12. - С. 1814-1821.
 93. Левицкий Р.Р., Сороков С.И. Динамика простой модели анти-сегнетоэлектрика с переходом типа порядок-беспорядок. II. Корреляционные функции и поляризационные волны // Укр. физ.журн. - 1980. - Т.25, №1. - С. 10-17.
 94. Вакс В.Г., Ларкин А.И., Пикин С.А. Термодинамика идеального ферромагнетика // Журн. exper. и теор.физики. - 1967. - Т.53, вып. 1(7). - С. 281-299.
 95. Вакс В.Г., Ларкин А.И., Пикин С.А. Спиновые волны и корреляционные функции в ферромагнетике // Журн.exper. и теор.физики. - 1967. - т.53, вып. 3(9). - С. 1089-1106.
 96. Изюмов Ю.А., Кассан-оглы Ф.А., Скрыбин Ю.Н. Полевые методы в теории ферромагнетизма. - М.:Наука, 1974. - 224 с.
 97. Изюмов Ю.А., Скрыбин Ю.Н. Статистическая механика магнитоупорядоченных систем. - М.: Наука, 1987. - 264 с.
 98. Левицкий Р.Р., Сороков С.И., Пындзын И.Н. Динамика простой протон-ионной модели сегнетоэлектрика с водородными связями. - Киев, 1985. - 28 с. - (Препр. / АН УССР.Ин-т теор.физ.; ИТФ-85-40Р).
 99. Вакарчук И.А., Рудаковский Ю.К. Метод функционального интегрирования в теории спиновых систем // Теорет. и мат.физика. - 1981. - Т.49, №2. - С. 234-247.
 100. Meister H., Skalyo J., Frazer B.C., Shirane G. Lattice-dynamical

- aspects of antiferroelectric phase transition in $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ // Phys. Rev. - 1969. - Vol. 184, №2. -P. 550-595.
101. Kaminov I.P., Damen T.C. Temperature dependence of the ferroelectric mode in KH_2PO_4 // Phys. Rev. Lett. - 1968. - Vol.20. - №20. - P. 1105- 1108.
 102. Peercy P.S. "Soft"mode coupled modes in the ferroelectric phase of KDP // Sol. State Commun. - 1975. - Vol. 16, №4. - P. 439-442.
 103. Peercy P.S. Measurement of the "soft"mode and coupled modes in the paraelectric and ferroelectric phases of KH_2PO_4 at high pressure // Phys. Rev. B. - 1975. - Vol. 12, №7. - P. 2725-2740.
 104. Courtens E., Common R. A light-scattering survey of critical behaviour in the phase diagram of KH_2PO_4 // Ferroelectrics. - 1980. - Vol. 24. - P. 19-26.
 105. Peercy P.S. Effect of deuteration on the coupled modes in KH_2PO_4 // Phys. Rev. B. - 1976. - Vol. 13, №9. -P. 3945-3947.
 106. Shigenari T., Takagi Y. Effects of deuteration on proton tunneling modes and coupled optic modes in Raman spectrum of KDP crystals // J. Phys. Soc. Japan. - 1977. - Vol. 42, №5. - P. 1650-1655.
 107. Попова Е.А., Бастров Д.С. Связанные туннельно-фононные моды и изотопический эффект в сегнетоэлектриках типа КДР // Физ. твердого тела. - 1978. - Т.20, №9. - С. 2712-27
 108. Blinc R., Pirc R., Zeks B. Soft-mode dynamics of partially deuterated KH_2PO_4 -type crystals // Phys. Rev. B. - 1976. - Vol. 13, №7. - P. 2943-2949.
 109. Pirc H., Prelovcek P. Coupled tunneling-lattice modes in partially deuterated hydrogen-bonded ferroelectrics // Phys. Rev. B. - 1977. - Vol. 15, №9. - P. 4303-4308.
 110. Schreiber J., Aksenov V. L. On the concentration dependence of coupled modes in an impure pseudoapin-phonon system // Ferroelectrics. - 1980. - Vol. 29, №1/2. - P. 43-45.
 111. Левицкий Р.Р., Сороков С.И. Динамика частично дейтерированных сегнетоактивных соединений с водородными связями. II. Модель сегнетоэлектрика типа $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$. - Киев, 1979. - 33 с. - (Препр. / АН УССР. Ин-т теор.физ.; ИТФ-79-80Р).
 112. Сороков С.И., Левицкий Р.Р. Динамика смешанных соединений типа порядок-беспорядок. Приближение когерентного потенциала. - Киев, 1980. - 43 с. - (Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физ.; ИТФ-80-14Р).
 113. Левицкий Р.Р., Сороков С.И., Кутный И.В. Динамические и термодинамические свойства частично дейтерированных сегнетоэлектриков типа $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$. - Киев, 1982. - 41 с. - (Препр.

- / АН УССР. Ин-т теор. физ.; ИТФ-82-49Р).
114. Scott J.F. Soft-Mode Spectroscopy: Experimental Studies of Structural Phase Transitions // *Rev. Mod. Phys.* - 1974. - Vol. 46, №1. - P. 83-128.
 115. Stamencovic S. Peculiarities of neutron scattering by order-disorder antiferroelectrics // *Condens. Matter Phys.* - 2002. - Vol. 5, №4 (32). - P. 641-658.
 116. Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Zachek I.R., Moyna A.P. The KD_2PO_4 ferroelectrics in external fields conjugate to the order parameter: Shear stress σ_6 // *Phys. Rev. B.* -2000. - Vol. 62, №10. - P. 6198-6207.
 117. Р.Р.Левицький, І.Р.Зачек, А.С.Вдович. Поздовжні діелектричні, п'єзоелектричні, пружні, динамічні та теплові властивості сегнетоелектриків типу KNH_2PO_4 . - Львів, 2006. - 117 с. (Препр. / НАН України. Ін-т фіз. конденс. систем; ICMP-06-08U).
 118. Левицький Р.Р., Зачек І.Р., Вдович А.С. Поперечні діелектричні, п'єзоелектричні, пружні та динамічні властивості сегнетоелектриків типу KNH_2PO_4 . - Львів, 2007. - 80 с. (Препр. / НАН України. Ін-т фіз. конденс. систем; ICMP-07-24U).
 119. Levitsky R.R., Korinevsky N.A., Stasjuk I.V. Distribution function and thermodynamical properties of KD_2PO_4 , and $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ type crystals // *Phys. Stat. Sol. b.* - 1978. - Vol. 88, №1. - P. 51-63.
 120. Вакс В.Г., Зиненко В.И. К теории сегнетоэлектриков типа KNH_2PO_4 // *Журн. эксп. и теор. физ.* - 1973. - Т. 64, №2. - С. 650-664.
 121. Vaks V.G., Zein N.E., Strukov B.A. On the theory of ferroelectrics of KNH_2PO_4 -KDP type // *Phys. stat. sol. (a).* - 1975. - Vol. 30. - P. 801-819.
 122. Chabin M., Gilletta F. Polarization and dielectric constant of KDP-type crystals // *Ferroelectrics.* - 1977. - Vol. 15. - P. 149-154.
 123. Levitskii R.R., Lisnii B.M., Baran O.R. Thermodynamics and dielectric properties of KNH_2PO_4 , RbNH_2PO_4 , KNH_2AsO_4 , $\text{RbNH}_2\text{AsO}_4$ ferroelectrics // *Condens. Matter Phys.* - 2001. - Vol. 4, №3. - P. 523-552.
 124. Левицький Р.Р., Лісний Б.М. Термодинаміка та діелектричні властивості сегнетоелектриків з водневими зв'язками типу KNH_2PO_4 в кластерному наближенні // *Журн. фіз. досл.* - 2002. - Т. 6, №1. - С 91-108.
 125. Levitskii R.R., Lisnii B.M., Baran O.R. Thermodynamics and dielectric properties of the $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ type antiferroelectrics // *Condens. Matter Phys.* - 2002. - Vol. 5, №3. - P. 553-577.

126. Levitskii R.R., Andrusyk A.Ya., Lisnii B.M. Thermodynamics and dielectric properties of $\text{Rb}(\text{H}_x\text{D}_{1-x})_2\text{PO}_4$ mixed ferroelectrics // *Ferroelectrics.* - 2004. - Vol. 298. - P. 1-8.
127. Андрусик А.Я., Левицький Р.Р., Лісний Б.М. Дослідження термодинамічних властивостей частково дейтерованих сегнетоелектриків $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$. - Львів, 2006. - 30 с. (Препр. / НАН України. Ін-т фіз. конденс. систем; ICMP-06-22U).
128. Левицький Р.Р., Лісний Б.М., Андрусик А.Я. Дослідження термодинамічних властивостей частково дейтерованих сегнетоелектриків $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$. - Львів, 2006. - 52 с. (Препр. / НАН України. Ін-т фіз. конденс. систем; ICMP-06-21U).
129. Levitskii R.R., Lisnii B.M., Andrusyk A.Ya. Theoretical investigation of thermodynamic properties of partially deuterated $\text{K}(\text{H}_x\text{D}_{1-x})_2\text{PO}_4$ ferroelectrics // *Condens. Matter Phys.* - 2007. - Vol. 10, №2(50). - P. 269-287.
130. Левицький Р.Р., Зачек І.Р., Волков А.А., Козлов Г.В., Лебедев С.П. Теоретическое и экспериментальное исследование релаксационных явлений в KD_2PO_4 . - Киев, 1980. - 39 с. - (Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физ.; ИТФ-80-13Р).
131. Yoshimitsu K., Matsubara T. Relaxation Process in Ferroelectrics near the Curie Temperature // *Suppl. Progr. Theor. Phys., Extra Number.* - 1968. - P. 109-136.
132. Левицький Р.Р., Зачек І.Р. Релаксационные процессы в сегнетоактивных соединениях с водородными связями типа ортофосфатов. I. - Киев, 1977. - 38 с. - (Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физ.; ИТФ-77-29Р).
133. Поплавко Ю.М. Физика диелектриков. - Киев: Высшая школа, 1980. - 398 с.
134. Mansingh A., Lim K. Dielectric Dispersion In Order-Disorder Ferroelectrics // *J. Phys. Soc. Japan.* - 1972. - Vol. 33, №3. - P. 747-749.
135. Havlin S., Litov E., Sompolinsky H. The transverse dielectric properties of KNH_2PO_4 // *Phys. Lett.* -1975. - Vol. 51A, №1. - P. 33-35.
136. Havlin S., Litov E., Sompolinsky H. Anomalous temperature dependence of protonic E-mode in KDP-type crystals // *Phys. Lett.* - 1975. - Vol. 53A, №1. - P. 41-42.
137. Takagi V., Shigenari T. Transverse susceptibility and E-mode raman spectra of KNH_2PO_4 crystals // *J. Phys. Soc. Japan.* - 1975 - Vol. 39, №2. - P. 440-447.
138. Havlin S., Sompolinsky H. Central E-mode and transverse dynamical properties of KDP-type crystals // *Phys. Lett.* - 1976. - Vol. 51A, №2. - P. 171-172.

139. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р. Релаксационные явления в ортофосфатах. Метод уравнений Блоха. - Киев, 1980. - 33 с. - (Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физ.; ИТФ-80-106Р).
140. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р. К теории релаксационных явлений в ортофосфатах. Метод уравнений Блоха. - Киев, 1982. - 42 с. - (Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физ.; ИТФ-82-8Р).
141. Glauber J. Time-dependent statistics of the Ising model // J. Math. Phys. - 1963. - Vol. 4, №2. - P. 294-307.
142. Suzuki H., Kubo R. Dynamics of the Ising model near the Curie temperature // J. Phys. Soc. Japan. - 1968. - Vol. 24, №1. - P. 51-60.
143. Власова А.А., Шнейдер В.Е. Релаксационная динамика модели Изинга в кластерном приближении // Журн. exper. и теор. физики. - 1977. - Т. 73, №10. - С. 1493-1498.
144. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Вараницкий В.И. Релаксационные процессы, описываемые моделью Изинга. Кластерное приближение // Укр. физ. журн. - 1979. - Т.24, №10. - С. 1486-1495.
145. Hilhorst H.J. Kinetics of the stochastic Ising chain in a class of spin-flip models. I // Physica. - 1973. - Vol. 66. - P. 497-508.
146. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р. Релаксационные процессы в сегнетоактивных соединениях с водородными связями типа ортофосфатов. II. - Киев, 1977. - 38 с. - (Препр. / АН УССР, Ин-т теор. физ.; ИТФ-77-30Р).
147. Levitsky R.R., Zachek I.R., Varanitsky Vol. I. Relaxation dynamics of deuterated ferroelectric compounds with hydrogen bonds of orthophosphate type. - Kiev, 1979. - P.45. - (Prepr. / Acad. Sci. Ukr. SSR. Inst. Theor. Phys.; ITP-79-11E).
148. Зачек И.Р., Левицкий Р.Р. Релаксационная динамика дейтерированных сегнетоэлектрических ортофосфатов // Теорет. и мат. физика. - 1960. - Т. 43, №1. - С. 128-137.
149. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Вараницкий В.И. Релаксационные процессы в сегнетоэлектриках с водородными связями типа KD_2PO_4 / Укр. физ. журн. - 1980. - Т.25, №12. - 0.1961-1969.
150. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р. Релаксационная динамика в дейтерированных ортофосфатах вдоль несегнетоэлектрической оси. - Киев, 1980. - 39 с. - (Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физ.; ИТФ-80-105Р).
151. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Миц Е.В. К теории релаксационных явлений в дейтерированных сегнетоэлектрических ортофосфатах. - Киев, 1982. - 43 с. - (Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физ.; ИТФ-82-131Р).
152. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Миц Е.В. К теории релаксацион-

- ных явлений в дейтерированных антисегнетоэлектрических ортофосфатах. - Киев, 1983. - 24 с. - (Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физ.; ИТФ-83-138Р).
153. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Миц Е.В., Моїна А.П. Релаксационні явища і термодинамічні властивості антисегнетоелектриків з водневими зв'язками типу ортофосфатів // Фізичний збірник. Львів: НТШ, 1998. - 3. - С. 417-446.
154. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Миц Е.В. Динамика и некоторые термодинамические свойства сегнетоэлектриков типа KD_2PO_4 - Киев, 1980. - 40 с. - (Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физ.; ИТФ-80-109Р).
155. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Миц Е.В., Волков А.А., Козлов Г.В., Лебедев С.П. Продольная и поперечная релаксация в KD_2PO_4 - Киев, 1981. - 36 с. - (Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физ.; ИТФ-81-94Р).
156. 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).
157. Стасюк И.В., Левицкий Р.Р., Сабан А.Я. Теория индуцированных внешними полями эффектов и релаксационных явлений в кристаллах со структурными и сегнетоэлектрическими фазовыми переходами // В сб. Проблемы современной статистической физики. Киев: Наукова думка, 1985. - С. 274-285.
158. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Миц Е.В. Релаксационные явления сегнетоэлектриках с водородными связями // В кн. Современные проблемы статистической физики. Труды Всесоюзной конференции. Киев: Наукова думка, 1989. - Т.2. - С. 194-206.
159. Левицкий Р.Р., Миц Е.В., Зачек И.Р. Динамика и некоторые термодинамические свойства антисегнетоэлектриков типа $ND_4D_2PO_4$. - Киев, 1982. - 40 с. - (Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физ.; ИТФ-81-137Р).
160. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Миц Е.В., Волков А.А., Козлов Г.В., Лебедев С.П. Продольная и поперечная релаксация в $ND_4D_2PO_4$. - Киев, 1982. - 30 с. - (Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физ.; ИТФ-82-2Р).
161. Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Миц Е.В., Волков А.А., Козлов Г.В., Лебедев С.П. Релаксационные явления в антисегнетоэлектриках с водородными связями типа ортофосфатов // В сб. Физика многочастичных систем. Киев: Наукова думка, 1983, вып.4. - С.72-84.
162. Власова А.А., Шнейдер В.Е. Релаксационные процессы при

- структурных фазовых переходах типа порядок-беспорядок с учетом короткодействующих корреляций // Физ. твердого тела. - 1978. - Т.20, №2. - С. 3463-3465.
163. Litov E., Uehling E.A. Polarization relaxation and susceptibility in the ferroelectric transition region of KD_2PO_4 // Phys. Rev. B. - 1970. - Vol. 1, №9. - P. 3713-3726.
 164. Havlin S., Litov E., Sompolinsky H. Theoretical and experimental studies of transverse dielectric properties of KD_2PO_4 // Phys. Rev. B. - 1976. - Vol. 13, №11. - P. 4999-5006.
 165. Sompolinsky H., Havlin S. Effect of short-range interaction on the transverse dynamics of KD_2PO_4 // Phys. Rev. B. - 1977. - Vol.16, №7. - P. 3223-3229.
 166. Gauss K.E., Happ H. Millimeter wave investigation of the complex dielectric constant in DKDP // Phys. Stat. Sol. b. - 1976. - VOL.78, №1. - P. 133-138.
 167. Happ H., Rother G. Investigation on the far-infrared response of DKDP by asymmetric fourier spectroscopy // Phys. Stat. Sol. b. - 1977. - Vol. 79, №2. - P. 473-477.
 168. Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Korinevskii N.A. Collective vibrations of protons in compounds of KH_2PO_4 -type. The cluster approximation // Phys. Stat. Sol. (b). - 1979. - Vol. 91, №2. - P. 541-550.
 169. Тябликов СВ. Методы квантовой теории магнетизма. - Изд, 2-е испр. и дополн. - М.:Наука, 1975. - 527 с.
 170. Юхновский И.Р., Левицкий Р.Р., Сороков С.И., Держко О.В. Теория квазиспиновых систем, описываемых квазидвумерной моделью Изинга в поперечном поле с базисным учётом короткодействующих взаимодействий // Изв. АН СССР. Сер.физ. - 1991. - Vol.55, №3. - С. 481-490.
 171. Юхновський І.Р., Левицький Р.Р., Сороков С.І. Дослідження квазіспінових систем у базисному підході // Фізика конденсованих систем: Міжвідомчий зб. наук, праць. - Київ, 1993. - Вип. 1. - С. 43-62.
 172. Levitskii R.R., Sorokov S.I., Baran O.R. Reference approach in theory of pseudospin systems // Condens. Matter Phys. - 2000. - Vol.3, №3(23). - P. 515-543.
 173. Левицкий Р.Р., Сороков С.И. Динамика и термодинамические свойства модели Изинга в поперечном поле. Приближение двухчастичного кластера. - Киев, 1988. - 48с. - (Препр. / АН УССР, ИТФ; ИТФ-88-34Р).
 174. Левицький Р.Р., Сороков С.І., Моїна А.П. Рівняння Орнштейна-Церніке для парних $(\mathbf{q}, \omega)$ -залежних кореляційних функцій про-

- тонів в кристалах KDP і ADP. - Львів, 1997. - 18с. - (Препр. / НАН України, ІФКС; ICMP-97-24U).
175. Levitskii R.R., Sorokov S.I. Investigation of the Ising-type models within cluster approach // Condens. Matter Phys. - 1994. - №3. - P. 79-115.
 176. Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Zachek I.R., Moina A.P., Duda A.S. Hydrostatic pressure influence on phase transition and physical properties of KD_2PO_4 -type ferroelectrics // Condens. Matter Phys. - 1996. - №8. - P. 129-156.
 177. Левицький Р.Р., Зачек І.Р., Моїна А.П. Вплив зовнішнього тиску на фазовий перехід та фізичні властивості антисегнетоелектриків типу DADP // Журн. фіз. досліджень. - 1997. - Vol.1, №4. - С 577-588.
 178. Levitskii R.R., Moina A.P. The influence of hydrostatic pressure on DADP-type antiferroelectrics // Condens. Matter Phys. - 1998. - Vol.1, №2(14). - P. 365-382.
 179. Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Moina A.P. External pressure influence on ferroelectrics and antiferroelectrics of the KH_2PO_4 family: A unified model // Phys. Rev. B. - 1999. - Vol. 59, №13. - P. 8530-8540.
 180. Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Moina A.P. Pressure effect upon the dielectric response of KDP family crystals // Condens. Matter Phys. - 1999. - Vol. 2, №4(20). - P. 731-744.
 181. Levitskii R.R., Moina A.P., Zachek I.R. Transition temperature in KDP type crystals under external pressures. Role of H-bond geometry // Ibid. - P. 515-522.
 182. Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Moina A.P., Zachek I.R., Duda A.S., Romanyuk M.O., Stadnyk V.J., Shcherbina Ye.V. Uniaxial pressure influence on KH_2PO_4 -type ferroelectrics // J. Phys. Stud. - 1999. - Vol. 3, №4. - P. 502-512.
 183. Стасюк І.В., Левицький Р.Р., Зачек І.Р., Моїна А.П., Дуда А.С. Вплив напруги зсуву σ_6 на фазовий перехід і фізичні властивості сегнетоелектриків типу KD_2PO_4 // Журн. фіз. досліджень. - 2000. - Vol. 4, №2. - С 190-201.
 184. Levitskii R.R., Slivka A.G., Moina A.P., Lukach P.M., Guivan A.M. Hydrostatic pressure influence on dielectric permittivity of KH_2PO_4 and KD_2PO_4 in the piezoelectric resonance region - 2000. - 13 p. - (Prep. / cond-mat/0012053).
 185. Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Zachek I.R., Duda A.S. Influence of σ_1 - σ_2 stress on phase transition and physical properties of KD_2PO_4 type ferroelectrics // Condens. Matter Phys. - 2001. - Vol. 4,

- №3(27). - P. 553-578.
186. Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Moina A.P., Lisnii B.M. Longitudinal field influence on phase transition and physical properties of the KH_2PO_4 family ferroelectrics // *Ferroelectrics*. - 2001. - Vol. 254. - P. 213-227.
 187. Levitskii R.R., Slivka A.G., Moina A.P., Lukach P.M., Guivan A.M. Hydrostatic pressure influence on dielectric permittivity of KH_2PO_4 and KD_2PO_4 in the piezoelectric resonance region // *J. Phys. Stud.* - 2002. - Vol. 6, №2. - P. 197-204.
 188. Стасюк І.В., Левицький Р.Р., Моїна А.П., Лісний Б.М. Вплив зовнішнього тиску на сегнетоелектрики з водневими зв'язками // *Укр. фіз. журн.* - 2003. - Vol. 13, №8. - С 837-845.
 189. Левицький Р.Р., Зачек І.Р., Вдович А.С. Вплив напруги зсуву σ_4 на фізичні властивості антисегнетоелектриків типу $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ - Львів, 2003. - 17 с. - (Препр. / НАН України, ІФКС; ICMP-03-02U).
 190. Левицький Р.Р., Зачек І.Р., Вдович А.С. Вплив напруги зсуву σ_6 на фізичні властивості антисегнетоелектриків типу $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ - Львів, 2003. - 18 с. - (Препр. / НАН України, ІФКС; ICMP-03-03U).
 191. Брус А., Каули Р. Структурные фазовые переходы. - М.: Мир, 1984. - 408 с.
 192. Tanaka H., Tokunaga H., Tatsuzaki I. Internal Modes and the Local Symmetry of PO_4 Tetrahedra in $\text{KH}_{1-x}\text{D}_x\text{PO}_4$ by Raman Scattering // *Sol.State Commun.* - 1984. - Vol.49, №2. - P.153-155.
 193. Tokunaga M., Tominaga Y., Tatsuzaki I. Order-Disorder Model of PO_4 Dipoles in KDP Based on Recent Roman Spectroscopic Studies // *Ferroelectrics*. - 1985. - Vol.63. - p.171-178.
 194. Tominaga Y., Tokunaga M., Tatsuzaki I. Dynamical Mechanism of Perroeleotric Phase Transition in KH_2PO_4 by Raman Scattering Study. - *Jap.J.Appl.Phys.* - 1935. - Vol.24,Suppl.24-2. - p.917-919.
 195. Tokunaga M. Order-Disorder Model of PO_4 - Dipoles for KH_2PO_4 Type Ferroelectrics Phase Transition // *Progr. Theor. Phys. Suppl.* - 1984. - №80. - p.156-162.
 196. Стасюк І.В., Іванків Я.Д. Комбінаційне розсіяння світла в кристалах з упорядочуваними елементами структури. - Київ, 1987. - 25 с. - (Препр. / АН УРСР, ІТФ; ІТФ-87-57Р).
 197. Blinc R. ^{17}O NQR and the Mechanism of the Phase Transition in KH_2PO_4 Type H-Bonded System // *Z. Naturforsch.* - 1986. - Vol.41a. - P.249-259.
 198. S. Koval, J. Kohanoff, R. L. Migoni, and E. Tosatti. Ferroelectricity

- and Isotope Effects in Hydrogen-Bonded KDP Crystals // *Phys. Rev. Lett.* - 2002. - Vol. 89, N 18. - P. 187602 (4).
199. S. Koval, J. Kohanoff, J. Lasave, G. Colizzi, R. L. Migoni. First-principles study of ferroelectricity and isotope effects in H-bonded KH_2PO_4 crystals // *Phys.Rev. B.* - 2005. - Vol. 71. - P. 184102 (15).
 200. A. Bussmann-Holder, K. H. Michel. Bond Geometry and Phase Transition Mechanism of H-Bonded Ferroelectrics // *Phys. Rev. Lett.* - 1998. - Vol. 80, N 10. - P. 2173-2176.
 201. G. F. Reiter, J. Mayers, and P. Platzman. // *Phys. Rev. Lett.* - 2002. - Vol. 89 - P. 135505.
 202. D. Merunka and B. Rakvin. Molecular dynamics simulation of the soft mode for hydrogen-bonded ferroelectrics // *Phys. Rev. B.* - 2002. - Vol. 66. - P. 174101 (9).
 203. Courtens E. Competing structural ordering and transitions to glass in mixed crystals of $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$. // *J. Phys. (Paris) Lett.* - 1982. - Vol. 43. - L199.
 204. 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.
 205. Courtens E. Experimental Studies on Mixed Ferro-Antiferroelectric Glasses. // *Jap. J. Appl. Phys.* - 1985. - Vol. 24. - P. 70-74.
 206. Trybula Z., Schmidt V.H. Drumheller E.J. Coexistence of proton-glass and ferroelectric order in $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$. // *Phys. Rev.* - 1991. - Vol. 43, N 1. - P. 1287-1289.
 207. Trybula Z. and Kaszynski J. Phase coexistence of hydrogen-bonded mixed ferroelectric and antiferroelectric crystal. // *Ferroelectrics*. - 2004. - Vol. 298. - P. 347-351.
 208. Trybula Z. and Kaszynski J., Maluszynska H. Phase coexistence of hydrogen-bonds $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ crystal. // *Ferroelectrics*. - 2005. - Vol. 316. - P. 125-129.
 209. Trybula Z. and Kaszynski J., Los Sz., Mielcarek S., and Trybula M. Two relaxation processes in the inhomogeneous deuterated ferroelectric $\text{Rb}_{0.96}(\text{ND}_4)_{0.04}\text{D}_2\text{AsO}_4$. // *Phys. Stat. Sol. (b)*. - 2004. - Vol. 241, N 2. - P. 447-452.
 210. 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.
 211. 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.

212. Matsushita E., Matsubara T. Theory of Phase Transition in Mixed Crystals $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$. // *Prog. Theor. Phys.* - 1984. - Vol. 71, N 2. - P. 235-241.
213. Matsushita E., Matsubara T. Cluster Theory of Glass Transition in $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$. // *J.Phys.Soc.Jap.* - 1985. - Vol. 54, N 3. - P. 1161-1167.
214. Сороков С.И., Левицкий Р.Р., Вдович А.С. Термодинамика та діелектричні властивості змішаних сполук типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$. - Львів, 2007. - 37 с. (Препр. / НАН України. ІФКС; ICMP-07-26U).
215. Kaminov I.P. Microwave dielectric properties of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, KH_2AsO_4 and partially deuterated KH_2PO_4 // *Phys. Rev.* - 1965, Vol. 138, №5A. - p. 1539-1543.
216. Волков А.А., Козлов Г.В., Лебедев С.П., Прохоров А.М. Диэлектрическая спектроскопия сегнетоэлектриков в диапазоне субмиллиметровых волн. - Москва, 1980. - 39 с. (Препр. / АН СССР. Физ. институт; №72).
217. Волков А.А., Козлов Г.В., Лебедев С.П., Величко И.А. Диэлектрические спектры смешанных кристаллов КДР-ДКДР в субмиллиметровом диапазоне волн // *Физ.твёрдого тела*, - 1979. - Т.21, №11. - С. 3304-3309.
218. Hill R.M., Ichiki S.K. High-frequency behaviour of hydrogen-bonded ferroelectrics: triglycine sulphate and KD_2PO_4 // *Phys. Rev.* - 1963. - Vol. 132, №4. - P. 1603-1608.
219. Переверзева Л.П., Поплавко Ю.М., Рез И.С., Кузнецова Л.И. - Высокочастотная динамика сегнетоэлектриков порядок-беспорядок (на примере кристалла KD_2PO_4) // *Кристаллография*. - 1976. - Т.21, №5. - С. 981-984.
220. Volkov A.A., Kozlov G.V., Lebedev S.P., Prokhorov A.M. Proton modes in the crystals of KH_2PO_4 family // *Ferroelectrics*. - 1980. - Vol. 25, №1-4 - P. 531-534.
221. Blinc R., Schmidt V.H. Soft modes and proton tunneling in PbHPO_4 , squaric acid and KH_2PO_4 type ferroelectrics // *Ferroelectrics Letters*. - 1984. - Vol. 1. - P. 119-129.
222. Жуков С.Г., Кульбачинский В.А., Смирнов П.С., Струков Б.А., Чудинов С.М. Влияние гидростатического давления на фазовые переходы в кристаллах $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ // *Изв. АН СССР, сер.физ.* - 1985. - Т.49, №2. - С. 255-258.
223. Баддур А., Струков Б.А., Величко И.А., Сеткина В.Н. Зависимость температуры Кюри в кристаллах $\text{KD}_{2x}\text{H}_{2(1-x)}\text{PO}_4$ от концентрации дейтерия // *Кристаллография*. - 1972. - Т.17, №5.

- С. 1065-1066.
224. Skalyo J., Frazer B.C. Jr., Shirane G., Daniels W.B. The pressure dependence of the transition temperature in KDP and ADP // *J.Phys.Chem.Solids*. - 1969. - Vol. 30, №8. - P.2045-2051.
225. Kasahara M., Tatsuzaki I. Concentration dependence of relaxation time of polarization fluctuation in mixed crystals $\text{KDP}_{1-x}\text{DKDP}_x$ // *J.Phys.Soc.Japan*. - 1981. - Vol. 50, №2. - p.551-554.
226. Струков Б.А., Амин М., Сонин А.С. Теплоемкость и диэлектрическая проницаемость кристалла дидейтерофосфата калия в окрестности сегнетоэлектрической точки Кюри // *Физ. твёрдого тела*. - 1967, №8. - С. 2421-2423.
227. Волкова Е.Н., Подшивалов Ю.С., Рашкович Л.Н., Струков Б.А. Влияние концентрации дейтерия на температуру Кюри некоторых кристаллов группы KDP // *Изв. АН СССР, сер.физ.* - 1975. - Т. 39, №4. - С. 787-790.
228. Hill R.M., Ichiki S.K. Paraelectric response of KD_2PO_4 // *Phys. Rev.* - 1963. - Vol. 130, №1. - P. 150-151.
229. Крамаренко В.А., Волкова Е.Н., Цибилова М.Д. Температуры фазовых переходов в кристаллах $\text{K}(\text{D}_x\text{H}_{1-x})_2\text{PO}_4$ и $\text{Rb}(\text{D}_x\text{H}_{1-x})_2\text{PO}_4$ в связи с их реальной структурой // В сб.: XI Всесоюзная конф. по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докл. - Киев:Изд.ИФ АН УССР, 1986. - Т.2. - С.28.
230. Волкова Е.Н., Крамаренко В.А., Цибилова М.Д. О температурном интервале стабильности кристаллов $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ // *Письма в Журн. техн. физ.* - 1988. - Т.14, №5. - С. 408-412.
231. Samara G.A. The effects of deuteration on the static ferroelectric properties of KH_2PO_4 (KDP) // *Ferroelectrics*. - 1973. - Vol. 5. - P. 25-37.
232. Samara G.A. Pressure dependence of ferroelectric properties of KD_2PO_4 // *Phys. Lett. A.*, 1967, Vol. 25, №9, P.664-666.
233. Gilletta P., Chabin M. Longitudinal and transverse dielectric properties of KDP type crystals // *Phys. Stat. Sol. b*. - 1980. - Vol. 100. - P. K77-K82.
234. Breziria B., Fouskova A., Smutny P. Regular behaviour of solid solutions of $\text{KH}_{2(1-n)}\text{D}_{2n}\text{PO}_4$ single crystals // *Phys.Stat. Sol. a*. - 1972. - Vol. 11, №2. -P. K149-K152.
235. Sliker T.R., Burlage S.R. Some dielectric and optical properties of KD_2PO_4 // *J.Appl.Phys.* - 1963. - Vol. 34, №7. - P.1837- 1840.
236. Luther G. Dielectric dispersion of deuterated KDP in the microwave region // *Ferroelectrics*. - 1976. - Vol. 12, №1-4. -P.243-246.
237. Мериакри В.В., Ушаткин Е.Ф. Исследование неорганических

- ма териалов методами субмиллиметровой спектроскопии // В сб.: Физические методы исследования неорганических материалов. М.: Наука, 1981. - С. 195-205.
238. Шерман А. Б., Вайда Д., Величко И.А., Гутнер О.С., Леманов В.В. Затухание Ландау-Халатникова в кристаллах KD_2PO_4 // Физ. твердого тела. - 1971. - Т.13, №12. - С. 3716-3719.
 239. Hazario I., Gonzalo J.A. Ferroelectric behaviour of KH_2PO_4 in the critical region. // Sol. St. Commun., 1969., Vol. 7, №18, p.1305-1308.
 240. Yoiacono G.M., Balashio J.F., Osborne W. Effect of deuteration on the ferroelectric transition temperature and the distribution coefficient of deuterium in $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ // Appl.Phys.Lett. -1974. - Vol. 24, №10. - P. 455-456.
 241. Струков Б.А., Баддур А., Копчик В.А., Величко И.А. Электрические и тепловые свойства смешанных сегнетоэлектрических кристаллов $KH_{2(1-x)}D_{2x}PO_4$ // Физ.твердого тела. - 1972. - Т.14, №4. - С. 1034-1039.
 242. Волкова Е.Н. Физические свойства сегнетоэлектрических твердых растворов $K(D_xH_{1-x})_2PO_4$ // Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Москва, 1991г, с.152.
 243. Струков Б.А., Баддур А., Зиненко В.Н., Мищенко А.В., Копчик В. Изотопический эффект в кристаллах RbH_2PO_4 // Физ. твердого тела. - 1973. - Т.15, №6. - С. 1388-1394.
 244. Крыжановская Н.Д., Товченко Г.В., Тузник Е.Ф., Мищенко А.В. Процессы переполяризации кристаллов $Rb(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ // Изв. АН СССР, сер. физ. - 1975. - Т.39, №5. - С.1031-1035.
 245. Волкова Е.Н., Бережной Б.М., Израиленко А.Н., Мищенко А.В., Рашкович Л.Н. Электрооптические и оптические свойства частично дейтерированных кристаллов дигидрофосфата рубидия // Изв. АН СССР, сер.физ. -1971. - Т.35, №9. - С.1858-1861.
 246. Deguchi K., Nakamura E., Okaue E., Aramaki N. Effect of deuteration on the dielectric properties of ferroelectric CsH_2PO_4 . II. Dynamic dielectric properties // J.Phys.Soc.Japan. - 1982. - Vol. 51, №11. - P. 3575-3582.
 247. Fairall C.W., Reese W. Thermodynamic properties of KH_2AsO_4 and KD_2AsO_4 // Phys. Rev. B. -1972. - Vol. 6, №1. - P. 193-199.
 248. 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, Suppl. - P. 188-190.

249. Nemes R.J., Meyer G.M., Tibballs J.E. The crystal structure of tetragonal KH_2PO_4 and KD_2PO_4 as a function of temperature // J. Phys. C - 1982. - Vol. 15, №1. -P. 59-75.
250. Kennedy N.S.J., Nemes R.J. Structural studies of RbH_2PO_4 in its paraelectric and ferroelectric phases // J. Phys. C - 1980. - Vol. 13, №26. - P. 4841-4853.
251. William R., Cook, Jr. Thermal expansion of crystals with KH_2PO_4 structure // J. Appl. Phys. - 1967. - Vol. 38, ь 4. - P. 1637-1642.
252. Fukami T. X-ray Study of crystal structure of $ND_4D_2PO_4$ in the antiferroelectric phase // J. Phys. Soc. Jpn. - 1988. - Vol. 57, №4. - P. 1287-1290.
253. Reese W., May L.P. Studies of phase transition in order-disorder ferroelectrics.II.Calorimetric investigations of KD_2PO_4 // Phys. Rev. -1968. - Vol. 167, №2. - P. 504-510.
254. Mayer R.J., Bjorkstam J.L. Dielectric properties of KD_2PO_4 // J. Phys. Chem. Solids. - 1962. - Vol. 23. - P. 619-620.
255. 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.
256. Ломова Л.Г., Сонин А.С. О спонтанной поляризации антисегнетоэлектрика дигидрофосфата аммония // Физ. твердого тела. - 1968. - Т.10, №5. - С 1565-1566.
257. Mason W.P., Mattias B.T. The piezoelectric, dielectric and elastic properties at $ND_4D_2PO_4$ (deuterated ADP) // Phys. Rev. - 1952. - Vol. 88, №3. - P. 477-479.
258. Ichikawa M., Amasaki D., Gustafsson T., Olovsson I. X-ray structural study of ferroelectric KH_2AsO_4 and KD_2AsO_4 // J. Phys. Soc. Jpn. - 2001. - Vol. 70, №8. -P. 2327-2332.
259. Tokunaga M. Two different mechanism of the Curie-Weiss dielectric susceptibility in dispersive-type ferroelectrics // J. Phys. Soc. Jpn. - 1987. - Vol. 56. -P. 1653-1656.
260. Benepe J.W., Reese W. Electrocaloric studies of KH_2PO_4 // Phys. Rev. B. - 1971. - Vol. 3, №9. - P. 3032-3039.
261. Струков Б.А., Коржуев М.А., Баддур А., Копчик В.А. Спонтанная поляризация кристалла KH_2PO_4 вблизи точки Кюри // Физ. твердого тела. - 1971. - Т.13, №7. - С. 1872-1877.
262. Сидненко Е.В., Гладкий В.В. Некоторые особенности поляризации KH_2PO_4 в области фазового перехода // Кристаллография. - 1973. - Т. 18, ь 1. -С. 138-142.
263. Гладкий В.В., Сидненко Е.В. Поляризация в кристаллах

- RbH₂PO₄ в области фазового перехода // Физ.твёрдого тела. - 1971. - Т.13, №6. - С. 1642-1648.
264. Blinc R., Burgar M., Levstik A. On the order of the phase transition in KDA type ferroelectric crystals // Sol. Stat Commun. - 1973. - Vol. 12, №6. - P. 573-576.
 265. Gladkii V.V., Magataev V.K., Sidnenko E.V. Phase transition in KH₂AsO₄ single crystal // Ferroelectrics. - 1973. - Vol. 5. - P. 107-109.
 266. Wiseman G.G. Electrocaloric effect on potassium dihydrogen phosphate // Iee Transactions on Electron Devices. - 1969. - Vol. ED-16, №6. - P. 588-593.
 267. Samara G.A. Pressure dependence of the static dielectric properties of K(H_{1-x}D_x)₂PO₄ and RbH₂PO₄ // Ferroelectrics. - 1979. - Vol. 22, №3-4. - P. 925-936.
 268. Reese W., May L.F. Critical phenomena in order-disorder ferroelectrics. I. Calorimetric studies of KH₂PO₄ // Phys. Rev. - 1967. - Vol. 162, №2. - P. 510-518.
 269. Strukov B.A., Amin M., Kopsik Vol. A. The specific heat of some KDP - type crystals // J. Phys. Soc. Japan. - 1970. - Vol. 28, Suppl. - P. 207-209.
 270. Амин М., Струков Б.А. Теплоемкость монокристаллического RbH₂PO₄ // Физ.твёрдого тела. - 1968. - Т.10, №10. - С.3158 - 3160.
 271. Волков А.А., Козлов Г.В., Лебедев С.П. Исследование дисперсии диэлектрической проницаемости кристалла KH₂PO₄ на частотах 6-12 см⁻¹ // Физ.твёрдого тела. -1978. -Т.20, №7. -С.2021-2026.
 272. Baumgartner H. Untersehied der Dielektrizitats-konstanten zwischen einem freien und einem geklemmten KH₂PO₄-kristall // Helv. phys. acta. - 1951. - Vol.24. - P. 326-329.
 273. Deguchi K., Nakamura E. Deviation from the Curie-Weias law in KH₂PO₄ // J.Phys.Soc.Japan. -1980. - Vol. 49, №5. -P. 1887-1891.
 274. Garland C.W., Novotny D.B. Ultrasonic velocity and attenuation in KH₂PO₄ // Phys. Rev. -1969. - Vol. 177, №2. -P. 971-975.
 275. Переверзева Л.П. Проявление динамических свойств в дисперсии диэлектрической проницаемости водородосодержащих сегнетоэлектриков. - В сб.: Механизмы релаксационных явлений в твердых телах. Каунас, 1974. - С. 223-227.
 276. Шувалов Л.А., Желудев И.С, Мнацаканян А.В., Лупудов Ц-Ж., Фиала И. Сегнетоэлектрические аномалии диэлектрических и пьезоэлектрических свойств кристаллов RbH₂PO₄ и

- KD₂PO₄ // Изв. АН СССР, сер.физ. - 1967. - Т.31, №11. - С.1919-1922.
277. Струков Б.А., Баддур А. Величко И.А. О фазовом переходе первого рода в кристаллах KD₂PO₄ // Физ. твёрдого тела. - 1971. - Т.13, №8. - С. 2484-2485.
 278. Martines Jase L., Gonzalo J. Dielectric-constant longarithmic correction in RbH₂PO₄ above the Curie point // Phys. Rev. B. - 1985. - Vol. 32, №1. - P. 400-402.
 279. Bornarel J. Signification of the dielectric and loss constant in the ferroelectric phase of KH₂PO₄ // Ferroelectrics. - 1984. - Vol. 54. - P. 245-248.
 280. Havlin S., Litov E., Sompolinsky H. Unified model for the transverse electric susceptibility in KH₂PO₄ and NH₄H₂PO₄ - type crystals // Phys. Rev. B. -1976. - Vol. 14, №3. -P-1297-1302.
 281. Козлов Г.В. Субмиллиметровая спектроскопия сегнетоэлектриков типа порядок-беспорядок // Автореферат докторской диссертации, Москва, 1982. - 41 с.
 282. Gauss K.E., Happ H., Rother G. Millimeter wave and far-infrared investigation on KDP with assymetric interferometers // Phys. Stat. Sol. B. - 1975. - Vol. 72, №2. - P. 623-630.
 283. 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.
 284. Мериакри В.В., Поплавко Ю.М., Ушаткин Е.Ф. Дисперсия диэлектрической проницаемости в кристаллах KH₂PO₄ на частотах, близ ких к частоте мягкой моды // Журн. техн. физ. - 1974. - Т.44, №5. - С.1111-1113.
 285. Onjango P., Smith W., Angress J.F.I.R. Reflection and transmission properties of KH₂PO₄ // J.Phys.Chem.Solids. - 1975- - Vol. 36, №4. - P. 309-313.
 286. Vajda D. The dependence of the polarization relaxation time and the Landau kinetic coefficient of the degree of deuteration in K(H_{1-n}D_n)₂PO₄ crystals // Acta Phys. Slov. - 1980. - Vol. 30, №1. - P. 99-102.
 287. Litov E., Garland CM. Ultrasonic investigation of the ferroelectric transition region in KH₂PO₄ // Phys. Rev. B. - 1970. - Vol. 2, №11. - P. 4597-4602.
 288. Shimshoni M., Harnik E. Anomalous propagation of longitudinal ultrasonic waves in KD₂PO₄ // Phys. Letters. A. - 1970. - Vol. 32, №5. - P. 321-322.
 289. Reese R.L., Fritz J.J., Cummins H.Z. Light-scattering studies of

- the soft ferroelectric and acoustic modes of KD_2PO_4 // Phys. Rev. B. - 1973. - Vol. 7, №9. - P. 4165-4185
290. Амин М., Струков Б.А. Влияние дейтерирования на теплоемкость кристаллов $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP) // Физ. твердого тела. 1970. -Т.12, №7. - С. 2035-2038.
291. Stephenson C.C. Zetteemayer A.C. The heat capacity of ammonium dihydrogen phosphate from 15 to 300K. The anomaly at the Curie temperature // J. Amer. Chem. Soc. - 1944. - Vol. 66, №8. - P. 1405-1408.
292. K.S. Lee, K.T. Kim, J.J. Kim. KDP impurity effects on antiferroelectric phase transition of ADP crystal // Jpn. J. of Appl. Phys. - 1985. - Vol. 24, Suppl. 24-2. - P. 969-971.
293. Ono Y., Hikita T., Ikeda T. Phase transitions in mixed crystal system $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ // J. Phys. Soc. Jpn. - 1987. - Vol. 56, №2. - P. 577-588.
294. Chaudhuri B.K., Ganguli S., Hath D. Calculation of transverse and longitudinal electrical susceptibilities in ADP- type crystals // J.Indian and Appl. Phys. - 1980. - Vol. 18. - P. 573-576.
295. Волкова Е.Н., Израиленко А.Н. Некоторые физические свойства твердых растворов ADP - DADP // Кристаллография. - 1983. - Т.28, №6. - С. 1217-1219.
296. Mason W.P. The elastic, piezoelectric, and dielectric constants of potassium dihydro-gen phosphate and ammonium dihydrogen phosphate // Phys. Rev. - 1946. - Vol. 69, №5-6. - P. 173-194.
297. Matthias B., Merz W., Scherrer P. Das seignetteelektrische Gitter vom KH_2PO_4 -Typus und das Verhalten der NH_4 - Rotationsumwandlung bei $(\text{NH}_4, \text{Tl})\text{H}_2\text{PO}_4$ -Mischkristallen // Helv. Phys. Acta. - 1947. - Vol. 20. - P. 273-306.
298. Jakubas R., Narewski E., Sobczyk L. Dielectric dispersion in d-ADP // Sol.St.Comm. -1983. - Vol. 45, №8. - P. 729-732.
-

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
- Elsevier Bibliographic Databases (EMBASE, EMNursing, Compendex, GEOBASE, Scopus)
- "Referativnyi Zhurnal"
- "Dzhereelo"

EDITOR IN CHIEF:

Ihor Yukhnovskii

EDITORIAL BOARD: T. Arimitsu, *Tsukuba*; J.-P. Badiali, *Paris*; B. Berche, *Nancy*; T. Bryk, *Lviv*; J.-M. Caillol, *Orsay*; C. von Ferber, *Freiburg*; R. Folk, *Linz*; D. Henderson, *Provo*; F. Hirata, *Okazaki*; Yu. Holovatch, *Lviv*; M. Holovko, *Lviv*; O. Ivankiv, *Lviv*; W. Janke, *Leipzig*; M. Korynevskii, *Lviv*; Yu. Kozitsky, *Lublin*; M. Kozlovskii, *Lviv*; H. Krienke, *Regensburg*; R. Levitskii, *Lviv*; V. Morozov, *Moscow*; I. Myrghod, *Lviv*; O. Patsahan (Assistant Editor), *Lviv*; N. Plakida, *Dubna*; G. Röpke, *Rostock*; I. Stasyuk (Associate Editor), *Lviv*; M. Tokarchuk, *Lviv*; I. Vakarchuk, *Lviv*; M. Vavruk, *Lviv*; 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)2760908; Fax: +38(032)2761978
E-mail: cmp@icmp.lviv.ua <http://www.icmp.lviv.ua>