

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

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

Сергій Іванович Сороков
Роман Романович Левицький
Андрій Степанович Вдович
Збігнев Трибула

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

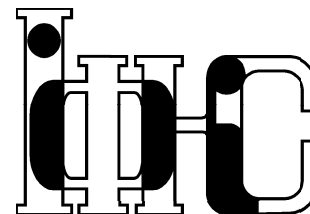
Роботу отримано 6 серпня 2009 р.

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-09-08U

С.І.Сороков, Р.Р.Левицький, А.С.Вдович, З.Трибула*

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

*Інститут молекулярної фізики Польської академії наук, Познань, Польща

ЛЬВІВ

УДК: 537.2; 537.3; 537.9

PACS: 75.10.Nr, 77.22.Ch, 77.22.Ej, 77.22.Gm, 77.84.Fa

Термодинаміка та діелектричні властивості протонних стекло типу типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$

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

Анотація. Запропонована псевдоспінова модель протонних стекло типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$, яка враховує енергетичні рівні протонів біля тетрадрів PO_4 , далекоюсяжну взаємодію між водневими зв'язками і внутрішнє хаотичне деформаційне поле. В рамках наближення чотиричастинкового кластера отримано вільну енергію, систему рівнянь для варіаційних параметрів, а також вирази для спонтанної поляризації, молярної теплоємності, параметра Едвардса-Андерсона, статичних поздовжньої і поперечної діелектричних проникностей. В рамках глауберівської динаміки вивчено температурну поведінку діелектричних проникностей цих сполук при різних частотах.

Thermodynamics and dielectric properties of the $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ type proton glasses

S.I.Sorokov, R.R.Levitskii, A.S.Vdovych, Z.Trybula

Abstract. We propose a pseudospin model for proton glasses of the $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ type, which takes into account the energy levels of protons around the PO_4 group, a long-range interactions between the hydrogen bonds, and an internal random deformational field. Within the framework of a four-particle cluster approximation we derive a system of equations for the variational parameters, and also expressions for spontaneous polarization, molar heat capacity, Edwards-Anderson parameter, static longitudinal and transverse dielectric permittivities. Within the Glauber dynamics approach we have studied the temperature behavior of dielectric permittivities of these compounds at different frequencies.

Подається в Condensed Matter Physics

Submitted to Condensed Matter Physics

© Інститут фізики конденсованих систем 2009
Institute for Condensed Matter Physics 2009

1. Вступ. Огляд літературних даних

1.1. Експериментальні дослідження сполук типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$

Сполуки з водневими зв'язками типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$, в яких при певних концентраціях x реалізується стан протонного скла, інтенсивно вивчаються вже більше, ніж 25 років. Для опису можливих конфігурацій протонів у змішаних сполуках типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ доцільно спочатку зупинитись на структурі чистих кристалів RDP - RbH_2PO_4 і ADP - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. На рис.1 приведена комірка Веста ізоморфної до RDP структури KDP - KH_2PO_4 . Елементарна комірка сполук типу RbH_2PO_4 містить один тетраедр

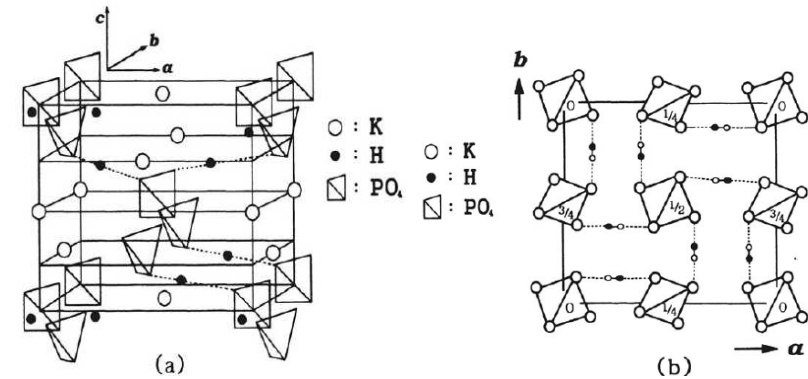


Рис. 1. Комірка Веста (чотири формульні одиниці) для кристалу KDP - KH_2PO_4 .

типу "A" і один тетраедр типу "B", два атоми Rb і чотири протони на чотирьох водневих зв'язках, які відносяться до тетраедра типу "A". В сегнетофазі сумарний дипольний момент комірки, пов'язаний зі зміщеннями важких іонів і деформаціями груп PO_4 , напрямлений вздовж осі c . Запускаючим механізмом зміщення іонів у цих матеріалах є впорядкування протонів (їх положення описується псевдоспіновими операторами $S_f = \pm 1$, $f = 1, 2, 3, 4$) в подвійних потенціальних ямах на водневих зв'язках. При цьому дипольні моменти зв'язків лежать практично в площині ab і сумарний дипольний момент протонів в елементарній комірці кристалів типу RDP дорівнює

нулю. Зокрема

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

де $\vec{\mu}_{f\alpha}$ – дипольні моменти переходу f -го водневого зв'язка, $\alpha = +$ для $x = 0$, $\alpha = -$ для $x = 1$.

В цих сполуках можна виділити три діапазони концентрацій x , які умовно будемо називати наступним чином: концентраційна область склофази, сегнетофази і антисегнетофази. Область склофази в сполуках $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ існує при $x \sim 0.22 - 0.75$, для $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$ – при $x \sim 0.23 - 0.65$, для $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$ – при $x \sim 0.2 - 0.45$, а для $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ – при $x \sim 0.23 - 0.67$. Область сегнетофази для цих сполук знаходиться між $x = 0$ і областю склофази, а область антисегнетофази – між $x = 1$ і областю склофази. Важливою характеристикою сполук типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ є параметр Едвардса-Андерсона q_{EA} , яким вважається усереднений по зразку квадрат середнього по ансамблю оператора S_f . Він відмінний від нуля при $0 < x < 1$ при всіх температурах, що буде показано нижче.

Концентраційна область склофази. У фазі протонного скла відсутня спонтанна поляризація зразка, проте поляризація елементарних комірок відмінна від нуля. Тобто середній по кристалу квадрат дипольного моменту (пропорційний до параметра Едвардса-Андерсона) комірок відмінний від нуля.

Експериментальні дослідження діелектричної проникності сполук $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ [1]- [8], $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$ [7], [9]- [14], $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$ [15]- [18] та $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ [19]- [23] в області склофази показали, що температурні залежності поздовжньої $\varepsilon_{33}(T, \nu)$ і поперечної $\varepsilon_{11}(T, \nu)$ проникностей мають якісно подібну поведінку. При високих температурах дійсні частини проникностей залежать від температури приблизно за законом Кюрі-Вейса. Нижче деякої температури T_f спостерігається відхилення від закону Кюрі-Вейса. Далі $\varepsilon'_{33}(T, \nu)$ і $\varepsilon'_{11}(T, \nu)$ досягають максимального значення при певній температурі T_m , а потім повільно зменшуються. Поблизу певної температури T_g $\varepsilon'_{33}(T, \nu)$ і $\varepsilon'_{11}(T, \nu)$ швидко спадають до мінімального значення. Уявні частини діелектричних проникностей $\varepsilon''_{33}(T, \nu)$ і $\varepsilon''_{11}(T, \nu)$ мають піки при температурі T_g , а при відхиленні від T_g зменшуються практично до нуля. Слід відзначити, що температури T_f , T_m і $T_g(\nu)$, визначені на основі $\varepsilon'_{33}(T, \nu)$, дещо відрізняються від визначених із $\varepsilon'_{11}(T, \nu)$.

Температура $T_g(\nu)$ зменшується зі зменшенням частоти ν , на якій вимірюють проникність. Температурою переходу у склофазу вважа-

ється така температура T_0 , що $T_g(\nu) \rightarrow T_0$ при $\nu \rightarrow 0$. Характер температурних залежностей $\varepsilon''_{33}(T, \nu)$ і $\varepsilon''_{11}(T, \nu)$ свідчить про те, що перехід в стан протонного скла сильно розмитий (він починається в околі T_f і закінчується при T_0).

Температуру T_f , поблизу якої починається замороження протонів, оцінюють різними методами. Дослідження ЕПР на домішках парамагнітних іонів Tl^{2+} [24–26], спектр яких чутливий до структурних перетворень в кристалах RADP, показують, що енергетичні рівні цих іонів під дією локальних полів при пониженні температури поступово розщеплюються. Це підтверджує існування значного статичного випадкового поля в сполуках $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$.

Автори роботи [27] вважають, що джерелом хаотичного статичного електричного поля, яке визначається п'єзоелектричною взаємодією і статичною пружньою деформацією, є безлад заміщення іонів різних радіусів. Показано, що це поле діє, в основному, на ґраткову поляризацію вздовж c -осі і на конфігурації з двома протонами поблизу “верхніх” чи “нижніх” (стосовно c -осі кристалу) атомів ксїню. Показано, що крім цього хаотичного поля і хаотичної по знаку взаємодії між псевдоспінами, треба враховувати хаотичну локальну анізотропію. Відмінність в симетрії “верхніх” чи “нижніх” та бокових конфігурацій протонів і особливості протон-ґраткової взаємодії можуть приводити до співіснування дальнього порядку зі станом скла або параелектричним станом.

Методом ЯМР у роботі [28] досліджено температурну залежність часу спин-ґраткової релаксації для протонів іонних груп NH_4 в $\text{Rb}_{0.65}(\text{NH}_4)_{0.35}\text{H}_2\text{PO}_4$. Для них ця залежність має мінімум при $\sim 180\text{K}$, що пов'язується із початком замороження протонів і з утворенням при цій температурі водневого зв'язку між групами NH_4 і PO_4 . В [29] аналогічно виміряли час релаксації атомів ^{31}P сполук $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$ з різними концентраціями x і отримали подібний мінімум для його температурного ходу поблизу 170K .

Рентгеноструктурні дослідження виявили [30] відхилення сталих ґратки $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ від дебаївського наближення нижче від деякої температури $T_f(x) \sim 90\text{K}$, які проявляються тим сильніше, чим більша концентрація амонію. Незважаючи на зміни параметрів ґратки, симетрія цих сполук залишається тетрагональною. Нижче $T_f(x)$ у фазі протонного скла збільшується дифузне розсіяння рентгенівських променів [30–32]. Особливо помітним воно є поблизу межі сегнето- і склофази [32]. Можливо, це пов'язано з утворенням якоїсь гетерогенної структури, тобто зі співіснуванням двох фаз.

В роботах [33, 34] в спектрах КР сполук $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$

($x=0.5$ і 0.25) нижче $T_f \sim 200K$ деякі лінії розщеплюються, що пов'язано з нееквівалентністю груп PO_4 (одні мають оточення Rb^+ , а інші – ND_4^+). В спектрах КР $Rb_{0.3}(NH_4)_{0.7}H_2PO_4$ при зниженні температури проявляються орієнтаційні коливання іонів NH_4^+ [35], що свідчить про появу зв'язків $PO_4 - NH_4^+$ та утворення протонного скла. Температурна залежність положення піка, який відповідає коливанням ν_2 тетраедрів PO_4 , має характерний злам поблизу $T_f \sim 100K$. Цей злам пов'язаний з початком замороження протонів на зв'язках $O-H \dots O$ і приєднанням їх до тетраедрів PO_4 . В роботі [36] для $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ ($x = 0.32, 0.53$), та в [37] для $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2AsO_4$ ($x = 0.35$) також виявлено подібний злам.

Параметр Едвардса-Андерсона, який при не дуже низьких температурах приблизно пропорційний до ширини різного роду спектральних ліній, плавно зростає із пониженням температури. Це свідчить про розмиття фазового переходу в стан протонного скла. Зокрема, при зниженні температури розширюється спектральна лінія ЯМР для $Rb_{1-x}(ND_4)_xD_2PO_4$ при різних x [38, 39], ЯКР для $Rb_{0.5}(NH_4)_{0.5}H_2PO_4$ [40], зростає інтенсивність пружного розсіяння нейтронів у сполуках $Rb_{0.38}(ND_4)_{0.62}D_2PO_4$ [41].

При низьких температурах, починаючи з T_0 , система стає неергодичною. Оцінки T_0 зроблені шляхом апроксимації експериментальних даних для діелектричних проникностей при низьких температурах. В роботі [11] на основі аналізу результатів діелектричних вимірювань і феноменологічного виразу для поздовжньої діелектричної сприйнятливості

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

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

$$\tau_c = \tau_0 \exp\left(\frac{E_c}{T - T_0}\right); \quad T_0 = 8.74K, \quad E_c = 268K,$$

$$\nu_0 = 1/2\pi\tau_0 = 3.49 \cdot 10^{12} \text{Гц.}$$

При $T = T_0$ максимальний час релаксації стає безмежним. В роботі [10] на основі вимірювань діелектричних проникностей сполуки $Rb_{0.5}(ND_4)_{0.5}D_2PO_4$ було отримано $T_0 \approx 32K$.

В роботі [42] було показано, що для сполуки $Rb_{0.53}(NH_4)_{0.47}H_2PO_4$ спектр функції розподілу $g(\tau, T)$ складається з двох широких ліній, причому з пониженням температури від $55K$ до $35K$ відбувається швидкий перерозподіл інтенсивностей з менших часів до більших. Для пояснення цих результатів автори згадані роботи використовують модель динамічно кореляційних доменів [43, 44], які представляють собою систему диполів. При температурі заморожування частина з них утворюють безмежний перколяційний кластер. В цій моделі $T_0 = 0K$ (закон Арреніуса).

При низьких температурах суттєву роль швидше за все грає тунелювання протонів на водневих зв'язках. Про це свідчить максимум при $T \approx 0.2K$ на температурній залежності тангенса кута діелектричних втрат в $Rb_{0.25}(NH_4)_{0.75}H_2PO_4$ [8], а також розщеплення спектральних ліній ЯМР $Rb_{0.56}(ND_4)_{0.44}D_2PO_4$ [45]. Тобто рух дейтронів не заморожується повністю. Тунелювання зменшує T_0 .

Автори роботи [46] методом Монте-Карло вивчали релаксацію поляризації і процеси неергодичності в протонних стеклах $M_{1-x}(NW_4)_xW_2AO_4$ ($M=Rb, K; W=H, D; A=P, As$). Враховані наступні взаємодії: 1) між протонами які відповідають “верхнім” чи “нижнім”, боковим (W_2AO_4), а також Takagi (WAO_4 і W_3AO_4) конфігураціям; 2) взаємодії протонів через NH_4 іони, які в чистих амонієвих сполуках приводить до латерального стану як основного; 3) взаємодія протонів з ґраткою, яка виникає як поле зміщення, якщо один з найближчих сусідів є лужним іоном, а другий амонієм; 4) взаємодія з зовнішнім електричним полем. При вивченні поляризації при даній температурі використовується час розрахунку з кількістю перескоків протонів на водневому зв'язку порядку 10^7 . Температурна залежність поляризації при нагріванні в нульовому зовнішньому полі (P_{ZFH} з початковим значенням $P_{ZFH}(T=0) = P_i$) і при нагріванні в ненульовому полі (P_{FH} з початковим значенням $P_{FH}(T=0) = 0$) в цій роботі апроксимована залежностями

$$P_{ZFH} = P_i \cdot \exp\left[-\left(T/T_e\right)^\gamma\right]; \quad P_{FH} = P_f \cdot \left(1 - \exp\left[-\left(T/T_e\right)^\gamma\right]\right).$$

При малих полях $T_e \simeq T_{Stater}0.53$, $\gamma = 6$, де введена температура неергодичності T_e .

На жаль, мало уваги було приділено дослідженню температурної залежності молярної теплоємності досліджуваних матеріалів в області склофаз. Нам відома лише робота [47], в якій показано, що молярна теплоємність $C(T)$ для $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ при $x=0.7$ та $x=0.74$, монотонно зростає з температурою. Поблизу $60K$ крива

C(T) дещо випукла догори. Ця випуклість швидше за все пов'язана з протонним вкладом в теплоємність, який складно відділити від граткового.

Концентраційна область сегнетофази. В цій області при високих температурах параметр q_{EA} , отриманий на основі аналізу ширин ліній ЯКР у кристалах $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2AsO_4$ при $x=0.01, 0.02$ [48] та ЯМР у $Rb_{1-x}(ND_4)_xD_2PO_4$ [39] при $x=0.22$, відмінний від нуля. Фактично, це свідчить про часткове заморожування протонів при високих температурах.

Далі з пониженням температури при $T_c(x)$ відбувається фазовий перехід у сегнетоелектричну фазу, в якій існує спонтанна поляризація P_s . На жаль, для P_s і q_{EA} існує мало експериментальних даних, за винятком $x = 0$. При $x = 0$ P_s має стрибок в точці $T_c(x)$. Температура $T_c(x)$ максимальна при $x = 0$ і знижується при збільшенні x , а стрибок P_s зникає, що спостерігається в $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2AsO_4$ при $x = 0.08$ [18], а фазовий перехід розмивається. Температуру $T_c(x)$ можна визначити також із даних ЯМР. Зокрема в роботі [49] методом ЯМР встановлено, що температурна залежність часу спин-граткової релаксації іонів ^{87}Rb у кристалах $Rb_{1-x}(ND_4)_xD_2PO_4$ має мінімум при $T_c(x)$.

В області сегнетофази поперечна діелектрична проникність $\epsilon'_{11}(T, \nu)$ сполук типу $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ дещо менша ніж в області склофази. При пониженні температури вона спочатку повільно зростає, потім при температурі $T_c(x)$ має заокруглений максимум, а нижче $T_c(x)$ швидко спадає до певного постійного значення. Ще нижче в деякій точці $T_g(x)$ $\epsilon'_{11}(T, \nu)$ швидко спадає до мінімального значення. В той же час $\epsilon''_{11}(T, \nu)$ має два максимуми при температурах $T_c(x)$ і $T_g(x)$. Така ж залежність $\epsilon'_{11}(T, \nu)$ і $\epsilon''_{11}(T, \nu)$ встановлена на основі експериментальних даних і для сполук $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ [50], $Rb_{1-x}(ND_4)_xD_2PO_4$ [12], $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2AsO_4$ [16, 18, 51, 52] та $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ [54].

Поздовжня проникність $\epsilon'_{33}(T, \nu)$ сполук типу $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ в області сегнетофази при температурі $T_c(x)$ також має заокруглений пік, проте він на два порядки більший ніж в $\epsilon'_{11}(T, \nu)$, і більший ніж в області склофази. При малих x він стає більшим і гострішим. Така поведінка $\epsilon'_{33}(T, \nu)$ спостерігається для сполук $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ [3], $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2AsO_4$ [17] та $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ [22, 23, 55, 56].

Розмитість переходу в сегнетофазу пов'язують з флуктуаціями концентрації амонію. Для зразків з меншими x сегнетофаза настає при вищих температурах, ніж для зразків з більшими x . Таке поясне-

ння підтверджується в роботі [57], де в певному інтервалі температур (7-10К) на дифракційних картинах від дифракції нейтронів на кристалах $Rb_{0.9}(ND_4)_{0.1}D_2AsO_4$ існують максимуми інтенсивності, характерні для пара- і сегнетофази. Вони свідчать про співіснування двох фаз.

Наявність низькотемпературних піків для $\epsilon''_{11}(T, \nu)$ і $\epsilon''_{33}(T, \nu)$ в точці $T_g(x)$ в області сегнетофази пов'язують зі співіснуванням скло- і сегнетофази. Зокрема, згадане співіснування фаз було виявлено на основі вимірювань $\epsilon''_{11}(T, \nu)$ в кристалах $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ при $x=0.15$ і 0.17 [50], $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2AsO_4$ [16, 18, 51, 53], $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ [54], $Rb_{0.96}(ND_4)_{0.04}D_2AsO_4$ [54, 58]. Автори цих робіт вважають, що в області сегнетофази мають місце малі включення з концентрацією NH_4 , характерною для області склофази. Вони при деякій температурі $T_g(x)$ переходять в стан протонного скла. При зменшенні x температура $T_g(x)$ знижується. Це пов'язують зі зменшенням розмірів та кореляційної довжини кластерів, що перейшли в стан скла і, як наслідок, при малих x має місце більш швидка динаміка, ніж при x , ближчих до області склофази.

В роботі [53] досліджені $\epsilon''_{11}(T, \nu)$ і криві Коула-Коула при різних частотах для малих концентрацій $x=0; 0.01; 0.05; 0.1$ сполук $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2AsO_4$ і $Rb_{1-x}(ND_4)_xD_2AsO_4$. Для $x=0.05; 0.1$ нижче певної температури $T_g(\nu, x)$ виявлено співіснування фази низькотемпературного протонного скла і неоднорідної сегнетоелектричної фази. Криві Коула-Коула демонструють виникнення розподілу часів релаксації нижче $T_g(\nu, x)$.

В роботі [18] досліджені температурні залежності спонтанної поляризації для $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2AsO_4$ і $Rb_{1-x}(ND_4)_xD_2AsO_4$ (при $x=0.0; 0.08$), а також поперечних проникностей $\epsilon'_{11}(1кГц, T)$ ($x=0.8; 0.4$ для $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2AsO_4$ і $x=0.8; 0.28$ $Rb_{1-x}(ND_4)_xD_2AsO_4$ і $\epsilon'_{11}(1кГц, T)$ ($x=0.0$). Показано, що для $x=0.08$ в області температур вище $T_g(x)$ і нижче $T_c(x)$ поляризація зразка пропорційна вкладу так званого втраченого діелектричного відгуку

$$P_{sd}(T) = P_{so} \frac{\Delta \epsilon'_{a1}(T)}{\epsilon'_a(T, x=0.4)}; \quad \Delta \epsilon'_{a1}(T) = \epsilon'_a(T, x=0.4) - \epsilon'_a(T, x=0.08).$$

Концентраційна область антисегнетофази. В цій області при високих температурах існує фаза високотемпературного протонного скла, оскільки параметр q_{EA} , отриманий із ширин ліній ЯМР в кристалах $Rb_{1-x}(ND_4)_xD_2PO_4$ відмінний від нуля і при пониженні температури зростає [39, 59].

При пониженні температури при певній температурі $T_N(x)$ відбу-

вається фазовий перехід в антисегнетоелектричну фазу. $T_N(x)$ максимальна при $x=1$ і знижується при зменшенні x , а при деякому критичному x зануляється і починається область склофазу. Отримана в роботі [35] температурна залежність частоти лінії комбінаційного розсіяння, що відповідає коливанням ν_2 тетраєдрів PO_4 в кристалах $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$, при $x=0.8$ має два згини при 130K і 65K. Перший згин відповідає температурі $T_f(x)$ початку замороження протонів на зв'язках О-Н...О, аналогічно як і в області склофазу. Другий згин відповідає температурі $T_N(x)$ переходу в антисегнетофазу, тому що нижче $T_N(x)$ частота ν_2 зростає внаслідок утворення кластерів $\text{NH}_4\text{-PO}_4$. В [35] 2 згини спостерігаються також і в області сегнетофазу при $x=0.2$: перший – при $T_f(x)$, другий – при $T_c(x)$.

На основі експериментальних даних для поперечної діелектричної проникності $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ [3, 4], $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$ [12], $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$ [17] та $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ [19, 22, 60] встановлено, що $\varepsilon'_{11}(T, \nu)$ в концентраційній області антисегнетофазу при $T > T_N(x)$, подібно як і в областях скло- і сегнетофазу, зростає при зниженні температури, однак величина $\varepsilon'_{11}(T, \nu)$ дещо більша ніж в цих областях концентрацій. При $T < T_N(x)$ $\varepsilon'_{11}(T, \nu)$ значно менша, ніж при $T > T_N$ і слабо спадає зі зниженням температури. Поблизу $T_N(x)$ має місце різкий спад $\varepsilon'_{11}(T, \nu)$, який при $x \rightarrow 1$ перетворюється у розрив. При x близьких до області склофазу цей спад стає більш пологим, а максимум $\varepsilon'_{11}(T, \nu)$ в точці $T_N(x)$ стає заокругленим, тобто фазовий перехід розмивається. В [3] при деякій температурі $T_g(\nu)$ $\varepsilon'_{11}(T, \nu)$ кристалу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ при $x=0.75$ має різкий спад.

Як показано в роботі [60], $\varepsilon_{33}(T, \nu)$ для $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ при $x=0.8$ і 0.9, якісно подібна до $\varepsilon_{11}(T, \nu)$, тільки майже в 2 рази менша. Більше для $\varepsilon_{33}(T, \nu)$ в області антисегнетофазу немає експериментальних даних, за винятком $x=1$.

В антисегнетоелектричній області фазової діаграми на основі вимірювань температурної і частотної залежності $\varepsilon_{11}(T, \nu)$ виявлено співіснування фази дейтронного скла і антисегнетоелектричної фази для системи $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{AsO}_4$ при ($x=0.39, 0.55, 0.69$) [61]. На співіснування двох фаз вказує при $T \leq 100\text{K}$ слаба частотна дисперсія для температурної залежності проникностей (на 2 порядки менше ніж в області лише з фазою дейтронного скла при $x=0.28$).

В роботі [62] на прикладі системи $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$ вивчена можливість співіснування в такого класу системах різних фаз (РЕ-динамічно-невпорядкованої параелектричної фази, РГ- структурно невпорядкованої фази протонного скла, ФЕ- сегнетоелектричної

і АФЕ- антисегнетоелектричної фази). Приведені експериментальні докази такого співіснування при різних x .

Температурна залежність молярної теплоємності в області антисегнетофазу, як показано в [47] для $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ при $x=0.79$ і 0.89, має 2 піки: один в точці T_N , а інший, значно менший, знаходиться на кілька градусів нижче T_N і залишається непояснений. Враховуючи труднощі авторів даної роботи в поясненні отриманих результатів, а також надто великий, на нашу думку, пік для згаданих концентрацій x , можна зробити висновок про можливу їх недостовірність.

На жаль, експериментальні дані для обох діелектричних проникностей в роботах різних авторів не узгоджуються між собою. Розглянемо конкретні приклади таких розбіжностей. Спочатку відзначимо, що приведені нижче значення $\varepsilon_{11}(T, \nu)$ і $\varepsilon_{33}(T, \nu)$ отримані при різних частотах. Проте ці частоти настільки малі, що діелектрична проникність слабо залежить від них при вказаних нижче температурах. В сполуках $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ при $x = 0.25$, $T = 60\text{K}$ $\varepsilon'_{33}(T, \nu) \approx 340$ в роботі [2] при ($\nu=1\text{кГц}$) і $\varepsilon'_{33}(T, \nu) \approx 250$ в [3] ($\nu=300\text{Гц}$). Інший приклад, в роботах [2] і [7] при $T = 60\text{K}$ і близьких концентраціях відповідно $x = 0.4$ і 0.43, частотах $\nu=1\text{кГц}$ і 12кГц $\varepsilon'_{33}(T, \nu) \approx 140$ і $\varepsilon'_{33}(T, \nu) \approx 65$, тобто відрізняються більше ніж в 2 рази. При $x = 0.5$ в роботах [2](1кГц) і [6](50кГц) $\varepsilon'_{11}(T, \nu)$ на 40% більша ніж в [3](10кГц); при $x = 0.7$ в [2](1кГц) $\varepsilon'_{11}(T, \nu)$ на 30% більша ніж в [3](10кГц) і [4](70кГц); а при $x = 0.43$ в [7](12кГц) $\varepsilon'_{11}(T, \nu)$ на 80% менша ніж в [2](1кГц) при близькій концентрації $x = 0.4$. В сполуках $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$ при $x = 0.4$ в [7](12кГц) $\varepsilon'_{11}(T, \nu)$ приблизно в 2 рази менша ніж менша ніж в [14](116Гц). В $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$ $\varepsilon'_{11}(T, \nu)$ в [18](1кГц) при $x = 0.4$ на 20%, а в [17](10кГц) при $x = 0.44$ на 10% менша ніж в [15](30кГц) при $x = 0.35$, причому в [17] зі зменшенням x зменшується $\varepsilon'_{11}(T, \nu)$. В сполуках $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ при $x = 0.39$ [21](20Гц) $\varepsilon'_{33}(T, \nu)$ приблизно в 2 рази більша, ніж при $x = 0.32$ в [20](0.1Гц), хоча зі зменшенням x $\varepsilon'_{33}(T, \nu)$ в [20] сильно зростає. Крім того, є ще багато інших експериментальних даних, які не узгоджуються між собою в межах 10%. Такі розбіжності можна пояснити неточністю вимірювань $\varepsilon_{11}(T, \nu)$ і $\varepsilon_{33}(T, \nu)$ а також неточністю визначення концентрації x . Концентрація x амонію в кристалі $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ нелінійно залежить від його концентрації в розчині під час вирощування даного кристалу [36].

Температура $T_g(x)$, що відповідає максимуму $\varepsilon''_{11}(T, \nu)$ і різкому спаду $\varepsilon'_{11}(T, \nu)$, не узгоджується в різних експериментах. Зокрема,

для $\text{Rb}_{0.5}(\text{ND}_4)_{0.5}\text{D}_2\text{PO}_4$ в [12] $T_g=59\text{K}$ при $\nu=1\text{кГц}$, а в [9] $T_g=53\text{K}$ при $\nu=10\text{кГц}$, причому і в [12] і в [9] $T_g(x)$ зростає з частотою.

В області сегнетофази погано узгоджуються між собою температури T_c в різних авторів. Зокрема T_c , знайдені для кристалів $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$ по максимуму $\varepsilon'_{33}(T, \nu)$ в [17], приблизно на 10K більші, ніж T_c , знайдені по максимуму $\varepsilon'_{11}(T, \nu)$ в [16]. Це означає, що або вказана в [17] концентрація завищена, або вказана в [16] – занижена.

Експериментальні дані для $\varepsilon'_{11}(T, \nu)$ в області антисегнетофази також погано узгоджуються між собою. Зокрема в роботі [4] $\varepsilon'_{11}(T, \nu)$ кристалу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ при $x=0.9$, виміряна під час охолодження кристалу, виявилася на 20% більша, ніж при нагріванні і на 10% більша, ніж в [3]. А в [60] для $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ при $x=0.8$ $\varepsilon'_{11}(T, \nu)$ майже в 3 рази менша, ніж в [19].

На жаль, в роботах, де виміряні компоненти тензора діелектричної проникності при певній концентрації не узгоджується з відповідними результатами, отриманими в попередніх роботах, не пояснюють причини такої неузгодженості. На нашу думку, основною причиною неузгодженості згаданих вище характеристик може бути складність вирощування однакових зразків при заданому x , оскільки в цих зразках, як було сказано вище, співіснують області з різними x . Не зважаючи на вказані вище кількісні розходження експериментальних даних для діелектричних проникностей сполук типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$, їх якісна поведінка є приблизно однаковою в роботах різних авторів. У зв'язку з цим дуже важливими є теоретичні дослідження фізичних властивостей цих сполук.

1.2. Теоретичні дослідження сполук типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$

Сполуки типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$, в яких в певних областях концентрацій можливий стан протонного скла, в плані теоретичного опису досить подібні до магнітних сполук, в яких можливий стан спінового скла. Тому для пояснення деяких їх властивостей можна використати напрацьовані для моделей спінового скла теоретичні методи. Очевидно, що на основі отриманих для моделей спінового скла результатів неможливо описати поведінку протонних стекел, оскільки при їх отриманні не були враховані внутрішні випадкові електричні поля, які існують в цих сполуках, та їх реальна структура.

В роботах [63, 64] досліджено модель Ізінга в поперечному полі, яка враховує тунелювання протонів. В [63] константи взаємодії $J_{ij} = \pm J$ і відмінні від нуля лише між найближчими сусідами. В [64], як і в

моделі Шеррінгтона-Кіркпатріка [65], J_{ij} далекосяжні і флюктуують з функцією розподілу Гауса. На основі проведених в цих роботах в наближенні середнього поля розрахунків встановлено, що в обох випадках тунелювання понижує температуру фазового переходу з парафази в склофазу T_g , в сегнетофазу T_c і в антисегнетофазу T_N .

В роботах [45, 66, 67] досліджується модель Ізінга в поперечному полі Ω_i , в якій також враховано внутрішнє випадкове поздовжнє поле h_i .

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} S_i^z S_j^z - \sum_i \Omega_i S_i^x - \sum_i (E + h_i) S_i^z, \quad (1.1)$$

де E – зовнішнє однорідне поле. При цьому при розрахунках використовується гаусівський розподіл випадкової взаємодії з безмежним радіусом дії ($\langle J_{ij}^2 \rangle_c = x(1-x) \cdot \text{const}(i-j)$) і хаотичного деформацийного поля h_i ($\langle h_i \rangle = 0$, $\langle h_i^2 \rangle \sim x(1-x)$). В роботі [66] в рамках реплічно-симетричного підходу отримана і досліджена система рівнянь для невідомих p, q, r

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

де α, β – номери реплік, та вирази для вільної енергії, сприйнятливості χ , лінії нестійкості для RS-наближення (лінія Алмейда-Таулеса). Було показано, що температура переходу в склофазу T_g існує тільки при $\langle h_i^2 \rangle_c = 0$ і відповідає піку на температурній залежності $\chi(T)$. Внутрішнє хаотичне поле ($\langle h_i^2 \rangle_c \neq 0$) приводить до існування стану протонного скла при довільній високій температурі вище T_g ($q_{EA} > 0$, $q_{EA} \xrightarrow{T \rightarrow \infty} 0$) та згладжування піку на температурній залежності $\chi(T)$. Автори цієї роботи розраховували (при $\Omega_i = 0$) функцію розподілу локальних полів $P(h) = \langle \delta(h - h_i - \sum_j J_{ij} S_j) \rangle$. Її форма

при високих температурах близька до гаусівської, а з пониженням температури або збільшенням $\langle h_i^2 \rangle_c$ перетворюється на двопікову з мінімумом при $h = 0$. Така форма лінії $P(h)$ якісно узгоджується із експериментально спостережуваною формою спектральних ліній ЕПР [24] і ЯМР [68]. Температурна залежність параметра q_{EA} , розрахована на основі моделі [66], добре узгоджується із другим моментом функції розподілу спектральних ліній ЕПР [24] і ЯМР [39, 68]. В роботах [25, 69] для моделі з гамільтоніаном (1.1) при $\Omega_i = 0$ на основі рівняння Глаубера розраховано форму лінії ЕПР (однопікову при високих температурах і двопікову при низьких), яка добре

узгоджується з експериментальною в широкому інтервалі температур ($T = [10K, 150K]$). Для цієї моделі, як показано в [45], параметр $q_{EA} \rightarrow 1$ при $\Omega_i = 0$, $T \rightarrow 0$. При наявності тунелювання ($\Omega_i \neq 0$) $q_{EA} < 1$ при всіх T , що означає неповне замороження.

В роботі [67] для моделі з гамільтоніаном (1.1) методом реплік розраховано параметр порядку m і параметр q_{EA} , а також побудовано фазові діаграми при різних значеннях поперечного поля та дисперсії випадкових полів. Оскільки при наявності випадкових полів $q_{EA} > 0$ при всіх T , то температуру переходу в склофазу $T_g(x)$ в даній роботі вводять, як температуру, нижче якої реплічно-симетричний розв'язок нестійкий. Тобто має місце порушення реплічної симетрії, а система переходить в неергодичний стан. Встановлено, що випадкові поля понижують температури T_g , T_c і T_N , а також розширюють область склофазу. Показано, що між областю склофазу і сегнетофазу існує фаза, в якій $m \neq 0$ і реплічно-симетричний розв'язок нестійкий, і яку автори називають областю співіснування скло- і сегнетофазу.

Якщо в (1.1) поля h_i мають функцію розподілу у вигляді двох гаусіан, то на лінії розділу сегнето- і парафазу з'являється критична точка, а фазовий перехід із сегнето- в парафазу стає переходом першого роду [70].

В роботі [71] представлено динамічне узагальнення статичного підходу роботи [66]. Розглядаються сполуки $Rb_{1-x}(ND_4)_xD_2PO_4$, $Rb_{1-x}(ND_4)_xD_2AsO_4$, які описуються гамільтоніаном.

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} S_i^z S_j^z - \sum_i (E + h_i) S_i^z - g \sum_{i,k} (b_k + b_{-k}^+) S_i^x, \quad (1.2)$$

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

Тут в ізінгівський гамільтоніан введено взаємодію псевдоспінів з термостатом фононів. Це приводить до дебаєвського характеру релаксації [71]

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

де p, q - поляризація і параметр Едвардса-Андерсона задовольняють системі

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

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

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

Кількісне порівняння отриманих результатів з експериментальними даними проводиться тільки для температурного ходу піка $\varepsilon''(\omega)$, що приводить до результатів

$$\varepsilon''_{teor}(\omega_p) = 0.027T - 0.10;$$

$$\varepsilon''_{exp}(\omega_p) = 0.04T - 0.57 (Rb_{0.7}(ND_4)_{0.3}D_2AsO);$$

$$\varepsilon''_{exp}(\omega_p) = 0.11T - 3.411 (Rb_{0.6}(ND_4)_{0.4}D_2PO_4).$$

Автори вважають, що запропонований ними простий підхід може бути корисним для опису діелектричних властивостей дейтронних стеккол. Однак, побудована на основі даної моделі релаксаційна теорія дейтерованих сумішей [71] не описує коректно частотну залежність спостережуваної діелектричної проникності.

Описані вище роботи, в основі яких лежить модель Ізінга з поперечним полем та поздовжнім випадковим полем мають той недолік, що вони не враховують реальної структури сполук типу $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$. Крім того, в цих роботах взаємодії далекою-жні (типу Шерінгтона-Кіркпатріка), тоді як в реальних сполуках основну роль відіграють взаємодії між найближчими сусідами.

Вперше теорія суміші $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$, яка враховує її реальну структуру, була запропонована в роботі [72]. Її автори використали псевдоспіновий гамільтоніан для опису енергетичних рівнів протонів біля тетраєдрів PO_4 і кластерне наближення для розрахунку критичних ліній $T_c(x), T_N(x)$ (розклад по параметру впорядкування $1/N \sum_{i=1}^N \langle S_i \rangle$) та $T_g(x)$ (розклад по параметру впорядкування $1/N \sum_{i=1}^N (\langle S_i \rangle)^2$). Було отримано якісний опис спостережуваної для цих сполук фазової діаграми.

Пізніше кластерний підхід було використано і в роботах [73, 74]. Зокрема, в роботі [73] для дослідження сумішей $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ запропонована псевдоспінова модель, яка враховує конфігураційну

енергію кластера протонних зв'язків навколо тетраедра PO_4 і далекосяжну взаємодію W

$$H_{cl} = \frac{V}{4} (S_1 S_2 + S_2 S_3 + S_3 S_4 + S_4 S_1) + \frac{U}{4} (S_1 S_3 + S_2 S_4) - \sum_{i=1}^4 (\varphi_{cl,i} + W \langle S_i \rangle) S_i.$$

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

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

Вільна енергія представлена як суміш енергій трьох фаз

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

з імовірностями p_+ для сегнетофази, p_- для антисегнетофази і p_0 для нейтральної фази.

Автори вважають, що стан кожного тетраедра формується шістьма позиціями іонів (Rb або NH_4). Так як з шести позицій є дві найближчі, то сегнетостан (антисегнетостан) тетраедра формується, коли вони зайняті Rb (NH_4). В інших ситуаціях формується нейтральний стан. З аналізу коефіцієнтів розкладу вільної енергії по параметрах $\langle S_1 \rangle + \langle S_3 \rangle$; $\langle S_1 \rangle - \langle S_3 \rangle$ знайдені області існування сегнетофази ($0 < x < 0.2$ при $T = 0$) і антисегнетофази ($0.75 < x < 1$ при $T = 0$) на фазовій діаграмі системи, які близькі до експерименту.

Дану модель автори використали для опису діаграми стану в області протонного скла ($0.2 < x < 0.75$ при $T = 0$) в роботі [74]. Тут було використано наближення реплічної симетрії при усередненні вільної енергії системи з параметром аналогічним параметру Едвардса-Андерсона $q = \langle S_{f\alpha} S_{f\beta} \rangle$ (α, β - нумерують репліки). Розраховані аналітично вирази для статсуми $L(n, q)$ і температури склування $T_g(n)$ (коли $q = 0$) для числа реплік $n=2, 3, 4$. Вираз для довільного значення n знайдено тільки для $T_g(n)$. Звідси знайдено вираз для T_g

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

Отже, в роботах [73,74] немає єдиного підходу до опису всіх станів даного класу сполук.

Оригінальний підхід для опису термодинамічних властивостей протонних стекел запропоновано в роботах [75-77]. Гамільтоніан моделі містить частини, які відповідають за сегнетовпорядкування по осі Z (S^z -компоненти класичного спіну) і за антисегнетовпорядкування (S^x -компоненти). Обмежуючись квадратичними членами по гамільтоніану при усередненні вільної енергії по концентраціях методом реплік в наближенні реплічної симетрії отримано систему рівнянь для параметрів сегнето- p і антисегнетовпорядкування ξ , а також параметрів ближнього впорядкування g_z, g_x (кореляція між найближчими дипольними моментами)

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

де 1, 2 - підгратки вузла i , $\langle \dots \rangle_c$ - усереднення по конфігураціях. Побудована фазова діаграма для $Rb_n(NH_4)_{1-n}H_2AsO_4$ якісно узгоджується з експериментальною. При високих температурах ($T \geq 210K$) параметри $p = 0, \xi = 0$, а для $g_{z,1}, g_{x,1}$ існують єдині розв'язки, які відповідають області парафази. Область протонного скла автори пов'язують з виникненням додаткових розв'язків для пари g_z, g_x при $p = 0, \xi = 0$ (при низьких температурах максимальне число розв'язків рівне 5). Автори описують флуктуації дипольних моментів параметрами, які є середніми між дипольними моментами найближчих спінів g_z, g_x . В даній роботі автори не враховують кореляцію дипольного момента самого з собою типу $\langle \langle S_{i1}^z S_{i1}^z \rangle \rangle_c$, який міряється на експериментах на експериментах ЕПР, ЯМР як параметр Едвардса-Андерсона. Такі кореляції на нашу думку є більш суттєвими, ніж кореляції між сусідніми тетраедрами. В представленому підході не враховуються також явно флуктуації деформаційного внутрішнього поля, які можна оцінити по температурній залежності параметра Едвардса-Андерсона.

Таким чином теоретичний опис термодинамічних і діелектричних властивостей сполук з водневими зв'язками типу $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$, в яких можливий перехід в стан протонного скла, з врахуванням структурних особливостей і різних типів взаємодій є до сих пір складною і нерозв'язаною задачею статистичної фізики. Особливо актуальною теоретичною проблемою залишається опис в рамках мікроскопічного підходу динамічних властивостей даного типу сумішей. Тут важливо описати температурний хід дійсної і уявної частин поздовжньої і поперечної діелектричних проникностей

при різних частотах. Особливо цікавим є дослідити низькотемпературний хід уявних частин діелектричної проникності при низьких частотах.

В роботах [78]- [81] була запропонована теорія статичних властивостей модельних протонних стекел з довільним радіусом конкуруючих взаємодій. В роботах [82, 83] подібний підхід використано для опису термодинамічних і діелектричних властивостей сполук з водневими зв'язками $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$ і $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$, в яких суттєву роль при формуванні енергетичних рівнів відіграє кореляція протонів поблизу тетраедрів PO_4 . Метою даної роботи є розрахунок термодинамічних і динамічних характеристик сполук типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ при різних температурах, концентраціях і частотах, відповідно.

2. Термодинамічні властивості сполук типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$

Як відомо, в рамках псевдоспін-фононої моделі для опису термодинамічних та діелектричних характеристик сегнетоактивних сполук з водневими зв'язками іонні змінні можна виключити [84]. Розрахунки фізичних характеристик цих матеріалів проводиться тоді в рамках псевдоспінкової моделі з перенормованими параметрами, в тому числі і дипольними моментами водневих зв'язків $\vec{d}_{f,\alpha}$ ($\alpha = +$ для RDP, $\alpha = -$ для ADP)

$$\begin{aligned} \vec{d}_{1\alpha} &= (d_\alpha^x, 0, d_\alpha^z), \quad \vec{d}_{3\alpha} = (-d_\alpha^x, 0, d_\alpha^z), \quad \vec{d}_{2\alpha} = (0, -d_\alpha^y, d_\alpha^z), \quad \vec{d}_{4\alpha} = (0, d_\alpha^y, d_\alpha^z); \\ \vec{P}_\alpha^{A(B)} &= \sum_{f \in A(B)} \vec{d}_{f,\alpha} \eta_{f,\alpha}^{A(B)}; \quad \eta_{f,\alpha}^{A(B)} = \langle S_{f,\alpha} \rangle^{A(B)}. \end{aligned} \quad (2.1)$$

Тут введено ефективний дипольний момент тетраедра \vec{P}_α , символ $\langle \dots \rangle$ означає термодинамічне усереднення, а сумування $f = A(B)$ проводиться по зв'язках, на яких впорядкований протон найближчий до даного тетраедра $A(B)$. Для RDP поляризація тетраедра може прийняти два протилежні значення: по осі c , коли два протони впорядковуються біля верхнього ребра тетраедра ($\eta_f = \eta$), і в протилежному напрямку, коли два протони впорядковуються біля нижнього ребра тетраедра ($\eta_f = -\eta$)

$$\eta_f = \eta \Rightarrow \vec{P}_+^{A(B)} = (0, 0, 2d_+^z \eta); \quad \eta_f = -\eta \Rightarrow \vec{P}_+^{A(B)} = (0, 0, -2d_+^z \eta). \quad (2.2)$$

Для ADP - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ елементарна комірка в два рази більша ніж для RDP і окрім “ A ”, “ B ” в неї входять також тетраедри “ A' ”, “ B' ”. Оскільки поляризації їх протилежні до поляризації тетраедрів “ A ”, “ B ”, сумарна поляризація комірки дорівнює нулю:

$$\begin{aligned} -\eta_{1,-}^A &= -\eta_{2,-}^A = \eta_{3,-}^A = \eta_{4,-}^A = \eta; & \vec{P}_-^A &= -\vec{P}_-^{A'} = (-d_-^x \eta; +d_-^y \eta; 0) \\ -\eta_{1,-}^B &= \eta_{2,-}^B = \eta_{3,-}^B = -\eta_{4,-}^B = \eta; & \vec{P}_-^B &= -\vec{P}_-^{B'} = (-d_-^x \eta, -d_-^y \eta, 0). \end{aligned} \quad (2.3)$$

Для ADP - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ зміну знака $\eta_{f,-}^{A(B)}$ при переході до тетраедрів “ A' ”, “ B' ” можна врахувати наступним чином (\vec{n} вектор комірки RDP, \vec{k}_*^z - вектор на границі зони Брілюена в напрямку Z)

$$\eta_{m,f,-}^{A(B)} = e^{i\vec{n}\vec{k}_*^z} \cdot \eta_{f,-}^{A(B)}. \quad (2.4)$$

Таким чином, для ADP, як і для RDP будемо використовувати елементарну комірку з тетраедрами “ A ” і “ B ”.

Гамільтоніан змішаної системи $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ запишемо у вигляді:

$$\begin{aligned} H(\{h\}) &= - \sum_{n,f} \left(\vec{d}_{nf} \cdot [\vec{E} + \vec{G}_n] \right) S_{nf} + \sum_n [H_A(n) + H_B(n)] - \\ & - \frac{1}{2} \sum_{n,f} \sum_{n',f'} J_{nf,n'f'} S_{nf} S_{n'f'}; \\ H_A(n) &= \frac{V_n}{4} (S_{n1}S_{n2} + S_{n2}S_{n3} + S_{n3}S_{n4} + S_{n4}S_{n1}) + \\ & + \frac{U_n}{4} (S_{n1}S_{n3} + S_{n2}S_{n4}) + \frac{\Phi_n}{16} S_{n1}S_{n2}S_{n3}S_{n4}. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Тут $S_{nf} = \pm 1$ - оператори положення протона на водневому зв'язку $f = 1, 2, 3, 4$ в коміріці \vec{n} або в тетраедрі R , \vec{E} - зовнішнє однорідне електричне поле, \vec{G}_n - внутрішнє випадкове деформаційне поле, $J_{nf,n'f'}$ - далекосяжна взаємодія між протонами на зв'язках, $H_A(n)$, $H_B(n)$ - конфігураційна енергія тетраедрів “ A ”, “ B ”. Будемо враховувати в даній роботі два конфігураційні стани тетраедра:

$$V_\alpha = -\frac{1}{8} w_{1\alpha}, \quad U_\alpha = \frac{1}{8} (w_{1\alpha} - 2\varepsilon_\alpha), \quad \Phi_\alpha = \frac{1}{8} (w_{1\alpha} + 2\varepsilon_\alpha - 4w_\alpha), \quad \alpha = +, -. \quad (2.6)$$

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

$$\varepsilon_+ = \varepsilon_{\alpha+} - \varepsilon_{s+}, \quad w_+ = \varepsilon_{1+} - \varepsilon_{s+}, \quad w_{1+} = \varepsilon_{o+} - \varepsilon_{s+}. \quad (2.7)$$

У випадку станів “–” використовуємо ті самі співвідношення для $V_\alpha, U_\alpha, \Phi_\alpha$, але з іншими значеннями $\varepsilon_\alpha, w_\alpha, w_{1\alpha}$

У випадку змішаного кристалу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ частина іонних положень зайнята Rb з імовірністю $c_+ = 1 - x$, NH_4 з імовірністю $c_- = x$. Таким чином функцію розподілу сильно випадкового енергетичного параметра ε_α (для $w_\alpha, w_{1\alpha}$ аналогічно) якісно можна записати у вигляді

$$p(\sigma) = (1-x)\delta(\sigma - \varepsilon_+) + x\delta(\sigma - \varepsilon_-) = c_+\delta(\sigma - \varepsilon_+) + c_-\delta(\sigma - \varepsilon_-). \quad (2.8)$$

Стан дипольного моменту на зв'язку $\vec{d}_{f,\alpha\alpha_f}$ визначається станами α, α_f двох тетраедрів, які він з'єднує. Дипольний момент примітивної комірки $\langle \vec{P} \rangle_c$ має вигляд

$$\langle \vec{P} \rangle_c \approx \sum_{f=1}^4 \langle \vec{d}_f \rangle_c \bar{\eta}_f, \quad \langle \vec{d}_f \rangle_c = \sum_\alpha \sum_\beta c_\alpha c_\beta \vec{d}_{f,\alpha\beta}, \quad \bar{\eta}_f = \langle \langle S_f \rangle \rangle_c. \quad (2.9)$$

Ми будемо в даній роботі досліджувати тільки дві реалізації наборів усереднених по конфігураціях значень $\bar{\eta}_f = \bar{\eta}$, $-\bar{\eta}_{1,-}^A = \bar{\eta}_{2,-}^A = \bar{\eta}_{3,-}^A = -\bar{\eta}_{4,-}^A = \bar{\eta}$, які відповідають сегнето- та антисегнетовпорядкуванню. Це дозволяє використовувати комірку RDP, куди входять 2 тетраедра і 4 водневих зв'язки. Тепер середню вільну енергію $\langle \mathbf{F} \rangle$, що припадає на комірку можна записати у вигляді

$$-\beta \langle \mathbf{F} \rangle = - \sum_{f=1, \in A}^4 \langle F_f^{(0)} \rangle_c + \langle F_A^{[0]} \rangle_c + \langle F_B^{[0]} \rangle_c - \quad (2.10)$$

$$-\beta \sum_{f=1, \in A}^4 \varphi_{L,f} \langle F_f^{(1)} \rangle_c + \frac{\beta}{2} \sum_{f, f'=1, \in A}^4 \langle J_{f, f'}(\vec{k}_*) \rangle_c \langle F_f^{(1)} \rangle_c \langle F_{f'}^{(1)} \rangle_c,$$

причому $\vec{k}_* = \vec{0}_*$ для сегнетовпорядкування $\langle F_f^{(1)} \rangle_c = \langle F^{(1)} \rangle_c$, $\vec{k}_* = \vec{k}_*^z$ для антисегнетовпорядкування $-\langle F_1^{(1)} \rangle_c = \langle F_2^{(1)} \rangle_c = \langle F_3^{(1)} \rangle_c = -\langle F_4^{(1)} \rangle_c = \langle F^{(1)} \rangle_c$. Використаємо наступні позначення для середніх по різних випадкових полях від одночастинкової $F_f^{(0)}$ та кластерної $F_{1234}^{[0000]}$ твірних функцій

$$\langle F_f^{(0)} \rangle_c = \langle F^{(0)}(\xi_f) \rangle_c = \langle F^{(0)}(\kappa_f + \sigma + g_x + g_y + g_z) \rangle_{\sigma, \vec{g}} = \int \dots \int d\sigma R(\sigma, 2q) \rho_t(g_x) \rho_t(g_y) \rho_z(g_z) dg_x dg_y dg_z F^{(0)}(\kappa_f + \sigma + g_x + g_y + g_z), \quad (2.11)$$

$$\begin{aligned} \langle F_A^{[0]} \rangle_c &= \langle F_{1234}^{[0000]} \rangle_c = \langle F^{[0000]}(\xi_1|\xi_2|\xi_3|\xi_4|R) \rangle_c = \\ &= \int \dots \int \prod_{f=1}^4 d\sigma_f R(\sigma_f, q) \rho(g_x) \rho(g_y) \rho(g_z) dg_x dg_y dg_z \times \\ &\times \langle F^{[0000]}(\kappa_{cl,1} + \sigma_1 + g_1 | \dots | \kappa_{cl,4} + \sigma_4 + g_4 | R) \rangle_{\{\sigma\}, \vec{g}, R}. \end{aligned} \quad (2.12)$$

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

$$\begin{aligned} \kappa_f &= h_f + \bar{\varphi}_{L,f} + 2\bar{\varphi}_f; \quad \kappa_{cl,f} = h_f + \bar{\varphi}_{L,f} + \bar{\varphi}_f; \quad h_f = \left(\langle \vec{d}_f \rangle_c \cdot \vec{E} \right), \\ g_1 &= g_z - g_x, \quad g_2 = g_z + g_y, \quad g_3 = g_z + g_x, \quad g_4 = g_z - g_y. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Усереднення проводиться по випадкових кластерних полях з дисперсією q та випадкових деформаційних полях з дисперсіями $\langle G^2 \rangle_c$ для поперечних та поздовжніх компонент поля

$$R(\sigma, q) = \frac{e^{-\frac{1}{2} \frac{\sigma^2}{q}}}{\sqrt{2\pi q}}, \quad \rho(\sigma) = \frac{e^{-\frac{1}{2} \frac{\sigma^2}{\langle G^2 \rangle_c}}}{\sqrt{2\pi \langle G^2 \rangle_c}}, \quad \langle G^2 \rangle_c = 4x(1-x)Q_G. \quad (2.14)$$

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

$$\begin{aligned} F_f^{(0)} &= \ln [2 \text{ch}(\beta\xi_f)], \quad F_f^{(n)} = \partial^n / \partial(\beta\xi_f)^n F_f^{(0)}, \quad F_f^{(1)} = \text{th}(\beta\xi_f), \quad (2.15) \\ F_f^{(2)} &= 1 - \left(F_f^{(1)}\right)^2, \quad F_f^{(3)} = -2F_f^{(1)}F_f^{(2)}, \quad F_f^{(4)} = -2F_f^{(2)} \left[1 - 3\left(F_f^{(1)}\right)^2\right]. \end{aligned}$$

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

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

$$M_1^{[1]} = L_{1234}^{[1000]} / L_{1234}^{[0000]}, \dots, M_4^{[1]} = L_{1234}^{[0001]} / L_{1234}^{[0000]};$$

$$M_{11}^{[1,1]} = L_{1234}^{[2000]} / L_{1234}^{[0000]} \equiv 1, \dots, M_{14}^{[1,1]} = L_{1234}^{[1001]} / L_{1234}^{[0000]}, \quad (2.16)$$

$$0.5L_{1234}^{[0000]} = 0.5L(\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4 | R_\alpha) = 2a_\alpha ch(\beta\xi_1 - \beta\xi_3) ch(\beta\xi_2 - \beta\xi_4) +$$

$$+ ch(\beta\xi_1 + \beta\xi_2 + \beta\xi_3 + \beta\xi_4) + d_\alpha ch(\beta\xi_1 - \beta\xi_2 + \beta\xi_3 - \beta\xi_4) +$$

$$+ 2b_\alpha [ch(\beta\xi_1 + \beta\xi_3) ch(\beta\xi_2 - \beta\xi_4) + ch(\beta\xi_1 - \beta\xi_3) ch(\beta\xi_2 + \beta\xi_4)], \quad (2.17)$$

$$a_\alpha = \exp(-\beta\varepsilon_\alpha), \quad b_\alpha = \exp(-\beta w_\alpha), \quad d_\alpha = \exp(-\beta w_{1\alpha}).$$

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

$$H_A(\{\xi\}; S_1, S_2, S_3, S_4 | R) = H_A(\{0\}; S_1, S_2, S_3, S_4 | R) - \sum_{f=1}^4 \xi_f S_f$$

$$H_A(\{0\}; S_1, S_2, S_3, S_4 | R) = \quad (2.18)$$

$$= \frac{V_\alpha}{4} (S_1 S_2 + S_2 S_3 + S_3 S_4 + S_4 S_1) + \frac{U_\alpha}{4} (S_1 S_3 + S_2 S_4) + \frac{\Phi_\alpha}{16} S_1 S_2 S_3 S_4$$

Будемо використовувати таку саму модельну залежність для середніх від власних значень матриці далекосяжної взаємодії, як для дипольного моменту зв'язку:

$$\left\langle \nu_\mu(\vec{k}_*) \right\rangle_c = \bar{\nu}_\mu(\vec{k}_*) = \sum_\alpha \sum_\beta c_{\alpha c \beta} \bar{\nu}_{\mu, \alpha \beta}(\vec{k}_*) \approx$$

$$\approx c_+^2 \bar{\nu}_{\mu, ++}(\vec{k}_*) + c_-^2 \bar{\nu}_{\mu, --}(\vec{k}_*) + 2c_+ c_- \bar{\nu}_{\mu, 00}(\vec{k}_*). \quad (2.19)$$

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

$$U = U^+ = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{pmatrix}; \quad \langle J \rangle = \begin{pmatrix} \bar{J}_{11} & \bar{J}_{12} & \bar{J}_{13} & \bar{J}_{12} \\ \bar{J}_{12} & \bar{J}_{11} & \bar{J}_{12} & \bar{J}_{13} \\ \bar{J}_{13} & \bar{J}_{12} & \bar{J}_{11} & \bar{J}_{12} \\ \bar{J}_{12} & \bar{J}_{13} & \bar{J}_{12} & \bar{J}_{11} \end{pmatrix};$$

$$\hat{\nu} = \hat{U} \hat{J} \hat{U} = \begin{pmatrix} \bar{\nu}_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{\nu}_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{\nu}_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \bar{\nu}_4 \end{pmatrix}. \quad (2.20)$$

$$\bar{\nu}_1 = \bar{J}_{11} + 2\bar{J}_{12} + \bar{J}_{13}; \quad \bar{\nu}_2 = \bar{\nu}_4 = \bar{J}_{11} - \bar{J}_{13}; \quad \bar{\nu}_3 = \bar{J}_{11} - 2\bar{J}_{12} + \bar{J}_{13}. \quad (2.21)$$

З умови екстремуму вільної енергії знаходимо вираз для середнього $\bar{\eta}_f = \langle \langle S_{nf} \rangle \rangle_c$, кумулянтного параметра Едвардса-Андерсона $Q_{EA, f}$ та рівняння для невідомих $\bar{\varphi}_{L, f}$, $\bar{\varphi}_f$, q_f

$$\bar{\eta}_f = \left\langle F_f^{(1)} \right\rangle; \quad Q_{EA, f} = q_{EA, f} - \bar{\eta}_f^2; \quad q_{EA, f} = 1 - \left\langle F_f^{(2)} \right\rangle; \quad (2.22)$$

$$\left\langle F_f^{(1)} \right\rangle = \left\langle F_f^{[1000]} \right\rangle; \quad \left\langle F_f^{(2)} \right\rangle = \left\langle F_f^{[2000]} \right\rangle; \quad \bar{\varphi}_{L, f} = \sum_{f_1}^4 \bar{J}_{f f_1}(\vec{k}_*) \bar{\eta}_{f_1}.$$

При відсутності зовнішнього поля при сегнетовпорядкуванні ми отримуємо такі вирази для вільної енергії, середнього $\bar{\eta}_f = \langle \langle S_{nf} \rangle \rangle_c$, кумулянтного параметра Едвардса-Андерсона $Q_{EA, f}$ і рівнянь для невідомих $\bar{\varphi}_L$, $\bar{\varphi}$, q

$$\bar{\eta} = \bar{\eta}_f; \quad \bar{\varphi} = \bar{\varphi}_f; \quad \bar{\varphi}_L = \bar{\varphi}_{L, f}; \quad q = q_f;$$

$$-\beta \langle \mathbf{F}_F \rangle = -4 \left\langle F^{(0)} \right\rangle + 2 \langle F_A \rangle - 4\beta \bar{\varphi}_L \left\langle F^{(1)} \right\rangle + 2\beta \bar{\nu}_1(\vec{0}_*) \left\langle F^{(1)} \right\rangle^2;$$

$$\bar{\eta} = \left\langle F^{(1)} \right\rangle; \quad Q_{EA} = q_{EA} - \bar{\eta}^2; \quad q_{EA, f} = 1 - \left\langle F^{(2)} \right\rangle;$$

$$\left\langle F^{(1)} \right\rangle = \left\langle F^{[1000]} \right\rangle; \quad \left\langle F^{(2)} \right\rangle = \left\langle F^{[2000]} \right\rangle; \quad \bar{\varphi}_L = \bar{\nu}_1(\vec{0}_*) \bar{\eta}. \quad (2.23)$$

У випадку антисегнетовпорядкування при відсутності зовнішнього поля вільна енергія, середнє $\bar{\eta} = -\bar{\eta}_1 = \bar{\eta}_2$, кумулянтний параметр Едвардса-Андерсона $Q_{EA} = Q_{EA, f}$, і рівняння для невідомих $\bar{\varphi}_L$, $\bar{\varphi}$, q приймають вигляд

$$\bar{\eta} = -\bar{\eta}_{1(4)} = \eta_{2(3)}; \quad \bar{\varphi} = -\bar{\varphi}_{1(4)} = \bar{\varphi}_{2(3)}; \quad \bar{\varphi}_L = -\bar{\varphi}_{L, 1(4)} = \bar{\varphi}_{L, 2(3)}; \quad q = q_f;$$

$$-\beta \langle \mathbf{F}_{AF} \rangle = -4 \left\langle F^{(0)} \right\rangle + 2 \langle F_A \rangle - 4\beta \bar{\varphi}_L \left\langle F^{(1)} \right\rangle + 2\beta \nu_2(\vec{k}_*) \left\langle F^{(1)} \right\rangle^2;$$

$$\bar{\eta} = \left\langle F^{(1)} \right\rangle = - \left\langle F_1^{(1)} \right\rangle; \quad Q_{EA} = q_{EA} - \bar{\eta}^2; \quad q_{EA, f} = 1 - \left\langle F^{(2)} \right\rangle;$$

$$\left\langle F^{(1)} \right\rangle = \left\langle F^{[0100]} \right\rangle; \quad \left\langle F^{(2)} \right\rangle = \left\langle F^{[0200]} \right\rangle; \quad \bar{\varphi}_L = \bar{\nu}_2(\vec{k}_*) \bar{\eta}. \quad (2.24)$$

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

Статичну сприйнятливість досліджуваної системи запишемо в такому вигляді (v_e - об'єм комірки)

$$\chi_{ab} = -\frac{1}{T v_e} \sum_{f, f'} \bar{d}_{f'}^a \bar{d}_f^b \cdot \bar{\eta}'_{f f'} = -\frac{1}{T v_e} \sum_{\mu} \bar{d}_{\mu}^a \bar{d}_{\mu}^b \cdot \bar{\eta}'_{\mu};$$

$$\tilde{\eta}'_{ff'} = \frac{\partial \tilde{\eta}_f}{\partial h_{f'}}; \quad \tilde{d}'_\mu = \sum_f u_{\mu f} \tilde{d}'_f; \quad \tilde{\eta}'_\mu = \sum_{f,f'} u_{\mu f} u_{\mu f'} \tilde{\eta}'_{ff'}. \quad (2.25)$$

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

$$\begin{aligned} \tilde{\eta}'_1 &= \tilde{\eta}'_{11} + \tilde{\eta}'_{12} + \tilde{\eta}'_{13} + \tilde{\eta}'_{14}; & \tilde{\eta}'_2 &= \tilde{\eta}'_{11} + \tilde{\eta}'_{12} - \tilde{\eta}'_{13} - \tilde{\eta}'_{14}; \\ \tilde{\eta}'_3 &= \tilde{\eta}'_{11} - \tilde{\eta}'_{12} + \tilde{\eta}'_{13} - \tilde{\eta}'_{14}; & \tilde{\eta}'_4 &= \tilde{\eta}'_{11} - \tilde{\eta}'_{12} - \tilde{\eta}'_{13} + \tilde{\eta}'_{14}. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Нас будуть цікавити поздовжня χ_{33} та поперечна χ_{aa} сприйнятливості системи

$$\chi_{33} = -4 \frac{1}{T v_e} (\bar{d}^z)^2 \tilde{\eta}'_1; \quad \chi_{aa} = -\frac{1}{T v_e} (\bar{d}^a)^2 (\tilde{\eta}'_2 + \tilde{\eta}'_4), \quad a = 1, 2. \quad (2.27)$$

Для знаходження величин $\tilde{\eta}'_\mu$, які входять в сприйнятливість, упорядковано вираз для $\tilde{\eta}_f$ і рівняння для $\tilde{\varphi}_{L,f}, \tilde{\varphi}_f, q_f$ (2.22) по полях $h_{f'}$ і отримуємо рівняння для $\tilde{\eta}'_{ff'}, \tilde{\varphi}'_{ff'}$ і $q'_{ff'}$

$$\begin{aligned} & \left[1 - \langle \hat{F}^{(2)} \rangle \hat{J}(\vec{0}) \right] \cdot \hat{\eta}' = \langle \hat{F}^{(2)} \rangle \cdot \left[1 - 2\hat{\varphi}' \right] + \frac{1}{2} \langle \hat{F}^{(2)} \rangle \cdot 2\hat{q}', \\ & \left[2 \langle \hat{F}^{(2)} \rangle - \langle \hat{F}^{[11]} \rangle \right] \cdot \hat{\varphi}' + \frac{1}{2} \left[2 \langle \hat{F}^{(3)} \rangle - \langle \hat{F}^{[12]} \rangle \right] \cdot \hat{q}' = \\ & = \left[-\langle \hat{F}^{(2)} \rangle + \langle \hat{F}^{[11]} \rangle \right] \cdot \left[1 + \hat{J}(\vec{0}) \hat{\eta}' \right], \quad (2.28) \\ & \left[2 \langle \hat{F}^{(3)} \rangle - \langle \hat{F}^{[21]} \rangle \right] \cdot \hat{\varphi}' + \frac{1}{2} \left[2 \langle \hat{F}^{(4)} \rangle - \langle \hat{F}^{[22]} \rangle \right] \cdot \hat{q}' = \\ & = \left[-\langle \hat{F}^{(2)} \rangle + \langle \hat{F}^{[21]} \rangle \right] \cdot \left[1 + \hat{J}(\vec{0}) \hat{\eta}' \right]. \end{aligned}$$

Домножимо ці рівняння зліва і справа на унітарну матрицю U (2.20), в результаті чого всі матриці в рівняннях (2.28) стають діагональними або антидіагональними.

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

$$\hat{\tilde{F}}^{(2n)} = \bar{F}^{(2n)} \cdot \hat{I}; \quad \hat{\tilde{F}}^{(2n)} = U^+ \cdot \bar{F}^{(2n)} \cdot U \equiv \hat{F}^{(2n)}; \quad (2.29)$$

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

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

$$\begin{aligned} \hat{\varphi}' &= \begin{pmatrix} \tilde{\varphi}'_{11} & \tilde{\varphi}'_{12} & \tilde{\varphi}'_{13} & \tilde{\varphi}'_{14} \\ \tilde{\varphi}'_{12} & \tilde{\varphi}'_{11} & \tilde{\varphi}'_{14} & \tilde{\varphi}'_{13} \\ \tilde{\varphi}'_{13} & \tilde{\varphi}'_{14} & \tilde{\varphi}'_{11} & \tilde{\varphi}'_{12} \\ \tilde{\varphi}'_{14} & \tilde{\varphi}'_{13} & \tilde{\varphi}'_{12} & \tilde{\varphi}'_{11} \end{pmatrix}; \quad \tilde{\varphi}' = \hat{U} \hat{\varphi}' \hat{U} = \begin{pmatrix} \tilde{\varphi}'_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \tilde{\varphi}'_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{\varphi}'_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \tilde{\varphi}'_4 \end{pmatrix}; \\ \tilde{\varphi}'_1 &= \tilde{\varphi}'_{11} + \tilde{\varphi}'_{12} + \tilde{\varphi}'_{13} + \tilde{\varphi}'_{14}; \quad \tilde{\varphi}'_2 = \tilde{\varphi}'_{11} + \tilde{\varphi}'_{12} - \tilde{\varphi}'_{13} - \tilde{\varphi}'_{14}; \\ \tilde{\varphi}'_3 &= \tilde{\varphi}'_{11} - \tilde{\varphi}'_{12} + \tilde{\varphi}'_{13} - \tilde{\varphi}'_{14}; \quad \tilde{\varphi}'_4 = \tilde{\varphi}'_{11} - \tilde{\varphi}'_{12} - \tilde{\varphi}'_{13} + \tilde{\varphi}'_{14}; \end{aligned} \quad (2.30)$$

$$\begin{aligned} \hat{q}' &= \begin{pmatrix} q'_{11} & -q'_{12} & -q'_{13} & q'_{14} \\ q'_{12} & -q'_{11} & -q'_{14} & q'_{13} \\ q'_{13} & -q'_{14} & -q'_{11} & q'_{12} \\ q'_{14} & -q'_{13} & -q'_{12} & q'_{11} \end{pmatrix}; \quad \tilde{q}' = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \tilde{q}'_4 \\ 0 & 0 & \tilde{q}'_3 & 0 \\ 0 & \tilde{q}'_2 & 0 & 0 \\ \tilde{q}'_1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \tilde{q}'_1 &= q'_{11} - q'_{12} - q'_{13} + q'_{14}, \quad \tilde{q}'_2 = q'_{11} - q'_{12} + q'_{13} - q'_{14}, \\ \tilde{q}'_3 &= q'_{11} + q'_{12} - q'_{13} - q'_{14}, \quad \tilde{q}'_4 = q'_{11} + q'_{12} + q'_{13} + q'_{14}. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Середні від матриць парних похідних $\langle \hat{F}^{[11]} \rangle; \langle \hat{F}^{[22]} \rangle$ для антисегнетофази мають симетрію матриці $\tilde{\varphi}'$ і власні значення цих матриць $\langle \tilde{F}_\mu^{[11]} \rangle; \langle \tilde{F}_\mu^{[22]} \rangle$ запишуться у вигляді лінійних комбінацій, аналогічних до φ'_μ . Матриця $\langle \hat{F}^{[21]} \rangle$ має симетрію матриці \hat{q}' і після унітарного перетворення приймає вигляд аналогічний до антидіагональної матриці \tilde{q}' з відповідними елементами $\langle \tilde{F}_\mu^{[21]} \rangle$. Матриця $\langle \hat{F}^{[12]} \rangle$ є транспонованою до $\langle \hat{F}^{[21]} \rangle$. Після унітарного перетворення і виключення параметрів φ'_μ, q'_μ отримуємо вираз для кореляторів $\tilde{\eta}'_\mu$, які входять у сприйнятливість системи

$$\begin{aligned} \tilde{\eta}'_\mu &= - \left[D_\mu / B_\mu - \beta \bar{v}_\mu(\vec{0}) \right]^{-1} \xrightarrow{\text{ProtonGlassState}} \\ & - \left[2 / \tilde{F}_\mu^{[11]} - \left(1 - \bar{F}^{(1)} \right)^{-1} - \beta \bar{v}_\mu(\vec{0}) \right]^{-1}, \end{aligned} \quad (2.32)$$

$$\begin{aligned} D_\mu &= \left[2\bar{F}^{(2)} - \tilde{F}_\mu^{[11]} \right] \left[2\bar{F}^{(4)} - \tilde{F}_\mu^{[22]} \right] - \left[2\bar{F}^{(3)} - \tilde{F}_\mu^{[12]} \right] \left[2\bar{F}^{(3)} - \tilde{F}_\mu^{[21]} \right], \\ B_\mu &= \bar{F}^{(2)} \cdot \tilde{F}_\mu^{[11]} \left[2\bar{F}^{(4)} - \tilde{F}_\mu^{[22]} \right] + \bar{F}^{(2)} \tilde{F}_\mu^{[12]} \tilde{F}_\mu^{[21]} - 2 \left[\bar{F}^{(3)} \right]^2 \tilde{F}_\mu^{[11]}. \end{aligned}$$

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

3. Релаксаційна динаміка сумішей типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$

Динамічні характеристики змішаної системи $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ будемо вивчати на основі рівняння Глаубера для кореляційних функцій n -го порядку:

$$\begin{aligned} \left(\sum_{j=1}^n \nu_j + \partial/\partial t \right) \eta_{12\dots n}(t) &= \\ &= \sum_j \nu_j \left\langle S_1 \dots S_n F^{(1)}(h_j(t) + \bar{\varphi}_{L,j}(t) + \hat{\varphi}_j^- + \hat{\varphi}_j^+) \right\rangle_{\rho(t)}; \quad (3.1) \\ \eta_{12\dots n}(t) &= \langle S_1 \dots S_n \rangle_{\rho(t)}; \quad \nu_j = 1/\tau_{0,j}; \quad \bar{\varphi}_{L,j}(t) = \sum_j \bar{J}_{jj'}(\vec{k}_*) \bar{\eta}'_j(t). \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \varphi_j^+ &= -V_j/4 (S_{j_2} + S_{j_4}) - U_j/4 S_{j_3} - \Phi_j/16 S_{j_2} S_{j_3} S_{j_4}; \\ \varphi_j^- &= -V_j/4 (S_{j_2'} + S_{j_4'}) - U_j/4 S_{j_3'} - \Phi_j/16 S_{j_2'} S_{j_3'} S_{j_4'}. \quad (3.2) \end{aligned}$$

Зауважимо, що затравочний час релаксації $\tau_{0,j}$ може бути виражений через кореляційні функції іонної підсистеми.

В рамках використаного нами кластерного наближення нумерація індексів зв'язків i, j не буде виходити за межі одного тетраедра (як приклад використовуємо тетраедр "B" з індексами $f, f' = 1 \div 4$). Усреднення по конфігураціях також буде проводитись незалежно для кожного тетраедра зі своїми зв'язками. Тому в рівняннях нумерація по елементарних комірках відсутня.

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

$$[\nu_1 + \partial/\partial t] \eta_1(t) = \nu_1 F^{(1)}(\kappa_1(t)); \quad \kappa_1(t) = h_1(t) + 2\varphi_1(t) + \bar{\varphi}_{L,1}(t). \quad (3.3)$$

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

$$\begin{aligned} [\nu_1 + \partial/\partial t] \eta_1(t) &= \nu_1 F^{(1)}(\kappa_{cl,1}(t) + \varphi_1^+); \quad \kappa_{cl,1}(t) = h_1(t) + \varphi_1(t) + \bar{\varphi}_{L,1}(t); \\ \nu_1 \cdot F^{(1)}(\kappa_{cl,1}(t) + \varphi_1^+) &= L_1 + P_1 \cdot \eta_3(t) + Q_1 (\eta_2(t) + \eta_4(t)) + \\ &+ N_1 \eta_{24}(t) + M_1 (\eta_{23}(t) + \eta_{34}(t)) + R_1 \eta_{234}(t). \quad (3.4) \end{aligned}$$

Коефіцієнти розкладу знаходяться із співвідношень:

$$\begin{aligned} L_1(t) &= \frac{\nu_1}{8} \sum_{2,3,4} F_1^{(1)}; \quad P_1(t) = \frac{\nu_1}{8} \sum_{2,3,4} S_3 F_1^{(1)}; \\ Q_1(t) &= \frac{\nu_1}{8} \sum_{2,3,4} S_2 F_1^{(1)} = \frac{\nu_1}{8} \sum_{2,3,4} S_2 F_1^{(1)}; \quad N_1(t) = \frac{\nu_1}{8} \sum_{2,3,4} S_2 S_4 F_1^{(1)}; \quad (3.5) \\ M_1(t) &= \frac{\nu_1}{8} \sum_{2,3,4} S_2 S_3 F_1^{(1)} = \frac{\nu_1}{8} \sum_{2,3,4} S_4 S_3 F_1^{(1)}; \quad R_1(t) = \frac{\nu_1}{8} \sum_{2,3,4} S_2 S_3 S_4 F_1^{(1)}. \end{aligned}$$

В рівняннях (3.3), (3.4) невідомими є залежні від t функції розподілу $\eta_f(t)$, $\eta_{fg}(t)$, $\eta_{fgk}(t)$ і випадкове динамічне кластерне поле $\varphi_f(t)$. В кластерному наближенні необхідно записати систему 14 замкнених рівнянь для знаходження 14 невідомих кореляційних функцій, яку запишемо у матричному вигляді

$$\begin{aligned} \hat{A}(\{\nu_f\}; \{L_f, P_f, Q_f, N_f, M_f, R_f\}; \partial/\partial t) \cdot \vec{\eta}(t) &= \\ &= \vec{C}(\{L_f, P_f, Q_f, N_f, M_f, R_f\}). \quad (3.6) \end{aligned}$$

Тут введені позначення для векторів-стовбців

$$\begin{aligned} \vec{\eta}(t) &= (\eta_1; \eta_2; \eta_3; \eta_4 | \eta_{23}; \eta_{34}; \eta_{41}; \eta_{12}; \eta_{24}; \eta_{13} | \eta_{234}; \eta_{341}; \eta_{412}; \eta_{123}); \\ -\vec{C}(\{L_f, P_f, Q_f, N_f, M_f, R_f\}) &= (L_1; L_2; L_3; L_4 | Q_2 + Q_3; Q_3 + Q_4; \\ Q_1 + Q_4; Q_1 + Q_2; P_2 + P_4; P_1 + P_3 | M_2 + M_4 + N_3; \\ M_1 + M_3 + N_4; M_2 + M_4 + N_1; M_1 + M_3 + N_2). \quad (3.7) \end{aligned}$$

Матриця містить оператори $\partial/\partial t$ тільки в діагональних членах. Її вираз через громізdkість тут явно не приводимо.

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

$$\begin{aligned} h_f(t) &= h_f + \delta h_f(t); \quad \kappa_f(t) = \kappa_f + \delta \kappa_f(t); \quad \kappa_{cl,f}(t) = \kappa_{cl,f} + \delta \kappa_{cl,f}(t); \\ \eta'_{ff'}(t) &= \frac{\delta \eta_f(t)}{\delta h_{f'}(t)}; \quad \kappa'_{ff'}(t) = \frac{\delta \kappa_f(t)}{\delta h_{f'}(t)}; \quad \varphi'_{ff'}(t) = \frac{\delta \varphi_f(t)}{\delta h_{f'}(t)}. \quad (3.8) \end{aligned}$$

Розкладаємо (3.3) в ряд по $\delta\kappa_f(t)$ і опохіднюючи динамічну частину по $\delta h_{f'}(t)$ отримаємо вирази для статичної η_f і динамічної $\eta'_{ff'}(\omega)$ (після фур'є-переходу $t \rightarrow \omega$) частин

$$\begin{aligned}\eta_f &= F_f^{(1)}(\kappa_f); \quad \kappa_f = h_f + 2\varphi_f + \sum_{f_1} \bar{J}_{ff_1}(\vec{k}_*) \bar{\eta}_{f_1}; \\ \eta'_{ff'}(\omega) &= F_f^{(2)}(\omega) \cdot \kappa'_{ff'}(\omega); \quad F_f^{(2)}(\omega) = \nu_f F_f^{(2)}(\kappa_f) / (\nu_f + i\omega); \\ \bar{\kappa}'_{ff'}(\omega) &= \delta_{ff'} + 2\varphi'_{ff'}(\omega) + \sum_{f_1=1}^4 \bar{J}_{ff_1}(\vec{0}) \cdot \bar{\eta}'_{f_1 f'}(\omega).\end{aligned}\quad (3.9)$$

Статичні розв'язки для кластерного рівняння (3.6), очевидно, мають вигляд

$$\begin{aligned}\bar{\eta}_0 &= \left(\hat{A}_0(\{\nu_f\}; \{\}; 0) \right)^{-1} \cdot \bar{C}_0(\{\}); \\ \hat{A}_0(\{\nu_f\}; \{\}; 0) &= \hat{A}(\{\nu_f\}; \{L_f, P_f, Q_f, N_f, M_f, R_f\}_{h_f(t)=h_f}; 0); \\ \bar{C}_0(\{\}) &= \bar{C}(\{L_f, P_f, Q_f, N_f, M_f, R_f\}_{h_f(t)=h_f}).\end{aligned}\quad (3.10)$$

Лінійний динамічний відгук можна виразити через статичні розв'язки $\bar{\eta}_0$ наступним чином

$$\delta\bar{\eta}(\omega) = \left(\hat{A}_0(\{\nu_f\}; \{\}; i\omega) \right)^{-1} \left[\delta\bar{C}(\{\}) - \delta\hat{A}(\{\nu_f\}; \{\}; i\omega) \cdot \bar{\eta}_0 \right]. \quad (3.11)$$

Розкладаючи лінійні відгуки $\delta\bar{C}(\{\})$, $\delta\hat{A}(\{\nu_f\}; \{\}; i\omega)$ в ряд по $\delta\kappa_{cl,f}(i\omega)$ і опохіднюючи по $\delta h_{f'}(\omega)$ отримаємо вираз для $\eta'_{ff'}(\omega)$

$$\begin{aligned}\eta'_{ff'}(\omega) &= \sum_{f_1=1}^4 \Omega_{ff_1}(\omega) \kappa'_{cl,f_1 f'}(\omega); \\ \kappa'_{cl,f f'}(\omega) &= \delta_{ff'} + \varphi'_{ff'}(\omega) + \sum_{f_1=1}^4 \bar{J}_{ff_1}(\vec{0}) \cdot \bar{\eta}'_{f_1 f'}(\omega); \\ \Omega_{ff'}(\omega) &= \sum_{i=1}^{14} (A_0^{-1})_{f,i} \cdot \frac{\partial (C_0)_i}{\partial \kappa_{cl,f'}} - \sum_{i,j=1}^{14} (A_0^{-1})_{f,i} \cdot \frac{\partial (A_0)_{i,j}}{\partial \kappa_{cl,f'}} \cdot \eta_{0,j}.\end{aligned}\quad (3.12)$$

Після усереднення по конфігураціях з врахуванням гаусівських флуктуацій отримуємо з (3.9) і (3.12) наступні результати:

$$\bar{\eta}'_{ff'}(\omega) = \langle \eta'_{ff'}(\omega) \rangle_c = \langle F_f^{(3)}(\omega) \rangle_c q'_{ff'}(\omega) +$$

$$\begin{aligned}&+ \langle F_f^{(2)}(\omega) \rangle_c \left[\delta_{ff'} + 2\bar{\varphi}'_{ff'}(\omega) + \sum_{f_1=1}^4 \bar{J}_{ff_1}(\vec{0}) \cdot \bar{\eta}'_{f_1 f'}(\omega) \right], \\ \bar{\eta}'_{ff'}(\omega) &= \sum_{f_1=1}^4 \langle \Omega_{ff_1}(\omega) \rangle_c \left[\delta_{f_1 f'} + \bar{\varphi}'_{f_1 f'}(\omega) + \sum_{f_2=1}^4 \bar{J}_{f_1 f_2}(\vec{0}) \cdot \bar{\eta}'_{f_2 f'}(\omega) \right] + \\ &+ \sum_{f_1=1}^4 \langle \Omega'_{ff_1}(\omega) \rangle_c \frac{1}{2} q'_{f_1 f'}(\omega),\end{aligned}\quad (3.13)$$

де введені позначення

$$\langle \varphi_{f_1} \cdot \varphi'_{f_1 f'}(\omega) \rangle_c^{cum} = q'_{f_1 f'}(\omega)/2; \quad \langle \Omega'_{ff'}(\omega) \rangle_c = \left\langle \frac{\partial \Omega_{ff'}(\omega)}{\partial \kappa_{cl,f'}} \right\rangle_c. \quad (3.14)$$

Прирівнюючи тепер вирази для $\bar{\eta}'_{ff'}(\omega)$ в одночастинковому і кластерному наближеннях, отримаємо перше матричне рівняння для невідомих матриць $\hat{\varphi}'(\omega)$, $\hat{q}'(\omega)$

$$\begin{aligned}&\left[2 \langle \hat{F}^{(2)}(\omega) \rangle_c - \langle \hat{\Omega}(\omega) \rangle_c \right] \hat{\varphi}'(\omega) + \frac{1}{2} \left[2 \langle \hat{F}^{(3)}(\omega) \rangle_c - \langle \hat{\Omega}'(\omega) \rangle_c \right] \hat{q}'(\omega) = \\ &= \left[- \langle \hat{F}^{(2)}(\omega) \rangle_c + \langle \hat{\Omega}(\omega) \rangle_c \right] \cdot \left[1 + \hat{J}(\vec{0}) \hat{\eta}'(\omega) \right].\end{aligned}\quad (3.15)$$

Прирівнюючи середні від кореляторів $\langle Q'_{ff'}(\omega) \rangle_c = -2 \langle \eta_{0,f} \cdot \eta'_{ff'}(\omega) \rangle_c$ в одночастинковому і кластерному наближеннях, отримаємо друге матричне рівняння для невідомих матриць $\hat{\varphi}'(\omega)$, $\hat{q}'(\omega)$

$$\begin{aligned}&\left[2 \langle \hat{F}^{(3)}(\omega) \rangle_c - \langle \hat{\Omega}_Q(\omega) \rangle_c \right] \hat{\varphi}'(\omega) + \frac{1}{2} \left[2 \langle \hat{F}^{(4)}(\omega) \rangle_c - \langle \hat{\Omega}'_Q(\omega) \rangle_c \right] \hat{q}'(\omega) = \\ &= \left[- \langle \hat{F}^{(3)}(\omega) \rangle_c + \langle \hat{\Omega}_Q(\omega) \rangle_c \right] \left[1 + \hat{J}(\vec{0}) \hat{\eta}'(\omega) \right].\end{aligned}\quad (3.16)$$

Тут введені позначення для матриць

$$\langle \Omega_{Q,ff'}(\omega) \rangle_c = \langle -2\eta_{0,f} \cdot \Omega_{ff'}(\omega) \rangle_c; \quad \langle \Omega'_{Q,ff'}(\omega) \rangle_c = \left\langle \frac{\partial \Omega_{Q,ff'}(\omega)}{\partial \kappa_{cl,f'}} \right\rangle_c. \quad (3.17)$$

З рівнянь (3.15), (3.16) знаходимо вирази для $\hat{\varphi}'(\omega)$, $\hat{q}'(\omega)$, які використовуються для знаходження $\bar{\eta}'_{ff'}(\omega)$ (3.13). Надалі для спрощення ми будемо використовувати ефективний час релаксації $\bar{\tau}_0$

$$\frac{1}{\bar{\tau}_0} = \langle \nu_f \rangle_c \approx c_+^2 \frac{1}{\tau_{0,+}} + c_-^2 \frac{1}{\tau_{0,-}} + 2c_+ c_- \frac{1}{\tau_{0,0}}. \quad (3.18)$$

Запишемо матриці, які входять у рівняння (3.15), (3.16) для випадку антисегнетовпорядкування (у випадку сегнетовпорядкування всі знаки мінус міняються на плюс) до і після унітарного перетворення (для спрощення аргумент ω в матричних елементах ми опускаємо) в наступному вигляді:

$$\begin{aligned} \langle \hat{F}^{(2n)}(\omega) \rangle_c &= \langle F^{(2n)}(\omega) \rangle_c \hat{I}; \\ \langle \widetilde{\hat{F}^{(2n)}(\omega)} \rangle_c &= U^+ \langle \hat{F}^{(2n)}(\omega) \rangle_c U \equiv \langle \hat{F}^{(2n)}(\omega) \rangle_c; \end{aligned} \quad (3.19)$$

$$\begin{aligned} \langle \hat{F}^{(2n+1)}(\omega) \rangle_c &= \langle F^{(2n+1)}(\omega) \rangle_c \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \\ \langle \widetilde{\hat{F}^{(2n+1)}(\omega)} \rangle_c &= \langle F^{(2n+1)}(\omega) \rangle_c \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \end{aligned} \quad (3.20)$$

$$\begin{aligned} \hat{\varphi}'(\omega) &= \begin{pmatrix} \bar{\varphi}'_{11} & \bar{\varphi}'_{12} & \bar{\varphi}'_{13} & \bar{\varphi}'_{14} \\ \varphi'_{12} & \varphi'_{11} & \varphi'_{14} & \varphi'_{13} \\ \varphi'_{13} & \varphi'_{14} & \varphi'_{11} & \varphi'_{12} \\ \varphi'_{14} & \varphi'_{13} & \varphi'_{12} & \varphi'_{11} \end{pmatrix}; \\ \widetilde{\hat{\varphi}'(\omega)} &= \hat{U} \hat{\varphi}'(\omega) \hat{U} = \begin{pmatrix} \bar{\varphi}'_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{\varphi}'_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{\varphi}'_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \bar{\varphi}'_4 \end{pmatrix}; \end{aligned} \quad (3.21)$$

$$\begin{aligned} \bar{\varphi}'_1(\omega) &= \bar{\varphi}'_{11} + \bar{\varphi}'_{12} + \bar{\varphi}'_{13} + \bar{\varphi}'_{14}; & \bar{\varphi}'_2(\omega) &= \bar{\varphi}'_{11} + \bar{\varphi}'_{12} - \bar{\varphi}'_{13} - \bar{\varphi}'_{14}; \\ \bar{\varphi}'_3(\omega) &= \bar{\varphi}'_{11} - \bar{\varphi}'_{12} + \bar{\varphi}'_{13} - \bar{\varphi}'_{14}; & \bar{\varphi}'_4(\omega) &= \bar{\varphi}'_{11} - \bar{\varphi}'_{12} - \bar{\varphi}'_{13} + \bar{\varphi}'_{14}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{q}'(\omega) &= \begin{pmatrix} q'_{11} & -q'_{12} & -q'_{13} & q'_{14} \\ q'_{12} & -q'_{11} & -q'_{14} & q'_{13} \\ q'_{13} & -q'_{14} & -q'_{11} & q'_{12} \\ q'_{14} & -q'_{13} & -q'_{12} & q'_{11} \end{pmatrix}; \\ \widetilde{\hat{q}'(\omega)} &= \hat{U} \hat{q}'(\omega) \hat{U} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \bar{q}'_4 \\ 0 & 0 & \bar{q}'_3 & 0 \\ 0 & \bar{q}'_2 & 0 & 0 \\ \bar{q}'_1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \end{aligned} \quad (3.22)$$

$$\begin{aligned} \bar{q}'_1(\omega) &= q'_{11} - q'_{12} - q'_{13} + q'_{14}, & \bar{q}'_2(\omega) &= q'_{11} - q'_{12} + q'_{13} - q'_{14}, \\ \bar{q}'_3(\omega) &= q'_{11} + q'_{12} - q'_{13} - q'_{14}, & \bar{q}'_4(\omega) &= q'_{11} + q'_{12} + q'_{13} + q'_{14}. \end{aligned}$$

Матриці $\langle \hat{\Omega}(\omega) \rangle_c$, $\langle \hat{\Omega}'_Q(\omega) \rangle_c$ для антифази мають симетрію матриці $\hat{\varphi}'(\omega)$ і власні значення цих матриць $\tilde{\Omega}_\mu(\omega)$, $\tilde{\Omega}'_{Q,\mu}(\omega)$ запишуться у вигляді лінійних комбінацій, аналогічних $\bar{\varphi}'_\mu(\omega)$. Матриці $\langle \hat{\Omega}'(\omega) \rangle_c$, $\langle \hat{\Omega}_Q(\omega) \rangle_c$ мають симетрію, яка співпадає з симетрією транспонованої до матриці $\hat{q}'(\omega)$ і після унітарного перетворення приймає вигляд аналогічний до транспонованій матриці $\widetilde{\hat{q}'(\omega)}$ з відповідними елементами $\tilde{\Omega}'_\mu(\omega)$, $\tilde{\Omega}_{Q,\mu}(\omega)$. В результаті унітарного перетворення матричне рівняння (3.15) стане діагональним, а рівняння (3.16) антидіагональним. Для того, щоби в перетворене (3.16) входили добутки з однаковими індексами μ , тобто $\tilde{\Omega}_{Q,\mu}(\omega) \cdot \bar{\varphi}'_\mu(\omega)$, $\tilde{\Omega}'_{Q,\mu}(\omega) \cdot \bar{q}'_\mu(\omega)$ (замість $\tilde{\Omega}_{Q,4}(\omega) \cdot \bar{\varphi}'_1(\omega)$, $\tilde{\Omega}'_{Q,4}(\omega) \cdot \bar{q}'_1(\omega)$) в перетвореному рівнянні (3.16), треба змінити нумерацію власних значень матриць $\tilde{\Omega}_{Q,\mu}(\omega)$, $\tilde{\Omega}'_{Q,\mu}(\omega)$ на протилежну ((1, 2, 3, 4) \rightarrow (4, 3, 2, 1)). Тепер після знаходження параметрів $\bar{\varphi}'_\mu(\omega)$, $\bar{q}'_\mu(\omega)$ і підстановки у вираз $\tilde{\eta}'_\mu(\omega)$ (діагоналізоване перше рівняння з (3.13)) отримуємо в такому вигляді:

$$-\tilde{\eta}'_\mu(\omega) = \left[D_\mu(\omega) / B_\mu(\omega) - \beta \nu_\mu(\vec{0}) \right]^{-1}, \quad (3.23)$$

$$\begin{aligned} D_\mu(\omega) &= \left[2 \langle F^{(2)}(\omega) \rangle_c - \tilde{\Omega}_\mu(\omega) \right] \left[2 \langle F^{(4)}(\omega) \rangle_c - \tilde{\Omega}'_{Q,\mu}(\omega) \right] - \\ &- \left[2 \langle F^{(3)}(\omega) \rangle_c - \tilde{\Omega}'_\mu(\omega) \right] \left[2 \langle F^{(3)}(\omega) \rangle_c - \tilde{\Omega}_{Q,\mu}(\omega) \right] \\ B_\mu(\omega) &= \langle F^{(2)}(\omega) \rangle_c \cdot \tilde{\Omega}_\mu(\omega) \left[2 \langle F^{(4)}(\omega) \rangle_c - \tilde{\Omega}'_{Q,\mu}(\omega) \right] + \\ &+ \langle F^{(2)}(\omega) \rangle_c \cdot \tilde{\Omega}_{Q,\mu}(\omega) \cdot \tilde{\Omega}'_\mu(\omega) - 2 \left[\langle F^{(3)}(\omega) \rangle_c \right]^2 \tilde{\Omega}_\mu(\omega). \end{aligned} \quad (3.24)$$

У випадку сегнетовпорядкування в виразах (3.23), (3.24) власні значення всіх матриць $\tilde{\Omega}_\mu(\omega)$, $\tilde{\Omega}_{Q,\mu}(\omega)$, $\tilde{\Omega}'_\mu(\omega)$, $\tilde{\Omega}'_{Q,\mu}(\omega)$ побудовані на матричних елементах $\langle \Omega_{ff'}(\omega) \rangle_c$, $\langle \Omega_{Q,ff'}(\omega) \rangle_c$, $\langle \Omega'_{ff'}(\omega) \rangle_c$, $\langle \Omega'_{Q,ff'}(\omega) \rangle_c$ аналогічно до матриці $\hat{\varphi}'(\omega)$ (3.21). У випадку антисегнетовпорядкування в цих виразах власні значення матриць $\tilde{\Omega}_\mu(\omega)$, $\tilde{\Omega}_{Q,\mu}(\omega)$ побудовані на матричних елементах $\langle \Omega_{ff'}(\omega) \rangle_c$; $\langle \Omega_{Q,ff'}(\omega) \rangle_c$ аналогічно до матриці $\hat{\varphi}'(\omega)$ (3.21), власні значення матриць $\tilde{\Omega}'_\mu(\omega)$, $\tilde{\Omega}'_{Q,\mu}(\omega)$ побудовані на матричних елементах $\langle \Omega'_{ff'}(\omega) \rangle_c$; $\langle \Omega'_{Q,ff'}(\omega) \rangle_c$ аналогічно до матриці $\hat{q}'(\omega)$ (3.22). Зауважимо, що у випадку ідеальної системи вираз для $\tilde{\eta}'_\mu(\omega)$ аналогічний

до виразу (3.23) в області протонного скла, однак не містить усереднення по конфігураціях. При цьому він співпадає з виразом, приведеним в роботі [85].

В даній роботі ми будемо досліджувати температурні і концентраційні залежності для комплексної проникності системи

$$\varepsilon_{aa}(T, \omega) = \varepsilon_{aa}^0 + 4\pi\chi_{aa}(T, \omega), \quad \varepsilon_{aa}^0 = 1 + 4\pi\chi_{aa}^0, \quad \omega = 2\pi\nu, \quad (a = 1, 2, 3). \quad (3.25)$$

Вираз для динамічної сприйнятливості системи $\chi_{aa}(\omega, T)$ виражається через динамічні власні значення $\tilde{\eta}'_{\mu}(\omega)$ (3.23) аналогічно до статичному випадку (2.27) з заміною $\tilde{\eta}'_{\mu} \rightarrow \tilde{\eta}'_{\mu}(\omega)$.

4. Обговорення результатів

4.1. Оптимальні набори параметрів

На основі отриманих в попередніх розділах теоретичних результатів розрахуємо діелектричні і теплові характеристики сполук типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$, і порівняємо їх з відповідними експериментальними даними. Параметри теорії підбираємо з умови узгодження розрахованих характеристик з експериментальними даними.

Набори параметрів для сумішей $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ ($T_c(x=0) = 147.6\text{K}$, $T_N(x=1) = 148\text{K}$), $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$ ($T_c(x=0) = 235\text{K}$, $T_N(x=1) = 242\text{K}$), $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$ ($T_c(x=0) = 110\text{K}$, $T_N(x=1) = 216\text{K}$), $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ ($T_c(x=0) = 122\text{K}$, $T_N(x=1) = 148\text{K}$) представлено в табл.1-4, відповідно. Прочерки в таблицях означають, що усереднення даного параметра проводиться тільки по двох станах (без нейтрального стану тетраедра 0 (Glass)).

4.2. Спонтанна поляризація

Результати розрахунку температурного ходу спонтанної поляризації $P_s(T)$ для сполук типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ разом з наявними експериментальними даними наведені на рис.2. Розраховані залежності $P_s(T)$ добре описують експериментальні дані при $x=0$. При збільшенні x теорія передбачає зменшення спонтанної поляризації аж до повного її зникнення при концентрації, що відповідає переходу системи у фазу протонного скла, а фазовий перехід при певних x стає переходом другого роду. Температура, при якій виникає спонтанна поляризація в сегнетофазі або спонтанна підграткова поляризація в антисегнетофазі при різних x дає залежність відповідно $T_c(x)$ або $T_N(x)$.

Табл. 1. Параметри для сполуки $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$

Стан тетраедра	ε_{α} К	w_{α} К	$\nu_{1,\alpha\alpha}(0)$ К	$\nu_{2,\alpha\alpha}(k^z)$ К	$\nu_{2,\alpha\alpha}(0)$ К
+(Ferro)	80	600	14.33	-50	-40
0(Glass)	—	—	-34	-2	-65
-(Antiferro)	-60	500	10	46.8	-35

Стан тетраедра	$d_{\alpha}^z(G), 10^{-18}$ од.СГСЕ·см	$d_{\alpha}^z(F), 10^{-18}$ од.СГСЕ·см	$d_{\alpha}^x(G), 10^{-18}$ од.СГСЕ·см	$d_{\alpha}^x(F), 10^{-18}$ од.СГСЕ·см
+(Ferro)	0.93	0.73	2.7	2.7
0(Glass)	1.05	0.7	3.25	0.8
-(Antiferro)	1.18	1.18	2.9	0.85

Стан тетраедра	χ_{33}^0	χ_{11}^0	v_e 10^{-21}cm	$\sqrt{\langle g^2 \rangle}$, К	$\tau_{0,\alpha}^z$, сек 10^{-16}	$\tau_{0,\alpha}^x$, сек 10^{-16}
+(Ferro)	0.55	1.25	0.209	—	100	—
0(Glass)	2.9	2.3	—	14.1	0.05	—
-(Antiferro)	0.23	0.7	0.211	—	40	—

Табл. 2. Параметри для сполуки $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$

Стан тетраедра	ε_{α} К	w_{α} К	$\nu_{1,\alpha\alpha}(0)$ К	$\nu_{2,\alpha\alpha}(k^z)$ К	$\nu_{2,\alpha\alpha}(0)$ К
+(Ferro)	160	1100	22.76	25	20
0(Glass)	—	—	-44	40	-60
-(Antiferro)	-140	750	-40	67.44	-20

Стан тетраедра	$d_{\alpha}^z(G), 10^{-18}$ од.СГСЕ·см	$d_{\alpha}^z(F), 10^{-18}$ од.СГСЕ·см	$d_{\alpha}^x(G), 10^{-18}$ од.СГСЕ·см	$d_{\alpha}^x(F), 10^{-18}$ од.СГСЕ·см
+(Ferro)	0.95	0.95	3.25	3.25
0(Glass)	1.7	0.9	3.55	1.0
-(Antiferro)	1.65	1.65	3.15	1.0

Стан тетраедра	χ_{33}^0	χ_{11}^0	v_e 10^{-21}cm	$\sqrt{\langle g^2 \rangle}$, К	$\tau_{0,\alpha}^z$, сек 10^{-14}	$\tau_{0,\alpha}^x$, сек 10^{-14}
+(Ferro)	0.8	0.8	0.209	—	2.0	3
0(Glass)	0.6	0.7	—	24.5	0.55	6
-(Antiferro)	0.34	0.58	0.211	—	6.0	3

Зауважимо, що при малих x поляризація насичення майже не залежить від x (криві 1 і 2 для всіх сполук), хоча параметр порядку $\bar{\eta}(x, T)$ при малих T спадає з x . Як видно зі співвідношення (2.9) поляризація визначається добудком $\langle d^z \rangle_c \bar{\eta}$. Для всіх досліджених на-

Табл. 3. Параметри для сполуки $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$

Стан тетраедра	ε_α К	w_α К	$\nu_{1,\alpha\alpha}(0)$ К	$\nu_{2,\alpha\alpha}(k^z)$ К	$\nu_{2,\alpha\alpha}(0)$ К
+(Ferro)	60	500	9.83	5	5
0(Glass)	—	—	-15	22	-25
-(Antiferro)	-100	470	-80	75.19	5

Стан тетраедра	$d_\alpha^z(G), 10^{-18}$ од.СГСЕ·см	$d_\alpha^z(F), 10^{-18}$ од.СГСЕ·см	$d_\alpha^x(G), 10^{-18}$ од.СГСЕ·см	$d_\alpha^x(F), 10^{-18}$ од.СГСЕ·см
+(Ferro)	0.88	0.59	2.55	2.55
0(Glass)	1.2	0.59	3.2	3.2
-(Antiferro)	1.35	1.35	3.15	1.0

Стан тетраедра	χ_{33}^0	χ_{11}^0	v_e 10^{-21}cm	$\sqrt{\langle g^2 \rangle}$, К	$\tau_{0,\alpha}^z$, сек 10^{-14}	$\tau_{0,\alpha}^x$, сек 10^{-14}
+(Ferro)	0.5	0.7	0.2236	—	60	7
0(Glass)	0.45	1.1	—	10	60	7
-(Antiferro)	0.3	0.7	0.2275	—	60	7

Табл. 4. Параметри для сполуки $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$

Стан тетраедра	ε_α К	w_α К	$\nu_{1,\alpha\alpha}(0)$ К	$\nu_{2,\alpha\alpha}(k^z)$ К	$\nu_{2,\alpha\alpha}(0)$ К
+(Ferro)	65	450	13.54	-70	-60
0(Glass)	—	—	-28	5	-50
-(Antiferro)	-60	500	10	46.8	-35

Стан тетраедра	$d_\alpha^z(G), 10^{-18}$ од.СГСЕ·см	$d_\alpha^z(F), 10^{-18}$ од.СГСЕ·см	$d_\alpha^x(G), 10^{-18}$ од.СГСЕ·см	$d_\alpha^x(F), 10^{-18}$ од.СГСЕ·см
+(Ferro)	0.84	0.73	2.75	2.75
0(Glass)	0.85	0.73	2.95	1.75
-(Antiferro)	1.18	1.18	2.9	0.85

Стан тетраедра	χ_{33}^0	χ_{11}^0	v_e 10^{-21}cm	$\sqrt{\langle g^2 \rangle}$, К	$\tau_{0,\alpha}^z$, сек 10^{-14}	$\tau_{0,\alpha}^x$, сек 10^{-14}
+(Ferro)	0.85	0.8	0.1946	—	—	—
0(Glass)	0.55	0.75	—	10	—	—
-(Antiferro)	0.23	0.7	0.2110	—	—	—

ми сполук виконується співвідношення $d_\alpha^z(F) > d_+^z(F)$, середнє $\langle d^z \rangle$ зростає з x , а низькотемпературна поляризація тетраедра майже не залежить від x . Із збільшенням x параметр $\bar{\eta}$ при низьких T швидко спадає, що приводить до швидкого спадання поляризації насичення.

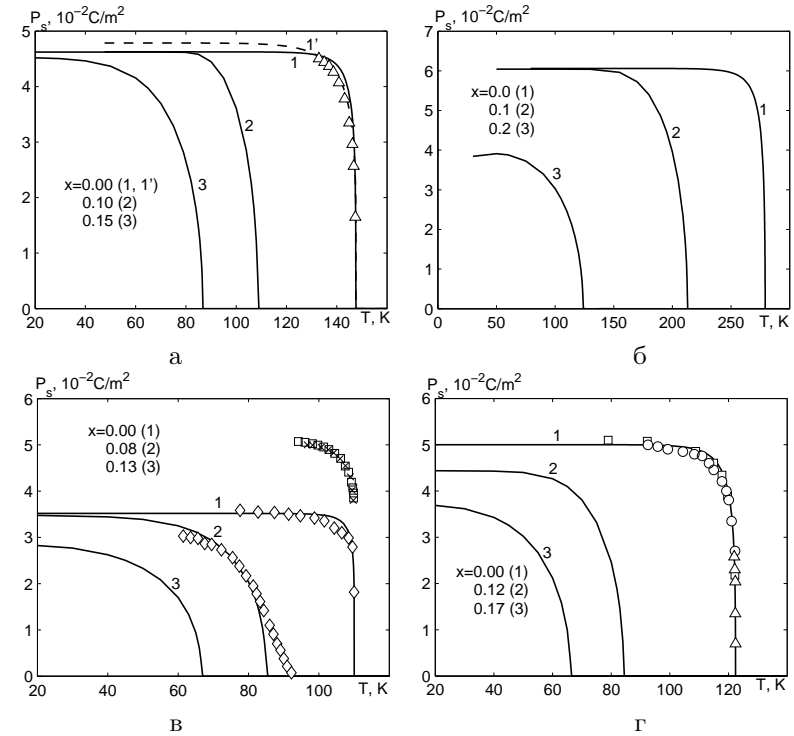


Рис. 2. Температурний хід поляризації тетраедра $P_s^z = P^z/v_e$ в сегнетоелектричній області фазової діаграми для сполуки $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ (а) при x : 0.0 – 1, 1' [85], Δ [86]; 0.1 – 2; 0.15 – 3; для $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$ (б) при x : 0.0 – 1; 0.1 – 2; 0.2 – 3; для $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$ (в) при x : 0.0 – 1, \diamond [18], \square [87], \times [88]; 0.08 – 2; 0.13 – 3; для $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ (г) при x : 0.0 – 1, \circ – [89], \square [90], Δ [91]; 0.12 – 2; 0.17 – 3.

4.3. Молярна теплоємність

Слід відзначити, що експериментальні результати для протонного вкладу ΔC_p в теплоємність досліджуваних матеріалів слід знаходити, віднімаючи від теплоємності кристалу ґратковий вклад, який в області фазового переходу апроксимується прямою (практично лінійний температурний хід в області фазового переходу). Запропонована теорія, як видно із рис.3-6, належними чином описує тем-

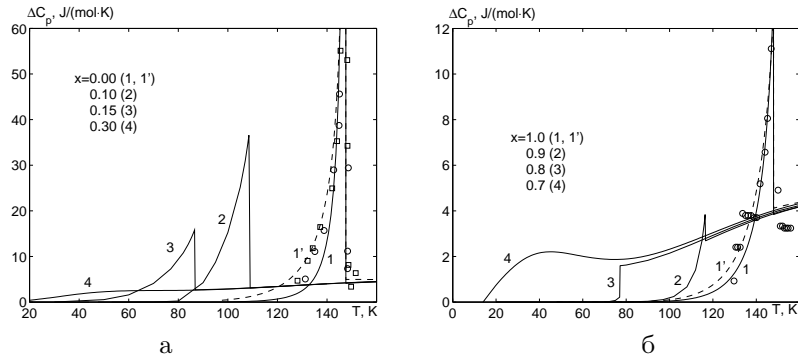


Рис. 3. Температурний хід протонного вкладу ΔC_p в теплоємність сполуки $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ в сегнетоелектричній (а) області діаграми при x : 0.0 – 1, 1' [85], \square [92], \circ [93]; 0.1 – 2; 0.15 – 3; 0.3 – 4; а також в антисегнетоелектричній області діаграми при x : 1.0 – 1, 1' [85], \circ [94]; 0.9 – 2; 0.8 – 3; 0.7 – 4; 0.74 – \diamond [47].

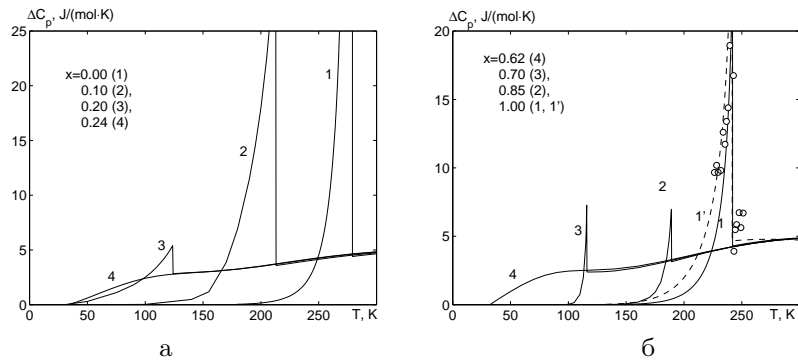


Рис. 4. Температурний хід протонного вкладу ΔC_p в теплоємність сполуки $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$ в сегнетоелектричній (а) області діаграми при x : 0.0 – 1; 0.1 – 2; 0.2 – 3; 0.24 – 4; а також в антисегнетоелектричній (б) області діаграми при x : 1.0 – 1, \circ [94], 1' [85]; 0.85 – 2; 0.7 – 3; 0.62 – 4.

пературну залежність протонної молярної теплоємності сполук типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ для $x=0$ та $x=1$. При відхиленні від $x=0$ та $x=1$ запропонована нами теорія передбачає зменшення стрибка те-

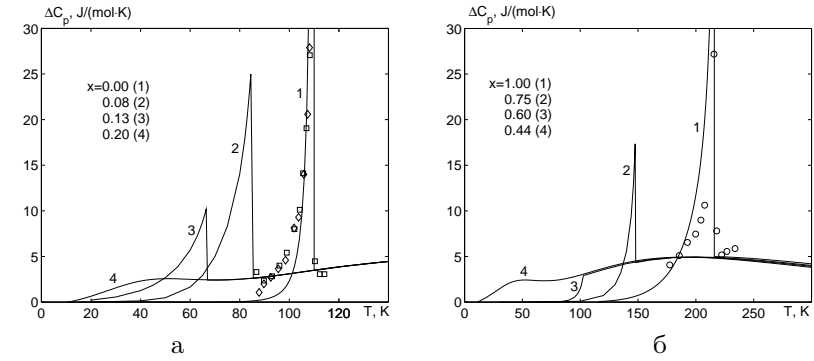


Рис. 5. Температурний хід протонного вкладу ΔC_p в теплоємність сполуки $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$ в сегнетоелектричній (а) області фазової діаграми при x : 0.0 – 1, \square [87], \diamond [88]; 0.08 – 2; 0.13 – 3; 0.2 – 4; а також в антисегнетоелектричній (б) області фазової діаграми при x : 1.0 – 1, \circ [95]; 0.75 – 2; 0.6 – 3; 0.45 – 4.

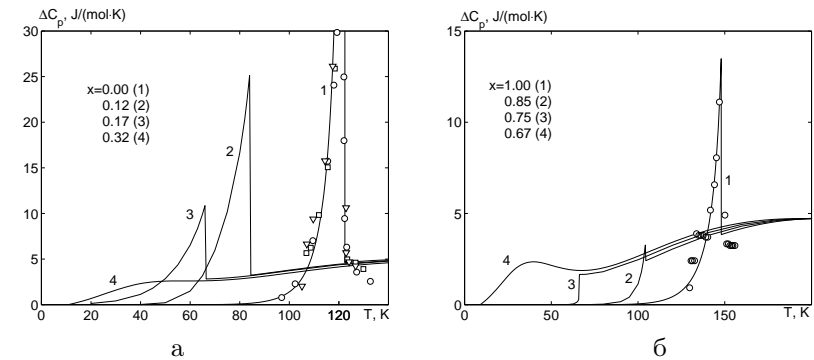


Рис. 6. Температурний хід протонного вкладу ΔC_p в теплоємність сполуки $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ в сегнетоелектричній (а) області фазової діаграми при x : 0.0 – 1, \circ [96], ∇ [97], \square [98]; 0.12 – 2; 0.17 – 3; 0.32 – 4; а також в антисегнетоелектричній (б) області фазової діаграми при x : 1.0 – 1, \circ [94]; 0.85 – 2; 0.75 – 3; 0.67 – 4.

плоємності при температурах T_c і T_N і зникнення його при концентраціях x , що відповідають області протонного скла. Для відповіді на питання щодо адекватності запропонованої теорії матеріалам ти-

пу $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ необхідні ґрунтовні експериментальні дослідження температурного ходу теплоємності цих матеріалів в широкій області концентрацій x .

4.4. Параметр Едвардса-Андерсона

Кумулянтний параметр Едвардса-Андерсона $Q_{EA}(T)$ сполук типу $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ відмінний від нуля при всіх температурах і концентраціях x , крім $x = 0$ і $x = 1$ (рис.7). Зауважимо, що темпера-

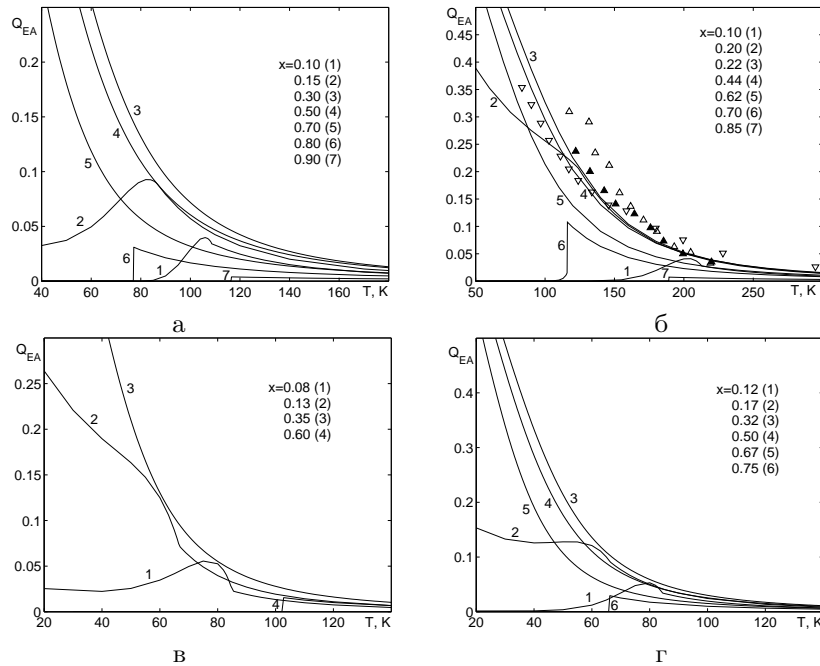


Рис. 7. Температурний хід параметра Едвардса-Андерсона Q_{EA} для $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ (а) при x : 0.1 – 1; 0.15 – 2; 0.3 – 3; 0.5 – 4; 0.7 – 5; 0.8 – 6; 0.9 – 7; для $Rb_{1-x}(ND_4)_xD_2PO_4$ при різних x : 0.1 – 1; 0.2 – 2; 0.22 – 3, \blacktriangle [39]; 0.44 – 4, \triangle [39], ∇ [68]; 0.62 – 5; 0.7 – 6; 0.85 – 7; для $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2AsO_4$ при різних x : 0.08 – 1; 0.13 – 2; 0.35 – 3; 0.6 – 4; для $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ при різних x : 0.12 – 1; 0.17 – 2; 0.32 – 3; 0.5 – 4; 0.67 – 5; 0.75 – 6.

турні і концентраційні залежності $Q_{EA}(T)$ подібні для всіх сполук.

При цьому параметр $Q_{EA}(T)$ при переході з фази високотемпературного скла до сегнетофази має згладжений пік, а при переході в антисегнетоелектричну фазу відбувається різке падіння $Q_{EA}(T)$ до нуля. Параметр $Q_{EA}(T)$ найбільший в області склофази і зростає при пониженні температури. Для $Rb_{1-x}(ND_4)_xD_2PO_4$ при $x = 0.22$ теоретична крива 3 (рис.7 (б)) задовільно описує експериментальні дані роботи [39]. В той же час при $x = 0.44$ наші розрахунки узгоджуються з даними [68], але проходять нижче від даних роботи [39], як для $x = 0.44$ так і для $x = 0.22$. На нашу думку це може бути пов'язано, на нашу думку, з некоректною оцінкою концентрації x авторами роботи [39]. На жаль, ми не знайшли експериментальних даних для $Q_{EA}(T)$ для інших сполук даного типу.

4.5. Поздовжня діелектрична проникність

На рис.8–11 приведено температурний хід поздовжньої статичної проникності $\epsilon'_{33}(T, 0)$ ($\epsilon'_{33}(T, 0) = \epsilon_{33}(T)$) при різних x та експериментальні дані для $\epsilon'_{33}(T, \omega)$ при низьких частотах для сполук типу $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$.

Суттєва різниця між цими величинами проявляється лише в концентраційній області, де відбувається перехід до низькотемпературної фази протонного скла і при температурах нижче положення максимуму $\epsilon'_{33}(T, \omega)$. Тут $\epsilon'_{33}(T, \omega)$ навіть при малих ω завжди прямує до ϵ_{33}^0 ; тоді як статична проникність $\epsilon'_{33}(T, 0)$ (теорія) при $T \rightarrow 0$ прямує до скінченного значення, більшого за ϵ_{33}^0 . Однак при високих температурах динамічні і статичні результати практично накладаються, що дає нам підставу говорити про якісне співпадіння чи розбіжність між теоретичними кривими для $\epsilon'_{33}(T, 0)$ і експериментальними даними для $\epsilon'_{33}(T, \omega \neq 0)$.

На рис.8 приведено температурний хід поздовжньої проникності $\epsilon'_{33}(T, 0)$ для сполуки $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ при різних x . Концентрації $x=0.0$ (крива 1, 1' і експериментальні дані), 0.15 (2) відповідають переходу в стан сегнетовпорядкування, $x=0.25$ (3), 0.5 (4), 0.7 (5) - переходу в низькотемпературний стан протонного скла, $x=0.8$ (6), 0.9 (7), 1.0 (8, 8'), відповідають переходу в стан антисегнетовпорядкування (є експериментальні дані тільки для $x=1.0$). В областях з переходом до сегнетофази розраховані криві для $\epsilon'_{33}(T, 0)$ якісно правильно описують температурну поведінку, однак дають помітно завищені результати в області піка. Цей пік може бути розмитий і зменшений, якщо врахувати макроскопічні флуктуації концентрації x , а також п'єзоелектричний ефект. В областях з переходом до стану низькотемпературного скла має місце кількісне співпадіння теорії

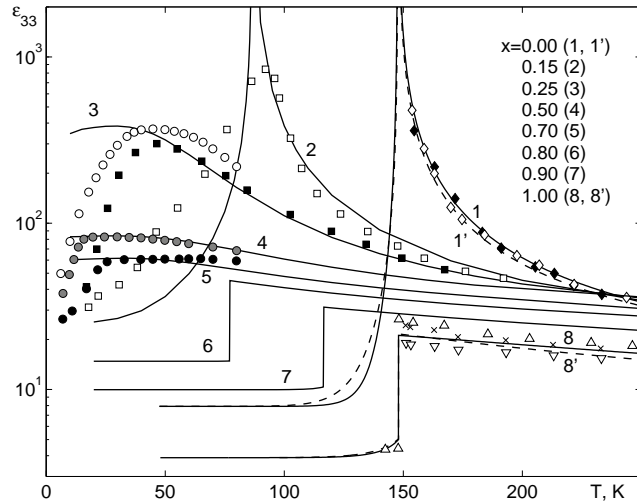


Рис. 8. Температурний хід поздовжньої проникності $\varepsilon'_{33}(T, 0)$ для сполуки $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ при різних x : 0.0 – 1, 1' [85], \diamond [99], \blacklozenge [100]; 0.15 – 2, \square [3]; 0.25 – 3, \circ [2], \blacksquare [3]; 0.5 – 4, \bullet [2] (1кГц); 0.7 – 5, \bullet [2]; 0.8 – 6; 0.9 – 7; 1.0 – 8, 8' [85], \triangle [101], \times [102], ∇ [101].

з експериментом при температурах вище положення піку $\varepsilon'_{33}(T, \omega)$. Для $x=0.0, 1.0$, враховуючи дисперсію експериментальних даних, можна говорити про кількісне узгодження теоретичних результатів з експериментальними даними. Для цих концентрацій ми привели також результати розрахунку [85] (штрихові лінії 1', 8' відповідно), які були отримані, використовуючи дещо інші параметри теорії. Відзначимо, що зміна параметрів теорії в даній роботі порівняно з роботою [85] не привела до помітних змін $\varepsilon_{33}(T, 0)$.

На рис.9 приведено температурний хід поздовжньої проникності $\varepsilon'_{33}(T, \omega)$ для сполуки $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$ при різних x . При $x=0.0$ (1), 0.1 (2), 0.2 (3) (відповідає області сегнетовпорядкування) у нас немає експериментальних даних. Експериментальні дані для $x=0.5$ [9] (10кГц), \triangle [10] (10ГГц) відповідають області склофаз (наша статична крива 4). Значення $x=0.7$ (5), $x=0.85$ (6), $x=1.0$ (7) відповідають розрахунковій області антисегнетовпорядкування. Зауважимо, що для $x=1.0$ розрахунки з іншими наборами параметрів [85] незначно покращують узгодження з експериментом для $\varepsilon_{33}(T)$ (крива 7').

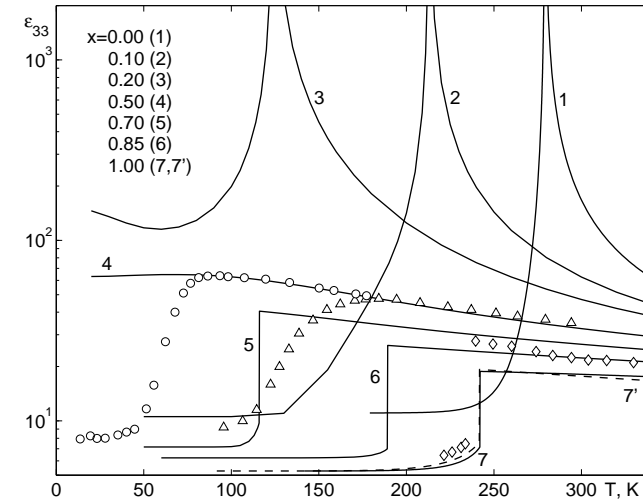


Рис. 9. Температурний хід поздовжньої проникності $\varepsilon'_{33}(T, 0)$ для сполуки $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$ в антисегнетоелектричній області фазової діаграми при різних x : 0.0 – 1; 0.1 – 2; 0.2 – 3; 0.5 – 4, \circ [9] (10кГц), \triangle [10] (10ГГц); 0.7 – 5; 0.85 – 6; 1.0 – 7, 7' [85], \diamond [103].

На рис. 10 порівнюються результати розрахунку поздовжньої статичної проникності $\varepsilon_{33}(T)$ для сполуки $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$ з експериментальними даними для $\varepsilon'_{33}(T, \omega \neq 0)$ для різних концентрацій x при низьких частотах ω . В області сегнетофаз ($x=0; 0.08; 0.13$) статична теорія правильно описує ділянки кривих вище $T_c(x)$ і положення максимуму $\varepsilon'_{33}(T, \omega \rightarrow 0)$. Як вже вказувалось вище, гострий пік може бути згладжений додатковим усередненням по макроскопічних флуктуаціях концентрацій.

На рис. 11 приведено температурний хід поздовжньої проникності $\varepsilon'_{33}(T, \omega)$ для сполуки $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ при різних x . Як і для вищезгаданих сполук, в області сегнетофаз розрахунки дають сильно завищене значення $\varepsilon_{33}(T)$ в області піка. Найкращий опис експериментальних даних здійснюється в областях так званих "чистих" фаз, тобто $x \rightarrow 0$, $x \rightarrow 1$, $x \sim$ середина склофазної області.

При низьких температурах експериментальні значення $\varepsilon'_{33}(T, \omega)$ різко спадають, бо вони поміряні при ненульових частотах. Цей спад якісно правильно описує розрахована дійсна частина динамічної проникності $\varepsilon'_{33}(T, \omega)$ в області склофаз, що видно з рис.12 для спо-

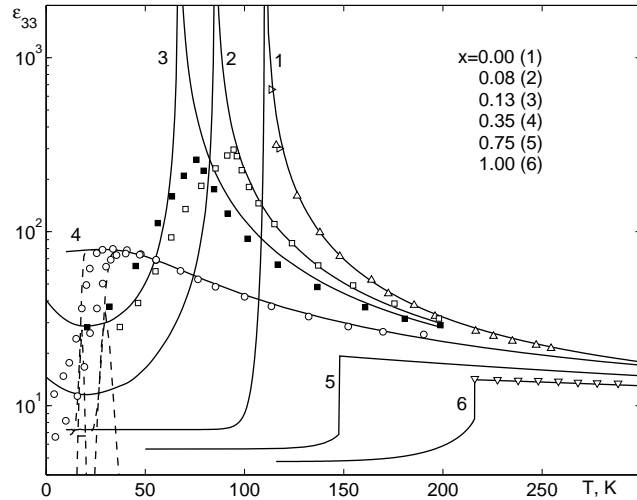


Рис. 10. Температурний хід поздовжньої проникності $\varepsilon'_{33}(T, \omega)$ для сполуки $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$ при різних x : 0.0 – 1, Δ [99], \triangleright [104]; 0.08 – 2, \square [17] (1МГц); 0.13 – 3, \blacksquare [17] (1МГц); 0.35 – 4, \circ [15] (1Гц, 30кГц); 0.75 – 5; 1.0 – 6, ∇ [105]. Штрихові лінії – теоретичні криві при $x=0.35$, $\nu=1\text{Гц}$, 30кГц

луки $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$ при $x=0.5$ та рис.10 (штрихові лінії) для $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$ $x=0.35$ (при $\nu=1\text{Гц}$, 30кГц). В області склофази максимум $\varepsilon''_{33}(T, \omega)$ (приблизно співпадає з низькотемпературною точкою перегину $\varepsilon'_{33}(T, \omega)$) відповідає тій температурі, при якій час релаксації близький до періоду зміни поля. Слід зауважити, що розрахована статична проникність $\varepsilon'_{33}(T, 0)$ при $T \rightarrow 0$ прямує до скінченного значення, в той час як $\varepsilon'_{33}(T, \omega)$ навіть при малих ω завжди прямує до затравочного значення. Для $x=0.5$ розраховані дійсні і уявні частини $\varepsilon_{33}(T, \omega)$ при різних частотах задовільно описують експериментальні дані. Теорія дає більш швидке спадання ніж експеримент для $\varepsilon'_{33}(T, \omega)$ і дуже вузький і високий пік для $\varepsilon''_{33}(T, \omega)$. Ми пов'язуємо цей недолік теорії з не зовсім досконалою процедурою усереднення сприйнятливості по конфігураціях, а в $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$ також з ефектами тунелювання, які є суттєвими в недейтерованих сполуках і які не враховуються в наших розрахунках в рамках глауберівської динаміки.

При високих температурах частотна залежність комплексної про-

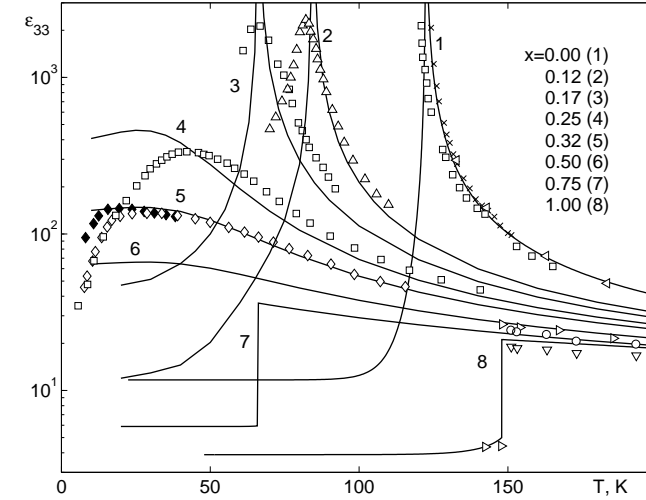


Рис. 11. Температурний хід поздовжньої проникності $\varepsilon'_{33}(T, 0)$ для сполуки $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ в сегнетоелектричній області фазової діаграми при різних x : 0.0 – 1, \square [22] (100кГц), \times [106], \triangleleft [89]; 0.12 – 2, Δ [55] (175Гц); 0.17 – 3, \square [22] (100кГц); 0.25 – 4, \square [22] (100кГц); 0.32 – 5, \diamond [19] (1кГц), \blacklozenge [20] (0.1Гц); 0.5 – 6; 0.75 – 7; 1.0 – 8, \triangleright [101], \circ - [102], ∇ - [107].

никності $\varepsilon(T, \omega)$ близька до дебаєвської (рис.13). При низьких температурах дебаєвська залежність зникає. В уявній частині сприйнятливості чітко спостерігається двошкова структура діелектричного спектру. В антисегнетофазі низькочастотний пік слабше виражений.

Проведені також розрахунки $\varepsilon'_{33}(T, \omega)$, $\varepsilon''_{33}(T, \omega)$ в області сегнетовпорядкування і антисегнетовпорядкування. При низьких частотах графік $\varepsilon'_{33}(T, \omega)$ у високотемпературній області (в околі T_c і вище) практично співпадає зі статичною проникністю $\varepsilon_{33}(T)$. При частотах $\omega \neq 0$ $\varepsilon_{33}(T_c, \omega)$ має скінченне значення. При низьких температурах $\varepsilon''_{33}(T, \omega)$ має місце низькотемпературний пік (відповідно перегин $\varepsilon'_{33}(T, \omega)$) (рис.14 для $x = 0.2$). З пониженням x температурне положення цього піку $\varepsilon''_{33}(T, \omega)$ майже не змінюється, але його максимальне значення швидко спадає. Нам не вдалося чисельно знайти цей пік при $x < 0.15$. Аналогічний пік знайдено в області антисегнетофази при $0.65 < x < 0.70$.

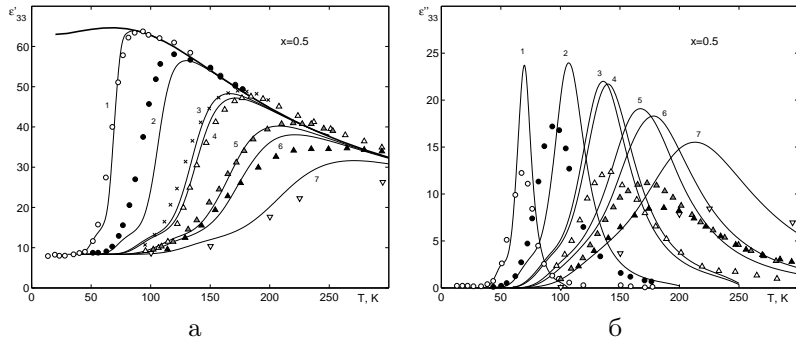


Рис. 12. Температурний хід дійсної $\epsilon'_{33}(T, \omega)$ (а) і уявної $\epsilon''_{33}(T, \omega)$ (б) частин поздовжньої проникності для сполуки $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x \text{D}_2\text{PO}_4$ для $x=0.5$ при різних частотах: 6МГц – 1, 1' \circ [9]; 1ГГц – 2, 2', \bullet [9]; 8ГГц – 3, 3', \times [10]; 10ГГц – 4, 4', Δ [10]; 36ГГц – 5, 5', \blacktriangle [10]; 52ГГц – 6, 6', \blacktriangle [10]; 150ГГц – 7, 7', ∇ [10];

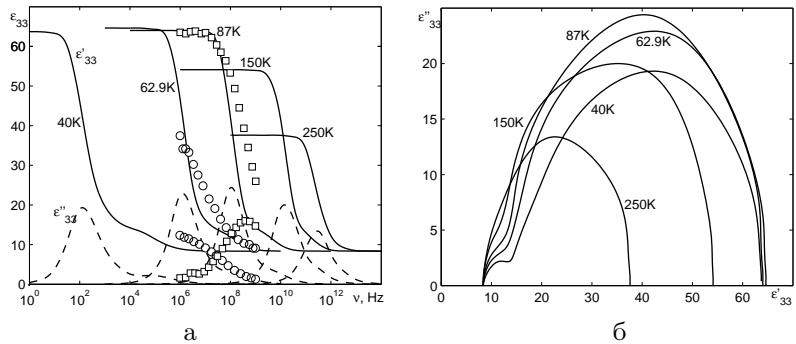


Рис. 13. Частотна залежність дійсної $\epsilon'_{33}(T, \omega)$ і уявної $\epsilon''_{33}(T, \omega)$ частин поздовжньої проникності (а) для сполуки $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x \text{D}_2\text{PO}_4$ для $x=0.5$ при різних температурах: 40К, 62.9К \circ [9], 87К \square [9], 150К, 250К, а також криві Коула-Коула (б) для цих температур.

Гострий пік може бути згладжений, якщо брати $\omega \neq 0$ і додатково усереднити по макроскопічних флуктуаціях концентрацій. Для концентрації $x = 0.35$ теорія дає більш швидке спадання, ніж експеримент для $\epsilon'_{33}(T, \omega)$ і дуже вузький і високий пік для $\epsilon''_{33}(T, \omega)$.

У випадку недейтерованих сполук типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x \text{H}_2\text{PO}_4$, пев-

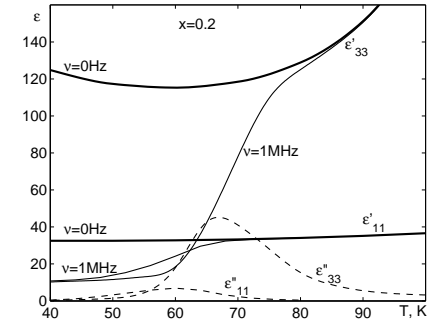


Рис. 14. Температурний хід поперечної $\epsilon'_{11}(T, \omega)$ і поздовжньої проникності $\epsilon'_{33}(T, \omega)$ для сполуки $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x \text{D}_2\text{PO}_4$ для $x=0.2$ при частоті 1МГц.

ну роль в низькотемпературній динаміці можуть грати процеси тунелювання протонів на зв'язках. Це потребує виходу за межі глауберівських кінетичних рівнянь. В той же час запропонований підхід може бути застосовано для якісної оцінки характеру поведінки динамічних характеристик в цього типу матеріалах.

4.6. Поперечна діелектрична проникність

На рис. 15-18 представлені результати розрахунків температурної залежності статичної поперечної $\epsilon'_{11}(T, 0)$ ($\epsilon'_{11}(T, 0) = \epsilon_{11}(T)$) проникності сполук типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x \text{H}_2\text{PO}_4$, а також наведені експериментальні дані різних авторів для $\epsilon'_{11}(T, \omega)$ при малих частотах. Поперечна проникність, на відміну від поздовжньої, скінченна в усій області концентрацій x . При температурах, вищих від $T_c(x)$ і $T_N(x)$ $\epsilon_{11}(T)$ монотонно зростає при збільшенні x , тоді як $\epsilon_{33}(T)$ монотонно спадає. Як і у випадку $\epsilon'_{33}(T, 0)$, суттєва різниця між $\epsilon'_{11}(T, 0)$ і $\epsilon'_{11}(T, \omega \neq 0)$ проявляється лише в концентраційній області склофази і при температурах нижче від положення максимуму $\epsilon'_{11}(T, \omega)$. Тут $\epsilon'_{11}(T, \omega)$ завжди прямує до $\epsilon'_{11}(T, 0)$, тоді як статична проникність $\epsilon'_{11}(T, 0)$ (теорія) при $T \rightarrow 0$ прямує до скінченного значення, більшого за $\epsilon'_{11}(x)$. Однак при високих температурах, як і у випадку поздовжньої проникності, динамічні і статичні результати практично накладаються, що дає нам підставу говорити про якісне співпадіння чи розбіжність між теоретичними кривими для $\epsilon'_{11}(T, 0)$ і експериментальними даними для $\epsilon'_{11}(T, \omega \neq 0)$.

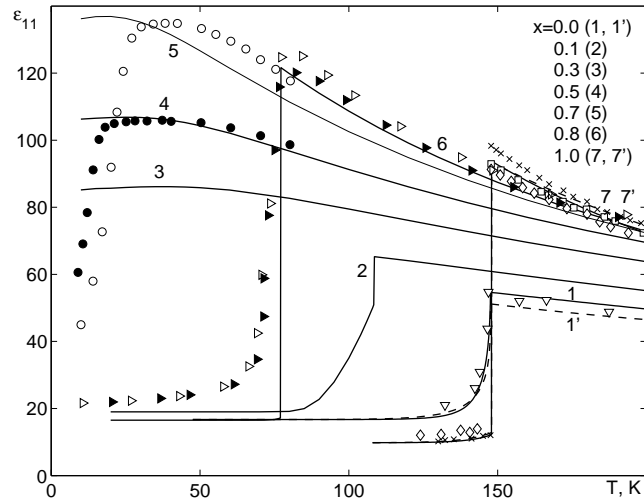


Рис. 15. Температурний хід поперечної проникності $\varepsilon'_{11}(T, 0)$ для сполуки $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ при різних x : 0.0 – 1, 1' [85], ∇ [108]; 0.1 – 2; 0.3 – 3; 0.5 – 4, \bullet [2]; 0.7 – 5, \circ [2]; 0.8 – 6, \triangleright (cool) [4], \blacktriangleright (heat) [4]; 1.0 – 7, 7' [85], \times [109], \square [110], \diamond [22].

На рис.15 приведено температурний хід поперечної проникності $\varepsilon'_{11}(T, 0)$ для сполуки $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ при різних x . В області сегнетофази (криві 1, 1', 2) і антисегнетофази (криві 6, 7, 7') в температурному ході $\varepsilon'_{11}(T, 0)$ мають місце стрибки при температурах $T_c(x)$ і $T_N(x)$, відповідно. Криві 3, 4, 5 відповідають області склофази. Подібна температурна залежність $\varepsilon'_{11}(T, 0)$ має місце і для інших сполук типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$. В цілому теоретичні результати задовільно узгоджуються з відповідними експериментальними даними. Однак при $x=0.8$ (область антисегнетофази) теорія дає дещо нижче значення піка і більш різке падіння проникності при температурі Нелля, ніж це спостерігається на експерименті. При переході до сегнетоелектричної фази наявні тільки дані для $x=0.0$. Криві 1' при $x=0$ і 7' при $x=1$ на рис.15 – це результати розрахунків роботи [85]. В цій роботі використовуються співвідношення, які є частинним випадком (2.27) при $x=0$; 1. Однак її автори використовують дещо інший набір параметрів. Уточнені нами параметри дозволяють описати термодинамічні і діелектричні характеристики в повному інтервалі концентрацій $x = [0, 1]$.

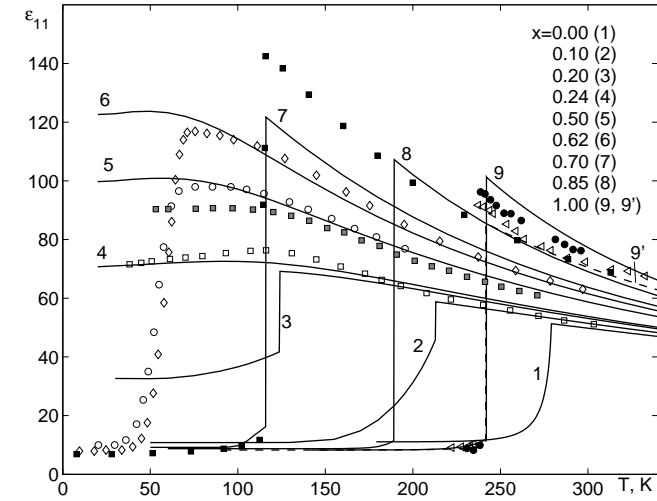


Рис. 16. Температурний хід поперечної проникності $\varepsilon'_{11}(T, 0)$ для сполуки $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$ при різних x : 0.0 – 1; 0.1 – 2; 0.2 – 3; 0.24 – 4, \square [12] (stat); 0.5 – 5, \blacksquare [12] (stat), \circ [9] (10кГц); 0.62 – 6, \diamond [11] (300Гц); 0.7 – 7, \blacksquare [12] (1кГц); 0.85 – 8; 1.0 – 9, 9' [85], \bullet [109], \triangleleft [103].

На рис.16 для $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$ порівнюються результати розрахунку статичної поперечної проникності $\varepsilon'_{11}(T, 0)$ з наявними експериментальними даними, в тому числі і з даними для дійсної частини поперечної проникності $\varepsilon'_{11}(T, \omega \neq 0)$ при низьких частотах ω [9, 11, 12, 103, 109]. Для концентрацій $x=0.0$ (крива 1), $x=0.1$ (2), $x=0.2$ (3) приведені тільки результати теоретичних розрахунків. Видно, що для $x=0.24$ (4), 0.50 (5), 0.62 (6) теоретичні результати добре корелюють з експериментальними даними. Слід відзначити, що при $x=0.50$ наведені експериментальні дані для $\varepsilon'_{11}(T, \nu = 10\text{кГц})$ авторів роботи [9] є більшими від даних для $\varepsilon'_{11}(T, 0)$ авторів роботи [12] навіть при високих температурах. Це може свідчити про ненадійну оцінку концентрації $x=0.50$ в одного з авторів або про неточність експериментальних даних для $\varepsilon'_{11}(T, 0)$. При $x=0.7$ (7) розрахована крива $\varepsilon'_{11}(T, 0)$ знаходиться дещо нижче від експериментальних даних [12] для 1кГц. Найсуттєвіше розходження теорії з експериментом має місце при концентраціях близьких до $x \sim 0.2$ і $x \sim 0.65$, які відповідають перехідним областям сегнетофаза-склофаза і антисегнетофаза-

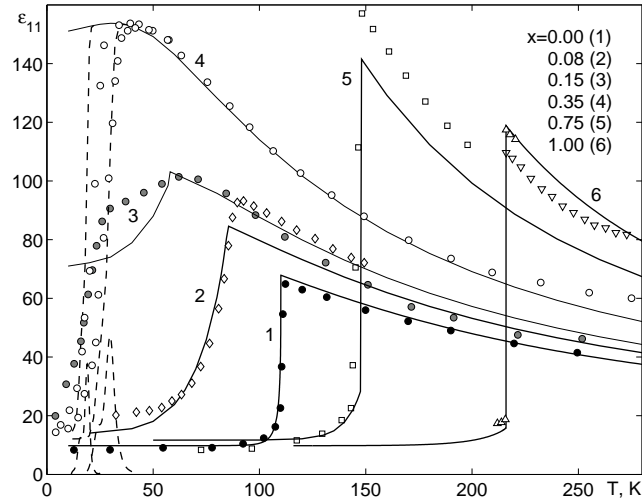


Рис. 17. Температурний хід поперечної проникності $\varepsilon'_{11}(T, \omega)$ для сполуки $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$ при різних x : 0.0 – 1, ● [16]; 0.08 – 2, ◇ [18] (1кГц); 0.15 – 3, ● [16] (1Гц, 30кГц); 0.35 – 4, ○ [15] (1Гц, 30кГц); 0.75 – 5, □ [17] (1МГц); 1.0 – 6, ▽ [105], △ [111].

склофаза. На нашу думку в цій області концентрацій при отриманні теоретичних результатів слід враховувати співіснування різних фаз. Це буде зроблено в окремій роботі.

На рис.17 для $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$ порівнюються результати розрахунку поперечної проникності $\varepsilon'_{11}(T, \omega)$ з наявними експериментальними даними при низьких частотах. Фазова діаграма для цієї сполуки є сильно асиметрична і стан протонного скла існує в області $x = [0.2; 0.45]$. Видно, що в областях, далеких від границь фаз (криві 1, 2 для сегнетофази і 5, 6 для антисегнетофази) існує добре узгодження теоретичних результатів з експериментальними даними. Значення $x=0.15$ знаходиться в перехідній області між сегнетофазою і фазою протонного скла. Заокруглений максимум на експериментальній кривій швидше за все пов'язаний зі співіснуванням сегнето- і склофази. Нижче максимуму проникності тут має місце подібне до описаного для області склофази відхилення статичної теоретичної кривої від експерименту при $\omega \neq 0$.

Для суміші $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ (див. рис.18) в літературі існує досить багато експериментальних даних для поперечної проникності

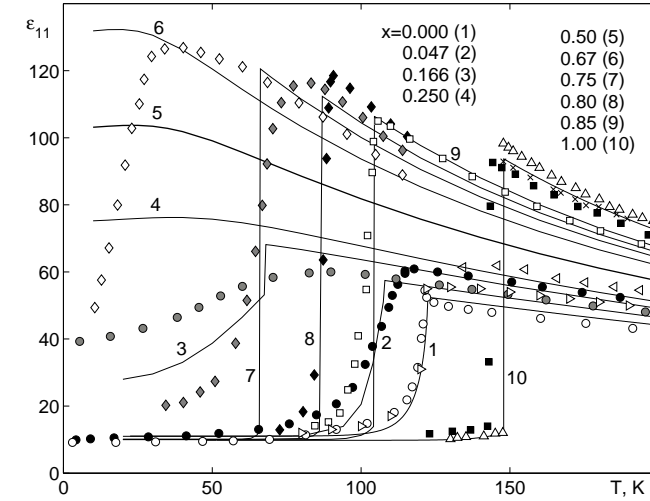


Рис. 18. Температурний хід поперечної проникності $\varepsilon'_{11}(T, 0)$ для сполуки $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ при різних x : 0.0 – 1, ○ [54] (10кГц), < [107], ▷ [112]; 0.047 – 2, ● [54] (10кГц); 0.166 – 3, ● [54] (10кГц); 0.25 – 4; 0.5 – 5; 0.67 – 6, ◇ [19] (1кГц); 0.75 – 7, ◇ [19] (1кГц); 0.8 – 8, ◆ [19] (1кГц); 0.85 – 9, □ [22] (100кГц); 1.0 – 10, △ [109], × [110], ■ [22] (100кГц).

при концентраціях, які відповідають областям сегнетофази ($x=0.0$; 0.047; 0.166) і антисегнетофази ($x=0.75$; 0.85; 0.85; 1.0). Як і для вищезгаданих сполук найбільш помітне відхилення теоретичних результатів від експериментальних має місце для концентрацій, які відповідають перехідним областям (криві 3 і 7). На жаль, для $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ майже немає експериментальних даних при $x \sim 0.5$. Це швидше за все може бути пов'язано зі складністю вирощування цих кристалів при $x \sim 0.5$, оскільки x в отриманих зразках нелінійно залежить від x в розчині, з якого вирощують ці сполуки [36].

Тепер перейдемо до результатів дослідження динамічної проникності $\varepsilon_{11}(T, \omega)$ для склофази ($x=0.5$). На рис.19 разом з наявними експериментальними даними представлені результати розрахунку температурних залежностей дійсної $\varepsilon'_{11}(T, \omega)$ і уявної $\varepsilon''_{11}(T, \omega)$ частин проникності при різних частотах. Відзначимо, що максимум $\varepsilon''_{11}(T, \omega)$ відповідає точці перегибу графіка $\varepsilon'_{11}(T, \omega)$. Видно, що має

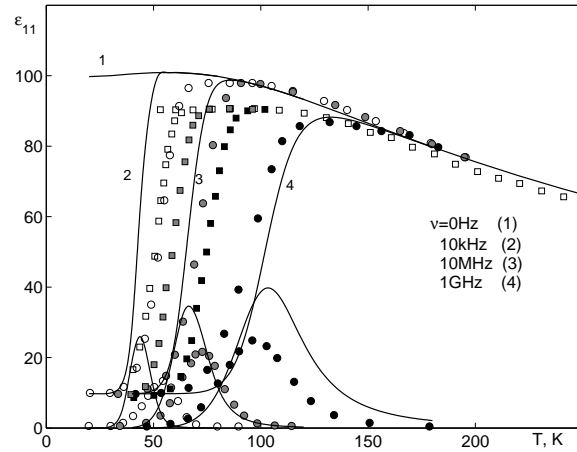


Рис. 19. Температурний хід поперечної проникності $\varepsilon_{11}(T, \omega)$ для сполуки $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$ для $x=0.5$ при різних частотах: 0 Гц – 1; 1 Гц – \square [12]; 1 кГц – \blacksquare [12]; 10 кГц – 2, \circ [9]; 1 МГц – \blacksquare [12]; 10 МГц – 3, \bullet [9]; 1 ГГц – 4, \bullet [9].

місце значна розбіжність експериментальних даних різних авторів. Для $\varepsilon'_{11}(T, \omega)$ дані роботи [9] (в області низькотемпературного спадання) приблизно відповідають даним [12] для значно менших частот. Дані для $\nu=10$ кГц [12] в області спадання знаходяться правіше від даних $\nu=10$ кГц роботи [9]. Останні дуже близькі до даних для $\nu=1$ Гц [12]. Дані для $\nu=10$ МГц $\varepsilon'_{33}(T, \omega)$ [9] знаходяться лівіше, ніж дані роботи [12] для $\nu=1$ МГц. Теоретичні результати для $\nu=10$ кГц (крива 2), 10 МГц (3), 1 ГГц (4) якісно описують спостережувану [9] температурну поведінку $\varepsilon'_{11}(T, \omega)$, $\varepsilon''_{11}(T, \omega)$. В той же час слід відзначити, що запропонована теорія дає більш помітний зсув кривих при зміні частоти і гострішу форму і більші значення уявної частини проникності.

Слід також відзначити, що і для $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$ (див. рис.17) при $x = 0.35$ (приблизно середина області склофаз) також проведено порівняння теоретичних результатів з експериментальними даними для частот $\nu=1$ Гц, 30 кГц роботи [16]. Теорія також дає більш помітне, порівняно з експериментом, спадання $\varepsilon'_{11}(T, \omega)$ з пониженням температури і гострішу форму і більші значення уявної частини проникності (штрихові лінії на рис.17). Це може бути пов'язано з недосконалою процедурою усереднення по конфігура-

ціях при теоретичних розрахунках, а також з нехтуванням в запропонованій моделі тунелюванням протонів на водневих зв'язках в $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$.

4.7. Фазові діаграми

На основі розрахованих фізичних характеристик сполук типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ побудуємо для них фазові діаграми. На цих фазових діаграмах слід виділити області: EPG, NPG, IF, IAF (рис.20–23). Характерні особливості фазових діаграм для досліджуваних

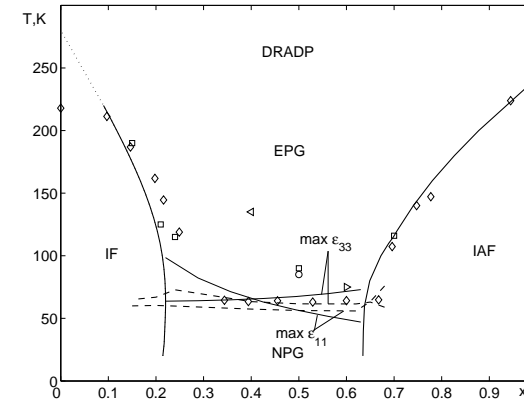


Рис. 20. Фазова діаграма суміші $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$. \triangleleft – [7], \circ – [9], \square – [12], \triangleright – [13], \diamond – [49]. Суцільні лінії – лінії фазових переходів T_c , T_N і T_g , розраховані по максимуму ε_{33} і ε_{11} . Штрихові лінії – лінії T_g , розраховані по максимуму $\varepsilon''_{33}(T, \omega)$ і $\varepsilon''_{11}(T, \omega)$.

сполук обговоримо на прикладі $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$. У високотемпературній області система знаходиться в стані ергодичного протонного скла (EPG – ergodic proton glass). В цьому стані параметр Едвардса – Андерсона відмінний від нуля і зменшується з ростом температури. В областях $x < 0.2$ і $x > 0.65$ в цій суміші при $T < T_c(x)$ і $T < T_N(x)$ виникає, відповідно, спонтанна поляризація і спонтанна підграткова поляризація. В результаті система переходить відповідно у неоднорідний сегнетоелектричний (IF- inhomogeneous ferroelectrics) або неоднорідний антисегнетоелектричний (IAF- inhomogeneous antiferroelectrics) стани. В центральній області суцільні лінії відповідають положенням максимумів статичних $\varepsilon_{11}(T)$ і $\varepsilon_{33}(T)$, а

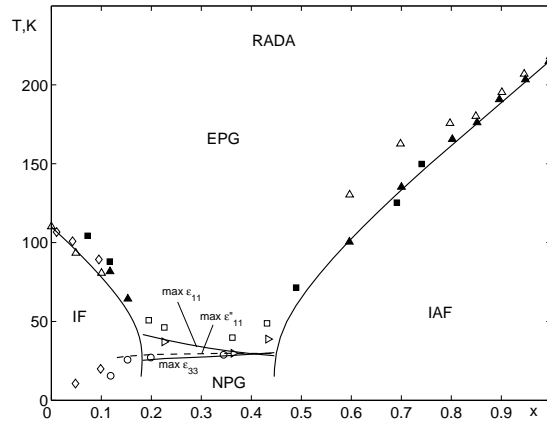


Рис. 21. Фазова діаграма суміші $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$. \square , \blacksquare , \blacktriangleright - [17], \diamond - [18]; \circ - [115], \triangle , \blacktriangle - [116]. Суцільні лінії – лінії фазових переходів T_c , T_N і T_g , розраховані по максимуму ϵ_{33} і ϵ_{11} . Штрихова лінія – лінія T_g , розрахована по максимуму $\epsilon''_{11}(T, \omega)$.

штрихові лінії – положенням низькотемпературних піків $\epsilon''_{11}(T, \omega)$ і $\epsilon''_{33}(T, \omega)$ на частоті $\nu = 1\text{МГц}$ для $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$ (так звані лінії заморожування). Нижче від лінії заморожування $T_{g,11}(x) \sim \text{const}$ і $T_{g,33}(x) \sim \text{const}$ система переходить в стан неергодичного протонного скла (NPG- nonergodic proton glass). Назва "неергодичне протонне скло" умовна, оскільки $T_{g,11}(x) \rightarrow 0$ і $T_{g,33}(x) \rightarrow 0$ при $\nu \rightarrow 0$, а розрахований час релаксації залежить від температури за законом Арреніуса. Ця лінія продовжується в області $x < 0.2$ і $x > 0.65$, в яких можливо співіснують фаза протонного скла і сегнетофаза або антисегнетофаза, відповідно. Слід відзначити, що представлені на цій фазовій діаграмі експериментальні дані роботи [49] отримані на основі ЯМР.

Фазова діаграма $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$ сильно асиметрична (рис.21) і стан протонного скла існує в області $x = (0.2; 0.45)$. Лінія заморожування $T_{g,11}(x)$ (штрихова лінія) відповідає положенню максимуму $\epsilon''_{11}(\nu = 1\text{Гц}, T)$. Згідно з експериментальними даними [18, 115] ця лінія спостерігається в області сегнетофази аж до $x=0.01$. При цьому $T_{g,11}(x) \rightarrow 0$ при зменшенні x . На основі розрахунків ми отримали лінію заморожування до $x \sim 0.15$. Загалом розрахована фазова діаграма правильно описує наявні експериментальні

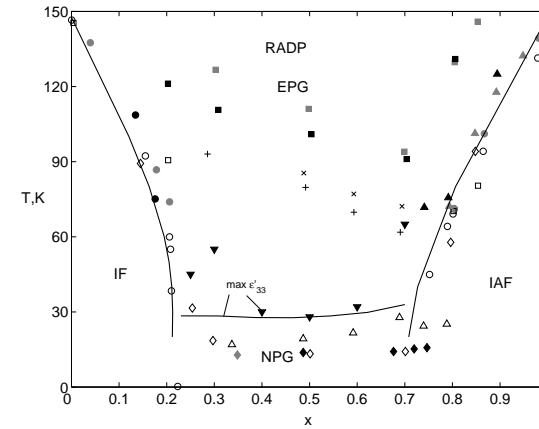


Рис. 22. Фазова діаграма суміші $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$, побудована на основі дослідження різних фізичних властивостей (\blacktriangledown - [2], \diamond , \blacklozenge , \blacklozenge - [32], \square , \blacksquare , \blacksquare - [35], \triangle , \blacktriangle , \blacktriangle , $+$, \times - [113], \circ , \bullet , \bullet - [114]). Суцільні лінії – лінії фазових переходів T_c , T_N і T_g , розраховані по максимуму $\epsilon'_{33}(T, 0)$.

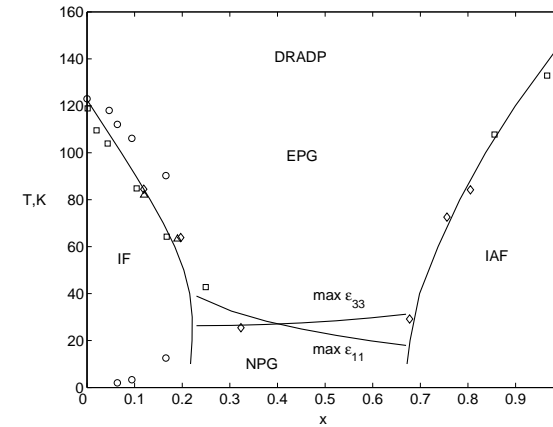


Рис. 23. Фазова діаграма суміші $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$. \diamond - [19], \square - [22], \circ - [54], \triangle - [55]. Суцільні лінії – лінії фазових переходів T_c , T_N і T_g , розраховані по максимуму $\epsilon'_{33}(T, 0)$ і $\epsilon'_{11}(T, 0)$.

дані, хоча є і деякі розбіжності. Зокрема, підібрані нами параметри дають дещо ширшу область фази протонного скла $x \sim [0.18; 0.46]$, ніж спостережувана на експерименті $x \sim [0.22; 0.42]$. Ця розбіжність може бути пов'язана з неправильно визначеною концентрацією x в зразку різними методами ідентифікації стану протонного скла.

На фазовій діаграмі $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ (рис.22) температури фазових переходів менші, ніж для $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$, а область склофази ширша. Це пов'язано з впливом тунелювання протонів на водневих зв'язках. Вона отримана на основі досліджень діелектричної проникності [2, 113, 114], комбінаційного розсіяння світла [35] та розсіяння рентгенівських променів [32].

Фазова діаграма сполук $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ (рис.23) якісно подібна до фазової діаграми $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$. Вона отримана на основі максимума дійсної частини поперечної [19, 22, 54] та поздовжньої [19, 22, 55] діелектричної проникності цих сполук. Кружечками при низьких температурах в області сегнетофази зображено температурні положення максимуму $\epsilon''_{11}(T, \omega)$.

Слід відзначити, що як для поперечної, так і для поздовжньої проникності, найкращий опис експериментальних даних здійснюється в областях так званих "чистих" фаз, тобто $x \rightarrow 0$, $x \rightarrow 1$, а також області склофази при $x \sim 0.5$ для $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$, $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ та $x \sim 0.35$ для $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$.

5. Висновки

На основі запропонованої моделі протонних стекел типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$, в рамках наближення 4-частинкового кластера за короткосяжними і середнього поля за далекосяжними взаємодіями отримано вільну енергію, систему рівнянь для варіаційних параметрів, вирази для спонтанної поляризації, параметра Едвардса-Андерсона, молярної теплоємності, статичних поздовжньої і поперечної діелектричних проникностей для всіх концентрацій x . В рамках глауберівської динаміки отримано вирази для поперечної та поздовжньої динамічних діелектричних проникностей досліджуваних матеріалів.

Проведено детальний числовий аналіз отриманих результатів та їх порівняння з наявними експериментальними даними. Встановлено, що фазові переходи із пара- та склофази в сегнетофазу та антисегнетофазу є переходами другого роду, але при x , близьких до 0 або 1, стають переходами першого роду. В області сегнетофази

спонтанна поляризація зменшується при збільшенні x і зникає при переході в область склофази. Молярна теплоємність сполук типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ в області сегнето- і антисегнетофази має стрибок, який при переході в склофазу зникає. При всіх $0 < x < 1$ і всіх температурах параметр Едвардса-Андерсона відмінний від нуля, що, на нашу думку пов'язано з частковим замороженням протонів.

Для суміші $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$ запропонована нами теорія задовільно описує температурний хід дійсної і уявної частин повздожної і поперечної проникності в області "чистих" фаз ($x \sim 1, 0.5, 0$). В той же час для матеріалів $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$ при низьких температурах в області склофази теорія некоректно описує форму лінії уявної частини проникності $\epsilon''_{33}(T, \omega)$ (звужує ширину і збільшує висоту піка). Однією з причин цього є нехтування в глауберівському підході тунелюванням, яке грає в даних сумішах важливу роль в динамічних процесах при низьких температурах. Встановлено, що в даній моделі в стані протонного скла динаміка має характер близький до дебаєвської релаксації тільки при високих температурах. При цьому в нашій моделі при $T \rightarrow 0$ температурний хід ефективного часу релаксації близький до закону Ареніуса. Фазова діаграма, побудована на основі діелектричних розрахунків близька до побудованої на основі експериментальних даних.

Відсутність надійних експериментальних даних для фізичних характеристик протонних стекел типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ в широкій області концентрацій x створює значні труднощі у відповіді на питання щодо адекватності запропонованої теорії цим матеріалам. Для можливого подальшого вдосконалення теорії протонних стекел необхідні достовірні експериментальні дані щодо температурних залежностей всіх розрахованих нами фізичних характеристик цих матеріалів у широкій області концентрацій x .

Література

1. 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.
2. Nagata T., Iwata M., Orihara H., Ishibashi Y., Miura Y., Mamiya T., Terauchi H. Measurement of Nonlinear Dielectric Constant in $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ Mixed Crystals. // J. Phys. Soc. Jpn. – 1997. – Vol. 66, N 5. – P. 1503-1507.
3. Takashige M., Terauchi H., Miura Y., Hoshino S., Nakamura T. Di-

- electric Dispersion of $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$. // Jap. J. Appl. Phys.– 1985.– 24 Suppl. 24-2– P. 947-949.
4. Iida S., Terauchi H. Dipole-Glass Phase in Random Mixture of Ferroelectric and Antiferroelectric $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$. // J. Phys. Soc. Jpn. – 1983. – Vol. 52. – P. 4044-4047.
 5. Courtens E., Scaling dielectric data on $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ structural glasses and their deuterated isomorph // Phys.Rev. B.– 1986.– Vol. 33,N4.– P. 2975-2978.
 6. Samara G.A., Terauchi H. Pressure-Induced Suppression of the Proton-Glass Phase and Isotope Effects in $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ at High Pressure. // Phys. Rev. Lett. – 1987. – Vol. 59, N 3. – P. 347-350.
 7. Ko J.H., Kim B.G., Kim J.J., Fujimori H., Miyajima S. Anisotropic glass freezing in rubidium/ammonium dihydrogen phosphate mixed crystal and its deuterated analogue // J. Phys.: Condens. Matter. – 1995. – Vol. 14. – P. 4403-4410.
 8. Miura Y., Takashige M., Terauchi H., Takano Y., Ishimoto H., Ogawa S. Dielectric Constant of $\text{Rb}_{0.25}(\text{NH}_4)_{0.75}\text{H}_2\text{PO}_4$ below 1K // Jap. J. Appl. Phys. – 1985. – Vol. 24, Suppl. 24-2, P.950-951.
 9. He P. Dielectric Dispersion in $\text{Rb}_{1-x}[\text{N}(\text{H}_{1-y}\text{D}_y)_4]_x(\text{H}_{1-y}\text{D}_y)_2\text{PO}_4$ Mixed Crystal System. // J. Phys. Soc. Jpn. – 1991. – Vol. 60, N 1. – P. 313-323.
 10. Banys J., Kajokas A., Lapinskas S., Brillingas A., Grigas J., Petzelt J., Kamba S. Microwave and millimetre-wave dielectric response of $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$ dipolar glass. // J.Phys.B. – 2002. – Vol. 14. – P. 3725 -3733.
 11. 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.
 12. Kutnjak Z., Pirc R., Levstik A., Levstik I., Filipic C., Blinc R. Observation of the freezing line in a deuteron glass. //Phys.Rev. – 1994. – Vol. 50, N 17. – P. 12421-12428.
 13. Levstik A., Filipic C., Kutnjak Z., Levstik I., Pirc R., Tadic B., Blinc R. Field-Cooled and Zero-Field-Cooled Dielectric Susceptibility in Deuteron Glasses // Phys. Rev. Lett. – 1991. – Vol. 66, N 18. – P. 2368-2371.
 14. Kim B.G., Kim J.J. Relaxation-time distribution function of deuterated dipole glass in the low frequency region. // Phys.Rev.B. – 1997. – Vol. 55, N 9. – P. 5558-5561.
 15. Trybula Z., Schmidt V.H., Drumheller J.E., He D., Li.Z. Dielectric measurements of proton-glass state in $\text{Rb}_{0.65}(\text{NH}_4)_{0.35}\text{H}_2\text{AsO}_4$ //

- Phys. Rev. B. – 1989. – Vol. 40, No.7. – P.5289-5291.
16. 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, No. 1. – P. 1287-1289.
 17. Kim S., Kwun S. Proton-glassy behavior in $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$ mixed crystal. // Phys. Rev. B. – 1990. – Vol. 42, No.1. – P. 638-642.
 18. Pinto J., Schmidt V.H. Spontaneous polarization in the deuterated and undeuterated proton glass $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$ // Ferroelectrics. – 1993. – Vol. 141. P.207-213.
 19. Gridnev S.A., Korotkov L.N., Shuvalov L.A., Rogova S.P., Fedosyuk R.M. Dielectric properties and $x - T$ phase diagram of mixed $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ crystals // Ferroelectrics Lett. – 1991. – Vol. 13. – P. 67-72.
 20. Гриднев С.А. Дипольные стекла // Соросовский обзорательный журнал. – 1998. - No. 8. – С. 95-101.
 21. Tu C.S., Schmidt V.H., Saleh A.A. Dielectric relaxation and piezoelectric coupling in the mixed proton-glass crystall $\text{K}_{0.61}(\text{NH}_4)_{0.39}\text{H}_2\text{PO}_4$ // Phys. Rev. B. - 1993. – Vol. 48, No 17. – P. 12483-12487.
 22. 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, No. 2. – P. 577-588.
 23. Kwon O.J., Kim J.J. Proton glass behavior and phase diagram of the $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ system. //Phys.Rev B. – 1993. – Vol. 48, No. 9. – P. 6639-6642.
 24. Cevc P., Zalar B., and Blinc R. EPR study of random field smearing of the proton glass transition in Ti^{2+} doped $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$. // Solid state Comm. – 1989. – Vol. 70, N 4. – P. 461-464.
 25. Kind R., Blinc R., Dolinsek J., Korner N., Zalar B., Cevc P., Dalal N., DeLooze J. Ti^{2+} EPR study of the dynamics of the proton-glass transition in $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$. //Phys.Rev.B. – 1991. – Vol. 43, No. 4. – P. 2511-2518.
 26. Grinberg E.S., Izotov V.V., Efimov V.N. Ti^{2+} EPR with electric field application study of ferro- and antiferroelectrics parts of mixed $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ system phase diagram // Ferroelectrics Letters. – 1993. – Vol. 15, P. 61-68.
 27. Smolyaninov I., Glinchuk M.D. The peculiarities of glass state formation and the role of random elastic field in mixed crystal of the KH_2PO_4 family. // J.Phys.: Condens.Matter. – 1994. – Vol. 6. – P. 2869-2880.

28. Slak J., Kind R., Blinc R., Courtens E., Zumer S. NMR relaxation study of the H-bonded glass $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ // *Phys. Rev. B.* – 1984. – Vol. 30, No.1. – P. 85-92.
29. Chen S., Ailion D.C., Laicher G. ^{31}P NMR spin-lattice relaxation: Structural glass dynamics in $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$ // *Phys. Rev. B.* – 1993. – Vol. Vol. 47, No.6, P. 3047-3052.
30. Terauchi H. Dipole-glass phase in $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ // *Ferroelectrics.* – 1985. – Vol. 64. – P. 87-96.
31. Cowley R.A., Ryan T., Courtens E. The structure of the glass phase in $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1985. – Vol. 18. – P. 2793-2798.
32. Hayase S., Sakashita H., Terauchi H. Temperature and concentration dependence of x-ray diffuse scattering in a random mixture $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$. // *Ferroelectrics.* – 1987. – Vol. 72. – P. 245-256.
33. Yuzyuk Yu.I., Gregora I., Vorlicek V., Pokorny J., Petzelt J. Raman spectra of DRADP-50 dipolar glass // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1995. – Vol. 7. – 683-695.
34. Yuzyuk Yu.I., Gregora I., Vorlicek V., Petzelt J. Raman spectra of DRADP-25 dipolar glass: evidence for the mixed ferroelectric-glass phase // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1996. – Vol. 8. – P. 619-629.
35. Hattori T., Araki H., Nakashima S., Mitsuishi A., Terauchi H. Temperature Dependence of the ν_2 Band of PO_4 tetrahedrons in $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ Mixed Crystals. // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1988. – Vol. 57, No. 3. – P. 1127-1135.
36. Попков Ю.А., Ванькевич А.В., Шувалов Л.А., Федосюк Р.М. Фазовые состояния в смешанных кристаллах $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$. Поведение полносимметричной ν_1 –моды колебаний тетраэдра PO_4 // *Физика низких температур.* – 1993. – Т. 19, No. 2, С. 195-200.
37. Kim J.J., Shin H.K. Raman study of $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{P}_{1-y}\text{As}_y\text{O}_4$ mixed crystal: order parameters in competing and frustrated interactions // *Ferroelectrics.* – 1992. – Vol. 135. – P. 319-332.
38. Blinc R., Dolinsek J., Schmidt V.H., Ailion D.C. ND_4 Deuteron NMR and the Smearing of the Glass Transition in $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$ // *Europhys. Lett.* – 1988. – Vol. 6, No. 1. – P. 55-60.
39. Chen S., Ailion D.C. NMR determination of the Edwards-Anderson order parameter in the deuterated pseudo-spin-glass $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$: Anisotropy and concentration dependence of the ND_4^+ deuteron second moment // *Phys.Rev.B.* – 1990. – Vol.

- 42, N 10. – P. 5945-5952.
40. Seliger J., Zagar V., Blinc R. ^{17}O NQR study of glass order in $\text{Rb}_{0.5}(\text{NH}_4)_{0.5}\text{H}_2\text{PO}_4$ // *Phys. Rev. B.* – 1995. – Vol. 52, No.17. – 12519-12521.
41. Grimm H., Parlinski K., Schweika W., Courtens E., Arend H. Neutron scattering study of freezing in $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$ // *Phys. Rev. B.* – 1986. – Vol. 33, No.7, P. 4969-4976.
42. Choi Y.S., Kim J.J. Coexistence of two universal relaxations in the glassy freezing of a deuteron dipole glass. // *Eur.Lett.* – 2004. – Vol. 65, No. 1. – P. 55-60.
43. Chamberlin R.V. and Haines D.N. Percolation model for relaxation in random systems [dilute systems] // *Phys.Rev.Lett.* – 1990. – Vol. 65, N 17. – P. 2197-2200.
44. Chamberlin R.V. Non-Arrhenius response of glass-forming liquids. // *Phys.Rev.B.* – 1993. – Vol. 48, No. 21. – P. 15638-15645.
45. Blinc R., Dolinsek J., Zalar B. Low temperature properties of proton and deuteron glasses // *Z. Phys. B.* – 1997. – Vol. 104. P. 629-634.
46. Sinitskii A., Schmidt V.H. Monte-Carlo stochastic-dynamic study of dielectric response and nonergodicity in proton glass. // *Phys.Rev.B.* – 1996. – Vol. 54, No.2. – P.842-848.
47. Moriya K., Matsuo T., Suga H., Terauchi H. Heat Capacities and Phase Transitions of the $(\text{NH}_4)_x\text{Rb}_{1-x}\text{H}_2\text{PO}_4$ System. // *Jap. J. Appl. Phys.* – 1985. – 24 Suppl. 24-2. – P. 955-957.
48. Papantopoulos G., Papavassiliou G., Milia F., Schmidt V.H., Drumheller J.E., Pinto N.J., Blinc R. Zalar B. ^{75}As Nuclear Quadrupole Resonance in Weakly Substitutionally Disordered $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$ // *Phys. Rev. Lett.* – 1994. – Vol. 73, No.2. – P. 276-279.
49. Korner N., Pfammatter Ch., Kind R. Soft mode, "Relaxor", and glassy-type dynamics in the solid solution $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$. // *Phys. Rev. Lett.* – 1993. – Vol. 70, N 9. – P. 1283-1286.
50. Noh K.H., Kwun S., Yoon J.G. Study of the anisotropic dielectric behavior of $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ ($x=0.15$ and 0.17) mixed crystals. // *Phys. Rev. B.* – 2000. – Vol. 62, P. 223.
51. Trybula Z. and Kaszynski J. Phase coexistence of hydrogen-bonded mixed ferroelectric and antiferroelectric crystal. // *Ferroelectrics.* – 2004. – Vol. 298. – P. 347-351.
52. Eom J., Yoon J., Kwun S. Proton glass with remaining ferroelectric order in $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$ mixed crystals // *Phys. Rev. B.* – 1991. – Vol. 44, No.6, P. 2826-2829.

53. Howell F.L., Pinto N.J., Schmidt V.H. Complex permittivity of the deuterated and undeuterated proton glass $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$ // *Phys.Rev.B.* – 1992. – Vol. 16, No.21. – P. 13762-13766.
54. 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.
55. Korotkov L.N., Shuvalov L.A., Dielectric Relaxation in Mixed Ferro-Glassy State in Solid Solutions of $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ Type // *Ferroelectrics.* – 2003. – Vol. 285. – P. 67-74.
56. Kaszynski J., Trybula Z., Maluszynska H. Dielectric Properties of $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ ($x = 0:095$) Crystal // *Acta Physica Polonica A.* – 2005. – Vol. 108, No. 1. – P. 103-106.
57. Lanceros-Mendez S., Schmidt V.H., and Shapiro S.A. Phase Coexistence in the Deuteron Glass $\text{Rb}_{0.9}(\text{ND}_4)_{0.1}\text{D}_2\text{AsO}_4$ Proven by Neutron Diffraction // *Ferroelectrics.* – 1999. – Vol. 223. – P. 203-210.
58. 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.
59. Gregorovic A., Zalar B., Blinc R., Ailion D.C. ^{14}N NMR study of the role of N-D...O bonds in the deuteron glass transition // *Phys.Rev.B.* – 1999. – Vol. 60, N 1. – P. 76-79.
60. Schmidt V.H., Lanceros-Menndez S., Meschia S.C., Pinto N.J. Anomalous and normal protonic conductivity in $\text{Cs}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{Cs}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$ and $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ // *Solid State Ionics.* – 1999. – Vol. 125. – P. 147-157.
61. Tu C.S., Schmidt V.H. Phases in Antiferroelectrics-side $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{AsO}_4$ crystals studied by complex permittivity // *Ferroelectrics.* – 1999. – Vol. 227. – P.141-151.
62. Schmidt V.H. Phase Coexistence in Proton Glass // *J.Korean Phys.Soc.* – 1998. – Vol. 32. P.S803-S806.
63. Dobrosavljevic V., Stratt R.M. Mean-field theory of the proton glass // *Phys. Rev. B.* – 1987. – Vol. 36, No.16. – P. 8484-8496.
64. Tadic B., Pirc R., Blinc R. Isotope effect and pressure dependence of the freezing temperature in proton glasses // *Phys. Rev. B.* – 1988. – Vol. 37, No.1. – P. 679-682.
65. Sherrington D., Kirkpatrick S. Solvable Model of Spin Glass. // *Phys.Rev. Lett.* – 1975.–Vol. 35. – P. 1792-1796.
66. Pirc R., Tadic B., and Blinc R. Random-Field Smearing of the

- Proton-Glass Transition. // *Phys.Rev.B.* – 1987. – Vol. 36, N 16. – P. 8607-8615.
67. Kim D.H., Kim J.J. Replica Symmetric Solution of Random Field Tunneling Model for Proton Glasses. // *Ferroelectrics.* – 2002. – Vol. 268. – P. 263-268.
68. Blinc R., Dolinsek J., Pirc R., Tadic B., Zalar B., Kind R., Liechti O. Local-polarization Distribution in Deuteron Glasses. // *Phys. Rev. Lett.* – 1989. – Vol. 63, N 20. – P. 2248-2251.
69. Pirc R., Tadic B., Blinc R., Kind R. Dynamic approach to local-polarization distribution and NMR line shape in deuteron glasses. // *Phys. Rev. B.* – 1991. – Vol. 43, No.4. – P. 2501-2510.
70. Crokidakis N., Nobre F.D. Ising spin glass under continuous-distribution random magnetic fields: Tricritical points and instability lines // *Phys. Rev. E.* – 2008. – Vol. 77. – P. 041124 (9).
71. Banerjee V., Dattagupta S. Dielectric relaxation in a deuteron glass. // *Phys.Rev B.* – 2003. – Vol. 68. – P. 054202.
72. 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.
73. 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.
74. Matsushita E., Matsubara T. Matsubara: Cluster Theory of Glass 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.
75. Korynevskii N.A., Solovyan V.B. On the Phase Transitions in Ferroelectric-Antiferroelectric Mixed Systems. // *Ferroelectrics.* – 2005. – Vol. 317. – P. 19-24.
76. Korynevskii N.A., Solovyan V.B. Investigation of ferroelectric-antiferroelectric mixed compound of RADA type. // *Phase Transition.* – 2007. – Vol. 80, N 1-2. – P. 55-61.
77. Korynevskii N.A., Solovyan V.B. On the problem of low-temperature ordering in ferro-antiferroelectric mixed compounds // *Condens. Matter Phys.* – 2009. – Vol. 12, No 2. – P. 267-273.
78. Levitskii R.R., Sorokov S.I., Vdovych A.S. Spin model with different types of competing interactions. // *Ferroelectrics.* – 2005. – Vol. 316. – P. 111-119.
79. Sorokov S.I., Levitskii R.R., Vdovych A.S. Spin-glass model with essential short-range competing interactions. // *Condens. Matter Phys.* – 2005, – Vol. 8, No. 3(43). – P. 603-622.
80. Сороков С.І., Вдович А.С., Левицький Р.Р. Релаксація та термо-

- динамічні властивості моделі протонного скла з суттєвими короткосяжними конкуруючими взаємодіями // Журн. фіз. досл. - 2009. - Т.13, N 1. - 1701 (9с.).
81. Сороков С.І., Вдович А.С., Левицький Р.Р. Термодинаміка та релаксаційна динаміка простої моделі протонного скла. - Львів, 2009. - 34 с. (Препр. / НАН України. Ін-т фіз. конденс. систем; ICMP-09-06U).
 82. Levitskii R.R., Sorokov S.I., Stankowski J., Trybula Z., Vdovych A.S. Thermodynamics and complex dielectric permittivity of mixed crystals of the $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ type. // *Condens. Matter Phys.* - 2008. - Vol. 11, No. 3(55). - P. 523-542.
 83. Sorokov S.I., Levitskii R.R., Vdovych A.S. Microscopic Theory of $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ Type Compounds // *Ferroelectrics.* - 2009. - Vol. 379, Issue 1. - P. 101 - 106.
 84. 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, No1. - P. K35-K38.
 85. Levitskii R.R., Zachek I.R., Vdovych A.S., Sorokov S.I. Thermodynamics and dynamical properties of the KH_2PO_4 type ferroelectric compounds. A unified model // *Condens. Matter Phys.* - 2009. - Vol. 12, No 1, pp. 75-119.
 86. Gilletta P., Chabin M. Longitudinal and transverse dielectric properties of KDP type crystals // *Phys. Stat. Sol. b.* - 1980. - Vol. 100. - P. K77-K82.
 87. Fairall C.W., Reese W. Thermodynamic properties of RbH_2AsO_4 // *Phys. Rev. B.* - 1974. - Vol. 10, No. 3. - P. 882-885.
 88. Золототрубов Ю.С., Струков Б.А., Тараскин С.А., Камышева Л.Н. Фазовый переход в кристалле RbH_2AsO_4 // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* - 1975. - Т. 39, № 4. - С. 782-786.
 89. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. - М.: Мир, 1981. - 736 с.
 90. Wiseman G.G. Electrocaloric effect on potassium dihydrogen phosphate // *Iee Transactions on Electron Devices.* - 1969. - Vol. ED-16, No. 6. - P. 588-593.
 91. Струков Б.А., Коржув М.А., Баддур А., Копчик В.А. Спонтанная поляризация кристалла KH_2PO_4 вблизи точки Кюри // *Физ. твердого тела.* - 1971. - Т.13, No. 7. - С. 1872-1877.
 92. Амин М., Струков Б.А. Теплоемкость монокристаллического RbH_2PO_4 // *Физ.твердого тела.* - 1968. - Т.10, No. 10. - С. 3158 - 3160.
 93. 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.
94. Амин М., Струков Б.А. Влияние дейтерирования на теплоемкость кристаллов $NH_4H_2PO_4$ (ADP) // *Физ. твердого тела.* - 1970. - Т.12, No. 7. - С. 2035-2038.
 95. Stephenson C.C., Adams H.E. The heat capacity of ammonium dihydrogen arsenate from 15 to 300 K. The anomaly at the Curie temperature // *J. Am. Chem. Soc.* - 1944. - Vol. 66, No.8. - P. 1409-1412.
 96. 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, No 4. - С. 1034-1039.
 97. 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.
 98. Reese W., May L.F. Critical phenomena in order-disorder ferroelectrics. I. Calorimetric studies of KH_2PO_4 // *Phys. Rev.* - 1967. - Vol. 162, No2. - P. 510-518.
 99. 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.
 100. 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.
 101. Matthias B., Merz W., Scherrer P. Das seignetteelektrische Gitter vom KH_2PO_4 -Typus und das Verhalten der NH_4 - Rotationsumwandlung bei $(NH_4, T1)H_2PO_4$ -Mischkristallen // *Helv. Phys. Acta.* - 1947. - Vol. 20. - P. 273-306.
 102. Mason W.P. The elastic, piezoelectric, and dielectric constants of potassium dihydrogen phosphate and ammonium dihydrogen phosphate // *Phys. Rev.* - 1946. - Vol. 69, №5-6. - P. 173-194.
 103. 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.
 104. Blinc R., Burgar M., Levstik A. On the order of the phase transition in KDA type ferroelectric crystals // *Sol. Stat Commun.* - 1973. - Vol. 12, No 6. - P. 573-576.
 105. Berdowski J., Opilski A. Crystal Growth of the para- and anti-ferroelectric phases of deuterium ammonium dihydrogen arsenate

- (DADA) // J. Crystal Growth. - 1978. - Vol. 43. - P. 381-384.
106. Baumgartner H. Unterschied der Dielektrizitäts-konstanten zwischen einem freien und einem geklemmten KH_2PO_4 -kristall // Helv. phys. acta. - 1951. - Vol.24. - P. 326-329.
 107. Мэзон У. Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультразвуке. - М.: ИЛ, 1952. - 447 с.
 108. Шувалов Л.А., Желудев И.С., Мнацаканян А.В., Лупудов Ц.Ж., Фиала И. Сегнетоэлектрические аномалии диэлектрических и пьезоэлектрических свойств кристаллов RbH_2PO_4 и KD_2PO_4 // Изв. АН СССР, сер.физ. - 1967. - Т.31, №11. - С.1919-1922.
 109. Волкова Е.Н., Израиленко А.Н. Некоторые физические свойства твердых растворов ADP - DADP // Кристаллография. - 1983. - Т.28, №6. - С. 1217-1219.
 110. Lee K.S., Kim K.T., Kim J.J. KDP impurity effects on antiferroelectric phase transition of ADP crystal // Jpn. J. of Appl. Phys. - 1985. - Vol. 24, Suppl. 24-2. - P. 969-971.
 111. Gesi K., Ozawa K. Effect of hydrostatic pressure on the antiferroelectric phase transitions in ammonium dihydrogen arsenate $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ and deuterated analogue // J. Phys. Soc. Jpn. - 1984. - Vol. 53, No. 12. - P. 4405-4412.
 112. Волкова Е.Н. Физические свойства сегнетоэлектрических твердых растворов $\text{K}(\text{D}_x\text{H}_{1-x})_2\text{PO}_4$ // Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Москва, 1991г, с.152.
 113. Takashige M., Terauchi H., Miura Y., Hoshino S. A Re-Entrant Glasslike Phase in $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$. // J. Phys. Soc. Jpn. - 1985. - Vol. 54, N 9. - P. 3250-3253.
 114. Courtens E. Experimental Studies on Mixed Ferro-Antiferroelectric Glasses. // Jap. J. Appl. Phys. - 1985. - Vol. 24. - P. 70-74.
 115. Trybula Z., Stankowski J. Coexistence of paraelectric/proton-glass and ferroelectric (antiferroelectric) orders in $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$ crystals // Condens. Matter Phys. - 1998. - Vol. 1, No. 3. P. 311-330.
 116. Trybula Z., Stankowski J., Szczepanska L., Blinc R., Weiss Al., Dalal N.S. Proton glass state in $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$ // Ferroelectrics. - 1988. - Vol. 79. P.335-338.
-

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"
- "Dzherelo"

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. Mryglod, *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>