

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ КОНДЕНСОВАНИХ СИСТЕМ**

ВДОВИЧ Андрій Степанович

УДК 538.956

**ТЕРМОДИНАМІКА ТА ДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОДНЕВОЗВ'ЯЗАНИХ
СЕГНЕТОАКТИВНИХ МАТЕРІАЛІВ ІЗ КОНКУРУЮЧИМИ
КОРОТКОСЯЖНИМИ ВЗАЄМОДІЯМИ**

01.04.02—теоретична фізика

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

ЛЬВІВ—2009

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті фізики конденсованих систем Національної академії наук України.

- Науковий керівник – доктор фізико-математичних наук, професор **Левицький Роман Романович**, Інститут фізики конденсованих систем НАН України, провідний науковий співробітник відділу теорії модельних спінових систем.
- Офіційні опоненти – доктор фізико-математичних наук, професор **Головач Юрій Васильович**, Інститут фізики конденсованих систем НАН України, провідний науковий співробітник відділу статистичної теорії конденсованих систем.
- член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор, заслужений діяч науки і техніки України **Височанський Юліан Миронович**, Ужгородський національний університет, завідувач кафедри фізики напівпровідників.

Захист відбудеться 27 січня 2010 року о 15.30 на засіданні спеціалізованої вченої ради Д35.156.01 при Інституті фізики конденсованих систем Національної академії наук України за адресою: 79011 м. Львів, вул. Свенціцького, 1.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту фізики конденсованих систем НАН України за адресою: 79026 м. Львів, вул. Козельницька, 4.

Автореферат дисертації розіслано “15” грудня 2009 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
Д35.156.01
кандидат фіз.-мат. наук



Т.Є. Крохмальський

Актуальність теми. З часу відкриття фази протонного скла [1] в сполуках типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$, вони почали інтенсивно вивчатись експериментально і теоретично. В цих системах у стані протонного скла, який виникає при проміжних концентраціях нижче певної температури, протони локалізуються випадковим чином в одному із двох можливих положень на водневих зв'язках, при цьому макроскопічна спонтанна поляризація відсутня. Характерною особливістю таких сполук є розмивання фазових переходів із високотемпературної фази в сегнето- та антисегнетоелектричну фазу. Нижче певної температури час релаксації прямує до безмежності і система стає неергодичною. Дослідження ЕПР, ЯМР, ЯКР, розсіяння нейтронів та рентгенівських променів, а також оптичні та діелектричні вимірювання також виявили для цих сполук ряд цікавих особливостей, які представляють значний науковий інтерес.

Протонне скло в сумішах сегнето- і антисегнетоелектриків багато в чому подібне до спінового скла в сумішах феро- і антиферомагнетиків. Тому моделі, які запропоновані для опису спінового скла, зокрема модель Ізінга з конкуруючими взаємодіями, можуть бути корисними при побудові теорії протонного скла

Теоретичні дослідження сполук типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$, проведені на основі спрощених псевдоспінових моделей, дозволили якісно правильно описати фазову діаграму, температурну залежність параметра Едвардса-Андерсона та форму ліній ЯМР в області склофази. Проте поведінка таких характеристик цих матеріалів, як поляризація, теплоємність, діелектрична проникність, залишаються ще не поясненими на належному рівні запропонованими теоріями для довільного значення x . В першу чергу це пов'язано з тим, що в наявних теоріях враховуються або тільки випадкова взаємодія між найближчими сусідами, або тільки модельна випадкова гаусівська далекосяжна взаємодія, перший і другий моменти якої не залежать від відстані між вузлами ґратки. Таким чином ці теорії не враховують реальної структури сполук типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ та інших їх специфічних особливостей, зокрема енергетичні рівні протонів на водневих зв'язках навколо тетраедра PO_4 . Крім того для сполук типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ до цього часу не проведено аналізу достовірності експериментальних даних різних авторів, які часто не узгоджуються між собою. Однією із можливих причин такої неузгодженості можуть бути неправильно вказані концентрації x в досліджуваних матеріалах. Важливо також відзначити, що для чистих систем типу RbH_2PO_4 або $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ дуже успішним при описі багатьох експериментальних даних є кластерний підхід, який адекватним чином враховує мікроскопічні особливості даного типу сполук.

Тому актуальною проблемою є узагальнення на змішані сполуки типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ кластерної мікроскопічної теорії, яка б належним чином враховувала короткосяжні і далекосяжні взаємодії, а також внутрішні випадкові деформаційні поля та інші чинники, які є важливими при формуванні фази протонного скла. На нашу думку така теорія повинна описувати спостережувані

характеристики цих матеріалів у широкій температурній і частотній областях та при всіх концентраціях x .

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана в Інституті фізики конденсованих систем НАН України в рамках держбюджетних тем “Дослідження регулярних і неупорядкованих сегнетоактивних матеріалів у базисному підході” (держреєстрація 0102U000219, 2002-2004р.), “Розробка теорії стрикційних та п'єзоелектричних ефектів в сегнетоактивних матеріалах типу лад-безлад, в тому числі і з водневими зв'язками” (держреєстрація №0105U002084, 2005-2007р.), “Моделювання фізичних властивостей квантових ґраткових систем з сильними багаточастинковими кореляціями” (держреєстрація №0108U001154, 2008-2012р.).

Мета і задачі дослідження. Метою даної роботи є розробка теорії для опису поведінки фізичних характеристик псевдоспінових систем із суттєвими короткосяжними конкуруючими та далекосяжними взаємодіями.

Об'єктом дослідження є регулярні та неупорядковані псевдоспінові системи із конкуруючими взаємодіями.

Предметом дослідження є модель для опису змішаних сполук сегнето- і антисегнетоелектриків типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$.

Методи дослідження. Використовується метод кластерного розвинення за конкуруючими взаємодіями.

Наукова новизна одержаних результатів.

- Вперше для моделі Ізінга з довільним радіусом конкуруючих взаємодій в наближенні двочастинкового кластера отримано систему інтегральних рівнянь для функцій розподілу кластерних полів при довільних температурах.
- Показано, що для розрахунку термодинамічних характеристик даної моделі в наближенні двочастинкового кластера можна використати гаусове наближення для функцій розподілу кластерних полів. Встановлено межі використання гаусового наближення.
- Вперше отримано вирази для температурних залежностей термодинамічних характеристик моделі Ізінга з конкуруючими взаємодіями в наближенні двочастинкового кластера за випадковими короткосяжними і середнього поля за далекосяжними взаємодіями при всіх концентраціях, а також побудовано фазову діаграму моделі.
- Встановлено, що малі флуктуації внутрішніх полів у моделі Ізінга з конкуруючими взаємодіями призводять до формування стану протонного скла при всіх температурах і розширюють концентраційну область склофазу.
- Вперше для моделі Ізінга з випадковими короткосяжними і далекосяжними взаємодіями в рамках глауберівського підходу отримано вираз для динамічної сприйнятливості моделі при різних концентраціях. Показано, що уявна

частина сприйнятливості має низькотемпературний пік при всіх концентраціях крім 0 і 1, який пов'язаний з довгочасовою релаксацією. При низьких температурах існує багаточасова релаксація, а ефективний час релаксації в області склофазы залежить від температури за законом Арреніуса.

- Запропоновано єдиний підхід для опису термодинамічних і динамічних характеристик сегнетоелектриків типу KD_2PO_4 та антисегнетоелектриків типу $ND_4D_2PO_4$.
- Запропоновано псевдоспінову модель протонного скла в сполуках типу $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$, яка враховує флюктуюючі взаємодії протонів біля тетраедрів PO_4 в наближенні чотиричастинкового кластера, далекосяжні взаємодії між протонами, а також внутрішнє хаотичне деформаційне поле.
- Вперше на основі запропонованої моделі розраховано і досліджено температурні залежності спонтанної поляризації, молярної теплоємності, параметра Едвардса-Андерсона, статичної і динамічної діелектричних проникностей сполук типу $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ при різних концентраціях x і частотах. Отримано добре узгодження розрахованих характеристик з наявними експериментальними даними.

Практичне значення одержаних результатів. Запропоновані в даній роботі підходи та метод для розрахунку фізичних характеристик псевдоспінових систем з конкуруючими взаємодіями можна використати при описі магнітних систем, в яких можливий стан спінового скла. Результати розрахунку фізичних характеристик сполук типу $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ були використані для пояснення наявних для них експериментальних даних. Вони також можуть дати поштовх для проведення нових експериментальних досліджень та комп'ютерного моделювання фізичних процесів у цих матеріалах. Отримані на основі мікроскопічної теорії результати посприяли глибшому розумінню причин формування фази протонного скла.

Особистий внесок здобувача. Метод розрахунку термодинамічних характеристик і динамічної сприйнятливості простої моделі протонного скла з суттєвими конкуруючими короткосяжними і слабкими далекосяжними взаємодіями автором узагальнено на випадок антисегнетоелектричного впорядкування. Автор удосконалив метод чисельного розв'язку інтегрального рівняння для функції розподілу кластерних полів запропонованої моделі протонного скла на випадок врахування дельтаподібних розв'язків при низьких температурах.

Він в рамках єдиного підходу отримав вирази для температурної залежності спонтанної поляризації, молярної теплоємності та діелектричної проникності сегнетоелектриків типу KD_2PO_4 та антисегнетоелектриків типу $ND_4D_2PO_4$.

Автором узагальнено на випадок антисегнетоелектричного впорядкування метод розрахунку компонент тензора динамічної діелектричної проникності сполук типу $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$. Для сумішей $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$, $Rb_{1-x}(ND_4)_xD_2PO_4$, $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2AsO_4$, на основі співставлення з експериментальними даними для

поляризації, параметра Едвардса-Андерсона, поздовжньої і поперечної проникностей і фазових діаграм в широкій області концентрацій і температур автором підбрано оптимальний набір параметрів теорії.

Автор виконав усі числові розрахунки, пов'язані з отриманням результатів роботи. Ним проведений ґрунтовний аналіз поведінки термодинамічних і динамічних характеристик сполук типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ для довільних x , а також фазових діаграм при різних наборах модельних параметрів.

Автор брав активну участь в аналізі на основі отриманих теоретичних результатів наявних експериментальних даних для досліджуваних матеріалів.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертації представлялись на таких конференціях: Міжнародна конференція “Іонна м'яка речовина: нові напрями в теорії і застосування” (Львів, 2004 р.); Міжнародна конференція “Розмірні ефекти і нелінійність у фероїках” (Львів, 2004 р.); XXVII міжнародна школа з фізики сегнетоелектриків (Шклярска Порєба, Польща, 2005 р.); Міжнародна конференція “Статистична фізика 2005: сучасні задачі та нові застосування” (Львів, 2005 р.); VIII українсько-польська і III східно-європейська зустріч з фізики сегнетоелектриків (Львів, 2006 р.); 4-та французько-українська зустріч із сегнетоелектриків, Сегнетоелектричні тонкі плівки 2006 (Ам'єн, Франція, 2006 р.); 9-й російсько-СНД-балтійсько-японський симпозиум з сегнетоелектриків, RCBJSF-9 (Вільнюс, Литва, 2008 р.); IX польсько-українська зустріч і XXIX Міжнародна школа з фізики сегнетоелектриків (Краків, Польща, 2008 р.); а також семінарах в Інституті фізики конденсованих систем НАН України.

Публікації. За результатами дисертації опубліковано 19 робіт, в тому числі 6 статей виданих у реферованих журналах, з них 5 зазначених у переліках ВАК України, 2 препринти, 11 тез наукових конференцій.

Структура та об'єм дисертації. Дисертація складається з вступу, огляду літератури, трьох розділів, в яких викладені результати досліджень дисертанта, висновків і списку цитованої літератури. Робота викладена на 138 сторінках (разом з літературою та додатками – 167 сторінок), включає бібліографічний список, що містить 193 найменування.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі висвітлено стан проблеми, актуальність теми дослідження, сформульовано мету роботи та відзначено її наукову новизну.

В першому розділі наведено короткі огляди робіт із теорії спінового скла на основі моделі Ізінга з конкуруючими взаємодіями та теоретичних і експериментальних робіт по сполуках типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$, в яких можливий фазовий перехід в стан протонного скла. Описано стан досліджень відповідних сполук при $x=0$ і $x=1$.

В другому розділі вивчається модель Ізінга з конкуруючими взаємодіями, яка є простою моделлю протонного скла, гамільтоніан якої має такий вигляд:

$$H = -\sum_i h_i S_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j} k_{ij} S_i S_j, \quad (1)$$

де k_{ij} – випадкова константа взаємодії між псевдоспінами S_i і S_j на вузлах ґратки з функцією розподілу $P_n(k_{ij}) = (1-c)\delta(k_{ij} + \alpha k_n) + c\delta(k_{ij} - k_n)$ для n -ої координаційної сфери j -го вузла відносно i -го (скорочене позначення $k = (-\alpha k_n k_n)$), $0 < \alpha < 1$ а h_i – випадкове внутрішнє поле. Вільна енергія F досліджуваної моделі в наближенні двочастинкового кластера має такий вигляд:

$$\begin{aligned} -\beta F/N = & (1-z_1) \langle F_0(\sigma) \rangle_{R(\sigma)} + \frac{z_1}{2} \left\langle \left\langle F_{cl}(\sigma | \sigma' | k_1) \right\rangle_{k_1} \right\rangle_{R(\sigma, z_1-1), R(\sigma', z_1-1)} + \\ & + \sum_{i \geq 2} \frac{z_i}{2} \left[\left\langle \left\langle F_{cl}(\sigma | \sigma' | k_i) \right\rangle_{k_i} \right\rangle_{R(\sigma, z_i-1), R(\sigma', z_i-1)} - \langle F_0(\sigma) \rangle_{R(\sigma)} - \langle F_0(\sigma') \rangle_{R(\sigma')} \right]. \end{aligned} \quad (2)$$

Тут і надалі використовуються наступні позначення:

$$F_0(x) = \ln(2(\beta x)), \quad F_{cl}(x_1 | x_2 | k) = \ln(2(e^{\beta k} (\beta x_1 + \beta x_2) + e^{-\beta k} (\beta x_1 - \beta x_2))), \quad (3)$$

$$F_0^{(l)}(x) = \frac{\partial^l}{\partial(\beta x)^l} F_0(x), \quad F_{cl}^{(lm)}(x_1 | x_2 | k) = \frac{\partial^l}{\partial(\beta x_1)^l} \frac{\partial^m}{\partial(\beta x_2)^m} F_{cl}(x_1 | x_2 | k), \quad (4)$$

де $\beta = 1/k_B \tilde{T}$, \tilde{T} – температура, k_B – стала Больцмана. У виразі (2) проводиться усереднення за конфігураціями, яке включає усереднення за константами взаємодії k , за випадковими внутрішніми полями h_i , а також за ефективними кластерними полями φ_{i_i} , φ_{j_j} , які діють на вузли i , j з боку вузлів r_i , r_j різних координаційних сфер.

Для усереднення вільної енергії за кластерними полями використовується функція розподілу суми всіх кластерних полів за виключенням одного поля з n -ої координаційної сфери $R(\sigma, z_n-1)$, та функція розподілу суми всіх кластерних полів $R(\sigma)$. Тут z_n є координаційне число n -ої координаційної сфери, ($n=1, \dots, M$). Знехтувавши кореляціями між кластерними полями для $R(\sigma, z_n-1)$ виведено таку систему інтегральних рівнянь:

$$\begin{aligned} \tilde{R}_n(\zeta, 1) &= \left\langle e^{i\zeta \varphi_n} \right\rangle_{conf} = \int d\xi_n \left\langle e^{i\zeta \beta^{-1} \text{Arc}(\beta k_n \beta \xi_n)} \right\rangle_{k_n} R(\xi_n, z_n-1), \\ R(\sigma, z_n-1) &= \frac{1}{2\pi} \int d\zeta e^{-i\sigma\zeta} [\tilde{R}_1(\zeta, 1)]^{z_1} \times \dots \times [\tilde{R}_n(\zeta, 1)]^{z_n-1} [\tilde{R}_{n+1}(\zeta, 1)]^{z_{n+1}} \times \dots \end{aligned} \quad (5)$$

$R_n(\sigma, z_n-1)$ – функція розподілу суми z_n-1 кластерного поля тільки для n -ої координаційної сфери, $\tilde{R}_n(\zeta, 1)$ – фур'є-образ $R_n(\sigma, 1)$. При врахуванні M координаційних сфер співвідношення (5) дають M інтегральних рівнянь для M функцій розподілу $R(\sigma, z_n-1)$. Ці рівняння є узагальненням інтегрального рівняння, отриманого і розв'язаного чисельно в [2] для функції розподілу $R(\sigma, 1)$ поля від одного найближчого сусіда. В [2] враховано взаємодію лише між найближчими сусідами. Функція $R(\sigma)$ виражається через $R(\sigma, z_n-1)$:

$$R(\sigma) = \int d\zeta R(\zeta, z_n - 1) \langle R(\sigma - \text{Arc}[(\beta k_n)(\beta \zeta)], z_n - 1) \rangle_{k_n}. \quad (6)$$

Рівняння (5) нами розв'язано чисельно для випадку, коли взято до уваги тільки взаємодію між найближчими сусідами (базисна система з $M=1$, $z=z_1$) з розподілом $P(k) = (1-c)\delta(k+1) + c\delta(k-1)$. Тоді ці рівняння зводяться до одного рівняння, яке ми розв'язуємо методом ітерацій. При цьому за нульове наближення для $R(\sigma, z-1)$ вибирається розподіл Гауса. Для ілюстрації результатів розрахунків будемо використовувати приведену температуру $T = k_B \tilde{T}/z$, де z – координаційне число.

Після першої і наступних ітерацій функція $R(\sigma, z-1)$ має δ -подібні піки зі скінченною шириною. При $z=4$ ці піки є поблизу $\sigma = \pm 1, \pm 3$ (рис.1). При $c=0.5$ система є в стані спінового скла ($\langle \sigma \rangle_{R(\sigma, z-1)} = 0$, $\langle \sigma^2 \rangle_{R(\sigma, z-1)}^{cum} \neq 0$). Відзначимо, що δ -подібні піки мають місце лише при дуже низьких температурах, а при підвищенні температури вони розмиваються. При $T > 0.2$ (для $z > 4$ при $T > 0.1$) форма лінії для $R(\sigma, z-1)$ є дуже близька до гаусової функції. Для $c=0.95$ функція розподілу кластерних полів є несиметричною функцією σ (рис.1б). Таким чином, при цих параметрах ($z=4$ $c=0.95$) система є в сегнетоелектричному стані ($\langle \sigma \rangle_{R(\sigma, z-1)} \neq 0$, $\langle \sigma^2 \rangle_{R(\sigma, z-1)}^{cum} \neq 0$).

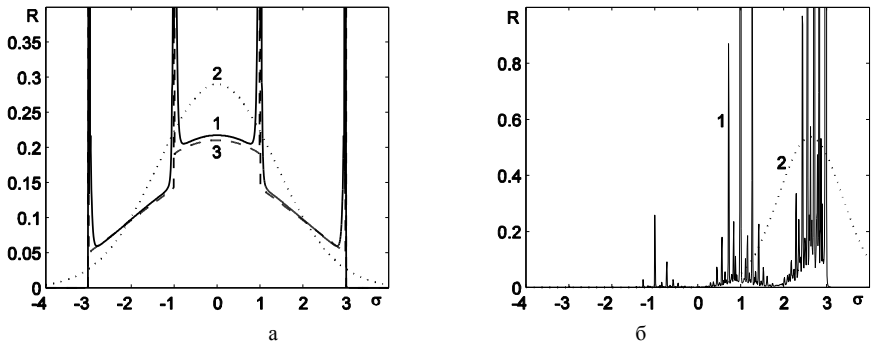


Рис. 1. Функція розподілу $R(\sigma, z-1)$ для $z=4$ при $c=0.5$ (фаза спінового скла) і $T = 0.021$ (а); при $c=0.95$ і $T = 0.2$ (б). 1 – п'ята ітерація, 2 – затравочна гаусова функція, 3 – аналітичний результат [3] при $T=0$.

Нами вперше встановлено, що вільна енергія, обчислена з гаусовою функцією розподілу і з функцією розподілу, отриманою з інтегрального рівняння після п'ятої ітерації, є близькі між собою. Це дозволяє нам надалі використовувати гаусове наближення для всіх функцій розподілу (параметри φ_n, q_n для $R_n(\sigma, 1)$; $(z_n-1)\varphi_n, (z_n-1)q_n$ для $R_n(\sigma, z_n-1)$). Якщо враховано M координаційних сфер, з умов екстремуму

вільної енергії можна отримати $2M$ рівнянь для $2M$ параметрів гаусових функцій розподілу.

Надалі будемо розглядати кубічну ґратку, яка складається з двох підґраток ($f=1, 2$ після конфігураційного усереднення) так, що найближчими сусідами вузлів одної з підґраток є вузли іншої підґратки. Використаємо наближення двочастинкового кластера для першої координаційної сфери і наближення середнього поля для взаємодії спіна з іншими координаційними сферами. Це дозволяє описувати систему з допомогою таких варіаційних параметрів: середніх за конфігураціями кластерних полів, які діють на f -й спін з боку найближчого сусіда φ_f і з боку всіх інших координаційних сфер $\varphi_{L,f}$, дисперсії цих полів відповідно q_f і $q_{L,f}$. Числові розрахунки проведені, нехтуючи флуктуаціями далекосяжної взаємодії ($q_{L,f}=0$).

З умови екстремуму F/N знаходимо систему рівнянь для варіаційних параметрів $\varphi_f, q_f, \varphi_{L,f}$, а також вирази для усереднених за конфігураціями середнього за ансамблем значення f -го спіна η_f ($\eta_f=\eta$ для сегнетовпорядкування, $\eta_1=-\eta_2=\eta$ для антисегнетовпорядкування, η – параметр порядку) і його квадрату Q_f (параметр Едвардса-Андерсона):

$$\eta_f = \langle F_f^{(1)} \rangle_c, \quad Q_f = Q = \left\langle \left[F_f^{(1)} \right]^2 \right\rangle_c = 1 - \langle F_f^{(2)} \rangle_c \equiv Q_{EA}. \quad (7)$$

Тут $\langle \rangle_c$ означає усереднення за конфігураціями. Упохіднюючи отримані рівняння за полем h , можна дістати систему рівнянь для $\varphi'_f, q'_f, \eta'_f = \eta'$. Розв'язавши її знаходимо статичну сприйнятливість:

$$\chi = \beta \eta' = -\beta D/B - \beta J^{-1}. \quad (8)$$

Тут введені наступні позначення:

$$\begin{aligned} D &= z \bar{F}^{(2)} - z_1 \bar{F}^{11} \quad z \bar{F}^{(4)} - z_1 \bar{F}^{22} \quad - z \bar{F}^{(3)} - z_1 \bar{F}^{12} \quad z \bar{F}^{(3)} - z_1 \bar{F}^{21}, \\ B &= \bar{F}^{(2)} \bar{F}^{[11]} \quad z \bar{F}^{(4)} - z_1 \bar{F}^{22} \quad + z_1 \bar{F}^{(2)} \bar{F}^{[12]} \bar{F}^{[21]} - z \bar{F}^{(3)} \bar{F}^{[11]}, \\ \bar{F}^i &= \langle F_1^i \rangle_c, \quad \bar{F}^{11} = \langle F^{20} + F^{11} \rangle_c, \quad \bar{F}^{12} = \langle F^{30} \pm F^{12} \rangle_c, \\ \bar{F}^{21} &= \langle F^{30} + F^{21} \rangle_c, \quad \bar{F}^{22} = \langle F^{40} \pm F^{22} \rangle_c. \end{aligned} \quad (9)$$

Знак “+” чи “-” у (9) відповідає сегнето- чи антисегнетоелектричному впорядкуванню.

На рис.2 приведено фазову діаграму для кубічної ґратки для симетричного розподілу $k=(-1,1)$ при різних значеннях дисперсії Q_g внутрішніх випадкових полів при не випадковій малій додатній далекосяжній взаємодії J , а на рис.3 для прикладу зображено температурний хід параметра Едвардса-Андерсона при $c=0.5$. При $Q_g=0$ (суцільні лінії на фазовій діаграмі) температуру переходу $T_g(c)$ з парафазы ($\eta=0, Q=0$) у фазу протонного скла (PG, $\eta=0, Q>0$) розраховано з умови $Q(T_g)=0$, а температури Кюрі $T_c(c)$ і Нееля $T_N(c)$ при переході до сегнетоелектричної (F) або

антисегнетоелектричної (AF) фаз ($\eta > 0, Q > 0$) – з умов $\eta(T_{c,N}) = 0$. Фазові переходи між пара- і сегнетофазою, а також між сегнето- і склофазою є переходами другого роду. Якісно подібну фазову діаграму, параметри η і Q , а також сприйнятливість отримано в [2] на основі чисельного розв'язку інтегрального рівняння для $R(\sigma, 1)$ при $z=8$.

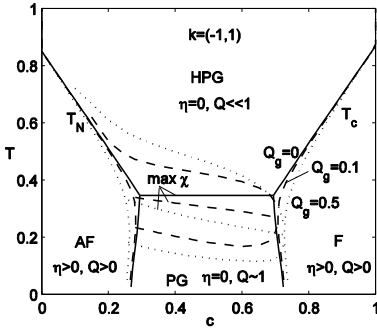


Рис 2. Фазова діаграма для $z=6$ для розподілу $k=(-1,1)$ при $Q_g=0, 0.1, 0.5$ і $J=0.225$.

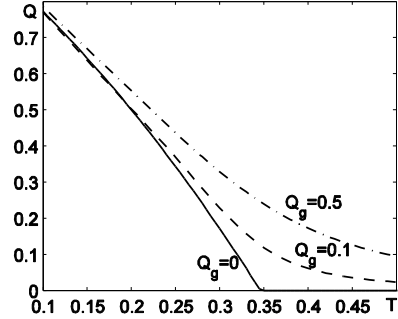


Рис 3. Температурна залежність параметра Q для $z=6$ для розподілу $k=(-1,1)$ при $J=0.225$ та $c=0.5$.

Внутрішні поля призводять до суттєвого розмиття фазового переходу з парафазу в склофазу та існування стану протонного скла у високотемпературній області (HPG – high-temperature proton-glass), де $\eta=0, Q \ll 1$ (рис.3), однак при цьому лишаються в силі умови $\eta(T_{c,N})=0$ для визначення T_c, T_N . Подібне розмивання переходу в склофазу і згладження кривих $Q(T)$ існує в моделі Ізінга з поперечним полем і безмежно далекими конкуруючими взаємодіями при врахуванні внутрішніх випадкових полів [4]. На експерименті границі перехідної області між високотемпературною фазою протонного скла HPG, де $Q \ll 1$, і низько температурною фазою часто визначають як верхню і нижню точки перегину в температурній залежності сприйнятливості. Як видно з рис.2, це може бути якісним критерієм перехідної області при переході у фазу низькотемпературного скла або у AF фазу.

Динамічні характеристики запропонованої нами моделі протонного скла будемо вивчати на основі методу Глаубера. Система кінетичних рівнянь для унарних кореляційних функцій $\langle S_i \rangle_{\rho(t)}$ ($i=1,2$ – сусідні вузли) має такий вигляд:

$$\left(1 + \frac{\partial}{\partial t}\right) \langle S_i \rangle_{\rho(t)} = \left\langle F_0^{(1)} \left[h_i + \sum_{r_i} k_{ir_i} \cdot S_{r_i} \right] \right\rangle_{\rho(t)}$$

Розв'язок цієї системи знаходимо в наближенні двочастинкового кластера у вигляді рівноважного розв'язку і лінійного відгуку системи на зовнішнє залежне від частоти поле $\eta_i, t = \eta_i + \delta\eta_i, t$. Упохіднивши динамічний розв'язок за зовнішнім полем і

усереднивши за конфігураціями, отримано вираз для динамічної сприйнятливості, який при нульовій частоті переходить у статичний (8).

Температурна залежність дійсної частини сприйнятливості $\chi'(\omega, T)$ при $\omega=0$ (статична сприйнятливість) і при малих частотах ($\omega = 0.01$) відрізняються лише при низьких температурах і мають пік при температурі T_g (рис.4). При $\omega \neq 0$ пік уявної частини $\chi''(\omega \rightarrow 0, T)$ відповідає точці перегину дійсної частини $\chi'(\omega \rightarrow 0, T)$. Цей пік існує також в області сегнето- та антисегнетофази. Лише при високих температурах частотна залежність комплексної сприйнятливості $\chi(\omega, T)$ близька до дебайвської. При низьких же температурах має місце багаточасова релаксація.

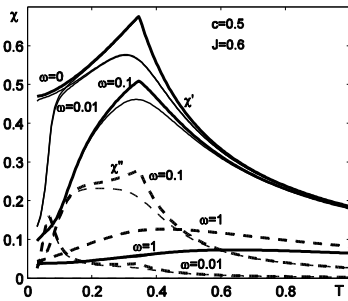


Рис. 4. Температурна залежність дійсної (суцільні лінії) і уявної (штрихові лінії) частин сприйнятливості в моделі $k=(-1,1)$ при $z=6$, $Q_g=0$ (товсті лінії), 0.1 (тонкі лінії) при різних частотах у стані протонного скла ($c=0.5$)

При цьому ефективний час релаксації $\langle \tau_{eff} \rangle$ при $T \rightarrow 0$ залежить від температури в області склофази за законом Арреніуса:

$$\langle \tau_{eff} \rangle = -i \chi(0) \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial \omega} \chi^{-1}(\omega); \quad \langle \tau_{eff} \rangle \xrightarrow{T \rightarrow 0} \tau_0 \exp\left(\frac{E}{T}\right). \quad (10)$$

При $c=0.8$ та температурі T_c $\chi'(\omega = 0, T) \rightarrow \infty$, а $\chi'(\omega \neq 0, T) \rightarrow 0$. Уявна частина $\chi''(\omega, T)$ в точці T_c має пік, ширина якого збільшується зі збільшенням частоти. При $c=0.2$ та температурі T_N $\chi'(\omega = 0, T)$ є скінченна і має злам.

В реальному протонному склі в матеріалах типу $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ можливі відхилення від стехіометрії в об'ємі зразка. Ми змоделювали цей макроскопічний концентраційний безлад шляхом усереднення динамічної сприйнятливості $\chi(\omega, T, c)$ за конценцентраціями c з гаусівським розподілом з дисперсією $q_c = 0.004 \cdot c(1-c)$. Малі флуктуації заданої концентрації $c=0.8$ призводять до суттєвого розмивання фазового переходу.

В третьому розділі запропоновано уніфіковану протонну модель сегнетоактивних сполук сім'ї KH_2PO_4 . Вивчається система дейтронів, які рухаються на O-D...O зв'язках в дейтерованих сегнето- і антисегнетоелектриках MD_2XO_4

(M=K, Rb, ND₄; X=P, As). Примітивна комірка ґратки Браве цих кристалів зображена схематично на рис.5.

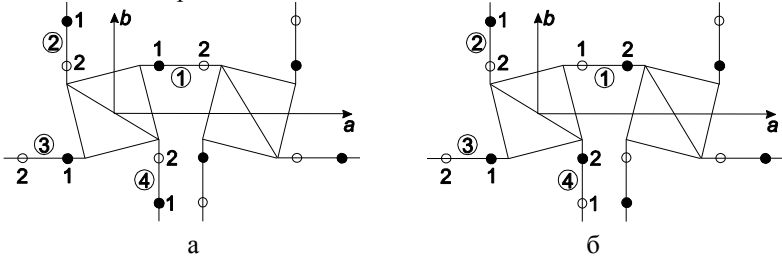


Рис. 5. Примітивна комірка кристалів MD₂XO₄ (а) і ND₄D₂XO₄ (б). Цифри в кружечках нумерують водневі зв'язки; 1, 2 – положення рівноваги дейтронів на зв'язках.

Гамільтоніан дейтронної системи MD₂XO₄ і ND₄D₂XO₄ з врахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій при прикладанні зовнішніх електричних полів E_γ ($\gamma=1, 3$), напрямлених вздовж різних кристалографічних осей (a, c), має такий вигляд [5]:

$$\begin{aligned} \hat{H}_\gamma = & -\frac{\nu}{2} N \chi_{\gamma\gamma}^0 E_\gamma^2 - \sum_f \mu_{f\gamma} E_\gamma \frac{\sigma_{qf}}{2} - \frac{1}{2} \sum_{qf, qf'} J_{ff'}(qq') \frac{\sigma_{qf}}{2} \frac{\sigma_{qf'}}{2} + \\ & + \sum_{q_1, q_2, q_3, q_4} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{ff'}^4 V_{ff'}(q_f q_{f'}) \frac{\sigma_{q_f f}}{2} \frac{\sigma_{q_{f'} f'}}{2} + \Phi \frac{\sigma_{q_1 1}}{2} \frac{\sigma_{q_2 2}}{2} \frac{\sigma_{q_3 3}}{2} \frac{\sigma_{q_4 4}}{2} \right\} \times \\ & \times (\delta_{\vec{R}_{q_1} \vec{R}_{q_2}} \delta_{\vec{R}_{q_1} \vec{R}_{q_3}} \delta_{\vec{R}_{q_1} \vec{R}_{q_4}} + \delta_{\vec{R}_{q_1} + \vec{r}_2, \vec{R}_{q_2}} \delta_{\vec{R}_{q_1} + \vec{r}_3, \vec{R}_{q_3}} \delta_{\vec{R}_{q_1} + \vec{r}_4, \vec{R}_{q_4}}). \end{aligned} \quad (11)$$

Перший доданок в (11) – це енергія, обумовлена поляризацією, що індукована зовнішнім полем незалежно від конфігурацій водневих зв'язків ($\chi_{\gamma\gamma}^0$ – “затравочна” діелектрична сприйнятливості; ν – об'єм примітивної комірки, k_B – стала Больцмана). Другий доданок в (11) описує взаємодію дейтронів із зовнішнім електричним полем E_γ , $\mu_{f\gamma}$ – ефективні дипольні моменти водневих зв'язків. Третій доданок описує ефективну далекосяжну взаємодію між дейтронами, що включає і непряму взаємодію дейтронів через коливання ґратки [6]. Четвертий доданок – короткосяжні взаємодії дейтронів поблизу тетрадрів типу “А” (перший добуток символів Кронекера) і тетрадрів типу “В” (другий добуток символів Кронекера), σ_{qf} – z -компонента оператора псевдоспіна $\hat{\sigma}_{qf}$, який описує стан дейтрона в q -ій комірниці на f -ому зв'язку: власні значення оператора $\sigma_{qf} = \pm 1$ відповідають двом можливим положенням дейтрона на зв'язку, \vec{R}_{qf} – радіус-вектор положення q_f -ої комірки, \vec{r}_f – радіус-вектор відносного положення q_f -ої комірки відносно q_1 -ої.

Константи короткосяжних взаємодій $V_{ff'}$ і Φ зв'язані з конфігураційними енергіями $\varepsilon_s, \varepsilon_a, \varepsilon_0, \varepsilon_1$ дейтронів біля тетраедра PO_4 і виражаються через сегнетоелектричні енергії $\varepsilon = \varepsilon_a - \varepsilon_s, w = \varepsilon_1 - \varepsilon_s, w_1 = \varepsilon_0 - \varepsilon_s$ наступним чином [5]:

$$V = V_{12} = V_{23} = V_{34} = V_{41} = -\frac{1}{2} w_1, \quad U = V_{13} = V_{24} = -\varepsilon + \frac{1}{2} w_1, \quad \Phi = 4\varepsilon - 8w + 2w_1, \quad (12)$$

і мають однаковий вигляд для сегнетоелектриків типу MD_2XO_4 і антисегнетоелектриків типу $\text{ND}_4\text{D}_2\text{XO}_4$. В зв'язку з цим протонну модель сегнетоактивних сполук сім'ї KN_2PO_4 ми надалі будемо називати уніфікованою.

В наближенні чотиричастинкового кластера розраховано вільну енергію, компоненти вектора поляризації та тензора статичної діелектричної проникності, внесок дейтронної підсистеми в молярну теплоємність, а також (в рамках стохастичної моделі Глаубера [7]) динамічні характеристики цих сполук.

Для розрахунку відповідних температурних і частотних залежностей фізичних характеристик кристалів типу $\text{M}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{XO}_4$, необхідно задати значення енергій протонних і дейтронних конфігурацій, параметрів далекосяжної взаємодії, ефективних дипольних моментів, “затравочних” діелектричних сприйнятливостей, параметрів, що визначають часову шкалу релаксаційних процесів. Знайдено оптимальний набір параметрів теорії, який дав можливість отримати добру кількісну згоду розрахованих фізичних характеристик досліджуваних кристалів з відповідними експериментальними даними.

В четвертому розділі запропоновано псевдоспінову модель протонного скла в матеріалах типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$, яка базується на основі описаної вище уніфікованої моделі і враховує також внутрішнє хаотичне деформаційне поле. Гамільтоніан змішаної системи $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ запишемо у вигляді:

$$H(h) = -\sum_{n,f} \vec{d}_{nf} \cdot [\vec{E} + \vec{G}_n] S_{nf} + \sum_n H_A(n) + H_B(n) - \frac{1}{2} \sum_{n,f} \sum_{n',f'} J_{nf,n'f'} S_{nf} S_{n'f'}; \quad (13)$$

$$H_A(n) = \frac{V_n}{4} S_{n1} S_{n2} + S_{n2} S_{n3} + S_{n3} S_{n4} + S_{n4} S_{n1} + \frac{U_n}{4} S_{n1} S_{n3} + S_{n2} S_{n4} + \frac{\Phi_n}{16} S_{n1} S_{n2} S_{n3} S_{n4}.$$

Тут $S_{nf} = \pm 1$ – оператори положення протона на водневому зв'язку $f=1,2,3,4$ в комірі \vec{n} , \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 “А”, “В”. Коефіцієнти V_n, U_n, Φ_n мають вигляд (12).

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 $c_+ = 1 - x$, або NH_4 з імовірністю $c_- = x$. Таким чином функцію розподілу випадкового параметра ε можна записати у вигляді

$$p(\sigma) = (1-x)\delta(\sigma - \varepsilon_+) + x\delta(\sigma - \varepsilon_-) = c_+\delta(\sigma - \varepsilon_+) + c_-\delta(\sigma - \varepsilon_-). \quad (14)$$

Стан дипольного моменту на зв'язку \vec{d}_{f,α_f} визначається станами α , α_f двох тетраедрів, які він з'єднує. В наближенні середнього поля за зв'язками середній момент тетраедра $\langle \vec{P}^A \rangle_c$ має вигляд

$$\langle \vec{P}^A \rangle_c \approx \sum_{f=1}^4 \langle \vec{d}_f \rangle_c \bar{\eta}_f, \quad \langle \vec{d}_f \rangle_c = c_+^2 \vec{d}_{f,++} + c_-^2 \vec{d}_{f,--} + 2c_+ c_- \vec{d}_{f,+}, \quad \bar{\eta}_f = \langle \langle S_f \rangle \rangle_c. \quad (15)$$

В даній роботі досліджено тільки дві реалізації наборів усереднених за конфігураціями значень $\bar{\eta}_f = \bar{\eta}$ (рис.5а), $-\bar{\eta}_{1,-}^A = \bar{\eta}_{2,-}^A = \bar{\eta}_{3,-}^A = -\bar{\eta}_{4,-}^A = \bar{\eta}$ (рис.5б), які відповідають сегнето- та антисегнетовпорядкуванню. Тепер середню вільну енергію $\langle \mathbf{F} \rangle$, що припадає на комірку можна записати у вигляді

$$-\beta \langle \mathbf{F} \rangle = - \sum_{f=1, \in A}^4 \langle F_f^{(0)} \rangle_c + \langle F_A^{(0)} \rangle_c + \langle F_B^{(0)} \rangle_c - \beta \sum_{f=1, \in A}^4 \varphi_{L,f} \langle F_f^{(1)} \rangle_c + \frac{\beta}{2} \sum_{f, f'=1, \in A}^4 \langle J_{f, f'}(\vec{k}_*) \rangle_c \langle F_f^{(1)} \rangle_c \langle F_{f'}^{(1)} \rangle_c, \quad (16)$$

причому $\vec{k}_* = \vec{0}_*$ для сегнетовпорядкування, $\vec{k}_* = \vec{k}_*^z$ для антисегнетовпорядкування.

Використовується така сама модельна залежність для середніх від власних значень матриці далекосяжної взаємодії, як для дипольного моменту зв'язку:

$$\langle v_\mu(\vec{k}_*) \rangle_c = \bar{v}_\mu(\vec{k}_*) \approx c_+^2 v_{\mu,+}(\vec{k}_*) + c_-^2 v_{\mu,-}(\vec{k}_*) + 2c_+ c_- v_{\mu,00}(\vec{k}_*). \quad (17)$$

З умови екстремуму вільної енергії знаходимо систему рівнянь для невідомих $\bar{\varphi}_{L,f}$, $\bar{\varphi}_f$, q_f та вирази для параметра порядку і параметра Едвардса-Андерсона. Упохіднюючи по полю цю систему рівнянь, отримано систему рівнянь для $\varphi'_{ff'}$, $q'_{ff'}$, $\eta'_{ff'}$. Розв'язавши її розраховано компоненти тензора статичної діелектричної сприйнятливості.

Динаміка матеріалів $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ вивчається в рамках глауберівського підходу. В наближенні чотиричастинкового кластера отримано систему рівнянь для кореляційних функцій системи дейтронів. Розв'язок цієї системи знаходимо у вигляді рівноважного розв'язку і лінійного відгуку системи на залежне від частоти зовнішнє поле. Упохіднивши динамічний розв'язок за зовнішнім полем і усереднивши за конфігураціями, отримано вирази для компонент тензора динамічної діелектричної сприйнятливості.

З умови узгодження розрахованих характеристик матеріалів типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ з відповідними експериментальними даними знайдено для них оптимальні набори параметрів теорії. Розраховані залежності $P_s(T)$ добре описують експериментальні дані при $x=0$. Зі збільшенням x теорія передбачає зменшення спонтанної поляризації насичення, а фазовий перехід з високотемпературної фази у

сегнетофазу для певних x стає переходом другого роду. З подальшим збільшенням x спонтанна поляризація зникає, а система при низьких температурах буде знаходитись у фазі протонного скла. Температура, при якій виникає спонтанна поляризація в сегнетофазі або спонтанна підґраткова поляризація в антисегнетофазі при різних x дає залежність відповідно $T_c(x)$ або $T_N(x)$.

Параметр Едвардса-Андерсона $Q_{EA}(T)$ сполуки $Rb_{1-x}(ND_4)_x D_2 PO_4$ відмінний від нуля для всіх температур і концентрацій x , крім $x=0$ і $x=1$ (рис.6). Теоретичні криві задовільно описують експериментальні дані.

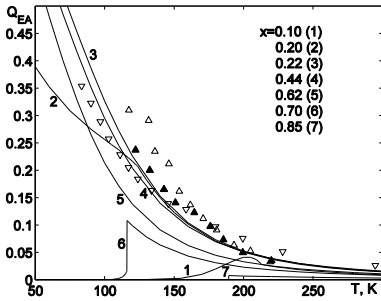


Рис. 6. Температурний хід параметра Едвардса-Андерсона Q_{EA} для $Rb_{1-x}(ND_4)_x D_2 PO_4$ при різних x : 0.1 – 1; 0.2 – 2; 0.22 – 3; 0.44 – 4; Δ [8], ∇ [9]; 0.62 – 5; 0.7 – 6; 0.85 – 7.

Запропонована теорія якісно правильно описує температурну залежність статичної проникності в сполуках типу $Rb_{1-x}(NH_4)_x H_2 PO_4$, зокрема в суміші $Rb_{1-x}(NH_4)_x H_2 AsO_4$ (рис.7).

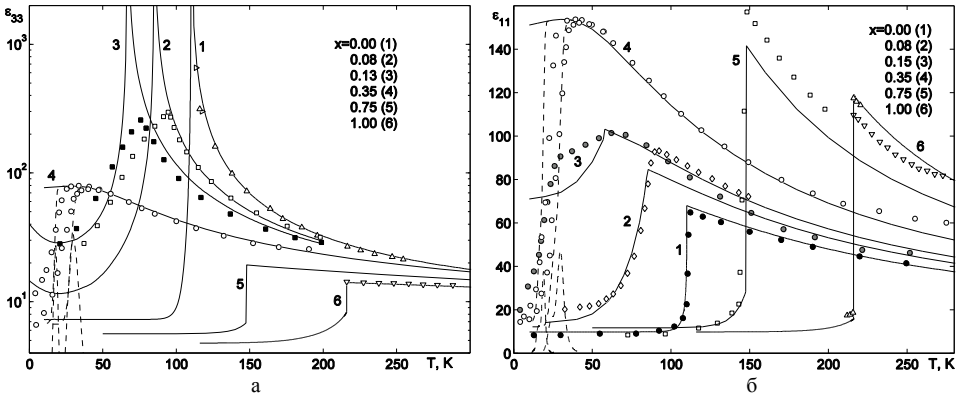


Рис. 7. Температурний хід позовжньої проникності $\varepsilon'_{33}(\omega, T)$ (а) для сполуки $Rb_{1-x}(NH_4)_x H_2 AsO_4$ при різних x : 0.0 – 1, Δ [12], \triangleright [13]; 0.08 – 2, \square [14] (1MHz); 0.13 – 3, \blacksquare [14] (1MHz); 0.35 – 4, \circ [15] (1Hz, 30kHz); 0.75 – 5; 1.0 – 6, ∇ [16]; а також поперечної проникності $\varepsilon'_{11}(\omega, T)$ (б) при різних x : 0.0 – 1, \bullet [17]; 0.08 – 2, \diamond [18] (1kHz); 0.15 – 3, \bullet [17] (1Hz, 30kHz); 0.35 – 4, \circ [15] (1Hz, 30kHz); 0.75 – 5, \square [14] (1MHz); 1.0 – 6, ∇ [16], Δ [19]. Штрихові лінії – розраховані $\varepsilon'_{11}(\omega, T)$ і $\varepsilon'_{33}(\omega, T)$ при $\nu=1\text{Hz}$ і 30kHz .

В області сегнетофази (криві 1, 2, 3) статична теорія правильно описує ділянки кривих вище $T_c(x)$ і температурне положення максимуму $\varepsilon'_{33}(\omega \rightarrow 0, T)$ (рис.7), однак дає сильно завищене значення в області фазового переходу. Гострий пік може бути згладжений, якщо брати $\omega \neq 0$ і додатково усереднити за макроскопічними флуктуаціями концентрацій. Розрахована поперечна статична проникність $\varepsilon_{11}(T)$ ($\varepsilon_{11}(T) = \varepsilon'_{11}(\omega = 0, T)$) сполук $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$, на відміну від поздовжньої, скінченна в усій області фазової діаграми (рис.7б). При температурах, вищих від $T_c(x)$ і $T_N(x)$ $\varepsilon_{11}(T)$ монотонно зростає зі збільшенням x , тоді як $\varepsilon_{33}(T)$ – монотонно спадає. Криві 5 і 6 на рис.7 відповідають області антисегнетофази.

При низьких температурах динамічна проникність принципово відрізняється від статичної, як показано для $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$ при $x=0.35$ (штрихові лінії на рис.7) і для $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$ при $x=0.5$ (рис.8).

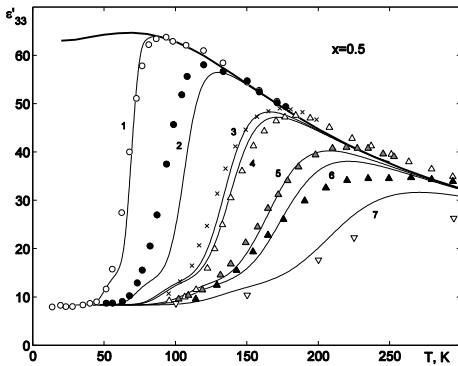


Рис. 8. Температурний хід дійсної частини поздовжньої проникності $\varepsilon'_{33}(\omega, T)$ сполуки $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$ для $x=0.5$ при різних частотах: 6MHz – 1, \circ [10]; 1GHz – 2, $2'$, \bullet [10]; 8GHz – 3, \times [11]; 10GHz – 4, Δ [11]; 36GHz – 5, Δ [11]; 52GHz – 6, \blacktriangle [11]; 150GHz – 7, ∇ [11].

В той час як $\varepsilon_{11}(T)$ виходить на плато з пониженням температури, $\varepsilon'_{11}(\omega, T)$ і $\varepsilon'_{33}(\omega, T)$ при $\omega \neq 0$ в околі деякої температури T_g різко падають, а $\varepsilon''_{11}(\omega, T)$ і $\varepsilon''_{33}(\omega, T)$ мають пік при T_g , причому T_g зростає при збільшенні ω . Однак при температурах, більших ніж T_g динамічні і статичні дані практично накладаються, що дає нам підставу говорити про якісну збіжність чи розбіжність між теоретичними кривими для $\varepsilon_{11}(T)$ і експериментальними даними для $\varepsilon'_{11}(\omega \neq 0, T)$ і $\varepsilon'_{33}(\omega \neq 0, T)$. Теоретичні криві загалом правильно описують експериментальні дані в області склофази для температурної залежності $\varepsilon'_{33}(\omega, T)$ сполуки $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$ і дають завищене значення для $\varepsilon''_{33}(\omega, T)$. Подібна низькотемпературна поведінка проникності спостерігається для низьких частот та в області сегнето- і антисегнетофази.

Фазові діаграми сполук $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_xD_2\text{PO}_4$ якісно подібні до фазової діаграми простої моделі на рис.2 (пунктирні лінії), а фазова діаграма $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$ сильно асиметрична. Як для поперечної, так і для поздовжньої проникності, найкращий опис експериментальних даних має місце в областях так званих “чистих” фаз, тобто $x \rightarrow 0$, $x \rightarrow 1$, а також посередині області склофази.

Основні результати та висновки

1. Для моделі Ізінга з довільним радіусом конкуруючих взаємодій в наближенні двочастинкового кластера отримано інтегральне рівняння для функцій розподілу ефективних кластерних полів. Чисельний розв’язок рівняння при низьких температурах узгоджується з отриманим раніше аналітичним розв’язком при $T=0$. Вільна енергія, розрахована з використанням гаусової функції розподілу кластерних полів і отриманої з інтегрального рівняння практично збігаються.
2. Для запропонованої простої моделі протонного скла в наближенні двочастинкового кластера за випадковими короткосяжними взаємодіями (перша координаційна сфера) з гаусовим розподілом кластерних полів, в наближенні середнього поля за слабкими далекосяжними взаємодіями і з врахуванням випадкового внутрішнього поля розраховано термодинамічні та діелектричні характеристики. Встановлено, що фазові переходи із пара- та склофази в сегнетофазу та антисегнетофазу є переходами другого роду. Використання гаусового розподілу констант взаємодії k замість розподілу $k = (-1,1)$ з однаковою дисперсією k понижує температуру переходу T_g з парафази в склофазу. Врахування далекосяжної взаємодії звужує область склофази, але не впливає на температуру T_g . Показано, що в даній моделі внутрішнє хаотичне поле розмиває перехід з парафази в склофазу.
3. В рамках методу Глаубера на основі запропонованого нами кластерного наближення для динамічної сприйнятливості простої моделі протонного скла встановлено, що в даній моделі в стані протонного скла динаміка при низьких температурах має недебаєвський характер. При цьому в нашій моделі для $T \rightarrow 0$ температурний хід ефективного часу релаксації в області склофази описується співвідношенням Арреніуса. На температурній залежності уявної частини сприйнятливості у фазі протонного скла і у сегнето- та антисегнетофазі спостерігається низькотемпературний пік, який зміщується до вищих температур зі збільшенням частоти. Показано, що малі макроскопічні флуктуації концентрацій конкуруючих взаємодій розмивають перехід до сегнетофази.
4. На основі запропонованого єдиного підходу для опису сегнетоелектриків типу KD_2PO_4 та антисегнетоелектриків типу $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ розраховано їх термодинамічні та динамічні характеристики. Отримано оптимальний набір параметрів теорії, який забезпечує добрий кількісний опис наявних для цих сполук експериментальних даних.
5. На основі запропонованої моделі протонного скла типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$, в на-

ближенні чотиричастинкового кластера отримано вирази для термодинамічних та діелектричних характеристик при всіх концентраціях x і температурах T . Отримані результати досить добре узгоджуються з наявними експериментальними даними при x , далеких від перехідних областей склофаза-сегнетофаза та склофаза-антисегнетофаза. Встановлено, що фазові переходи із пара- та склофази в сегнетофазу та антисегнетофазу в нашій моделі є переходами другого роду, але при x , близьких до 0 або 1, стають переходами першого роду. Мольна 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 область склофази зникає. При всіх $0 < x < 1$ і всіх температурах параметр Едвардса-Андерсона відмінний від нуля. Для високих температур це є наслідком впливу випадкових деформаційних полів.

6. В рамках глауберівської динаміки отримано вирази для компонент тензора динамічної діелектричної проникності досліджуваних матеріалів. 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 поздовжньої і поперечної проникності в області склофази ($x = 0.5$). 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 $\varepsilon''_{33}(\omega, T)$ (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 для $T \rightarrow 0$ температурний хід ефективного часу релаксації в області склофази близький до закону Арреніуса.

Список цитованої літератури

- [1] E. Courtens, J. Phys. (Paris) Lett. **43**, L199 (1982).
- [2] T. Morita, Physica, **125A**, 321 (1984).
- [3] M. Sasaki, Sh. Katsura, Physica A. **157**, 1195 (1989).
- [4] R. Pirc, B. Tadic, R. Blinc, Phys.Rev.B, **36**, 8607 (1987).
- [5] Р.Р. Левицкий, Н.А. Кориневский, И.В. Стасюк, Укр.физ.журн., **19**, 1289 (1974).
- [6] I.V. Stasyuk, R.R. Levitskii, Phys. Stat. Sol.b, **39**, K35 (1970).
- [7] J. Glauber, J. Math. Phys., **4**, 294 (1963).
- [8] S. Chen, D.C. Ailion, Phys.Rev.B, **42**, 5945 (1990).
- [9] R. Blinc, J. Dolinsek, R. Pirc, B. Tadic, B. Zalar, R. Kind, O. Liechti, Phys. Rev. Lett., **63**, 2248 (1989).
- [10] P. He, J. Phys. Soc. Jpn., **60**, 313 (1991).
- [11] J. Banys, A. Kajokas, S. Lapinskas, A. Brillingas, J. Grigas, J. Petzelt, S. Kamba, J.Phys.B, **14**, 3725 (2002).

- [12] A.C. Василевская, А.С. Сонин, Физ. твердого тела, **13**, 1550 (1971).
 [13] R. Blinc, M. Burgar, A. Levstik, Sol. Stat Commun., **12**, 573 (1973).
 [14] S. Kim, S.Kwun, Phys. Rev. B, **42**, 638 (1990).
 [15] Z. Trybula, V.H. Schmidt, J.E. Drumheller, D. He, Z. Li, Phys. Rev. B, **40** 5289 (1989).
 [16] J. Berdowski, A. Opilski, J. Crystal Growth, **43**, 381 (1978).
 [17] Z. Trybula, V.H. Schmidt, E.J. Drumheller, Phys. Rev. B, **43**, 1287 (1991).
 [18] J. Pinto, V.H. Schmidt, Ferroelectrics, **141**, 207 (1993).
 [19] K. Gesi, K. Ozawa, J. Phys. Soc. Jpn., **53**, 4405 (1984).

Результати дисертації опубліковано в таких роботах

1. Levitskii R. R. Spin model with different types of competing interactions. / R. R. Levitskii, S. I. Sorokov, A. S. Vdovych // Ferroelectrics. – 2005. – Vol. 316. – Pp. 111-119.
2. Levitskii R. R. Thermodynamics and complex dielectric permittivity of mixed crystals of the $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ type / R. R. Levitskii, S. I. Sorokov, J. Stankowski, Z. Trybula, A. S. Vdovych // Condens. Matter Phys. – 2008. – Vol. 11, no. 3(55). – Pp. 523-542.
3. Levitskii R. R. Thermodynamics and dynamical properties of the KH_2PO_4 type ferroelectric compounds. A unified model / R. R. Levitskii, I. R. Zachek, A. S. Vdovych, S. I. Sorokov // Condens. Matter Phys. – 2009. – Vol. 12, no. 1, Pp. 75-119.
4. Sorokov S. I. Microscopic Theory of $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ Type Compounds / S. I. Sorokov, R. R. Levitskii, A. S. Vdovych // Ferroelectrics. – 2009. – Vol. 379, Issue 1. – Pp. 101 - 106.
5. Сороков С. І. Релаксація та термодинамічні властивості моделі протонного скла з суттєвими короткосяжними конкуруючими взаємодіями / С. І. Сороков, А. С. Вдович, Р. П. Левицький // Журн. фіз. досл. - 2009. - Т. 13, № 1. - 1701 (9с.).
6. Левицький Р. П. Поперечні динамічні властивості сегнетоактивних сполук типу KH_2PO_4 . Уніфікована модель / Р. П. Левицький, А. С. Вдович, І. Р. Зачек // Вісник НУЛП, фіз. мат. науки. – 2008. – Вип. 601, № 625. – С. 65 - 85.
7. Сороков С. І. Термодинаміка та релаксаційна динаміка простої моделі протонного скла / Сороков С. І., Вдович А. С., Левицький Р. П. – Львів: Ін-т фіз. конденс. систем НАН України, 2009. – 34 с. – (Препр. / НАН України. Ін-т фіз. конденс. систем; ICMP-09-06U).
8. Сороков С. І. Термодинаміка та діелектричні властивості протонних стекел типу типу $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ / Сороков С. І., Левицький Р. П., Вдович А. С., Трибула З. – Львів: Ін-т фіз. конденс. систем НАН України, 2009. – 63 с. – (Препр. / НАН України. Ін-т фіз. конденс. систем; ICMP-09-8U).
9. Levitskii, R.R. Spin model with arbitrary range of competing interaction / R.R. Levitskii, S.I. Sorokov, A.S. Vdovych // Ionic Soft Matter: Novel trends in theory and applications, Lviv, Ukraine, 14-17 April, 2004. Book of abstracts. – Lviv: 2004. – P. 81.

10. Levitskii, R.R. Spin model with different types of competing interaction / R.R. Levitskii, S.I. Sorokov, A.S. Vdovych. // Dimensionality Effects and Non-linearity in Ferroics, Lviv, Ukraine, 19-22 October, 2004. Book of abstracts. – Lviv: 2004. – P. 54.
11. Levitskii, R. R. Thermodynamics and dielectric properties of the $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ -type proton glasses / R. R. Levitskii, S. I. Sorokov, A. S. Vdovych, Z. Trybula and V. H. Schmidt // Annual Conference in Ukraine: “Statistical Physics 2005: Modern Problems and New Applications”, Lviv, Ukraine, 28-30 August, 2005. Book of abstracts. – Lviv: 2005. – P. 105.
12. Levitskii, R. R. Glauber dynamics of spin models with different types of competing interactions / R. R. Levitskii, S. I. Sorokov, A. S. Vdovych // Annual Conference in Ukraine: “Statistical Physics 2005: Modern Problems and New Applications”, Lviv, Ukraine, 28-30 August, 2005. Book of abstracts. – Lviv: 2005. – P. 179.
13. S. I. Sorokov, R. R. Levitskii, A. S. Vdovych. The Glauber dynamics proton-glass model with essential short-range interactions. / S. I. Sorokov, R. R. Levitskii, A. S. Vdovych // XXVII International School on Ferroelectrics Physics, Szklarska Poreba, Poland, 19-23 September, 2005. Programme & Abstracts. – Szklarska Poreba: 2005.
14. Levitskii, R. R. Thermodynamics and relaxation dynamics of the $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ type proton glasses / R. R. Levitskii, S. I. Sorokov, Z. Trybula, A. S. Vdovych // VIII Ukrainian-Polish and III East-European Meeting on Ferroelectrics Physics, Lviv, Ukraine, 4-7 September, 2006. – Book of abstracts. – Lviv: 2006. – P. 41.
15. Sorokov, S. I. Dynamic susceptibility of proton-glass model with essential short-range interactions / S. I. Sorokov, R. R. Levitskii, A. S. Vdovych // VIII Ukrainian-Polish and III East-European Meeting on Ferroelectrics Physics, Lviv, Ukraine, 4-7 September, 2006. – Book of abstracts. – Lviv: 2006. – P. 117.
16. Levitskii, R. R. Thermodynamics and relaxational dynamics of the KH_2PO_4 type ferroelectric compounds: a unified model / R. R. Levitskii, I. R. Zachek, A. S. Vdovych // VIII Ukrainian-Polish and III East-European Meeting on Ferroelectrics Physics, Lviv, Ukraine, 4-7 September, 2006. – Book of abstracts. – Lviv: 2006. – P. 138.
17. Sorokov, S. I. The Glauber relaxation of proton-glasses with essential short-range interactions. / S. I. Sorokov, R. R. Levitskii, A. S. Vdovych // Ferroelectric Thin Film Days (2006) and 4th French and Ukrainian meeting on Ferroelectricity, Amiens, France, 21-24 November, 2006. – Books of abstracts. – Amiens: 2006.
18. Sorokov, S. I. Microscopic Theory of $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ Type Compounds / S. I. Sorokov, R. R. Levitskii, A. S. Vdovych // 9th Russian-CIS-Baltic-Japan Symposium on Ferroelectricity, RCBJSF-9, Vilnius, Lithuania, 15-19 June, 2008. – Book of abstracts. – Vilnius: 2008.
19. Sorokov, S. I. Relaxational phenomena and thermodynamical properties of $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ -type compound / S. I. Sorokov, R. R. Levitskii, Z. Trybula, A. S. Vdovych // IX Polish-Ukrainian Meeting and XXIX International School on Ferroelectrics Physics, Krakow, Poland, 14-18 September, 2008. Programme and abstracts. – Krakow: 2008.

Анотація

Вдович А.С. Термодинаміка та динамічні властивості водневозв'язаних сегнетоактивних матеріалів із конкуруючими короткосяжними взаємодіями

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.02 - теоретична фізика, Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України, Львів, 2009.

В рамках наближення двочастинкового кластера для вільної енергії вивчається проста модель протонного скла з конкуруючими взаємодіями. Показано, що для розрахунку її термодинамічних характеристик можна використати гаусове наближення для функцій розподілу кластерних полів. Для простішої моделі з гаусовими кластерними полями і слабкими далекосяжними взаємодіями (лінійне наближення) вивчено вплив далекосяжних взаємодій і випадкових внутрішніх полів на її фізичні характеристики. В рамках глауберівського підходу розраховано лінійну динамічну сприйнятливості моделі. В рамках запропонованої уніфікованої протонної моделі сегнетоактивних сполук сім'ї KN_2PO_4 в наближенні чотиричастинкового кластера розраховано термодинамічні та динамічні характеристики сполук типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ при $x=0$ і $x=1$. Запропоновано псевдоспінову модель протонних стекел типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$, яка враховує енергетичні рівні протонів біля тетраедра PO_4 , далекосяжну взаємодію між водневими зв'язками і внутрішнє хаотичне деформаційне поле. В наближенні чотиричастинкового кластера отримано вирази для спонтанної поляризації, молярної теплоємності, параметра Едвардса-Андерсона, компонент тензора статичної і динамічної діелектричних проникностей, та отримано задовільний кількісний опис експериментальних даних для досліджуваних матеріалів.

Ключові слова: модель протонного впорядкування, протонне скло, випадкові взаємодії, кластерне наближення, діелектрична проникність багаточасова релаксація.

Аннотация

Вдович А.С. Термодинамика и динамические свойства водородосвязанных сегнетоактивных материалов с конкурирующими ближними взаимодействиями

Диссертация на соискание научной степени кандидата физико-математических наук за специальностью 01.04.02 - теоретическая физика, Институт физики конденсированных систем Национальной академии наук Украины, Львов, 2009.

В рамках приближения двухчастичного кластера для свободной энергии изучается простая модель протонного стекла с конкурирующими взаимодействиями. Показано, что для расчета её термодинамических характеристик можно

использовать гауссово приближение для функций распределения кластерных полей. Для более простой модели с гауссовыми кластерными полями и слабыми дальнедействующими взаимодействиями (линейное приближение) изучено влияние дальнедействующих взаимодействий и случайных внутренних полей на ее физические характеристики. В рамках глауберовского подхода рассчитано линейную динамическую восприимчивость модели. В рамках предложенной унифицированной протонной модели сегнетоактивных соединений семьи KN_2PO_4 в приближении четырехчастичного кластера рассчитаны термодинамические и динамические характеристики соединений типа $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ при $x=0$ и $x=1$. Предложена псевдоспиновая модель протонных стекол типа $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$, которая учитывает энергетические уровни протонов возле тетраэдра PO_4 , дальнедействующее взаимодействие между водородными связями и внутреннее хаотичное деформационное поле. В приближении четырехчастичного кластера получены выражения для спонтанной поляризации, молярной теплоемкости, параметра Эдвардса-Андерсона, компонент тензора статической и динамической диэлектрических проницаемостей, и получено удовлетворительное количественное описание экспериментальных данных для исследуемых материалов.

Ключевые слова: модель протонного упорядочения, протонное стекло, случайные взаимодействия, кластерное приближение, диэлектрическая проницаемость многочасовая релаксация.

Abstract

Vdovych A.S. Thermodynamics and dynamical properties of hydrogen-bonded ferroactive materials with competitive long-range interactions

Submitted for the degree of candidate of physical and mathematical sciences, specialization 01.04.02 – Theoretical Physics. Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, 2008.

Within two-particle cluster approximation for free energy and replica symmetric approach the simple model of proton-glass with different types of competitive interactions is studied. The system of M integral equations for M distribution functions for sum of all effective cluster fields with the exception of one field from n -th coordination sphere ($n=1, \dots, M$) is obtained. It is solved numerically in the case of taking into account only the first coordination sphere; then this system can be reduced to one integral equation. It is shown, that for calculation of thermodynamic characteristics we can use Gauss approximation for distribution function of cluster fields.

More detailed it is studied the simpler model of proton glass, which takes into account competitive short-range interactions in the two-particle cluster approximation with the Gaussian distribution function for cluster fields, weak long-range nonfluctuating interactions within mean field approximation and random internal fields. For this model it is studied the influence of different parameters of theory on phase diagram and its physical

characteristics at different concentrations and temperatures. Within Glauber approach the expression for linear dynamic susceptibility of the model is obtained and investigated. It is shown, that phase transition into ferroelectric phase is smeared because due to macroscopic fluctuations of concentration of ferroelectric interactions.

Within the framework of the proposed unified proton ordering model for the KH_2PO_4 family ferroelectric compounds, in the four-particle cluster approximation for the short-range interactions and mean field approximation for the long-range interactions, we calculate thermodynamic and longitudinal dynamic characteristics of the KD_2PO_4 type ferroelectrics and $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ type antiferroelectrics. Calculations for partially deuterated $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ type ferroelectrics and $\text{N}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_4(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ type antiferroelectrics are performed within the mean crystal approximation. It is shown that at the proper choice of the theory parameters, a good quantitative description of experimental data for the KH_2PO_4 family crystals is obtained.

It is proposed a pseudospin model for proton glasses of the $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ type, which is generalization of the mentioned above unified proton model for the KH_2PO_4 family compounds and simple model of proton glass. It takes into account the competitive short-range interactions between protons around the PO_4 group, long-range interactions between the protons and internal random deformational field. Within the framework of the four-particle cluster approximation it is derived free energy, the system of equations for the state parameters and expressions for the spontaneous polarization, molar heat capacity, Edwards-Anderson parameter, static longitudinal and transverse dielectric permittivities at arbitrary concentrations x and temperatures.

Within the Glauber dynamics approach the temperature behavior of dielectric permittivities of the $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ type compounds at different frequencies is studied. It is shown, that dynamics in our model has Debye character only at high temperatures. The phase diagrams for these compounds are built. The optimal set of theory parameters are found and good agreement of calculated characteristics with experimental data is obtained.

Key words: proton ordering model, proton glass, random interactions, cluster approximation, dielectric permittivity, many-time relaxation.