

ПОПЕРЕЧНІ ДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ  
СЕГНЕТОАКТИВНИХ СПОЛУК СІМ'Ї  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ .  
УНІФІКОВАНА МОДЕЛЬР.Р. Левицький<sup>a</sup>, А.С. Вдович<sup>a</sup>, І.Р. Зачек<sup>b</sup><sup>a</sup> Інститут фізики конденсованих систем НАН України,  
79011, Україна, Львів, вул. Свенціцького 1.<sup>b</sup> Національний університет “Львівська політехніка”  
79013, Львів, вул. С.Бандери 12

(Отримано 29 вересня 2008 р.)

У межах запропонованої уніфікованої моделі сегнетоактивних сполук сім'ї  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ , наближенні чотиричастинкового кластера з врахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій розраховано поперечні динамічні характеристики сегнетоелектриків типу  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  і антисегнетоелектриків типу  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ . Проведено ґрунтовний числовий аналіз отриманих результатів і знайдено оптимальні набори мікропараметрів, які забезпечують добрий кількісний опис наявних експериментальних даних для сегнетоелектриків типу  $\text{K}(\text{N}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  і антисегнетоелектриків типу  $\text{N}(\text{N}_{1-x}\text{D}_x)_4(\text{N}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ .

**Ключові слова:** кластерне наближення, поперечна динамічна проникність, часи релаксації.

**PACS:** 77.22.Ch, 77.80.-e, 77.84.Fa.

## I. Вступ

Минуло сімдесят років від часу відкриття сегнетоелектричних властивостей  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ . Протягом цього часу дослідженню фазових переходів і фізичних характеристик сегнетоактивних сполук сім'ї  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  була присвячена величезна кількість робіт, а також багато монографій та оглядів (див., наприклад, [1]–[15]). Найпомітнішою особливістю розвитку фізики сегнетоактивних сполук типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  є тісна взаємодія між теорією та експериментом, яка вважається важливим джерелом досягнутого сьогодні прогресу в мікроскопічному описі їх властивостей.

Характерною ознакою їх кристалічної структури є наявність коротких водневих зв'язків  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ , які з'єднують тетраедри  $\text{PO}_4$  [4]–[10]. Ці зв'язки є доволі сильними і не змінюються помітно з температурою. Вважається, що фазові переходи в кристалах сім'ї  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  тісно пов'язані із впорядкуванням протонів на  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  зв'язків, ефективний потенціал яких є двомінімумним. Вище температури фазового переходу обидва мінімуми заселені протонами статистично рівномірно, а в низькотемпературній області існує спонтанна асиметрія заселеності. В антисегнетоелектриках типу  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , крім зв'язків  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ , є ще  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  зв'язки, які є довшими та слабшими і помітно змінюються з температурою. Незважаючи на те, що ці зв'язки не беруться до уваги у відомих для цих кристалів моделях протонного впорядкування, вони все ж таки мають безпосереднє відношення до особливостей

протонного впорядкування у них. Роль цих зв'язків була з'ясована у [16]. Було показано, що вони можуть приводити до ефективної антисегнетоелектричної взаємодії між протонами, що знаходяться на  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  зв'язках. Ця взаємодія може мати і сегнетоелектричний характер, але не повинна перевищувати певної граничної величини.

Детальний аналіз поведінки фізичних характеристик сегнетоактивних сполук сім'ї  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  свідчить про те, що ізоморфне заміщення атомів у кристалі  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  приводить до помітної зміни його властивостей. Варто особливо відзначити, що заміна протонів дейтронами в цього типу кристалах приводить [4]–[11], [17]–[20] до істотної зміни їхніх температур фазових переходів, рухливості доменних стінок, теплових і діелектричних властивостей. Ці результати свідчать про важливу роль водневих зв'язків у фазових переходах у цього типу кристалах.

Сучасний рівень теоретичних досліджень сегнетоактивних сполук з водневими зв'язками, в тому числі і сім'ї  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ , був започаткований у [21]–[27]. У цих роботах, враховуючи добре обґрунтовану концепцію про вирішальну роль протонної системи у фазових переходах у кристалах сім'ї  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ , було отримано для них ефективний псевдоспіновий гамільтоніан. При цьому були взяті до уваги конфігураційні короткосяжні кореляції протонів біля тетраедрів  $\text{PO}_4$ , далекосяжні взаємодії між протонами та ефекти тунелювання протонів на водневих зв'язках. Характерною ознакою фазових переходів у сегнетоактивних сполуках сім'ї  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  є вузь-

кість температурної області, в якій відбуваються зміни і існують особливості їхніх динамічних і термодинамічних характеристик. У зв'язку з цим найуспішніший опис термодинамічних і динамічних властивостей цих сполук був досягнутий на основі методу кластерних розвинень [4]-[6], [17]-[20], [25]-[31], який завдяки послідовному врахуванню короткосяжних кореляцій між протонами на водневих зв'язках дає значно правильніші результати, ніж наближення молекулярного поля (НМП).

Наприкінці шістдесятих років минулого століття центр ваги теоретичних та експериментальних досліджень сегнетоактивних сполук змістився до проблеми динамічних явищ [32]-[34]. В області низьких частот велика увага приділялась дослідженням дисперсії діелектричної проникності сегнетоактивних сполук, які дають важливу інформацію про механізми фазових переходів та особливості їх низькочастотної динаміки. Незважаючи на досягнуті на той час успіхи в побудові теорії сегнетоактивних сполук типу лад-безлад, у тому числі і з водневими зв'язками, за інтерпретації експериментальних даних для динамічних діелектричних характеристик у цих сполуках використовувались переважно феноменологічні моделі [32]-[34]. Останні не давали можливості вивчити мікроскопічну природу дисперсії діелектричної проникності та адекватно описати вплив різноманітних чинників на характер її температурної і частотної залежностей. Не привело до вирішення цієї проблеми використання методики функцій Гріна [4] та методу рівнянь Блоха [5], оскільки у цих підходах не враховувались на належному рівні важливі для цих сполук короткосяжні кореляції між протонами біля тетраедрів  $\text{PO}_4$ .

Варто відзначити, що переважна кількість робіт з теорії релаксаційних явищ у сегнетоактивних сполуках сім'ї  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  ґрунтується на стохастичній моделі Глаубера [35]. Вперше метод Глаубера для розрахунку поздовжніх динамічних характеристик  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  в парафазі був використаний у [33]. Однак в цій роботі не була врахована далекодія і не обговорювались в межах розвиненої теорії наявні відповідні експериментальні дані. Пізніше у [36]-[41] була запропонована послідовніша динамічна модель сегнетоактивних сполук сім'ї  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ , яка ґрунтується на стохастичній моделі Глаубера. У межах цієї моделі в наближенні чотиричастинкового кластера з врахуванням короткосяжних та далекосяжних взаємодій були розраховані поперечні і поздовжні компоненти тензора діелектричної проникності і часи релаксації сегнетоелектриків типу  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  і антисегнетоелектриків типу  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ . Було показано [17]-[20], [40, 41], що за належного вибору параметрів теорії існує задовільний опис наявних відповідних експериментальних даних для цього типу сегнетоактивних сполук. Потрібно також відзначити, що поперечна релаксація в сегнетоактивних сполуках сім'ї  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  вивчалась і в [14, 42, 43], але їх авторами не була врахована далеко-

сяжна взаємодія. Була зроблена в згаданих роботах спроба обговорення на основі отриманих теоретичних результатів наявних експериментальних даних, але вона не була реалізована на належному рівні.

Необхідно зазначити, що в розвиненій на основі стохастичної моделі теорії релаксаційних явищ в ортофосфатах не було враховано ефектів тунелювання протонів на водневих зв'язках. Метод же Блоха дає змогу врахувати ефекти тунелювання, але ґрунтується на наближенні середнього поля, яке в принципі не є адекватним до цих кристалів. У [44, 45, 46] на основі оригінального підходу була розглянута в кластерному наближенні динаміка сегнетоактивних сполук сім'ї  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  з врахуванням тунелювання. Було вперше показано, що за базисного врахування в межах кластерного наближення короткосяжних кореляцій, далекосяжних взаємодій і тунелювання (базисна система) та в наближенні хаотичних фаз далекодії динамічні характеристики сегнетоактивних сполук сім'ї  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  істотно визначаються ефективним параметром тунелювання, який є значно меншим від відповідного параметра, який входить в гамільтоніан моделі. Фактично існує істотне пригнічення тунелювання протонів на водневих зв'язках у сегнетоактивних сполуках типу ортофосфатів короткосяжними взаємодіями. Однак, на жаль, вирази для динамічних (за  $\mathbf{k} = 0$  і  $\omega = 0$ ) і статичних характеристик у [44, 45, 46] не є узгодженими. Це пов'язано з тим, що динаміка сегнетоактивних сполук, які досліджувались у цих роботах, розглядалась в межах методу двочасових температурних функцій Гріна, рівняння для яких були розчеплені стосовно далекодії в дусі наближення Тяблікова [47]. При цьому внутрішньокластерні кореляційні функції базисної системи пов'язані лише далекосяжними взаємодіями, а короткосяжні міжкластерні кореляції в запропонованому в [44] підході не були враховані.

Починаючи з вісімдесятих років минулого століття, велика увага приділялась [48]-[55] дослідженню матеріалів типу  $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ , в яких за низьких температур реалізується фаза протонного скла. Дослідження їх термодинамічних і динамічних характеристик розглядалось у [56], в якому розрахунки проводились, використовуючи прості моделі сегнетоактивних сполук сім'ї  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ . Лише у [54]-[55] для опису спостережуваних на експерименті фазових діаграм для матеріалів типу  $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$  було використано кластерний підхід. Інші характеристики у цьому підході не були розраховані. В такий спосіб теоретичний опис термодинамічних і діелектричних властивостей матеріалів типу  $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ , в яких можливий перехід до стану протонного скла, з врахуванням їх структурних особливостей і різних типів взаємодій до цього часу є складною нерозв'язаною задачею статистичної фізики. Особливо актуальною проблемою є розроблення мікроскопічної теорії для

цього типу матеріалів і розрахунок на її основі їх термодинамічних і динамічних характеристик. Для вирішення цієї проблеми необхідна єдина (т. зв. уніфікована) модель для описання впорядкування протонів у сегнето- та антисегнетоелектриках сім'ї  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ .

У цій роботі на основі запропонованої уніфікованої моделі сегнетоактивних сполук сім'ї  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ , в наближенні чотиричастинкового кластера розраховано поперечні динамічні характеристики сегнетоелектриків типу  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  та антисегнетоелектриків типу  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ . Проведено детальний числовий аналіз отриманих результатів і їх порівняння з відповідними експериментальними даними для сегнетоелектриків типу  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  і антисегнетоелектриків типу  $\text{N}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_4(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ .

## II. Постановка задачі. Гамільтоніан системи

Розглядатимемо систему дейтронів, які рухаються на  $\text{O-D}\dots\text{O}$  зв'язках в дейтерованих сегнетоелектричних (ДСОФ) і антисегнетоелектричних ортофосфатах (ДАСОФ). Примітивну комірку Браве цих кристалів становлять два сусідні тетраедри  $\text{PO}_4$  разом з чотирма водневими зв'язками, що належать до одного з них (тетраедра типу "А"); водневі зв'язки, що підходять до другого тетраедра (типу "В"), належать чотирьом структурним елементам, які його оточують (рис. 1).

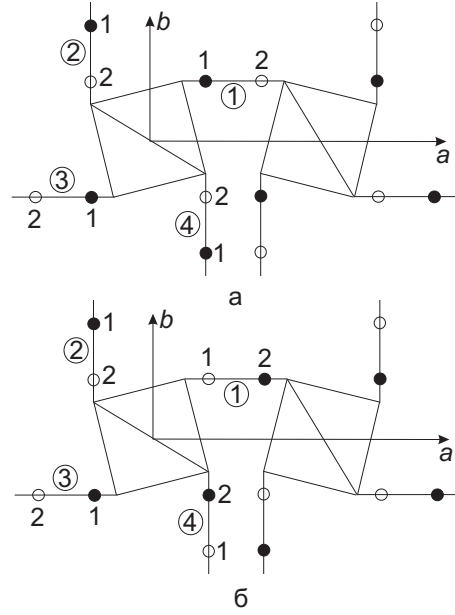


Рис. 1. Примітивна комірка кристалів ДСОФ (а) і ДАСОФ (б). Цифри в кружечках нумерують водневі зв'язки; 1, 2 – положення рівноваги дейтронів

Гамільтоніан дейтронної системи ДСОФ і ДАСОФ з врахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій під час прикладення зовнішнього електричного поля  $E_1$ , напрямленого вздовж кристалографічної осі  $a$ , має такий вигляд [27]:

$$\begin{aligned} \hat{H}_1 = & -\frac{\bar{v}}{2} N \chi_{11}^0 E_1^2 - \frac{1}{2} \sum_{qf q' f'} J_{ff'}(qq') \frac{\sigma_{qf}}{2} \frac{\sigma_{q' f'}}{2} + \\ & + \sum_{q_1 q_2 q_3 q_4} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{ff'}^4 V_{ff'}(qq') \frac{\sigma_{qf}}{2} \frac{\sigma_{q' f'}}{2} + \Phi \frac{\sigma_{q_1 1}}{2} \frac{\sigma_{q_2 2}}{2} \frac{\sigma_{q_3 3}}{2} \frac{\sigma_{q_4 4}}{2} \right\} \\ & \times (\delta_{\mathbf{R}_{q_1}, \mathbf{R}_{q_2}} \delta_{\mathbf{R}_{q_1}, \mathbf{R}_{q_3}} \delta_{\mathbf{R}_{q_1}, \mathbf{R}_{q_4}} + \delta_{\mathbf{R}_{q_1} + \mathbf{r}_2, \mathbf{R}_{q_2}} \delta_{\mathbf{R}_{q_1} + \mathbf{r}_3, \mathbf{R}_{q_3}} \delta_{\mathbf{R}_{q_1} + \mathbf{r}_4, \mathbf{R}_{q_4}}) - \sum_{qf} \mu_{f1} E_1 \frac{\sigma_{qf}}{2}. \end{aligned} \quad (2.1)$$

Перший доданок у (2.1) – це енергія, зумовлена поляризацією, що індукована зовнішнім полем незалежно від конфігурації дейтронів на водневих зв'язках ( $\chi_{11}^0$  – "затравочна" діелектрична сприйнятливості;  $\bar{v} = \frac{v}{k_B}$ ,  $v$  – об'єм примітивної комірки,  $k_B$  – стала Больцмана), другий доданок описує ефективну далекосяжну взаємодію між дейтронами, що включають і непряму взаємодію дейтронів через коливання ґратки [57], третій доданок – короткосяжні взаємодії дейтронів поблизу тетраедрів типу "А" (перший добуток символів Кронекера) і тетраедрів типу "В" (другий добуток символів Кронекера),  $\sigma_{qf}$  – оператор  $z$ -компоненти квазіспіна дейтрона, який знаходиться в  $q$ -ій комірці на  $f$ -ому зв'язку ( $\sigma_{qf} = \pm 1$ ),  $\mathbf{r}_f$  – радіус-вектор

відносного положення дейтронного зв'язку в комірці. Четвертий доданок описує взаємодію дейтронів із зовнішнім електричним полем  $E_1$ ;  $\mu_{f1}$  – ефективні дипольні моменти водневих зв'язків.

Енергії кореляцій дейтронів  $V_{ff'}$ ,  $\Phi$  пов'язані з енергіями  $\varepsilon_s$ ,  $\varepsilon_a$ ,  $\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon_1$  різних конфігурацій дейтронів поблизу тетраедрів  $\text{PO}_4$ .

У випадку ДСОФ

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

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

При описі ДАСОФ в попередніх наших роботах [20, 27]

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

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

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

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

У цій роботі під час розрахунків фізичних характеристик ДСОФ і ДАСОФ використовуватимемо лише (2.2), беручи до уваги різний характер впорядкування дейтронів в обох типах кристалів [27]. У зв'язку з цим протонну модель сегнетоактивних сполук сім'ї  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  ми називатимемо уніфікованою.

При вивченні динамічних властивостей ДСОФ і ДАСОФ далекосяжні взаємодії розглядатимемо в наближенні молекулярного поля, а короткосяжні – в наближенні чотиричастинкового кластера, яке мовою матриць густини може бути записане у такому вигляді [27]:

$$\begin{aligned} \rho_0 &= \frac{e^{-\beta\hat{H}_1}}{\text{Sp}e^{-\beta\hat{H}_1}} = \frac{e^{-\beta\hat{H}_{1A}^{(4)}}}{\text{Sp}e^{-\beta\hat{H}_{1A}^{(4)}}} \cdot \frac{e^{-\beta\hat{H}_{1B}^{(4)}}}{\text{Sp}e^{-\beta\hat{H}_{1B}^{(4)}}}, \\ \beta &= \frac{1}{k_B T}, \end{aligned}$$

де  $\hat{H}_{1A}^{(4)}$ ,  $\hat{H}_{1B}^{(4)}$  – чотиричастинкові кластерні гамільтоніани, що описують поведінку дейтронів поблизу “А” і “В” – тетраедрів. Рівноважні функції розподілу дейтронів поблизу “А” і “В” – тетраедрів, як показано в [44], у кластерному наближенні рівні. Тому далі розглядатимемо статичні і динамічні властивості сполук, які розглядаються лише на основі  $\hat{H}_{1A}^{(4)}$ :

$$\begin{aligned} \hat{H}_{q1A}^{(4)sa} &= V_s \left( \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} + \frac{\sigma_{q4}}{2} \frac{\sigma_{q1}}{2} \right) + \\ &+ U_s \left( \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} + \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} \right) + \Phi \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2} - \sum_f \frac{z_{qf}^{xsa}}{\beta} \frac{\sigma_{qf}}{2}. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Ефективні поля  $z_{qf}^{xsa}$  мають такий вигляд:

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

$$\begin{aligned} z_{q13}^{xa} &= -z_{q1}^{xa} = z_{q3}^{xa} = \beta[-\Delta_{q13}^x + 2\nu_a(\mathbf{k}_z)\eta_{qa}^{(1)} + 2\nu_a^a(0)\eta_{13a}^{(1)x} + \mu_1^a E_1], \\ z_{q24}^{xa} &= z_{q2}^{xa} = -z_{q4}^{xa} = \beta[-\Delta_{q24}^x + 2\nu_a(\mathbf{k}_z)\eta_{qa}^{(1)} + 2\nu_a^a(0)\eta_{24a}^{(1)x}], \end{aligned} \quad (2.6)$$

де

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

Тут вектори  $\mathbf{k}_i^0$  утворюють зірку  $\{\hat{\mathbf{k}}_i^0\}$ , яка визначає напрям спонтанної поляризації і деформацію кристалу під час переходу в сегнетоелектричну

фазу. Для ДСОФ зірка  $\{\hat{\mathbf{k}}_i^0\}$  складається із чотирьох векторів, які напрямлені вздовж осей  $\pm a$  і  $\pm b$  [58]:  $\{\hat{\mathbf{k}}_i^0\} = \{k_i^a, k_i^a, 0\}$ . У випадку кристалів ДАСОФ

$\{\hat{\mathbf{k}}_i^0\} = \mathbf{k}_z = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$ , де  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$  – вектори оберненої ґратки [24].

Дипольні моменти зв'язків мають таку симетрію:

$$\begin{aligned}\mu_1^s &= \mu_{11} = -\mu_{31}, & \mu_{21} &= \mu_{41} = 0, \\ \mu_1^a &= -\mu_{11} = \mu_{31}, & \mu_{21} &= \mu_{41} = 0.\end{aligned}$$

У (2.5), (2.6)  $\Delta_3, \dots, \Delta_{q24}$  – ефективні поля, створені короткосяжними взаємодіями сусідніх поза межами кластера дейтронів. Одночастинкові гамільтоніани дейтронів за наявності поля  $E_1$  мають такий вигляд:

$$\begin{aligned}\hat{H}_{q1x}^{(1)s} &= -\frac{\bar{z}_{q1}^{xs}}{\beta} \frac{\sigma_{q1}}{2}, & \hat{H}_{q2x}^{(1)s} &= -\frac{\bar{z}_{q24}^{xs}}{\beta} \frac{\sigma_{q2}}{2}, & \hat{H}_{q3x}^{(1)s} &= -\frac{\bar{z}_{q3}^{xs}}{\beta} \frac{\sigma_{q3}}{2}, & \hat{H}_{q4x}^{(1)s} &= -\frac{\bar{z}_{q24}^{xs}}{\beta} \frac{\sigma_{q4}}{2}, \\ \hat{H}_{q1x}^{(1)a} &= -\frac{\bar{z}_{q13}^{xa}}{\beta} \frac{\sigma_{q1}}{2}, & \hat{H}_{q2x}^{(1)a} &= -\frac{\bar{z}_{q24}^{xa}}{\beta} \frac{\sigma_{q2}}{2}, & \hat{H}_{q3x}^{(1)a} &= -\frac{\bar{z}_{q13}^{xa}}{\beta} \frac{\sigma_{q3}}{2}, & \hat{H}_{q4x}^{(1)a} &= -\frac{\bar{z}_{q24}^{xa}}{\beta} \frac{\sigma_{q4}}{2}.\end{aligned}\quad (2.7)$$

Вирази для  $\bar{z}_q^{zs}, \dots, \bar{z}_q^{ya}$  отримаємо із (2.5) і (2.6) за заміни  $\Delta_3, \dots, \Delta_{q24}$  на  $2\Delta_3, \dots, 2\Delta_{q24}$ .

### III. Системи рівнянь для залежних від часу функцій розподілу дейтронів

Динамічні характеристики ДСОФ і ДАСОФ вивчатимемо, використовуючи динамічну модель дейте-

рованих ортофосфатів, що ґрунтується на ідеях стохастичної моделі Глаубера [35]. Використовуючи методику, яка розвинута у [20, 36, 37], отримаємо таку систему рівнянь для залежних від часу функцій розподілу дейтронів:

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

де  $\alpha$  – константа, що має розмірність часу і ефективно визначає часову шкалу динамічних процесів;  $\varepsilon_{qf}^{xs,a}$  – локальне поле за наявності поля  $E_1$ , що діє на дейтрон  $f$ -го зв'язку в  $q$ -ій комірці. Використовуючи гамільтоніан (2.4), отримаємо, що

$$\begin{aligned}\text{th} \frac{\beta}{2} \varepsilon_{qf}^{xs} &= \text{th} \frac{\beta}{2} (\varepsilon_{qf}^{s,a} + \frac{z_f^{xs}}{\beta}), \\ \text{th} \frac{\beta}{2} \varepsilon_{q3}^{xa} &= \text{th} \frac{\beta}{2} (\varepsilon_{qf}^{s,a} \mp \frac{z_{q13}^{xa}}{\beta}), \\ \text{th} \frac{\beta}{2} \varepsilon_{q4}^{xa} &= \text{th} \frac{\beta}{2} (\varepsilon_{qf}^{s,a} \pm \frac{z_{q24}^{xa}}{\beta}).\end{aligned}\quad (3.2)$$

Тут використано такі позначення:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{q1}^{s,a} &= -V(\frac{\sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q4}}{2}) - U \frac{\sigma_{q3}}{2} - \Phi \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2}, \\ \varepsilon_{q2}^{s,a} &= -V(\frac{\sigma_{q1}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2}) - U \frac{\sigma_{q4}}{2} - \Phi \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2}, \\ \varepsilon_{q3}^{s,a} &= -V(\frac{\sigma_{q2}}{2} + \frac{\sigma_{q4}}{2}) - U \frac{\sigma_{q1}}{2} - \Phi \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q4}}{2}, \\ \varepsilon_{q4}^{s,a} &= -V(\frac{\sigma_{q1}}{2} + \frac{\sigma_{q3}}{2}) - U \frac{\sigma_{q2}}{2} - \Phi \frac{\sigma_{q1}}{2} \frac{\sigma_{q2}}{2} \frac{\sigma_{q3}}{2}.\end{aligned}\quad (3.3)$$

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

$$\begin{aligned}\text{th} \frac{\beta}{2} \varepsilon_{q1}^{xs,a} &= P_{q1}^{xs,a} \sigma_{q3} + Q_{q1}^{xs,a} (\sigma_{q2} + \sigma_{q4}) + R_{q1}^{xs,a} \sigma_{q2} \sigma_{q3} \sigma_{q4} + \\ &+ N_{q1}^{xs,a} \sigma_{q2} \sigma_{q4} + M_{q1}^{xs,a} \sigma_{q3} (\sigma_{q2} + \sigma_{q4}) + L_{q1}^{xs,a}, \\ \text{th} \frac{\beta}{2} \varepsilon_{q2}^{xs,a} &= P_{q2}^{xs,a} \sigma_{q4} + Q_{q2}^{xs,a} (\sigma_{q1} + \sigma_{q3}) + R_{q2}^{xs,a} \sigma_{q1} \sigma_{q3} \sigma_{q4} + \\ &+ N_{q2}^{xs,a} \sigma_{q1} \sigma_{q3} + M_{q2}^{xs,a} \sigma_{q4} (\sigma_{q1} + \sigma_{q3}) + L_{q2}^{xs,a}, \\ \text{th} \frac{\beta}{2} \varepsilon_{q3}^{xs,a} &= P_{q3}^{xs,a} \sigma_{q1} + Q_{q3}^{xs,a} (\sigma_{q2} + \sigma_{q4}) + R_{q3}^{xs,a} \sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q4} + \\ &+ N_{q3}^{xs,a} \sigma_{q2} \sigma_{q4} + M_{q3}^{xs,a} \sigma_{q1} (\sigma_{q2} + \sigma_{q4}) + L_{q3}^{xs,a}, \\ \text{th} \frac{\beta}{2} \varepsilon_{q4}^{xs,a} &= P_{q4}^{xs,a} \sigma_{q2} + Q_{q4}^{xs,a} (\sigma_{q1} + \sigma_{q3}) + R_{q4}^{xs,a} \sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q3} + \\ &+ N_{q4}^{xs,a} \sigma_{q1} \sigma_{q3} + M_{q4}^{xs,a} \sigma_{q2} (\sigma_{q1} + \sigma_{q3}) + L_{q4}^{xs,a}.\end{aligned}\quad (3.4)$$

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

$$\begin{aligned}
 P_{qf}^{xs,a} &= \frac{1}{8}(l_{qf1}^{xs,a} - l_{qf2}^{xs,a} + 2m_{qf1}^{xs,a} - 2m_{qf2}^{xs,a} + n_{qf1}^{xs,a} - n_{qf1}^{xs,a}), \\
 Q_{qf}^{xs,a} &= \frac{1}{8}(l_{qf1}^{xs,a} - l_{qf2}^{xs,a} - n_{qf1}^{xs,a} + n_{qf1}^{xs,a}), \\
 R_{qf}^{xs,a} &= \frac{1}{8}(l_{qf1}^{xs,a} - l_{qf2}^{xs,a} - 2m_{qf1}^{xs,a} + 2m_{qf2}^{xs,a} + n_{qf1}^{xs,a} - n_{qf1}^{xs,a}), \\
 N_{qf}^{xs,a} &= \frac{1}{8}(l_{qf1}^{xs,a} + l_{qf2}^{xs,a} - 2m_{qf1}^{xs,a} - 2m_{qf2}^{xs,a} + n_{qf1}^{xs,a} + n_{qf1}^{xs,a}), \\
 M_{qf}^{xs,a} &= \frac{1}{8}(l_{qf1}^{xs,a} + l_{qf2}^{xs,a} - n_{qf1}^{xs,a} - n_{qf1}^{xs,a}), \\
 L_{qf}^{xs,a} &= \frac{1}{8}(l_{qf1}^{xs,a} + l_{qf2}^{xs,a} + 2m_{qf1}^{xs,a} + 2m_{qf2}^{\gamma s,a} + n_{qf1}^{\gamma s,a} + n_{qf1}^{\gamma s,a}),
 \end{aligned} \tag{3.5}$$

де

$$\begin{aligned}
 l_{f_2}^{xs} &= \text{th}[\pm \frac{\beta}{2}w + \frac{1}{2}z_f^{xs}], & m_{f_2}^{xs} &= \text{th}[\pm \frac{\beta}{2}(\varepsilon - w) + \frac{1}{2}z_f^{xs}], \\
 n_{f_2}^{xs} &= \text{th}[\pm \frac{\beta}{2}(w - w_1) + \frac{1}{2}z_f^{xs}], \\
 l_{q_{32}}^{xa} &= \text{th}[\pm \frac{\beta}{2}w \mp \frac{1}{2}z_{q_{13}}^{xa}], & l_{q_{42}}^{xa} &= \text{th}[\pm \frac{\beta}{2}w \pm \frac{1}{2}z_{q_{24}}^{xa}], \\
 m_{q_{32}}^{xa} &= \text{th}[\pm \frac{\beta}{2}(\varepsilon - w) \mp \frac{1}{2}z_{q_{13}}^{xa}], & m_{q_{42}}^{xa} &= \text{th}[\pm \frac{\beta}{2}(\varepsilon - w) \pm \frac{1}{2}z_{q_{24}}^{xa}], \\
 n_{q_{32}}^{xa} &= \text{th}[\pm \frac{\beta}{2}(w - w_1) \mp \frac{1}{2}z_{q_{13}}^{xa}], & n_{q_{42}}^{xa} &= \text{th}[\pm \frac{\beta}{2}(w - w_1) \pm \frac{1}{2}z_{q_{24}}^{xa}].
 \end{aligned}$$

При отриманні систем рівнянь для залежних від часу функцій розподілу дейтронів потрібно врахувати симетрію статичних функцій розподілу. Розрахунок цих функцій у наближенні чотиричастинкового кластера приводить до таких виразів:

$$\begin{aligned}
 \eta_{1s}^{(3)x} &= \langle \sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q4} \rangle = \langle \sigma_{q2} \sigma_{q3} \sigma_{q4} \rangle; & \eta_{24s}^{(3)x} &= \langle \sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q3} \rangle = \langle \sigma_{q1} \sigma_{q3} \sigma_{q4} \rangle, \\
 \eta_{1s}^{(2)x} &= \langle \sigma_{q2} \sigma_{q3} \rangle = \langle \sigma_{q3} \sigma_{q4} \rangle; & \eta_{3s}^{(2)x} &= \langle \sigma_{q1} \sigma_{q2} \rangle = \langle \sigma_{q4} \sigma_{q1} \rangle; & \eta_{4s}^{(2)x} &= \langle \sigma_{q2} \sigma_{q4} \rangle,
 \end{aligned} \tag{3.6}$$

$$\begin{aligned}
 \eta_{q_{13a}}^{(3)x} &= -\langle \sigma_{q2} \sigma_{q3} \sigma_{q4} \rangle = \langle \sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q4} \rangle, & \eta_{q_{24a}}^{(3)x} &= -\langle \sigma_{q1} \sigma_{q2} \sigma_{q3} \rangle = \langle \sigma_{q1} \sigma_{q3} \sigma_{q4} \rangle, \\
 \eta_{q_{1a}}^{(2)x} &= \langle \sigma_{q1} \sigma_{q4} \rangle = \langle \sigma_{q2} \sigma_{q3} \rangle, & \eta_{q_{2a}}^{(2)x} &= -\langle \sigma_{q1} \sigma_{q2} \rangle = -\langle \sigma_{q3} \sigma_{q4} \rangle, \\
 \eta_{q_{13a}}^{(2)x} &= -\langle \sigma_{q1} \sigma_{q3} \rangle, & \eta_{q_{24a}}^{(2)x} &= -\langle \sigma_{q2} \sigma_{q4} \rangle.
 \end{aligned} \tag{3.7}$$

Тепер на основі (3.1) з врахуванням (3.4) можна, беручи до уваги симетрію для функцій розподілу (3.6) і (3.7), отримати замкнені системи рівнянь для часозалежних унарних, тетрарних і парних функцій розподілу дейтронів ДСОФ і ДАСОФ за наявності полів  $E_1$ :

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

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

В одночастинковому наближенні з (3.1) отримаємо

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \eta_{1s}^{(1)x} &= -\frac{1}{\alpha} \eta_{1s}^{(1)x} + \frac{1}{\alpha} \text{th} \frac{1}{2} \bar{z}_1^{xs}, & \frac{d}{dt} \eta_{3s}^{(1)x} &= -\frac{1}{\alpha} \eta_{3s}^{(1)x} + \frac{1}{\alpha} \text{th} \frac{1}{2} \bar{z}_3^{xs}, \\ \frac{d}{dt} \eta_{24s}^{(1)x} &= -\frac{1}{\alpha} \eta_{24s}^{(1)x} + \frac{1}{\alpha} \text{th} \frac{1}{2} \bar{z}_{24}^{xs}, & & \\ \frac{d}{dt} \eta_{q13a}^{(1)x} &= -\frac{1}{\alpha} \eta_{q13a}^{(1)x} + \frac{1}{\alpha} \text{th} \frac{1}{2} \bar{z}_{q13}^{xa}, & \frac{d}{dt} \eta_{q24a}^{(1)x} &= -\frac{1}{\alpha} \eta_{q24a}^{(1)x} + \frac{1}{\alpha} \text{th} \frac{1}{2} \bar{z}_{q24}^{xa}. \end{aligned} \quad (3.8)$$

#### IV. Поперечна релаксація в сегнетоелектриках типу $\text{KD}_2\text{PO}_4$ і антисегнетоелектриках типу $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$

Розглянемо випадок малих відхилень від стану рівноваги. Виділимо в системах рівнянь (3.8)–(3.8) і (3.8) статичну і динамічну частини. Для цього представимо функції розподілу і ефективні поля у вигляді суми рівноважних функцій за  $E_1 = 0$  і їх відхилень від стану рівноваги:

$$\begin{aligned} \eta_{\frac{1}{3}s}^{(1)x} &= \eta_s^{(1)} + \eta_{\frac{1}{3}st}^{(1)x}, & \eta_{24s}^{(1)x} &= \eta_s^{(1)} + \eta_{24st}^{(1)x}, \\ \eta_{\frac{1}{3}s}^{(3)x} &= \eta_s^{(3)} + \eta_{\frac{1}{3}st}^{(3)x}, & \eta_{24s}^{(3)x} &= \eta_s^{(3)} + \eta_{24st}^{(3)x}, \\ \eta_{1s}^{(2)x} &= \eta_{1s}^{(2)} + \eta_{1st}^{(2)x}, & \eta_{2s}^{(2)x} &= \eta_{2s}^{(2)} + \eta_{2st}^{(2)x}, & \eta_{3s}^{(2)x} &= \eta_{3s}^{(2)} + \eta_{3st}^{(2)x}, \\ z_1^{xs} &= z^s + z_{1t}^{xs} = z^s + \\ &+ [-\beta \Delta_{11t}^x + \frac{\beta}{2} J_{11}(0) \eta_{1st}^{(1)x} + \frac{\beta}{2} J_{13}(0) \eta_{3st}^{(1)x} + \beta J_{12}(0) \eta_{24st}^{(1)x} - \beta \mu_1^s E_{1t}], \\ z_3^{xs} &= z^s + z_{3t}^{xs} = z^s + \\ &+ [-\beta \Delta_{31t}^x + \frac{\beta}{2} J_{13}(0) \eta_{1st}^{(1)x} + \frac{\beta}{2} J_{11}(0) \eta_{3st}^{(1)x} + \beta J_{12}(0) \eta_{24st}^{(1)x} + \beta \mu_1^s E_{1t}], \\ z_{24}^{xs} &= z^s + [-\beta \Delta_{24t}^x + \frac{\beta}{2} J_{12}(0) (\eta_{1st}^{(1)x} + \eta_{3st}^{(1)x}) + \\ &+ \frac{\beta}{2} (J_{11}(0) + J_{13}(0)) \eta_{24st}^{(1)x}] = z^s + z_{24t}^{xs}, & z_{2t}^{xs} &= z_{4t}^{xs} = z_{24t}^{xs}, \end{aligned} \quad (4.1)$$

$$\begin{aligned} \eta_{q24a}^{(1)x} &= \eta_{qa}^{(1)} + \eta_{\frac{1}{2}at}^{(1)x}, & \eta_{q24a}^{(3)x} &= \eta_{qa}^{(3)} + \eta_{\frac{1}{2}at}^{(3)x}, \\ \eta_{q2a}^{(2)x} &= \eta_{\frac{1}{2}a}^{(2)} + \eta_{q\frac{1}{2}at}^{(2)x}, & \eta_{q24a}^{(2)x} &= \eta_{3a}^{(2)} + \eta_{\frac{1}{2}at}^{(2)x}, \\ z_{q13}^{xa} &= z_q^a + z_{13t}^{xa} = z_q^a + [-\beta \Delta_{q13t}^x + 2\beta \nu_1^a(0) \eta_{13at}^{(1)x} + \beta \mu_1^a E_1], \\ z_{q24}^{xa} &= z_q^a + z_{24t}^{xa} = z_q^a + [-\beta \Delta_{q24t}^x + 2\beta \nu_1^a(0) \eta_{24at}^{(1)x}], \end{aligned} \quad (4.2)$$

Статичні функції розподілу за  $E_1 = 0$  легко розрахувати. В результаті отримано такі вирази:

$$\begin{aligned} \eta_s^{(1)} &= \frac{1}{D_s} (\text{sh} 2z^s + 2b \text{sh} z^s); & \eta_s^{(3)} &= \frac{1}{D_s} (\text{sh} 2z^s - 2b \text{sh} z^s), \\ \eta_{1s}^{(2)} &= \frac{1}{D_s} (\text{ch} 2z^s - d), & \eta_{2s}^{(2)} &= \frac{1}{D_s} (\text{ch} 2z^s - 2a + d), \\ \eta_a^{(1)} &= \frac{1}{D_a} (a \text{sh} 2z^a + 2b \text{sh} z^a), & \eta_a^{(3)} &= \frac{1}{D_a} (a \text{sh} 2z^a - 2b \text{sh} z^a), \\ \eta_{1a}^{(2)} &= \frac{1}{D_a} (a \text{ch} 2z^a - a - d + 1), & \eta_{2a}^{(2)} &= \frac{1}{D_a} (a \text{ch} 2z^a - a + d - 1), \\ \eta_{3a}^{(2)} &= \frac{1}{D_a} (a \text{ch} 2z^a + a - d - 1). \end{aligned} \quad (4.3)$$

Тут використано позначення:

$$\begin{aligned} D_s &= \text{ch } 2z^s + 4b \text{ch } z^s + 2a + d, \\ D_a &= a \text{ch } 2z^a + 4b \text{ch } z^a + a + d + 1, \\ a &= e^{-\beta\varepsilon}, \quad b = e^{-\beta w}, \quad d = e^{-\beta w_1}, \end{aligned}$$

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

Розкладемо тепер вирази для коефіцієнтів  $P_{qf}^{xs,a}$ ,  $L_{qf}^{xs,a}$  (3.5) в ряд відповідно по  $z_t^{zs,a}$ ,  $z_{ft}^{xs,a}$  з точністю до лінійних членів, нехтуючи однорідним полем  $E_1$ . В результаті отримуємо

$$\begin{aligned} P_f^{xs} &= P_0^s + \frac{z_{ft}^{xs}}{2} P_1^s, & N_f^{xs} &= N_0^s + \frac{z_{ft}^{xs}}{2} N_1^s, \\ Q_f^{xs} &= Q_0^s + \frac{z_{ft}^{xs}}{2} Q_1^s, & M_f^{xs} &= M_0^s + \frac{z_{ft}^{xs}}{2} M_1^s, \\ R_f^{xs} &= R_0^s + \frac{z_{ft}^{xs}}{2} R_1^s, & L_f^{xs} &= L_0^s + \frac{z_{ft}^{xs}}{2} L_1^s, \\ P_{q24}^{xa} &= P_0^a + \frac{z_{13t}^{xa}}{2} P_{q1}^a, & N_{q24}^{xa} &= N_{q0}^a + \frac{z_{13t}^{xa}}{2} N_1^a, \\ Q_{q24}^{xa} &= Q_0^a + \frac{z_{13t}^{xa}}{2} Q_{q1}^a, & M_{q24}^{xa} &= M_{q0}^a + \frac{z_{13t}^{xa}}{2} M_1^a, \\ R_{q24}^{xa} &= R_0^a + \frac{z_{13t}^{xa}}{2} R_{q1}^a, & L_{q24}^{xa} &= L_{q0}^a + \frac{z_{13t}^{xa}}{2} L_1^a. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Конкретні вирази для коефіцієнтів розкладу наведені в [59]. Підставимо розклади (4.1), (4.2) і (4.4) в систему (3.8)–(3.8) і, виключаючи параметри  $\Delta_{1t}^{xs}, \dots, \Delta_{q24t}^{xa}$ , отримаємо систему рівнянь для флюктуаційних частин різницевої функції розподілу  $\eta_{(1-3)st}^{(1)x} = \eta_{3st}^{(1)x} - \eta_{1st}^{(1)x}$ ,  $\eta_{(1-3)st}^{(3)x} = \eta_{3st}^{(3)x} - \eta_{1st}^{(3)x}$ ,  $\eta_{(1-3)st}^{(2)x} = \eta_{3st}^{(2)x} - \eta_{1st}^{(2)x}$  кристалів ДСОФ:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \eta_{(1-3)st}^{(1)x} \\ \eta_{(1-3)st}^{(3)x} \\ \eta_{(1-3)st}^{(2)x} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11}^s & a_{12}^s & a_{13}^s \\ a_{21}^s & a_{22}^s & a_{23}^s \\ a_{31}^s & a_{32}^s & a_{33}^s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \eta_{(1-3)st}^{(1)x} \\ \eta_{(1-3)st}^{(3)x} \\ \eta_{(1-3)st}^{(2)x} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} a_1^s \\ a_2^s \\ a_{q3}^s \end{pmatrix} \frac{\mu_1^s E_{1t}}{k_B T}, \quad (4.5)$$

і систему залежних від часу функцій розподілу для ДАСОФ

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \eta_{13at}^{(1)x} \\ \eta_{24at}^{(1)x} \\ \eta_{13at}^{(3)x} \\ \eta_{24at}^{(3)x} \\ \eta_{q1at}^{(2)x} \\ \eta_{q2at}^{(2)x} \\ \eta_{q13at}^{(2)x} \\ \eta_{q24at}^{(2)x} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11}^a & 0 & a_{13}^a & 0 & a_{q15}^a & -a_{q15}^a & 0 & a_{q18}^a \\ 0 & a_{11}^a & 0 & a_{13}^a & a_{q15}^a & -a_{q15}^a & a_{q18}^a & 0 \\ a_{31}^a & a_{32}^a & a_{33}^a & a_{34}^a & a_{q35}^a & a_{q36}^a & a_{q37}^a & a_{q38}^a \\ a_{32}^a & a_{31}^a & a_{34}^a & a_{33}^a & a_{q35}^a & a_{q36}^a & a_{q38}^a & a_{q37}^a \\ a_{q51}^a & a_{q51}^a & a_{q53}^a & a_{q53}^a & a_{55}^a & a_{56}^a & a_{57}^a & a_{57}^a \\ a_{q61}^a & a_{q61}^a & a_{q63}^a & a_{q63}^a & a_{65}^a & a_{66}^a & a_{67}^a & a_{67}^a \\ a_{q71}^a & 0 & a_{q73}^a & 0 & a_{75}^a & -a_{75}^a & a_{77}^a & a_{78}^a \\ 0 & a_{q71}^a & 0 & a_{q73}^a & a_{75}^a & -a_{75}^a & a_{78}^a & a_{77}^a \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \eta_{13at}^{(1)x} \\ \eta_{24at}^{(1)x} \\ \eta_{13at}^{(3)x} \\ \eta_{24at}^{(3)x} \\ \eta_{q1at}^{(2)x} \\ \eta_{q2at}^{(2)x} \\ \eta_{q13at}^{(2)x} \\ \eta_{q24at}^{(2)x} \end{pmatrix} - \frac{\mu_1^a E_{1t}}{2k_B T} \begin{pmatrix} a_1^a \\ 0 \\ a_3^a \\ a_4^a \\ a_{q5}^a \\ a_{q6}^a \\ a_{q7}^a \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (4.6)$$

У (4.5), (4.6) використано такі позначення:

$$\begin{aligned} a_{11}^s &= \frac{1}{\alpha} [-(1 + P_0^s) + k_s P_0^s - \beta \nu_a^s(0) k_s \varphi_s], & a_{12}^s &= \frac{1}{\alpha} (R_0^s - k_s R_0^s), \\ a_{13}^s &= \frac{2}{\alpha} (M_0^s - k_s M_0^s), & a_1^s &= \frac{1}{\alpha} k_s \varphi_s, \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
 a_{21}^s &= \frac{1}{\alpha} [-(2P_0^s - 3R_0^s) + l_s P_0^s - \beta \nu_a^s(0) l_s \varphi_s], & a_{22}^s &= \frac{1}{\alpha} [-(3 + P_0^s) - l_s R_0^s], \\
 a_{23}^s &= \frac{2}{\alpha} [(-N_0^s - M_0^s + L_0^s) - l_s M_0^s], & a_2^s &= \frac{1}{\alpha} l_s \varphi_s, \\
 a_{31}^s &= \frac{1}{\alpha} [(N_0^s + M_0^s - L_0^s) + p_s P_0^s - \beta \nu_1^s(0) p_s \varphi_s], \\
 a_{32}^s &= \frac{1}{\alpha} [-M_0^s - p_s R_0^s], & a_{33}^s &= \frac{1}{\alpha} [-2(1 + R_0^s) - 2p_s M_0^s], & a_3^s &= \frac{1}{\alpha} p_s \varphi_s, \\
 a_{11}^a &= \frac{1}{\alpha} [-(1 + P_0^a) + k_a P_0^a - \beta \nu_a^a(0) k_a \varphi_a], & a_{13}^a &= \frac{1}{\alpha} (R_0^a - k_a R_0^a), \\
 a_{q15}^a &= \frac{1}{\alpha} (M_{q0}^a - k_a M_{q0}^a), & a_{q18}^a &= \frac{1}{\alpha} (-N_{q0}^a + k_a N_{q0}^a), \\
 a_{31}^a &= \frac{1}{\alpha} [-(2P_0^a - 3R_0^a) + l_{1a} P_0^a - \beta \nu_a^a(0) l_{1a} \varphi_a], \\
 a_{32}^a &= \frac{1}{\alpha} [l_{2a} P_0^a - \beta \nu_a^a(0) l_{2a} \varphi_a], & a_{33}^a &= \frac{1}{\alpha} [-(3 + P_0^a) - l_{1a} R_0^a], \\
 a_{34}^a &= \frac{1}{\alpha} [-l_{2a} R_0^a], & a_{q35}^a &= \frac{1}{\alpha} [(-N_{q0}^a - M_{q0}^a + L_{q0}^a) - (l_{1a} + l_{2a}) M_{q0}^a], \\
 a_{q36}^a &= \frac{1}{\alpha} [(-N_{q0}^a + M_{q0}^a + L_{q0}^a) + (l_{1a} + l_{2a}) M_{q0}^a], & a_{q37}^a &= \frac{1}{\alpha} [l_{2a} N_{q0}^a], \\
 a_{q38}^a &= \frac{1}{\alpha} [L_{q0}^a + l_{1a} N_{q0}^a], & a_3^a &= \frac{1}{\alpha} l_{1a} \varphi_a, & a_4^a &= \frac{1}{\alpha} l_{2a} \varphi_a, \\
 a_{q51}^a &= \frac{1}{\alpha} [(-N_{q0}^a - M_{q0}^a + L_{q0}^a) + m_{qa} P_0^a - \beta \nu_a^a(0) m_{qa} \varphi_a], \\
 a_{q53}^a &= \frac{1}{\alpha} [M_{q0}^a - m_{qa} R_0^a], & a_{55}^a &= \frac{1}{\alpha} [-2(1 - R_0^a) - m_{qa} 2M_{q0}^a], \\
 a_{56}^a &= \frac{1}{\alpha} [-2P_0^a + m_{qa} 2M_{q0}^a], & a_{57}^a &= \frac{1}{\alpha} [-Q_0^a + m_{qa} N_{q0}^a], & a_{q5}^a &= \frac{1}{\alpha} m_{qa} \varphi_a, \\
 a_{q61}^a &= \frac{1}{\alpha} [(-N_{q0}^a + M_{q0}^a + L_{q0}^a) + n_{qa} P_0^a - \beta \nu_a^a(0) n_{qa} \varphi_a], \\
 a_{q63}^a &= \frac{1}{\alpha} [-M_{q0}^a - n_{qa} R_0^a], & a_{65}^a &= \frac{1}{\alpha} [-2P_0^a - n_{qa} 2M_{q0}^a], \\
 a_{66}^a &= \frac{1}{\alpha} [-2(1 - R_0^a) + n_{qa} 2M_{q0}^a], & a_{67}^a &= \frac{1}{\alpha} [Q_0^a + n_{qa} N_{q0}^a], & a_{q6}^a &= \frac{1}{\alpha} n_{qa} \varphi_a, \\
 a_{q71}^a &= \frac{1}{\alpha} [2L_{q0}^a + q_{qa} P_0^a - \beta \nu_a^a(0) q_{qa} \varphi_a], & a_{q73}^a &= \frac{1}{\alpha} [-2N_{q0}^a - q_{qa} R_0^a], \\
 a_{75}^a &= \frac{1}{\alpha} [-2Q_0^a - q_{qa} M_{q0}^a], & a_{77}^a &= -\frac{2}{\alpha}, \\
 a_{78}^a &= \frac{1}{\alpha} [2R_0^a + q_{qa} N_{q0}^a], & a_{q7}^a &= \frac{1}{\alpha} q_{qa} \varphi_a,
 \end{aligned}$$

де

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

Системи рівнянь (4.5), (4.6) зводимо до неоднорідних диференціальних рівнянь відповідно третього і восьмого порядків стосовно  $\eta_{(1-3)st}^{(1)x}$  і  $\eta_{13at}^{(1)x}$ , розв'язки яких запишемо у такому вигляді:

$$\eta_{(1-3)st}^{(1)x} = \sum_{i=1}^3 c_{is}^x e^{-\frac{t}{\tau_{is}^x}} + \frac{\mu_1^s E_{1t}}{k_B T} \frac{(i\omega)^2 m^{x(2)} + (i\omega) m^{x(1)} + m^{x(0)}}{(i\omega)^3 + (i\omega)^2 m_2^x + (i\omega) m_1^x + m_0^x}, \quad (4.7)$$

$$\eta_{at}^{(1)x} = \sum_{i=1}^8 c_{ia}^x e^{-\frac{t}{\tau_{ia}^x}} + \frac{\mu_1^a E_{1t}}{2k_B T} \frac{-\sum_{j=0}^7 (i\omega)^j p^{x(j)}}{\sum_{j=0}^8 (i\omega)^j p_j^x}, \quad (4.8)$$

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

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

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

$$(q_s^x)^3 + (q_s^x)^2 m_2^x + (q_s^x) m_1^x + m_0^x = 0; \quad (4.9)$$

$$(q_a^x)^5 + (q_a^x)^4 p_4^x + (q_a^x)^3 p_3^x + (q_a^x)^2 p_2^x + (q_a^x) p_1^x + p_0^x = 0. \quad (4.10)$$

Вирази для коефіцієнтів цих рівнянь наведені в [59].

Динамічну сприйнятливість ДСОФ вздовж  $a$ -осі визначатимемо так:

$$\begin{aligned} \chi_{11}^s(\omega) &= \chi_{11}^{0s} + \frac{\mu_1^s}{2v} \lim_{E_1 \rightarrow 0} \frac{d\eta_{(1-3)st}^{(1)x}}{dE_{1t}} = \\ &= \chi_{11}^{0s} + \bar{v} \frac{(\mu_1^s)^2}{v^2} \frac{1}{2T} \times \\ &\times \frac{\tau_{1s}^x \tau_{2s}^x \tau_{3s}^x [(i\omega)^2 m^{x(2)} + (i\omega) m^{x(1)} + m^{x(0)}]}{(1+i\omega\tau_{1s}^x)(1+i\omega\tau_{2s}^x)(1+i\omega\tau_{3s}^x)} = (4.11) \\ &= \chi_{11}^{0s} + \sum_{j=1}^3 \frac{\chi_{js}^x}{1+i\omega\tau_{js}^x}. \end{aligned}$$

Комплексна діелектрична проникність дейтронної системи ДСОФ має такий вигляд:

$$\varepsilon_{11}^s(\omega) = 1 + 4\pi\chi_{11}^s(\omega) = \varepsilon_{11}'^s(\omega) - i\varepsilon_{11}''^s(\omega), \quad (4.12)$$

де

$$\begin{aligned} \varepsilon_{11}'^s(\omega) &= \varepsilon_{11}^{0s} + \sum_{j=1}^3 \frac{4\pi\chi_{js}^x}{1+(\omega\tau_{js}^x)^2}, \\ \varepsilon_{11}''^s(\omega) &= \sum_{j=1}^3 \frac{4\pi\chi_{js}^x \omega\tau_{js}^x}{1+(\omega\tau_{js}^x)^2}. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Динамічна сприйнятливість ДАСОФ вздовж  $a$ -осі відповідно матиме вигляд:

$$\begin{aligned} \chi_{11}^a(\omega) &= \chi_{11}^{0a} + \frac{\mu_1^a}{v} \lim_{E_{1t} \rightarrow 0} \frac{d\eta_{13at}^{(1)x}}{dE_{1t}} = \\ &= \chi_{11}^{0a} + \bar{v} \frac{(\mu_1^a)^2}{v^2} \frac{1}{T} \frac{-\sum_{j=0}^7 (i\omega)^j p^{x(j)}}{\sum_{j=0}^8 (i\omega)^j p_j^x} = \\ &= \chi_{11}^{0a} + \bar{v} \frac{(\mu_1^a)^2}{v^2} \frac{1}{T} \sum_{j=0}^7 [-(i\omega)^j p^{x(j)}] \prod_{j=1}^8 \frac{\tau_{ja}^x}{(1+i\omega\tau_{ja}^x)} = \\ &= \chi_{11}^{0a} + \sum_{j=1}^8 \frac{\chi_{ja}^x}{1+i\omega\tau_{ja}^x}. \end{aligned} \quad (4.14)$$

Відповідно діелектрична проникність дейтронної системи ДАСОФ

$$\begin{aligned} \varepsilon_{11}'^a(\omega) &= \varepsilon_{11}^{0a} + \sum_{j=1}^8 \frac{4\pi\chi_{ja}^x}{1+(\omega\tau_{ja}^x)^2}, \\ \varepsilon_{11}''^a(\omega) &= \sum_{j=1}^8 \frac{4\pi\chi_{ja}^x \omega\tau_{ja}^x}{1+(\omega\tau_{ja}^x)^2}. \end{aligned} \quad (4.15)$$

## V. Порівняння результатів числових розрахунків з відповідними експериментальними даними. Обговорення отриманих результатів

Перейдемо тепер до опису експериментальних даних для поперечних динамічних характеристик кристалів  $M(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{XO}_4$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{N}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_4$ ;  $X = \text{P}, \text{As}$ ) на основі отриманих у попередніх розділах теоретичних результатів. Відзначимо, що розвинута в попередніх розділах теорія, строго кажучи, справедлива для кристалів типу  $\text{MD}_2\text{XO}_4$ . Експериментальні ж дані стосуються кристалів  $M(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{XO}_4$  із концентраціями дейтерію  $x(0 \leq x \leq 1)$ . Встановлений в експериментальний спосіб релаксаційний характер дисперсії у кристалах цього типу  $\varepsilon_{33}^*(\nu, T)$  і  $\varepsilon_{11}^*(\nu, T)$  [60, 61, 62], слідуючи [44, 45, 46], пов'язаний, напевно, з ефектом пригнічення тунелювання короткосяжними взаємодіями. У зв'язку з цим ефектами тунелювання протонів на водневих зв'язках знехтуємо. При цьому вважатимемо, що запропонована теорія з усередненими ефективними параметрами  $\varepsilon(x)$ ,  $w(x)$ ,  $w_1(x)$ ,  $\nu_c(0, x)$ ,  $\nu_a(0, x)$ ,  $\mu_i(x)$ ,  $\alpha(x)$  справедлива і для кристалів  $M(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{XO}_4$ . Вважаємо, що  $M(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{XO}_4$  відповідають параметри

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

де  $\varepsilon_H$ ,  $w_H$ ,  $\mu_{iH}$  – параметри теорії для  $\text{MH}_2\text{XO}_4$ , а  $\varepsilon_D$ ,  $w_D$ ;  $\mu_{iD}$  – параметри для  $\text{MD}_2\text{XO}_4$ .

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

- енергій протонних і дейтронних конфігурацій  $\varepsilon_H$ ,  $w_H$ ,  $w_{1H}$  і  $\varepsilon_D$ ,  $w_D$ ,  $w_{1D}$  відповідно;
- параметрів далекоюсяжної взаємодії  $\nu_a(0)$  і  $\nu_a(\mathbf{k}_z)$  у випадку кристалу  $\text{N}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_4(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ ;
- ефективних дипольних моментів  $\mu_{1H}$ ,  $\mu_{1D}$ , які вважатимемо лінійними функціями температури:  $\mu_1 = \mu_1^0 + k_\mu(T - T_c)$ ;

- “затравочні” діелектричні сприйнятливості  $\chi_{11H}^0$ ,  $\chi_{11D}^0$ ;
- параметрів  $\alpha_H$ ,  $\alpha_D$ , що визначають часову шкалу релаксаційних процесів і які вважатимемо лінійними функціями температури:  $\alpha = [P + R\Delta T] \cdot 10^{-14}$ ,  $\Delta T = T - T_c$ .

Крім перерахованих параметрів, в отримані теоретично вирази фізичних характеристик входить об'єм примітивної комірки кристалів  $\text{M}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{XO}_4$ . Враховуючи порівняно слабку температурну залежність сталих ґратки кристалів сім'ї  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  [63], нами використані такі значення об'єму примітивної комірки для кристалів  $\text{M}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{XO}_4$ , однакові для усіх значень  $x$ :

$\text{KN}_2\text{PO}_4 - v = 0.1913 \cdot 10^{-21} \text{cm}^3$  [64],  $\text{RbH}_2\text{PO}_4 - v = 0.2090 \cdot 10^{-21} \text{cm}^3$  [65],

$\text{KN}_2\text{AsO}_4 - v = 0.2052 \cdot 10^{-21} \text{cm}^3$  [63],  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - v = 0.2110 \cdot 10^{-21} \text{cm}^3$  [66].

Беручи до уваги температурні залежності фізичних характеристик кристалів  $\text{M}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{XO}_4$ , на основі запропонованої методики [59] знайдено для них оптимальні набори параметрів теорії. Отримані значення цих параметрів наведені в табл. 1–4.

Табл. 1. Набори параметрів теорії для кристалів  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$

$x$	$T_c$ (K)	$\frac{\varepsilon}{k_B}$ (K)	$\frac{w}{k_B}$ (K)	$\nu_a(0)$ (K)	$\mu_1^0$ (esu · cm)	$k_\mu$ ( $\frac{\text{esu} \cdot \text{cm}}{\text{K}}$ )	$\chi_{11}^0$	$P$ $s$	$R$ $\frac{s}{\text{K}}$
0.00	122.5	56.00	400.0	7.00	4.27	0.0056	0.80	0.55	0.0140
0.64	191.0	79.44	684.0	14.19	5.17	0.0046	0.69	2.82	0.0090
0.84	208.0	86.77	772.8	16.44	5.45	0.0043	0.66	3.52	0.0074
0.93	215.0	90.07	812.8	17.45	5.57	0.0042	0.64	3.84	0.0067

Табл. 2. Набори параметрів теорії для кристалів  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$

$x$	$T_c$ (K)	$\frac{\varepsilon}{k_B}$ (K)	$\frac{w}{k_B}$ (K)	$\nu_a(0)$ (K)	$\mu_1^0$ (esu · cm)	$k_\mu$ ( $\frac{\text{esu} \cdot \text{cm}}{\text{K}}$ )	$\chi_{11}^0$	$P$ $s$	$R$ $\frac{s}{\text{K}}$
0.00	147.6	60.00	431.0	28.00	3.68	0.0057	1.25	0.60	0.0110

Табл. 3. Набори параметрів теорії для кристалів  $\text{KN}_2\text{AsO}_4$

$x$	$T_c$ (K)	$\frac{\varepsilon}{k_B}$ (K)	$\frac{w}{k_B}$ (K)	$\nu_a(0)$ (K)	$\mu_1^0$ (esu · cm)	$k_\mu$ ( $\frac{\text{esu} \cdot \text{cm}}{\text{K}}$ )	$\chi_{11}^0$	$P$ $s$	$R$ $\frac{s}{\text{K}}$
0.00	97.0	35.50	375.0	20.00	4.85	0.0064	0.70	0.65	0.0130

Табл. 4. Набори параметрів теорії для кристалів  $\text{N}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_4(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$

$x$	$T_N$ (K)	$\varepsilon$ (K)	$w$ (K)	$\nu_a(\mathbf{k}_z)$ (K)	$\nu_a^a(0)$ (K)	$\mu_{1-}^a$ (esu · cm)	$\mu_{1+}^a$ (esu · cm)	$\chi_{11}^0$	$P$ (s)	$R$ ( $\frac{s}{\text{K}}$ )
0.00	148.0	-20.0	470.0	59.88	-40.00	1.70	6.45	0.70	0.95	0.0110
0.98	240.0	-78.8	636.6	87.39	-54.70	1.31	7.29	0.58	5.90	0.0032

Розглянемо особливості дисперсії комплексної діелектричної проникності  $\varepsilon_{11}^*(\nu, T)$  кристалів  $M(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{XO}_4$  при прикладанні поперечного електричного поля  $E_1$ . Експериментальні дані за

різних значень температур і частот для цих кристалів, а також розраховані на основі запропонованої теорії температурні залежності  $\varepsilon'_{11}(\nu, T)$  і  $\varepsilon''_{11}(\nu, T)$  за частот від  $\nu = 0$  Гц до 1000 Гц показано на рис. 2–7.

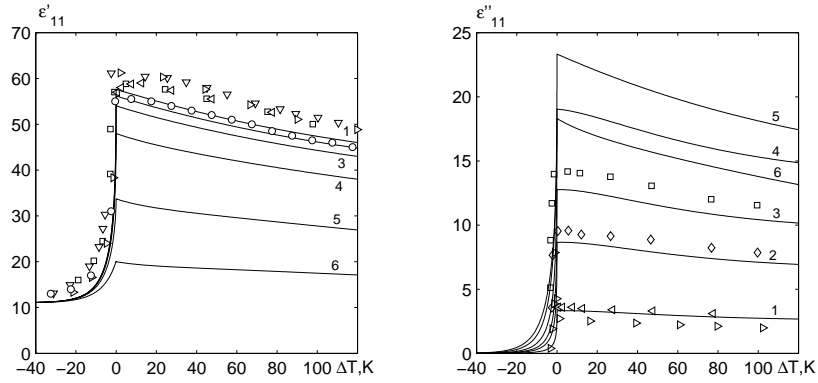


Рис. 2. Температурна залежність  $\varepsilon'_{11}$  і  $\varepsilon''_{11}$   $\text{KН}_2\text{P}\text{O}_4$  за різних частот  $\nu$  (ГГц): 0 –  $\circ$  [67]; 9.2 –  $\nabla$  [60]; 138.6 –  $\triangleleft$ ,  $\triangleright$  [61];  $\triangleright$  [68]; 372.0 –  $\triangleleft$ ,  $\triangleright$  [61]; 576.0 –  $\diamond$  [61]; 800.0 –  $\square$  [61]; 1500.0 –  $\square$ . –  $i$ ,  $ii$  –  $i$

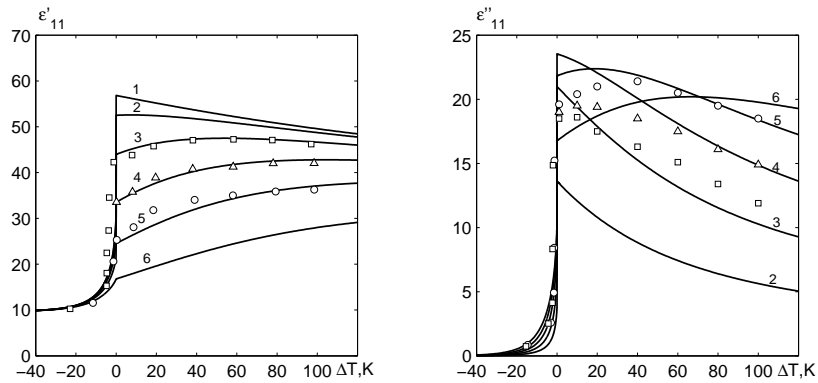


Рис. 3. Температурна залежність  $\varepsilon'_{11}$  і  $\varepsilon''_{11}$   $\text{K}(\text{H}_{0.36}\text{D}_{0.64})_2\text{P}\text{O}_4$  за різних частот  $\nu$  (ГГц): 0.0 – 1; 80.0 – 2; 154.2 – 3,  $\square$ ; 249.0 – 4,  $\triangle$ ; 372.0 – 5,  $\circ$ ; 600.0 – 6. –  $i$ [61],  $ii$  –  $i$

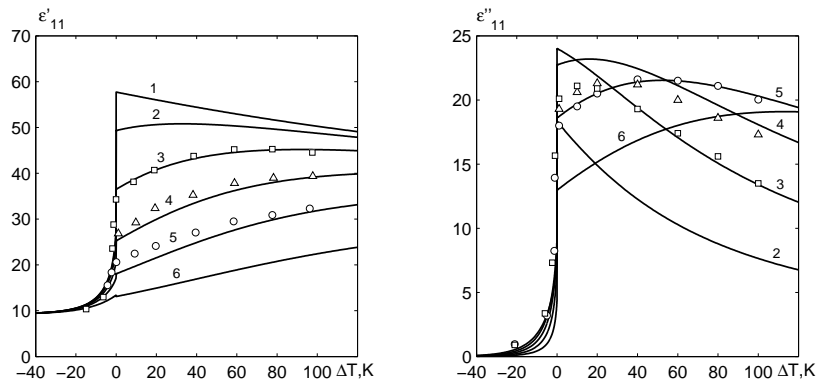


Рис. 4. Температурна залежність  $\varepsilon'_{11}$  і  $\varepsilon''_{11}$   $\text{K}(\text{H}_{0.16}\text{D}_{0.84})_2\text{P}\text{O}_4$  за різних частот  $\nu$  (ГГц): 0.0 – 1; 80.0 – 2; 154.2 – 3,  $\square$ ; 249.0 – 4,  $\triangle$ ; 372.0 – 5,  $\circ$ ; 600.0 – 6. –  $i$ [61],  $ii$  –  $i$

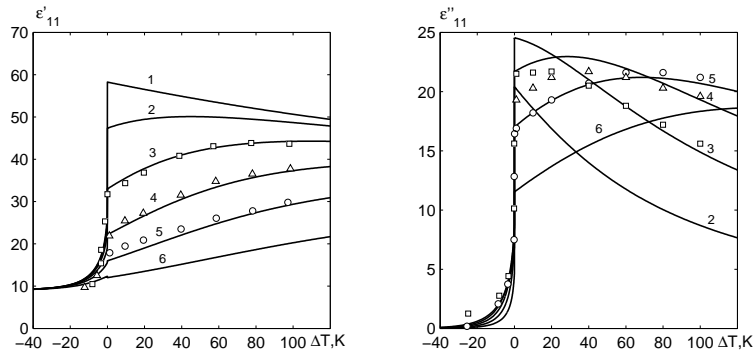


Рис. 5. Температурна залежність  $\epsilon'_{11}$  і  $\epsilon''_{11}$   $\text{K}(\text{H}_{0.07}\text{D}_{0.93})_2\text{PO}_4$  за різних частот  $\nu$  (ГГц): 0.0 – 1; 80.0 – 2; 154.2 – 3,  $\square$ ; 249.0 – 4,  $\triangle$ ; 372.0 – 5,  $\circ$ ; 600.0 – 6. –  $-i$ [61],  $ii - -i$

Із рис. 2–5 зрозуміло, що мікротеорія дає добрий кількісний опис температурної залежності  $\epsilon'_{11}(\nu, T)$  і  $\epsilon''_{11}(\nu, T)$  для  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  за винятком [61, 68, 69] для  $\epsilon'_{11}(\nu, T)$  за  $x = 0,0$ . Розраховані значення  $\epsilon'_{11}(\nu, T)$  у цьому випадку менші на  $\sim 12\%$  від експериментальних даних. Але зазначимо, що значення статичної проникності  $\epsilon_{11}(0, T)$  [7, 67, 70] менші, ніж отримані в [61, 68, 69] значення  $\epsilon'_{11}(\nu, T)$ , і які виміряні за частот, на яких дисперсія ще не спостерігається.

Температурний хід  $\epsilon'_{11}(\nu, T)$  характеризується в параелектричній фазі за  $T = T_c$  неглибоким мінімумом, який за збільшення частоти зменшується. За росту температури величина  $\epsilon'_{11}(\nu, T)$  повільно зростає, досягаючи максимуму, яке за підвищення частоти зміщується в область вищих температур. За збільшення концентрації дейтерію значення  $\epsilon'_{11}{}^{\text{min}}(\nu, T)$  зменшується, наприклад, для  $\nu = 138,6$  ГГц за  $x = 0,0$  ця величина дорівнює 57,0, за  $x = 0,64 - 42,0$ ,  $x = 0,84 - 33,2$  і  $x = 0,93 - 31,2$ . У сегнетоелектричній фазі за зменшення  $|\Delta T|$  величина  $\epsilon'_{11}(\nu, T)$  дуже слабо зростає, а за  $|\Delta T| \rightarrow 0$  стрімко збільшується,

досягаючи максимуму. Дисперсії  $\epsilon'_{11}(\nu, T)$  у цій фазі практично не спостерігається.

Аналогічна температурна залежність і  $\epsilon''_{11}(\nu, T)$  у сегнетофазі. У параелектричній фазі за частот субміліметрового діапазону для  $\epsilon''_{11}(\nu, T)$  властивий мінімум за  $T = T_c$ , який у кристалах з  $x$  від 0,0 до  $\sim 0,7$  з ростом частоти збільшується, а за наступного збільшення  $x$  – зменшується. За збільшення температури величина  $\epsilon''_{11}(\nu, T)$  зростає, досягаючи максимуму, який за  $x > 0,64$  дуже слабо залежить від частоти і концентрації дейтерію. Оскільки криві  $\epsilon''_{11}(\nu, T)$ , які належать до різних частот, перетинаються за певних  $\Delta T$  для високодейтерованих кристалів, то за збільшення температури  $\Delta T$  аномальна дисперсія змінюється на нормальну.

Як бачимо з рис. 6, розраховані значення  $\epsilon'_{11}(\nu, T)$   $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  добре описують дані експерименту [78]. Вимірювання  $\epsilon'_{11}(\nu, T)$ , виконані на частоті 27 ГГц [71], дають величини  $\epsilon'_{11}(\nu, T)$ , які значно більші від  $\epsilon_{11}(0, T)$  [70]. На частотах, за яких проводились дослідження в [78], відповідають лише початку дисперсії  $\epsilon'_{11}(\nu, T)$ . Експериментальні ж [78] криві  $\epsilon''_{11}(\nu, T)$  розшиті значно сильніше, ніж розраховані.

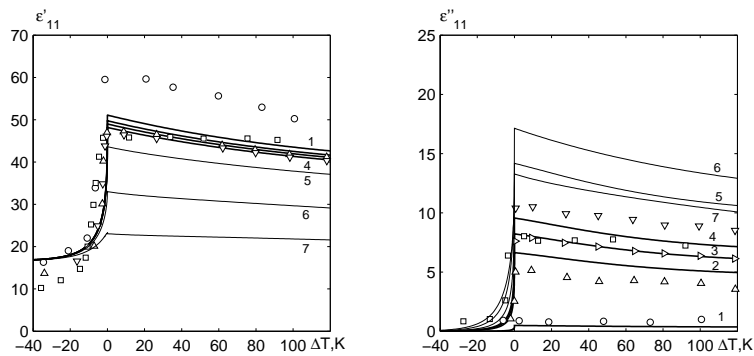


Рис. 6. Температурна залежність  $\epsilon'_{11}$  і  $\epsilon''_{11}$   $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  за різних частот  $\nu$  (ГГц): 27.0 – 1,  $\circ$  [71]; 342.0 –  $\square$  [72]; 381.0 – 2,  $\triangle$  [78]; 483.0 – 3,  $\triangleright$  [78]; 576.0 – 4,  $\nabla$  [78]; 1000.0 – 5; 2000.0 – 6; 4000.0 – 7. –  $-i$ ,  $ii - -i$

У випадку кристалу  $\text{KN}_2\text{AsO}_4$  температурна залежність експериментально отриманих  $\epsilon'_{11}(\nu, T)$  і  $\epsilon''_{11}(\nu, T)$  у [60, 78] адекватно відтворюється результатами розрахунку (рис. 7).

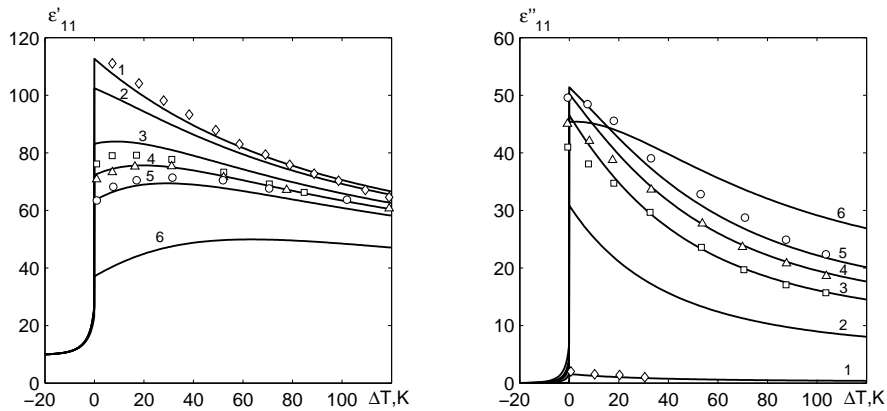


Рис. 7. Температурна залежність  $\epsilon'_{11}$  і  $\epsilon''_{11}$   $\text{KN}_2\text{AsO}_4$  за різних частот  $\nu$  (ГГц): 9.2 – 1,  $\diamond$  [60]; 200.0 – 2; 381.0 – 3,  $\square$  [78]; 483.0 – 4,  $\triangle$  [78]; 576.0 – 5,  $\circ$  [78]; 1000.0 – 6. –  $-i$ ,  $ii$  –  $-i$

Розраховані й експериментально отримані температурні залежності за різних частот дійсних і уявних частин комплексних діелектричних проникностей  $\epsilon'_{11}(\nu, T)$  кристалів  $\text{N}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_4(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  за  $x = 0,0$  і  $x = 0,98$  показано на рис. 8, 9. Як бачимо, експериментальні дані робіт [73, 74] кількісно добре описуються запропонованою теорією.

Результати вимірювань у [60, 75] не корелюють із даними, отриманими у [73, 74, 76]. Зокрема, значення  $\epsilon'_{11}(\nu, T)$  [60] за  $\nu = 9,2$  ГГц є більшими від статичної діелектричної проникності  $\epsilon_{11}(0, T)$  [76] кристала  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Дисперсія ж  $\epsilon'_{11}(\nu, T)$  у випадку  $x = 0,98$  у [75] спостерігається на частотах  $\sim 10^{10}$  Гц, а в [73, 74] – на частотах  $\sim 10^{11}$  Гц.

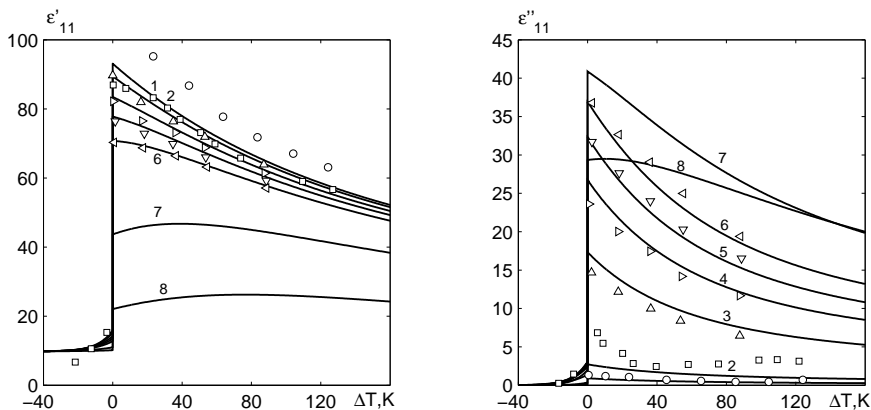


Рис. 8. Температурна залежність  $\epsilon'_{11}$  і  $\epsilon''_{11}$   $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  за різних частот  $\nu$  (ГГц): 9.2 – 1,  $\circ$  [60]; 180.0 – 2,  $\triangle$  [74]; 300.0 – 3,  $\triangleright$  [74]; 393.0 – 4,  $\nabla$  [74]; 501.0 – 5,  $\triangleleft$  [74]; 1000.0 – 6; 2000.0 – 7. –  $-i$ ,  $ii$  –  $-i$

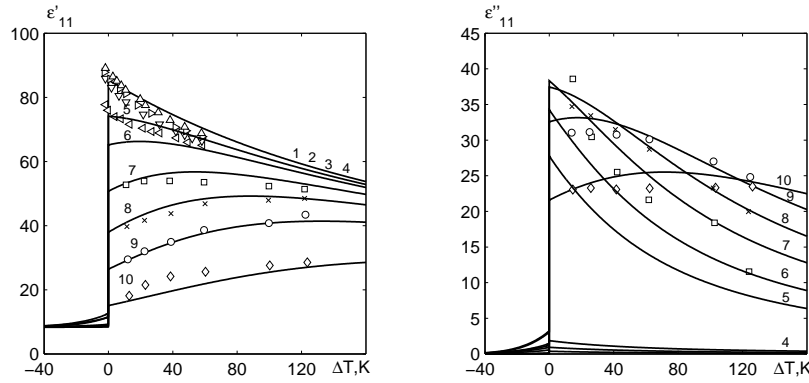


Рис. 9. Температурна залежність  $\epsilon'_{11}$  і  $\epsilon''_{11}$   $\text{N}(\text{H}_{0.02}\text{D}_{0.98})_4(\text{H}_{0.02}\text{D}_{0.98})_2\text{PO}_4$  за різних частот  $\nu$  (ГГц): 0.1 – 1,  $\Delta$  [75]; 0.8 – 2,  $\triangleright$  [75]; 2.0 – 3,  $\nabla$  [75]; 4.0 – 4,  $\triangleleft$  [75]; 70.0 – 5; 100.0 – 6; 150.0 – 7,  $\triangleright$  [73, 74]; 210.0 – 8,  $\times$  [73, 74]; 300.0 – 9,  $\circ$  [73, 74]; 540.0 – 10,  $\triangleright$  [73, 74]. –  $-i$ ,  $ii$  –  $-i$

У температурному ході  $\epsilon'_{11}(\nu, T)$  за  $x = 0, 0$  і  $x = 0, 98$  і  $\epsilon'_{33}(\nu, T)$  кристала з  $x = 0, 98$  за частот, менших від дисперсійних, за  $T = T_N$  спостерігається максимум, а за більших – неглибокий мінімум. За збільшення частоти максимальні значення вказаних проникностей зменшуються і переміщуються в область більших  $\Delta T$ . За температури  $T = T_N$  значення  $\epsilon'_{33}(\nu, T)$  кристала  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  набуває максимального значення, а за збільшення  $\Delta T$  величина  $\epsilon'_{33}(\nu, T)$  зменшується в усьому інтервалі частот.

За температури фазового переходу уявна частина проникності  $\epsilon''_{33}(\nu, T)$  за  $x = 0, 0$  набуває найбільшого значення за усіх частотах. Максимальними за  $T = T_N$  є значення  $\epsilon''_{11}(\nu, T)$  для  $x = 0, 0$  і

$x = 0, 98$ , а також  $\epsilon''_{33}(\nu, T)$  за  $x = 0, 98$ , але за високих частот за температури переходу з'являється мінімум уявної частини проникності.

Розраховані на основі запропонованої теорії частотні залежності  $\epsilon'_{11}(\nu, T)$  і  $\epsilon''_{11}(\nu, T)$  за різних температур  $\Delta T$  добре описують експериментальні дані робіт [61], [78] для  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ ,  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  і  $\text{KN}_2\text{AsO}_4$  і результати вимірювань  $\epsilon'_{11}(\nu, T)$  [60] для  $\text{KN}_2\text{AsO}_4$  (рис. 10–15). Дещо гірше узгодження теорії і даних експериментів [60, 68] для частотного ходу  $\epsilon'_{11}(\nu, T)$  отримано за  $x = 0, 0$  і  $x = 0, 63$  для  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  (рис. 10–11) і для  $\epsilon'_{11}(\nu, T)$  [71, 72] кристала  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  (рис. 14).

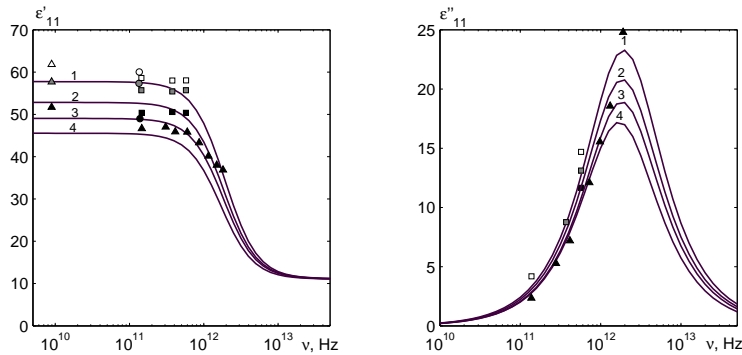


Рис. 10. Частотна залежність  $\epsilon'_{11}$  і  $\epsilon''_{11}$   $\text{KN}_2\text{PO}_4$  за різних температур  $\Delta T$  (К): 1 – 1,  $\circ$  [68],  $\square$  [61],  $\Delta$  [60]; 50 – 2,  $\triangleright$  [68],  $\square$  [61],  $\Delta$  [60]; 100 – 3,  $\bullet$  [68],  $\triangleright$  [61],  $\blacktriangle$  [60]; 173 – 4,  $\bullet$  [68]. –  $-i$ ,  $ii$  –  $-i$

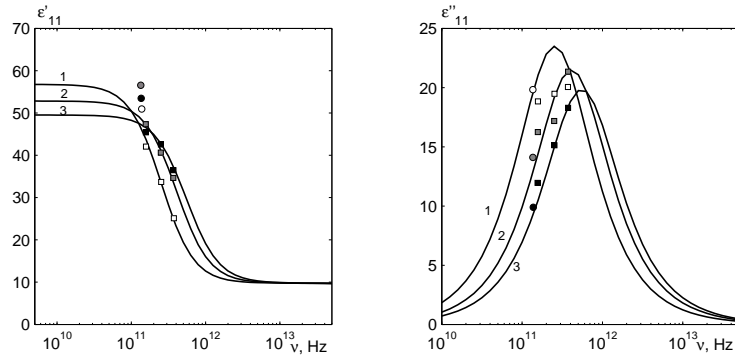


Рис. 11. Частотна залежність  $\epsilon'_{11}$  і  $\epsilon''_{11}$   $K(H_{0.36}D_{0.64})_2PO_4$  за різних температур  $\Delta T(K)$  [61]: 1 – 1,  $\square$ ; 50 – 2,  $\square$ ; 100 – 3,  $\square$ ;  $K(H_{0.37}D_{0.63})_2PO_4$  за різних температур  $\Delta T(K)$  [77]: 1 – 1,  $\circ$ ; 50 – 2,  $\circ$ ; 100 – 3,  $\bullet$ . –  $-i, ii - -i$

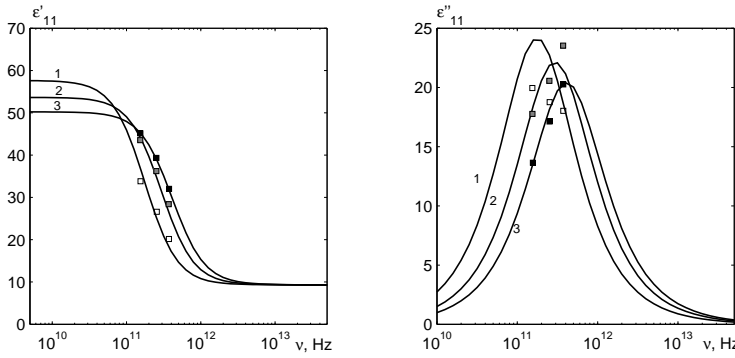


Рис. 12. Частотна залежність  $\epsilon'_{11}$  і  $\epsilon''_{11}$   $K(H_{0.16}D_{0.84})_2PO_4$  за різних температур  $\Delta T(K)$  [61]: 1 – 1,  $\square$ ; 50 – 2,  $\square$ ; 100 – 3,  $\square$ . –  $-i, ii - -i$

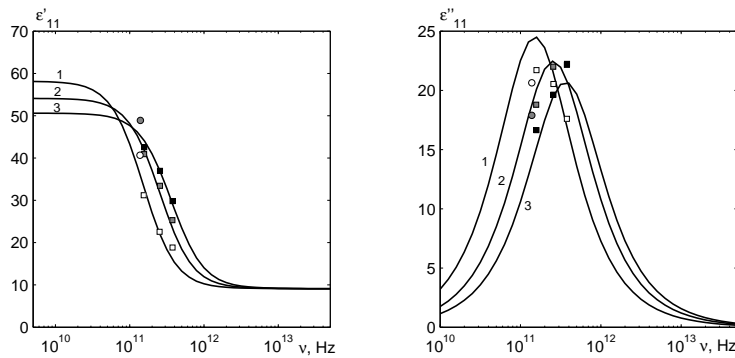


Рис. 13. Частотна залежність  $\epsilon'_{11}$  і  $\epsilon''_{11}$   $K(H_{0.07}D_{0.93})_2PO_4$  за різних температур  $\Delta T(K)$  [61]: 1 – 1,  $\square$ ; 50 – 2,  $\square$ ; 100 – 3,  $\square$ ;  $K(H_{0.09}D_{0.91})_2PO_4$  при різних температурах  $\Delta T(K)$ [77]: 1 – 1,  $\circ$ ; 50 – 2,  $\circ$ ; 100 – 3,  $\bullet$ . –  $-i, ii - -i$



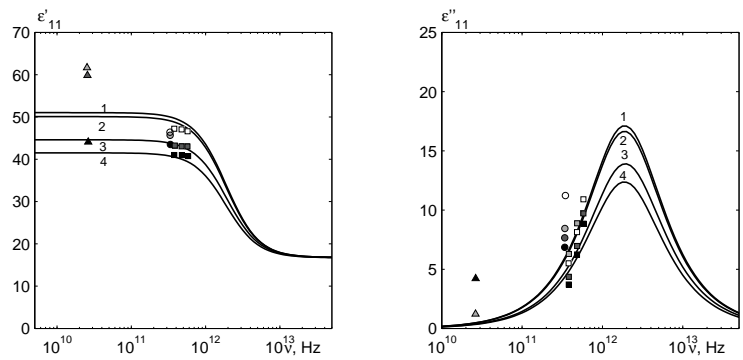


Рис. 14. Частотна залежність  $\epsilon'_{11}$  і  $\epsilon''_{11}$   $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  за різних температур  $\Delta T$ (К): 1 – 1,  $\square$  [78],  $\circ$  [72],  $\Delta$  [71]; 10 – 2,  $\square$  [78],  $\circ$  [72],  $\Delta$  [71]; 80 – 3,  $\square$  [78],  $\circ$  [72],  $\Delta$  [71]; 150 – 4,  $\square$  [78],  $\circ$  [72],  $\Delta$  [71]. – *i*, *ii* – *i*

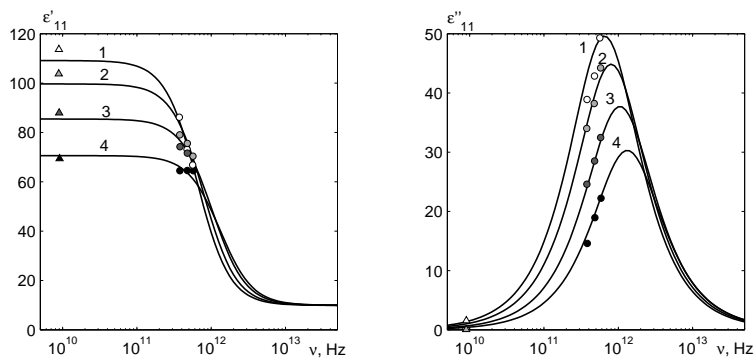


Рис. 15. Частотна залежність  $\epsilon'_{11}$  і  $\epsilon''_{11}$   $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  за різних температур  $\Delta T$ (К): 5 – 1,  $\circ$  [78],  $\Delta$  [60]; 20 – 2,  $\circ$  [78],  $\Delta$  [60]; 50 – 3,  $\circ$  [78],  $\Delta$  [60]; 100 – 4,  $\circ$  [78],  $\Delta$  [60]. – *i*, *ii* – *i*

Частотні залежності  $\epsilon^*_{11}(\nu, T)$  за  $x = 0,0$  і  $x = 0,98$  кристала  $\text{N}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_4(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ , які отримані на основі запропонованої теорії, а також дані експерименту показано на рис. 16, 17. Як бачимо, розраховані частотні залежності  $\epsilon^*_{11}(\nu, T)$  за різних температур  $\Delta T$  добре кількісно описують експериментальні дані. Відзначимо, що експериментально отримані частотні залежності  $\epsilon^*_{11}(\nu, T)$  для  $x = 0,98$  [74] відповідають області дисперсії, а для  $x = 0,0$  – додисперсійній області.

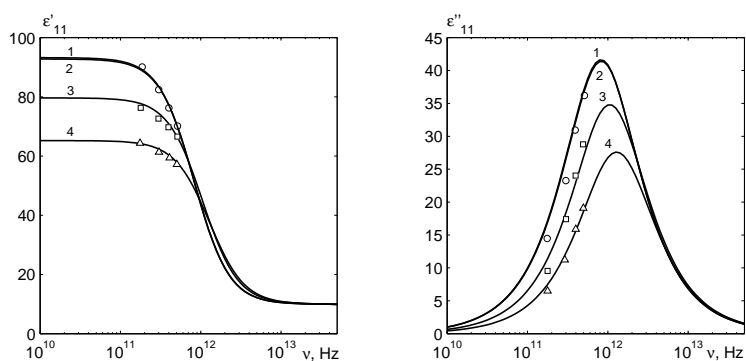


Рис. 16. Частотна залежність  $\epsilon'_{11}$  і  $\epsilon''_{11}$   $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  за різних температур  $\Delta T$ (К) [74]: 0.0 – 1,  $\circ$  ; 35.0 – 3,  $\square$  ; 87.0 – 4,  $\Delta$  . – *i*, *ii* – *i*

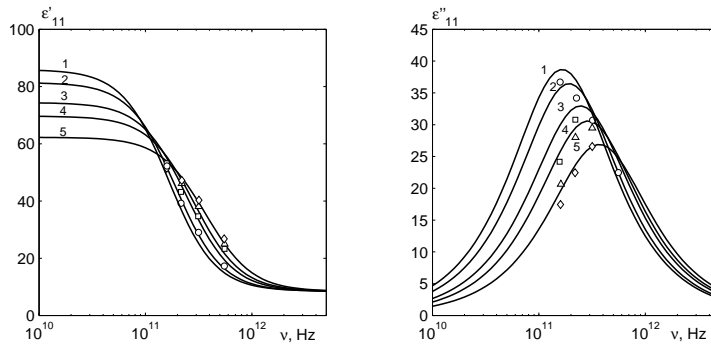


Рис. 17. Частотна залежність  $\epsilon'_{11}$  і  $\epsilon''_{11}$   $N(H_{0.02}D_{0.98})_4(H_{0.02}D_{0.98})_2PO_4$  за різних температур  $\Delta T(K)$  [73, 74]: 0.0 – 1; 14.0 – 2,  $\circ$ ; 41.0 – 3,  $\square$ ; 62.0 – 4,  $\triangle$ ; 101.0 – 5,  $\diamond$ . –  $-i, ii - -i$

За росту  $\Delta T$  частота дисперсії  $\epsilon^*_{11}(\nu, T)$  кристалів  $KH_2PO_4$  і  $RbH_2PO_4$  не змінюється, а в  $KH_2AsO_4$  і  $NH_4H_2PO_4$  – незначно зростає, а збільшення концентрації дейтерію  $x$  у  $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$  і  $N(H_{1-x}D_x)_4(H_{1-x}D_x)_2PO_4$  приводить до значного росту частоти дисперсії. За збільшення  $\Delta T$  максимальне значення  $\epsilon''_{11}(\nu, T)$  зменшується.

Частоти дисперсії  $\nu_T$  кристалів  $M(H_{1-x}D_x)_2PO_4$  за  $\Delta T = +0 K$  і значення  $\epsilon^{max}_{11}$  наведені в табл. 5. Як зрозуміло із цієї таблиці, ізоморфне заміщення  $K \rightarrow Rb$  майже не змінює частоти дисперсії  $\epsilon^*_{11}(\nu, T)$ , а значення  $\epsilon'_{11}(\nu, T)$  і  $\epsilon''_{11}(\nu, T)$  зменшуються  $\sim$  на 26 %. Якщо  $P \rightarrow As$ , то частота дисперсії зменшується, а величина  $\epsilon^*_{11}(\nu, T)$  зростає майже вдвічі.

Табл. 5. Частота дисперсії  $\nu_T$  кристалів  $M(H_{1-x}D_x)_2PO_4$  і значення  $\epsilon^{max}_{11}$

	$K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$				$RbH_2PO_4$	$K(H_{1-x}D_x)_2AsO_4$
	$x=0.00$	$x=0.64$	$x=0.84$	$x=0.93$		
$\nu_1, ГГц$	1935	251	174	150	1893	599
$\epsilon''^{max}_{11}$	23.3	23.5	24.2	24.6	17.2	51.4

За збільшення концентрації дейтерію  $x$  в кристалах  $M(H_{1-x}D_x)_2PO_4$  частота дисперсії  $\nu_T$  зменшується, а значення  $\epsilon^{max}_{11}$  незначно збільшується, а в  $N(H_{1-x}D_x)_4(H_{1-x}D_x)_2PO_4$  – зменшується. Заміна  $K \rightarrow N(H_{1-x}D_x)_4$  приводить до зменшення частоти релаксації.

## VI. Висновки

У цій роботі на основі запропонованої уніфікованої моделі протонного впорядкування в сегнетоактивних сполуках з водневими зв'язками сім'ї  $KH_2PO_4$  в наближенні чотиричастинкового кластера з врахуванням короткосяжних і далекосяжних взаємодій розраховано їх поперечні динамічні харак-

теристики. Розрахунок фізичних характеристик частково дейтерованих сполук  $MH_2XO_4$  проведено в наближенні середнього кристала. Проведено ґрунтовний числовий аналіз отриманих результатів і показано, що за належного вибору параметрів теорії, запропонована теорія дає добрий кількісний опис наявних для цих сполук експериментальних даних.

Варто відзначити, що на основі запропонованої нами уніфікованої моделі протонного впорядкування у [56] проводились розрахунки фізичних характеристик матеріалів типу  $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ . Отримано задовільний кількісний опис температурної поведінки діелектричних проникностей сполук  $K_{1-x}(ND_4)_xD_2PO_4$  і  $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2AsO_4$  за різних частот.

## Література

- [1] Uehling E.A. Theories of Ferroelectricity in  $KH_2PO_4$  // In: Lecture in Theoretical Physics. – New-York-London, 1963. – Vol. 5. – P. 138–217.
- [2] Sielsbee H.B., Uehling E.A., Schmidt Vol. H. Deuteron intrabond motion and ferroelectricity in  $KD_2PO_4$  // Phys. Rev. – 1964. – Vol. 133, №1A. – P. A165–A170.

- [3] Blinc R. Ferroelectricity. – In: Theory of Condensed Matter. – Vienna, I.E.A.E., 1968. – P. 395–442.
- [4] Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. – М.: Наука, 1973. – 327 с.
- [5] Блинц Р., Жекш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки. – М.: Мир, 1975. – 398 с.
- [6] Вакс В.Г., Зиненко В.И., Шнейдер В.Е. Микроскопические теории структурных фазовых переходов типа порядок-беспорядок в кристаллах // Усп. физ. наук. – 1983. – Т.141, Вып.4(10). – С.629–673.
- [7] Кенциг В. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. – М.: ИЛ, 1960. – 234 с.
- [8] Иона Ф., Ширанэ Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. – М.: Мир, 1965. – 555 с.
- [9] Желудев И.С. Основы сегнетоэлектричества. – М.: Атомиздат, 1973. – 472 с.
- [10] Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. – М.: Мир, 1981. – 736 с.
- [11] Matsubara T. 50 Years of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . A Case History of the Theory of Phase Transition in KDP-Type Crystals // Jap.J.Appl. Phys. – 1985. – Vol. 24, Suppl. 24-2. – P.1–5.
- [12] Schmidt V.H. Review of order-disorder models for KDP-family crystals // Ferroelectrics. – 1987. – Vol. 72. – P. 157–173.
- [13] Blinc R., Zeks B. Proton order-disorder in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -type ferroelectrics: Slater theory and Ising model in a transverse tunneling field // Ferroelectrics. – 1987. – Vol. 72. – P.193–227.
- [14] Halvin S. Longitudinal and transverse dielectric constant of KDP-type ferro- and antiferroelectrics // Ferroelectrics. – 1987. – Vol. 71. – P. 183–223.
- [15] Takagi Y. On the phase transition of KDP crystals: Comments on the interpretations of Raman spectra // Ferroelectrics. – 1987. – Vol. 72. – P. 67–76.
- [16] Matsushita E., Matsubara T. The role of hydrogen bonds in antiferroelectricity of  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  // J. Phys. Soc. Jpn. – 1987. – Vol. 56, №1. – P. 200–207.
- [17] Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Миц Е.В. Термодинамика и продольная релаксация сегнетоэлектриков  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)\text{PO}_4$  – К., 1987. – 48 с. – (Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физ.; ИТФ-87-114Р).
- [18] Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Миц Е.В. Поперечная релаксация в сегнетоэлектриках типа  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)\text{PO}_4$ . – К., 1987. – 48 с. – (Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физ.; ИТФ-87-115Р).
- [19] Зачек И.Р., Миц Е.В., Левицкий Р.Р. Релаксационная динамика и термодинамические свойства сегнетоэлектриков с водородными связями типа КДР-ДКДР. – К., 1987. – 45 с. – (Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физ.; ИТФ-89-7Р).
- [20] Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Миц Е.В., Моїна А.П. Релаксационні явища і термодинамічні властивості антисегнетоелектриків з водневими зв'язками типу ортофосфатів // Фізичний збірник. Львів: НТШ, 1998. – 3. – С. 417–446.
- [21] Blinc R. On the isotopic effects in the ferroelectric behaviour of crystals with short hydrogen bonds // J. Phys. Chem. Solids. – 1960. – Vol. 13, №3. – P. 204–211.
- [22] De Gennes P.G. Collective motions of hydrogen bonds // Solid State Commun. – 1963. – Vol. 1, №6. – P. 132–137.
- [23] Стасюк И.В., Левицкий Р.Р. К теории антисегнетоэлектриков с водородной связью // В кн.: Физическая электроника. – Л.: Изд-во Львов. ун-та. – 1970. – Вып. 2. – С. 3-12.
- [24] Стасюк И.В., Левицкий Р.Р. Динамическая теория антисегнетоэлектриков с водородными связями типа  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  // Изв. АН СССР, сер. физ. – 1971. – Т.35, №9. – С. 1775–1778.
- [25] Tokunaga M., Matsubara T. Theory of Ferroelectric Phase Transition in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  type Crystals. I. // Progr.Theor.Phys. – 1966. – Vol. 35, №4. – P. 581–599.
- [26] Blinc R., Svetina S. Cluster approximation for order-disorder- type hydrogen-bounded ferroelectrics II. Application to  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  // Phys. Rev. – 1966. – Vol. 147, №2. – P. 430–438.
- [27] Левицкий Р.Р., Кориневский Н.А., Стасюк И.В. Теория протонного упорядочения в сегнето- и антисегнетоэлектриках типа ортофосфатов // Укр. физ. журн. – 1974. – Т.19, №8. – С.1289–1297.
- [28] Vaks V.G., Zein N.E., Strukov B.A. On the theory of ferroelectrics of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  -KDP type // Phys. stat. sol. (a). – 1975. – Vol. 30. – P.801–819.
- [29] Levitskii R.R., Lisnii B.M., Baran O.R. Thermodynamics and dielectric properties of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ ,  $\text{RbH}_2\text{AsO}_4$  ferroelectrics // Condens. Matter Phys. – 2001. – Vol. 4, №3. – P.523–552.
- [30] Левицкий Р.Р., Лісний Б.М. Термодинаміка та діелектричні властивості сегнетоелектриків з водневими зв'язками типу  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  в кластерному наближенні // Журн. фіз. досл. – 2002. – Т. 6, №1. – С.91–108.
- [31] Levitskii R.R., Lisnii B.M., Baran O.R. Thermodynamics and dielectric properties of the  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  type antiferroelectrics // Condens. Matter Phys. – 2002. – Vol. 5, №3. – P.553–577.
- [32] Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Волков А.А., Козлов Г.В., Лебедев С.П. Теоретическое и экспериментальное исследование релаксационных явлений в  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ . – К., 1980. – 39 с. – (Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физ.; ИТФ-80-13Р).
- [33] Yoshimitsu K., Matsubara T. Relaxation Process in Ferroelectrics near the Curie Temperature // Suppl. Progr. Theor. Phys., Extra Number. – 1968. – P.109–136.

- [34] Поплавко Ю.М. Физика диэлектриков. – К.: Высшая школа, 1980. – 398 с.
- [35] Glauber J. Time-dependent statistics of the Ising model // *J. Math. Phys.* – 1963. – Vol. 4, №2. – P.294–307.
- [36] Levitsky R.R., Zachek I.R., Varanitsky Vol. I. Relaxation dynamics of deuterated ferroelectric compounds with hydrogen bonds of orthophosphate type. – К., 1979. – P.45. – (Prepr. / Acad. Sci. Ukr. SSR. Inst. Theor. Phys.; ИТР-79-11Е).
- [37] Зачек І.Р., Левицкий Р.Р. Релаксационная динамика дейтерированных сегнетоэлектрических ортофосфатов // *Теорет. и мат. физика.* – 1960. – Т. 43, №1. – С.128–137.
- [38] Левицкий Р.Р., Зачек І.Р., Вараницкий В.И. Релаксационные процессы в сегнетоэлектриках с водородными связями типа  $KD_2PO_4$  // *Укр. физ. журн.* – 1980. – Т.25, №12. – С.1961–1969.
- [39] Левицкий Р.Р., Зачек І.Р. Релаксационная динамика в дейтерированных ортофосфатах вдоль несегнетоэлектрической оси. – К., 1980. – 39 с. – (Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физ.; ИТФ-80-105Р).
- [40] Левицкий Р.Р., Зачек І.Р., Миц Е.В. К теории релаксационных явлений в дейтерированных анти-сегнетоэлектрических ортофосфатах. – К., 1983. – 24 с. – (Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физ.; ИТФ-83-138Р).
- [41] Левицкий Р.Р., Зачек І.Р., Миц Е.В., Волков А.А., Козлов Г.В., Лебедев С.П. Продольная и поперечная релаксация в  $KD_2PO_4$  – К., 1981. – 36 с. – (Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физ.; ИТФ-81-94Р).
- [42] Havlin S., Litov E., Sompolinsky H. Theoretical and experimental studies of transverse dielectric properties of  $KD_2PO_4$  // *Phys. Rev. B.* – 1976. – Vol. 13, №11. – P.4999–5006.
- [43] Sompolinsky H., Havlin S. Effect of short-range interaction on the transverse dynamics of  $KD_2PO_4$  // *Phys. Rev. B.* – 1977. – Vol.16, №7. – P.3223–3229.
- [44] Stasyuk I.V., Levitskii R.R., Korinevskii N.A. Collective vibrations of protons in compounds of  $KH_2PO_4$ -type. The cluster approximation // *Phys. Stat. Sol. (b).* – 1979. – Vol. 91, №2. – P.541–550.
- [45] Levitskii R.R., Stasyuk I.V., Korinevsky H.A. Dynamics of ferroactive crystals of orthophosphate type // *Ferroelectrics.* – 1978. – Vol. 21. – P.481–483.
- [46] Кориневский Н.А., Левицкий Р.Р. Динамическая теория ортофосфатов в кластерном приближении // *Теорет. и мат. физика.* – 1980. – Т. 42, №3. – С.416–429.
- [47] Тябликов С.В. Методы квантовой теории магнетизма. – Изд. 2-е испр. и дополн. – М.: Наука, 1975. – 527 с.
- [48] Courtens E. Competing structural ordering and transitions to glass in mixed crystals of  $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ . // *J. Phys. (Paris) Lett.* – 1982. – Vol. 43. – L199.
- [49] Courtens E. Experimental Studies on Mixed Ferro-Antiferroelectric Glasses. // *Jap. J. Appl. Phys.* – 1985. – Vol. 24. – P.70–74.
- [50] Trybula Z., Schmidt V.H. Drumheller E.J. Coexistence of proton-glass and ferroelectric order in  $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2AsO_4$  // *Phys. Rev.* – 1991. – Vol. 43, № 1. – P.1287–1289.
- [51] Trybula Z. and Kaszynski J., Maluszynska H. Phase coexistence of hydrogen-bonds  $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$  crystal // *Ferroelectrics.* – 2005. – Vol. 316. – P.125–129.
- [52] Dolinsek J., Arcon D., Zalar B., Pirc R. and Blinc R. Quantum effects in the dynamics of proton glasses // *Phys. Rev. B.* – 1996. – Vol. 54, № 10. – P.R6811–R6814.
- [53] 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.
- [54] Matsushita E., Matsubara T. Theory of Phase Transition in Mixed Crystals  $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$  // *Prog. Theor. Phys.* – 1984. – Vol. 71, № 2. – P.235–241.
- [55] Matsushita E., Matsubara T. Cluster Theory of Glass Transition in  $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$  // *J. Phys. Soc. Jap.* – 1985. – Vol. 54, № 3. – P.1161–1167.
- [56] 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, № 3(55), – P.1–20.
- [57] Stasyuk I.V., Levitskii R.R. The role proton-phonon Interaction in the phase transition of ferroelectrics with hydrogen bonds // *Phys. Stat. Sol.b.* – 1970. – Vol. 39, №1. – P.K35–K38.
- [58] Стасюк І.В., Каминская Н.М. Теория спонтанной поляризации и деформации сегнетоэлектриков типа  $KH_2PO_4$ : I. Роль дальнедействующих сил при фазовом переходе // *Укр. физ. журн.* – 1974. – Т. 19, №2. – С.237–243; II. Учет особенностей межпротонного взаимодействия // *Укр. физ. журн.* – 1974. – Т.19, №2. – С.244–252.
- [59] Левицкий Р.Р., Зачек І.Р., Вдович. А.С. Термодинаміка та динамічні властивості сегнетоактивних сполук сім'ї  $KH_2PO_4$ . Уніфікована модель. – Л., 2008. – 150 с. (Препр. / НАН України. ІФКС; ІСМР-08-04U).
- [60] Kaminov I.P. Microwave dielectric properties of  $NH_4H_2PO_4$ ,  $KH_2AsO_4$  and partially deuterated  $KH_2PO_4$  // *Phys. Rev.* – 1965, Vol. 138, №5A. – P.1539–1543.
- [61] Волков А.А., Козлов Г.В., Лебедев С.П., Величко И.А. Диэлектрические спектры смешанных кристаллов КДР-ДКДР в субмиллиметровом диапазоне волн // *Физ.твёрдого тела.* – 1979. – Т.21, №11. – С.3304–3309.

- [62] Hill R.M., Ichiki S.K. High-frequency behaviour of hydrogen-bonded ferroelectrics: triglycine sulphate and  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  // *Phys. Rev.* – 1963. – Vol. 132, №4. – P.1603–1608.
- [63] William R., Cook, Jr. Thermal expansion of crystals with  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  structure // *J. Appl. Phys.* – 1967. – Vol. 38, № 4. – P.1637–1642.
- [64] Nelmes R.J., Meyer G.M., Tibballs J.E. The crystal structure of tetragonal  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  and  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  as a function of temperature // *J. Phys. C.* – 1982. – Vol. 15, №1. – P.59–75.
- [65] Kennedy N.S.J., Nelmes R.J. Structural studies of  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  in its paraelectric and ferroelectric phases // *J. Phys. C.* – 1980. – Vol. 13, №26. – P.4841–4853.
- [66] Fukami T. X-ray Study of crystal structure of  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$  in the antiferroelectric phase // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1988. – Vol. 57, №4. – P.1287–1290.
- [67] Волкова Е.Н. Физические свойства сегнетоэлектрических твердых растворов  $\text{K}(\text{D}_x\text{H}_{1-x})_2\text{PO}_4$  // Диссер. ... канд. физ.-мат. наук. – М., 1991. – С.152.
- [68] Gauss K.E., Happ H., Rother G. Millimeter wave and far-infrared investigation on KDP with assymetric interferometers // *Phys. Stat. Sol. B.* – 1975. – Vol. 72, №2. – P.623–630.
- [69] Волков А.А., Козлов Г.В., Лебедев С.П., Прохоров А.М. Диэлектрическая спектроскопия сегнетоэлектриков в диапазоне субмиллиметровых волн. – М., 1980. – 39 с. (Препр. / АН СССР. Физ. институт; №72).
- [70] Шувалов Л.А., Желудев И.С., Мнацаканян А.В., Лупудов Ц.Ж., Фиала И. Сегнетоэлектрические аномалии диэлектрических и пьезоэлектрических свойств кристаллов  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  // *Изв. АН СССР, сер.физ.* – 1967. – Т.31, №11. – С.1919–1922.
- [71] Переверзева Л.П. Особенности дисперсии  $\varepsilon$  в сегнетоэлектриках с фазовым переходом типа порядок-беспорядок // *Изв. АН СССР, сер. физ.* – 1971. – Т.35, №12. – С.2613–2614.
- [72] Мериакри В.В., Ушаткин Е.Ф. Исследование неорганических материалов методами субмиллиметровой спектроскопии // В сб.: *Физические методы исследования неорганических материалов.* М.: Наука, 1981. – С.195–205.
- [73] Левицкий Р.Р., Зачек И.Р., Миц Е.В., Волков А.А., Козлов Г.В., Лебедев С.П. Продольная и поперечная релаксация в  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ . – К., 1982. – 30 с. – (Препр. / АН УССР. Ин-т теор.физ.; ИТФ-82-2Р).
- [74] Kozlov G.V., Lebedev S.P., Prokhorov A.M., Volkov A.A. Investigation of ferroelectric excitations in hydrogen-bond crystals using the method of submillimeter spectroscopy // *J. Phys. Soc. Japan.* – 1980. – Vol. 49, Suppl. – P.188–190.
- [75] Jakubas R., Narewski E., Sobczyk L. Dielectric dispersion in d-ADP // *Sol. St. Commun.* – 1983. – Vol. 45, №8. – P.729–732.
- [76] Волкова Е.Н., Израиленко А.Н. Некоторые физические свойства твердых растворов ADP - DADP // *Кристаллография.* – 1983. – Т.28, №6. – С.1217–1219.
- [77] Gauss K.E., Happ H. Millimeter wave investigation of the complex dielectric constant in DKDP // *Phys. Stat. Sol. b.* – 1976. – Vol.78, №1. – P.133–138.
- [78] Volkov A.A., Kozlov G.V., Lebedev S.P., Prokhorov A.M. Proton modes in the crystals of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  family // *Ferroelectrics.* – 1980. – Vol. 25, №1–4. – P.531–534.

## TRANSVERSE DYNAMICAL PROPERTIES OF THE $\text{KH}_2\text{PO}_4$ FAMILY COMPOUNDS. UNIFIED MODEL

R.R. Levitsky<sup>a</sup>, A.S. Vdovych<sup>a</sup>, I.R. Zachek<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Institute for Condensed Matter Physics of National Academy of Sciences of Ukraine,  
1 Svientsitskii St., UA-290011 Lviv, Ukraine.*

<sup>b</sup>*National University "Lvivska Politekhnik",  
12 Bandera St, UA-79013 Lviv, Ukraine*

Within the proposed unified model for ferroelectric  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  family compounds transverse dynamic characteristics of the  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  type ferroelectrics and the  $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$  type antiferroelectrics are calculated in the four-particle cluster approximation taking into account short-range and long-range interactions. Substantial numerical analysis of the obtained results is carried out and proper choice of a parameter set provides correct description of the present experimental data for  $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  type ferroelectrics and  $\text{N}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_4(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$  type antiferroelectrics is found.

**Keywords:** cluster approximation, transverse dynamic permittivity, relaxation times.

**PACS:** 77.22.Ch, 77.80.-e, 77.84.Fa.