

РЕЛАКСАЦІЯ ТА ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОДЕЛІ ПРОТОННОГО СКЛА З СУТТЄВИМИ КОРОТКОСЯЖНИМИ КОНКУРУЮЧИМИ ВЗАЄМОДІЯМИ

С. І. Сороков, А. С. Вдович, Р. Р. Левицький
Інститут фізики конденсованих систем НАН України
вул. Свенціцького, 1, Львів, 79011, Україна

(Отримано 5 травня 2008 р.; в остаточному вигляді — 14 квітня 2009 р.)

У межах наближення двочастинкового кластера і глауберівської динаміки в реплічно-симетричному підході вивчено модель протонного скла зі суттєвими конкуруючими короткосяжними і слабкими далекосяжними взаємодіями. Показано, що уявна частина динамічної сприйнятливості має низькотемпературний пік, який відповідає переходу системи в стан низькотемпературного протонного скла. Побудовано фазову діаграму для різних параметрів взаємодії і випадкового внутрішнього поля з урахуванням лінії заморожування.

Ключові слова: протонне скло, кластерне наближення, глауберівська динаміка.

PACS number(s): 75.10.Hk, 75.10.Nr, 77.22.Ch

I. ВСТУП

Теоретичне вивчення магнітних сплавів, у яких при низьких температурах і в певних ділянках концентрацій можливий перехід у стан спінового скла, започатковано понад тридцять років тому [1–4].

Головні особливості таких систем можна описати на основі ізінгоподібного гамільтоніана з випадковими параметрами h_i і k_{ij} :

$$H = - \sum_i h_i S_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j} k_{ij} S_i S_j. \quad (1.1)$$

У ґратці Браве індекси i і j позначають вузли ґратки.

В працях [2, 3] використано гауссовий розподіл для k_{ij} , де їхнє середнє значення $\langle k_{ij} \rangle$ і дисперсія (парний кумулянт) $\langle k_{ij}^2 \rangle^{\text{cum}}$ не залежать від i, j . Ця модель відповідає системі з далекосяжними взаємодіями. Проте обчислена в межах реплічно-симетричного підходу ентропія й теплоємність стають від'ємними при низьких температурах. Автори праці [4] запропонували розв'язок із порушенням реплічної симетрії, який є стабільним при низьких температурах. Пізніше правильність розв'язку з порушенням реплічної симетрії була підтверджена чисельними моделюваннями. При врахуванні тільки взаємодії між найближчими сусідами ($k_{ij} = k$) для k звичайно використовують гауссову функцію розподілу або розподіл $P(k) = (1-c) \cdot \delta(k+1) + c \cdot \delta(k-1)$ (скорочене позначення $k = (-1, 1)$). Таку ізінгівську модель зручно вивчати на ґратці Бете, оскільки в наближенні двочастинкового кластера для вільної енергії на таких ґратках отримують точний результат. Автори статті [5] для ґратки Бете отримали інтегральне рівняння для функції розподілу $R(\sigma, 1) = \langle \delta(\sigma - \varphi_{1r}) \rangle_{\text{conf}}$ одного ефективного поля φ_{1r} , що діє на вузол 1 з боку найближчого вузла r . У праці [6] аналітичні розв'язки (з урахуванням перших гармонік фур'є-розвинення) отрима-

ні для $T = 0$ і для координаційних чисел $z = 4, 5, 6$ і $c = 0.5$. Ці розв'язки симетричні по σ , містять δ -функції та неперервну частину й можуть відповідати станові спінового скла. У праці [7] асиметричні розв'язки з неперервною частиною знайдені при $T = 0$ для $z = 3, h = 0$ і довільного c . Асиметричні розв'язки відповідають неоднорідному феромагнітному станові. Необхідно відзначити, що для ґратки Бете для чистої феромагнітної фази функція $R(\sigma, 1)$ містить тільки одну $\delta(\sigma - \varphi(T))$ функцію, а в чистій параелектричній фазі $\varphi(T) = 0$.

Значно пізніше Мезард і Парізі [8] врахували перший крок порушення реплічної симетрії (1RSB) для ґратки Бете. Було показано, що попередні результати [5–7] відповідають реплічно-симетричному (RS) підходові. Недавно [9] ЕА модель для ґратки Бете з гауссовим розподілом констант взаємодії вивчалася чисельно на основі алгоритму, запропонованого у [8]. Було показано, що різниця між вільною енергією в межах RS і RSB розв'язків є меншою, ніж 4% для $z = 4, 6$. Подібний висновок зроблений раніше для розподілу $k = (-1, 1)$. Слід відзначити, що різниця між RS і 1RSB розв'язками зростає зі збільшенням z .

У працях [10,11] при врахуванні M координаційних сфер і нехтуванні кореляцією між кластерними полями отримано систему M інтегральних рівнянь для фур'є-образів M функцій розподілу $R_n(\sigma, 1) = \langle \delta(\sigma - \varphi_{1r_n}) \rangle_{\text{conf}}$ (n — номер координаційної сфери). Через них можна записати вираз для середнього значення вільної енергії.

Коли взято до уваги тільки взаємодію між найближчими сусідами (базисна система з $M = 1, z = z_1$), то утворюється замкнуте інтегральне рівняння для $R(\sigma, z - 1) = \left\langle \delta\left(\sigma - \sum_r^{z-1} \varphi_{1r}\right) \right\rangle_{\text{conf}}$. Через функцію $R(\sigma, z - 1)$ можна записати $R(\sigma, z)$ і вирази для середньої вільної енергії, параметра намагніченості (поляризації) η і параметра спінового скла Q (параметра Едвардса–Андерсона). Зокрема

$$\eta = \int_{-\infty}^{\infty} d\sigma R(\sigma, z) \text{th}\sigma; \quad Q = \int_{-\infty}^{\infty} d\sigma R(\sigma, z) \text{th}^2\sigma.$$

У праці [11] показано, що вільна енергія, обчислена з однією гауссовою функцією розподілу, що знайдена з умов екстремуму, і вільна енергія, обчислена з функцією розподілу, знайденою з інтегрального рівняння, є близькими навіть при $T \ll 1$. Це дозволяє нам використовувати гауссові наближення для функцій розподілу.

Ми вважаємо, що для опису систем із конкуруючими короткосяжними й далекосяжними взаємодіями, де у формуванні стану спінового скла переважають короткосяжні взаємодії, можна використати реплічно-симетричний підхід. Очікуємо, що аналогічна ситуація наявна в системі з водневими зв'язками типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ (структурне або протонне скло). У цій суміші тетраедри PO_4 і їхнє хаотичне оточення йонами Rb або NH_4 відіграють вирішальну роль у формуванні енергетичних рівнів системи [12].

Матеріали з водневими зв'язками типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ ($T_c \approx 147.6$ К для RbH_2PO_4 , $T_N \approx 148$ К для $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), у яких реалізується стан протонного скла, інтенсивно вивчають експериментально (див. роботу [12] і наведені там посилання) і теоретично [13–21] вже понад двадцять років. При “високих” температурах ($T > 150$ К) подібні суміші перебувають у стані високотемпературного протонного скла ($Q \ll 1$) практично при всіх $x = 1 - c$, окрім границь $x = 0, 1$. У середній частині фазової діаграми ($0.20 < x < 0.75$ для $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$) зі зниженням температури відбувається перехід у стан низкотемпературного протонного скла ($Q \sim 1$).

У перших теоретичних працях [13–15], присвячених дослідженню матеріалів типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$, брали до уваги енергетичну структуру кластера, який складається з тетраедра PO_4 і протонів на водневих зв'язках. У наступних роботах використовували прості спінові моделі з безмежним радіусом для середнього значення й дисперсії випадкової взаємодії [16–20]. Для адекватного опису переходу в стан протонного скла в цих системах необхідно врахувати внутрішні поля з гауссовим розподілом і дисперсією $\sim x(1-x)$. Ці поля викликані структурним безладом завдяки різниці між йонними радіусами йонів Rb і NH_4 [21]. У праці [16] показано, що за наявності гауссових випадкових полів перехід у протонне скло розмитий, тобто пік сприйнятливості згладжений, а параметр порядку протонного скла залишається скінченним і при температурах, вищих від номінальної температури заморожування (пік статичної сприйнятливості). Фактично, модель спінового скла є частковим випадком моделі протонного скла при нехтуванні флюктуаціями поля h_i в гамільтоніані (1.1). У роботі [20] у мажорантській динаміці й модельного підходу [16] запропоновано теорію діелектричних властивостей дейтерованих сполук типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$. Однак у цьому підході не вдалося отримати перенормування

затравочного часу релаксації τ_0 за рахунок усереднення по концентраційних конфігураціях, що мало би привести до розподілу часів релаксації й переходу системи в неергодичний стан нижче від певної лінії заморожування. У праці [19] запропоновано розглядати лінію заморожування $T_0 = T_0(x)$ як лінію нестабільності Almeida–Thoulesse, нижче від якої реплічно-симетричні розв'язки задачі переходять у реплічно-несиметричні.

Слід також зауважити, що у згаданих теоретичних працях адекватне врахування всіх типів взаємодій (як короткосяжних, так і далекосяжних) проведено не було.

У працях [10,11] запропоновано теорію статичних властивостей модельних протонних стекло із довільним радіусом конкуруючих взаємодій. У статті [12] подібний підхід застосовано для опису термодинамічних і діелектричних властивостей сполук із водневими зв'язками $\text{K}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$ і $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$, у яких суттєву роль при формуванні енергетичних рівнів відіграє чотиричастинковий кластер. Метою цієї статті є обчислити в межах реплічної симетрії частотно залежну діелектричну проникність й фазові діаграми ізінгоподібних систем із суттєвими конкуруючими короткосяжними і слабкими далекосяжними взаємодіями в наближенні двочастинкового кластера. Ми вважаємо, що ця модельна задача має велику наукову цінність завдяки результатам, які можуть застосовуватися для ширшого класу матеріалів із конкуруючими взаємодіями, ніж протонні стекла. В наступному розділі ми подамо деякі результати роботи [11], які потрібні для розрахунків діелектричної проникності, а також уточнимо статичну фазову діаграму моделі в ділянці антисегнетоелектричної фази.

II. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОДЕЛІ ПРОТОННОГО СКЛА В КЛАСТЕРНОМУ НАБЛИЖЕННІ

У праці [11] для вільної енергії F запропоновано наближення двочастинкового кластера для першої координатної сфери й наближення середнього поля для інших координатних сфер із гауссівськими функціями розподілу кластерних полів. Це дає змогу описувати систему за допомогою таких варіаційних параметрів: середніх по конфігураціях кластерних полів, які діють на f -й спин з боку найближчого сусіда φ_f і з боку всіх інших координатних сфер φ_{Lf} , дисперсії цих полів відповідно q_f і q_{Lf} (індекси $f = 1, 2$ відповідають двом підґраткам в антисегнетоелектричному стані). Чисельні розрахунки проведені для випадку нехтування флюктуаціями далекосяжної взаємодії ($q_{Lf} = 0$). Тобто вважається, що стан протонного скла формується в основному завдяки короткосяжним взаємодіям. Після усереднення по конфігураціях вільна енергія на одну примітивну комірку F/N має вигляд:

$$-\beta \frac{F}{N} = -\sum_{f=1}^2 z_1 \langle F_f^{(0)} \rangle_c + z \langle F^{(00)} \rangle_c + \frac{\beta}{2} \sum_{f,f'=1}^2 J_{ff'} \langle F_f^{(1)} \rangle_c \langle F_{f'}^{(1)} \rangle_c - \beta \sum_{f=1}^2 \varphi_{Lf} \langle F_f^{(1)} \rangle_c. \quad (2.1)$$

Тут і далі позначимо $z_1 = z - 1$. Для усереднення по конфігураціях використано позначення:

$$\begin{aligned} \langle F_f^{(l)} \rangle_c &= \iint F_0^{(l)}(z\varphi_f + \varphi_{Lf} + \sigma + g + h) R(\sigma, zq_f) \rho(g) d\sigma dg, \\ \langle F^{(lm)} \rangle_c &= \iiint \iiint F_{cl}^{(lm)}(z_1\varphi_1 + \varphi_{L1} + \sigma_1 + g_1 + h | z_1\varphi_2 + \varphi_{L2} + \sigma_2 + g_2 + h | k) \\ &\quad \times R(\sigma_1, z_1q_1) R(\sigma_2, z_1q_2) \rho(g_1)\rho(g_2)P(k) d\sigma_1 d\sigma_2 dg_1 dg_2 dk, \\ P(k) &= (1-c) \cdot \delta(k+\alpha) + c \cdot \delta(k-1), \xrightarrow{\text{def}} k = (-\alpha, 1), \\ \rho(g) &= 0.5 \left(\delta(g + \sqrt{2c(1-c)Q_g}) + \delta(g - \sqrt{2c(1-c)Q_g}) \right), \\ R(\sigma, zq_f) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi zq_f}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \frac{\sigma^2}{zq_f} \right\}, \\ F_0(x) &= \ln [2 \cosh(\beta x)], \\ F_{cl}(x_1|x_2|k) &= \ln [2(e^{\beta k} \cosh(\beta x_1 + \beta x_2) + e^{-\beta k} \cosh(\beta x_1 - \beta x_2))], \\ F_0^{(l)}(x) &= \frac{\partial^l}{\partial(\beta x)^l} F_0(x), \quad F_{cl}^{(lm)}(x_1|x_2|k) = \frac{\partial^l}{\partial(\beta x_1)^l} \frac{\partial^m}{\partial(\beta x_2)^m} F_{cl}(x_1|x_2|k), \end{aligned} \quad (2.2)$$

де $J_{ff'}$ — усереднена по конфігураціях сума констант взаємодії між спінами (які не є найближчими сусідами) f -ї і f' -ї підґратки, h — зовнішнє поле, $R(\sigma, z_1q)$ і $R(\sigma, zq)$ — гауссовий розподіл z_1 і z кластерних полів, $\rho(g_f)$ — розподіл випадкових внутрішніх полів із дисперсією $4c(1-c)Q_g$. З умови екстремуму F/N знаходимо систему рівнянь для варіаційних параметрів $\varphi_f, q_f, \varphi_{L,f}$:

$$\begin{aligned} \langle F_1^{(1)} \rangle_c &= \langle F^{(10)} \rangle_c, \quad \langle F_1^{(2)} \rangle_c = \langle F^{(20)} \rangle_c, \\ \langle F_2^{(1)} \rangle_c &= \langle F^{(01)} \rangle_c, \quad \langle F_2^{(2)} \rangle_c = \langle F^{(02)} \rangle_c, \\ \varphi_{Lf} &= \sum_{f'=1}^2 J_{ff'} \eta_{f'}, \end{aligned} \quad (2.3)$$

а також вирази для усереднених по конфігураціях температурного середнього значення f -го спіну η_f в елементарній комірниці та його квадрата:

$$\begin{aligned} \eta_f &= \langle F_f^{(1)} \rangle_c, \\ Q_f &= Q = \left\langle [F_1^{(1)}]^2 \right\rangle_c = 1 - \langle F_1^{(2)} \rangle_c. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Зауважимо, що в кластерному наближенні варіаційний параметр q_f і параметр Q_f , на відміну від реплічно симетричного наближення в моделі з далекодією [16–20], не збігаються. Однак їхні температурні залежності аналогічні. Для сегнетоелектричного й антисегнетоелектричного впорядкування за відсутності зовнішнього поля можна записати:

$$\begin{aligned} \eta_1 = \eta_2 = \eta, \quad \varphi_1 = \varphi_2 = \varphi, \quad \varphi_{L1} = \varphi_{L2} = \varphi_L, \\ q_1 = q_2 = q, \\ \eta_1 = -\eta_2 = \eta, \quad \varphi_1 = -\varphi_2 = \varphi, \quad \varphi_{L1} = -\varphi_{L2} = \varphi_L, \\ q_1 = q_2 = q. \end{aligned}$$

Зауважимо, що в нашій моделі антисегнетофаза утворюється за рахунок протилежної поляризації підґратки $f = 2$ (найближчі сусіди підґратки $f = 1$). Тепер із системи рівнянь (2.3) отримаємо вираз для η і рівняння для φ, q, φ_L :

$$\begin{aligned} \eta &= \langle F_1^{(1)} \rangle_c, \quad \langle F_1^{(1)} \rangle_c = \langle F^{(10)} \rangle_c, \\ \langle F_1^{(2)} \rangle_c &= \langle F^{(20)} \rangle_c, \quad \varphi_L = (J_{11} \pm J_{12})\eta = J_{\pm}\eta, \end{aligned} \quad (2.5)$$

де $J_+ = J$ відповідає сегнетофазі, а J_- — антисегнетофазі.

Нас цікавить сприйнятливість системи. Диференціюючи по полю βh вираз $\eta_f = \langle F_f^{(1)} \rangle_c$ і верхні рівняння (2.3) з $f = 1$ та враховуючи, що $\varphi'_1 = \varphi'_2 = \varphi'$, $q'_1 = \pm q'_2 = q'$ (“–” — для антисегнетофази), $\eta'_1 = \eta'_2 = \eta'$, можна одержати систему рівнянь для φ', q', η' . Розв'язавши її, отримуємо сприйнятливість:

$$\chi = \beta \eta' = -\beta [D/B - \beta J]^{-1}, \quad (2.6)$$

$$\begin{aligned} D &= [z\bar{F}^{(2)} - z_1\bar{F}^{[11]}] [z\bar{F}^{(4)} - z_1\bar{F}^{[22]}] \\ &\quad - [z\bar{F}^{(3)} - z_1\bar{F}^{[12]}] [z\bar{F}^{(3)} - z_1\bar{F}^{[21]}], \\ B &= \bar{F}^{(2)} \bar{F}^{[11]} [z\bar{F}^{(4)} - z_1\bar{F}^{[22]}] \\ &\quad + z_1\bar{F}^{(2)} \bar{F}^{[12]} \bar{F}^{[21]} - z [\bar{F}^{(3)}]^2 \bar{F}^{[11]}. \end{aligned}$$

Тут уведено такі позначення:

$$\begin{aligned} \bar{F}^{(i)} &= \left\langle F_1^{(i)} \right\rangle_c, & (2.7) \\ \bar{F}^{[11]} &= \left\langle F^{(20)} + F^{(11)} \right\rangle_c, \quad \bar{F}^{[12]} = \left\langle F^{(30)} \pm F^{(12)} \right\rangle_c, \\ \bar{F}^{[21]} &= \left\langle F^{(30)} + F^{(21)} \right\rangle_c, \quad \bar{F}^{[22]} = \left\langle F^{(40)} \pm F^{(22)} \right\rangle_c. \end{aligned}$$

Знак “-” у (2.7) відповідає антисегнетоелектричному впорядкуванню. Система рівнянь для φ_L, φ, q має такі розв’язки: $\varphi_L = \varphi = 0, q = 0$ (чиста параелектрична фаза), що існує тільки при $Q_g = 0$; $\varphi_L = \varphi = 0, q \neq 0$ (PG – фаза протонного скла); $\varphi_L, \varphi \neq 0, q = 0$ (чиста сегнетоелектрична або антисегнетоелектрична фаза), існує тільки при $c = 1$ або $c = 0$; $\varphi_L, \varphi \neq 0, q \neq 0$ (F – неоднорідна сегнетоелектрична фаза або AF – неоднорідна антисегнетоелектрична залежно від умов (2.5) і значення вільної енергії).

На рис. 1 і рис. 2 зображено фазову діаграму для кубічної ґратки для симетричного $k = (-1, 1)$ й асиметричного розподілу $k = (-0.5, 1)$ при різних значеннях дисперсії Q_g внутрішніх випадкових полів при невідповідній малій додатній далекосяжній взаємодії J ($J_- = 3/5J$).

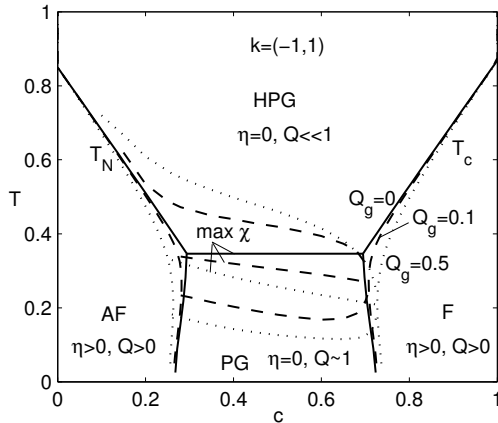


Рис. 1. Фазова діаграма для $z = 6$ для розподілу $k = (-1, 1)$ при $Q_g = 0$ (суцільні лінії), 0.1 (штрихові лінії), 0.5 (пунктирні лінії) і $J = 0.225$.

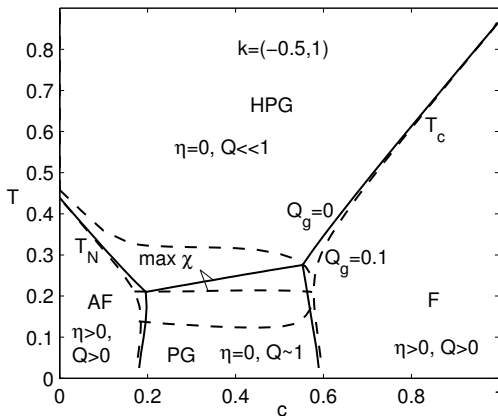


Рис. 2. Фазова діаграма для $z = 6$ для розподілу $k = (-0.5, 1)$ при $Q_g = 0$ (суцільні лінії), 0.1 (штрихові лінії), і $J = 0.225$.

За відсутності внутрішнього поля у високотемпературній області існує параелектричний стан ($\eta = 0, q = 0$) і можна розрахувати температуру склування $T_g(c)$ при переході до стану спінового скла з умови $q(T_g) = 0$, а також температури Кюрі $T_c(c)$ і Нееля $T_N(c)$ при переході до сегнето- або антисегнетоелектричного станів з умов $\eta(T_{c,N}) = 0$. Внутрішні поля приводять до існування стану протонного скла у високотемпературній області ($Q \xrightarrow{T \rightarrow \infty} 0$), однак при цьому лишаються в силі умови $\eta(T_{c,N}) = 0$ для визначення T_c, T_N .

У перехідній області між високотемпературною фазою протонного скла HPG (high-temperature proton-glass), де $Q \ll 1$, і низькотемпературними фазами відбувається швидке зростання параметра Q (у зв’язку зі зростанням q) з пониженням температури. На експерименті [12] межі перехідної області часто визначають як верхню й нижню точки перегину (верхня штрихова лінія на рис. 1, 2) в температурній залежності сприйнятливості. Як видно з рис. 1, 2, це може бути якісним критерієм перехідної області при переході у фазу низькотемпературного скла або у AF-фазу. Однак внутрішні випадкові поля практично не змінюють форми піка сприйнятливості при переході між HPG-фазою і F-фазою, і визначена за точками перегину перехідна область відсутня, хоча перехідна область за параметром Q існує.

Коректнішим параметром для визначення нижньої межі перехідної області є лінія заморожування. Для її побудови ми дослідимо комплексну динамічну сприйнятливості цієї моделі.

III. РЕЛАКСАЦІЙНА ДИНАМІКА МОДЕЛІ ПРОТОННОГО СКЛА У КЛАСТЕРНОМУ НАБЛИЖЕННІ

Динамічні характеристики запропонованої моделі протонного скла будемо вивчати на основі моделі Глаубера. Кінетичне рівняння для унарної функції $\langle S_1 \rangle_{\rho(t)}$ запишемо так:

$$\left(1 + \frac{\partial}{\partial t} \right) \langle S_1 \rangle_{\rho(t)} = \left\langle F_0^{(1)} \left(h_1 + \sum_{r_1} k_{1r_1} \cdot S_{r_1} \right) \right\rangle_{\rho(t)}. \quad (3.1)$$

Для замикання рівняння (3.1) в 1-частинковому наближенні у правій частині проводимо заміну $\sum_{r_1} k_{1r_1} \cdot S_{r_1} \approx \sum_{r_1} \varphi_{1r_1}(t)$, де φ_{1r_1} – кластерні поля, які діють на вузол 1 з боку вузлів r_1 . Для їх знаходження потрібні додаткові рівняння. У 2-частинковому наближенні виділяємо явно два вузли – 1 і 2, які є найближчими сусідами, а для решти вузлів використовуємо наближення, подібне до одночастинкового (для вузла 2 аналогічно):

$$\left(1 + \frac{\partial}{\partial t}\right) \eta_1(t) \approx \left\langle F_0^{(1)} \left(h_1 + \sum_{r_1 \neq 2} \varphi_{1r_1}(t) + k_{12} S_2 \right) \right\rangle_{\rho(t)} = L(y_1(t)) + P(y_1(t)) \eta_2(t). \quad (3.2)$$

Тут і далі ми використовуємо позначення:

$$\begin{aligned} x_i(t) &= h_i(t) + \sum_{r_i} \varphi_{ir_i}(t), \quad y_i(t) = h_i(t) + \sum_{r_i \neq j} \varphi_{ir_i}(t), \quad h_i(t) = h(t) + g_i, \quad i, j = 1, 2, \\ P(y) &= F_0^{(1)}(y + k_{12}) + F_0^{(1)}(y - k_{12}), \quad L(y) = F_0^{(1)}(y + k_{12}) - F_0^{(1)}(y - k_{12}), \\ \frac{\partial^n P(y)}{\partial(\beta y)^n} &= F_0^{(1+n)}(y + k_{12}) + F_0^{(1+n)}(y - k_{12}), \quad \frac{\partial^n L(y)}{\partial(\beta y)^n} = F_0^{(1+n)}(y + k_{12}) - F_0^{(1+n)}(y - k_{12}). \end{aligned} \quad (3.3)$$

Запишімо систему кластерних рівнянь у матрично-матричному вигляді:

$$\hat{A}_t(\partial/\partial t) \cdot \boldsymbol{\eta}(t) = \mathbf{C}_t, \quad (3.4)$$

де

$$\begin{aligned} \hat{A}_t(\partial/\partial t) &= \hat{A}(y_1(t), y_2(t), \partial/\partial t) \\ &= \begin{pmatrix} -1 - \frac{\partial}{\partial t} & P(y_1(t)) \\ P(y_2(t)) & -1 - \frac{\partial}{\partial t} \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (3.5)$$

$$\mathbf{C}_t = \mathbf{C}(y_1(t), y_2(t)) = \begin{pmatrix} -L(y_1(t)) \\ -L(y_2(t)) \end{pmatrix}.$$

Ми використовуємо ті самі позначення для $\eta_i(t)$, $\varphi_{ir_i}(t)$, як і в 1-частинковому наближенні. Це дає змогу отримати замкнуту самоузгоджену систему рівнянь для змінних $\eta_i(t)$, $\varphi_{ir_i}(t)$. Як ми покажемо нижче, у статичному випадку ця система дає результати наближення 2-частинкового кластера, яке можна отримати також на основі розвинення вільної енергії системи. Тому ми будемо називати отриману систему рівнянь наближенням двочастинкового кластера для рівняння Глаубера.

Нас цікавитимуть статичні розв'язки та лінійний відгук системи на зовнішнє, залежне від частоти по-

ле. Запишімо $\eta_i(t)$, $x_i(t)$, $y_i(t)$, $\hat{A}_t(\partial/\partial t)$, \mathbf{C}_t у вигляді суми рівноважного значення й залежного від часу відхилення від рівноваги:

$$\begin{aligned} \eta_i(t) &= \eta_i + \delta\eta_i(t), \quad x_i(t) = x_i + \delta x_i(t), \\ y_i(t) &= y_i + \delta y_i(t), \\ \hat{A}_t(\partial/\partial t) &= \hat{A}(\partial/\partial t) + \delta\hat{A}_t(\partial/\partial t), \quad \mathbf{C}_t = \mathbf{C} + \delta\mathbf{C}_t. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Підставивши (3.5) у (3.2) і (3.4), отримуємо статичний і динамічний розв'язки, які запишемо в частотному представленні в 1-частинковому і 2-частинковому наближеннях:

$$\eta_f = F_0^{(1)}(x_f); \quad \delta\eta_f(\omega) = \delta F_0^{(1)}(x_f)/(1 + i\omega), \quad (3.7)$$

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\eta} &= \hat{A}^{-1}(0)\mathbf{C}, \\ \delta\boldsymbol{\eta}(\omega) &= \hat{A}^{-1}(i\omega) \left(\delta\mathbf{C}_\omega - \delta\hat{A}_\omega(i\omega)\boldsymbol{\eta} \right), \\ \hat{A}(i\omega) &= \hat{A}(y_1, y_2, i\omega), \quad \mathbf{C} = \mathbf{C}(y_1, y_2). \end{aligned} \quad (3.8)$$

Продиференціювавши динамічний розв'язок (3.6) і (3.7) по зовнішньому полю $\beta h(\omega)$, отримуємо систему рівнянь для η'_f в одно- і двочастинковому наближеннях:

$$\eta'_i(\omega) = F_i^{(2)}(\omega) \cdot \beta x'_i(\omega), \quad F_i^{(n)}(\omega) = F_0^{(n)}(x_i)/(1 + i\omega), \quad (3.9)$$

$$\eta'(\omega) = \sum_{i=1}^2 \left(\frac{\partial \boldsymbol{\eta}(\omega)}{\partial(\beta y_i(\omega))} \right)_{y_i(\omega)=y_i} \cdot \frac{\partial(\beta y_i(\omega))}{\partial(\beta h(\omega))} = \sum_{i=1}^2 \begin{pmatrix} \Omega_{1i}(\omega) \\ \Omega_{2i}(\omega) \end{pmatrix} \beta y'_i(\omega), \quad (3.10)$$

$$\begin{pmatrix} \Omega_{1i}(\omega) \\ \Omega_{2i}(\omega) \end{pmatrix} = \hat{A}^{-1}(i\omega) \left(\frac{\partial \mathbf{C}}{\partial(\beta y_i)} - \frac{\partial \hat{A}(i\omega)}{\partial(\beta y_i)} \boldsymbol{\eta} \right).$$

У гауссовому наближенні по динамічних змінних $x'_i(\omega)$, $y'_i(\omega)$ нам потрібні додаткові рівняння для другого моменту $Q'_i(\omega) = -2\eta_i \cdot \beta \eta'_i(\omega)$, який в одно- і двочастинковому наближеннях запишемо так:

$$Q'_i(\omega) = F_i^{(3)}(\omega) \cdot \beta x'_i(\omega), \quad (3.11)$$

$$Q'_i(\omega) = \Omega_{Q,i1}(\omega) \cdot \beta y'_1(\omega) + \Omega_{Q,i2}(\omega) \cdot \beta y'_2(\omega), \quad (3.12)$$

$$\Omega_{Q,i1}(\omega) = -2\eta_i \Omega_{i1}(\omega), \quad \Omega_{Q,i2}(\omega) = -2\eta_i \Omega_{i2}(\omega).$$

Вважатимемо далекосяжні взаємодії слабофлюктууючими і врахуємо їх у наближенні середнього поля. Це приводить до перенормування поля $h_i \rightarrow h_i + \varphi_{Li}$.

Для врахування антисегнетоелектричного стану розіб'ємо ґратку на елементарні комірки з двома вузлами, що здійснюється заміною індексів: $i \rightarrow if$. Після усереднення по конфігураціях рівняння (3.9)–(3.12) при $f = 1$ мають вигляд:

$$\eta'(\omega) = \bar{F}^{(2)}(\omega)[1 + z\beta\varphi'(\omega) + J\beta\eta'(\omega)] + \bar{F}^{(3)}(\omega)\frac{\beta^2}{2}zq'(\omega), \quad (3.13)$$

$$\eta'(\omega) = \bar{\Omega}(\omega)[1 + z_1\beta\varphi'(\omega) + J\beta\eta'(\omega)] + \bar{\Omega}'(\omega)\frac{\beta^2}{2}z_1q'(\omega), \quad (3.14)$$

$$Q'(\omega) = \bar{F}^{(3)}(\omega)[1 + z\beta\varphi'(\omega) + J\beta\eta'(\omega)] + \bar{F}^{(4)}(\omega)\frac{\beta^2}{2}zq'(\omega), \quad (3.15)$$

$$Q'(\omega) = \bar{\Omega}_Q(\omega)[1 + z_1\beta\varphi'(\omega) + J\beta\eta'(\omega)] + \bar{\Omega}'_Q(\omega)\frac{\beta^2}{2}z_1q'(\omega). \quad (3.16)$$

Тут уведені позначення (знак “–” відповідає антисегнетоелектричному впорядкуванню):

$$\begin{aligned} \bar{F}^{(i)}(\omega) &= \left\langle F_1^{(i)}(\omega) \right\rangle_c, \\ \bar{\Omega}(\omega) &= \bar{\Omega}_{11}(\omega) + \bar{\Omega}_{12}(\omega), \quad \bar{\Omega}'(\omega) = \bar{\Omega}'_{11}(\omega) \pm \bar{\Omega}'_{12}(\omega), \\ \bar{\Omega}_Q(\omega) &= \bar{\Omega}_{Q,11}(\omega) + \bar{\Omega}_{Q,12}(\omega), \quad \bar{\Omega}'_Q(\omega) = \bar{\Omega}'_{Q,11}(\omega) \pm \bar{\Omega}'_{Q,12}(\omega), \\ \bar{\Omega}_{ff'}(\omega) &= \langle \Omega_{ff'}(\omega) \rangle_c, \quad \bar{\Omega}'_{ff'}(\omega) = \left\langle \frac{\partial \Omega_{ff'}(\omega)}{\partial (\beta y_{ff'})} \right\rangle_c, \\ \bar{\Omega}_{Q,fff'}(\omega) &= \langle -2\eta_f \Omega_{fff'}(\omega) \rangle_c, \quad \bar{\Omega}'_{Q,fff'}(\omega) = \left\langle \frac{\partial \Omega_{Q,fff'}(\omega)}{\partial (\beta y_{ff'})} \right\rangle_c. \\ \beta \langle x_1'(\omega) \rangle_c &= 1 + z\beta\varphi'(\omega) + \beta J\eta'(\omega), \quad \langle x_1 \cdot x_1'(\omega) \rangle_c^{\text{cum}} = zq'(\omega)/2. \\ \beta \langle y_1'(\omega) \rangle_c &= 1 + z_1\beta\varphi'(\omega) + \beta J\eta'(\omega), \quad \langle y_1 \cdot y_1'(\omega) \rangle_c^{\text{cum}} = z_1q'(\omega)/2. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Прирівняймо (3.13) і (3.14), а також (3.15) і (3.16). Отримаємо разом із (3.13) систему 3 рівнянь для $\bar{\eta}'(\omega)$, $\varphi'(\omega)$, $q'(\omega)$. Розв'язавши її, знаходимо вираз для динамічної сприйнятливості, який при $\omega = 0$ переходить у вираз (2.6):

$$\chi(\omega) = \beta\eta'(\omega) = -\beta [D(\omega)/B(\omega) - \beta J]^{-1}, \quad (3.18)$$

$$\begin{aligned} D(\omega) &= [z\bar{F}^{(2)}(\omega) - z_1\bar{\Omega}(\omega)] [z\bar{F}^{(4)}(\omega) - z_1\bar{\Omega}'_Q(\omega)] \\ &\quad - [z\bar{F}^{(3)}(\omega) - z_1\bar{\Omega}'(\omega)] [z\bar{F}^{(3)}(\omega) - z_1\bar{\Omega}_Q(\omega)], \\ B(\omega) &= \bar{F}^{(2)}(\omega)\bar{\Omega}(\omega) [z\bar{F}^{(4)}(\omega) - z_1\bar{\Omega}'_Q(\omega)] \\ &\quad + z_1\bar{F}^{(2)}(\omega)\bar{\Omega}_Q(\omega)\bar{\Omega}'(\omega) - z [\bar{F}^{(3)}(\omega)]^2 \bar{\Omega}(\omega). \end{aligned}$$

Проаналізуємо тепер результати чисельних розрахунків $\chi(\omega)$ на основі виразу (3.18). На рис. 3 зображена температурна залежність сприйнятливості для моделі на кубічній ґратці для симетричного розподілу короткодії $k = (-1, 1)$ і з різними розподілами внутрішніх полів $Q_g = 0, 0.1$ при $c = 0.5$ (стан протонного скла при всіх T).

Дійсна частина сприйнятливості $\chi'(\omega, T)$ при $\omega = 0$ (статична сприйнятливість) і при малих частотах

($\omega = 0.01$) на рис. 3 відрізняються лише при малих температурах і мають пік у точці T_g . Малі випадкові поля ($Q_g = 0.1$) приводять до суттєвого згладжування піку $\chi'(\omega, T)$, $\chi''(\omega, T)$ в околі T_g . При $\omega \neq 0$ пік уявної частини $\chi''(\omega \rightarrow 0, T)$ відповідає точці перегину дійсної частини $\chi'(\omega \rightarrow 0, T)$. Нижче від цієї температури (точці заморожування) у системі існують процеси з дуже великими часами релаксації. При високих температурах частотна залежність комплексної сприйнятливості $\chi(\omega, T)$ близька до дебаївської форми. При низьких температурах дебаївська залежність зникає. При цьому наявні співвідношення для ефективного часу релаксації $\langle \tau_{\text{eff}} \rangle$ (рис. 4):

$$\langle \tau_{\text{eff}} \rangle = -i\chi(0) \lim_{\omega \rightarrow 0} T_0 \frac{\partial}{\partial \omega} \chi^{-1}(\omega); \quad (3.19)$$

$$\text{Re} \langle \tau_{\text{eff}} \rangle \xrightarrow{T \rightarrow 0} \tau_0 \exp\left(\frac{E}{T}\right).$$

$$\text{Re} \langle \tau_{\text{eff}} \rangle \rightarrow \infty, \quad \text{Im} \langle \tau_{\text{eff}} \rangle \rightarrow \infty; \quad (3.20)$$

$$\text{Im} \langle \tau_{\text{eff}} \rangle / \text{Re} \langle \tau_{\text{eff}} \rangle \ll 1.$$

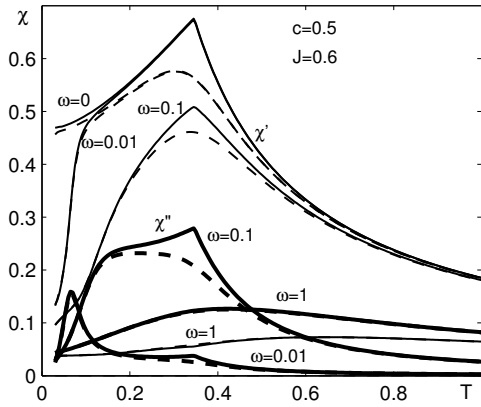


Рис. 3. Температурна залежність дійсної (тонкі лінії) й уявної (товсті лінії) частин сприйнятливості в моделі $k = (-1, 1)$ при $z = 6$, $Q_g = 0$ (суцільні лінії), 0.1 (штрихові лінії) при різних частотах у стані протонного скла ($c = 0.5$).

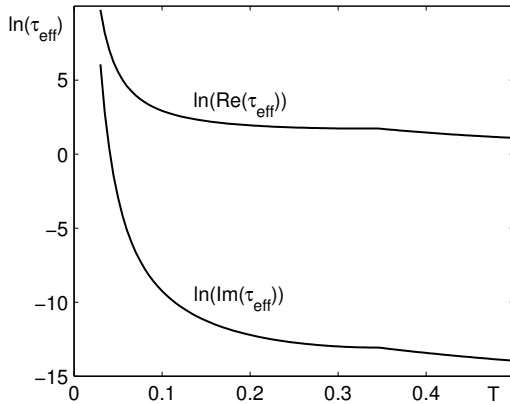


Рис. 4. Температурна залежність дійсної й уявної частин ефективного часу релаксації в моделі $k = (-1, 1)$ при $z = 6$, $Q_g = 0$ у стані протонного скла ($c = 0.5$).

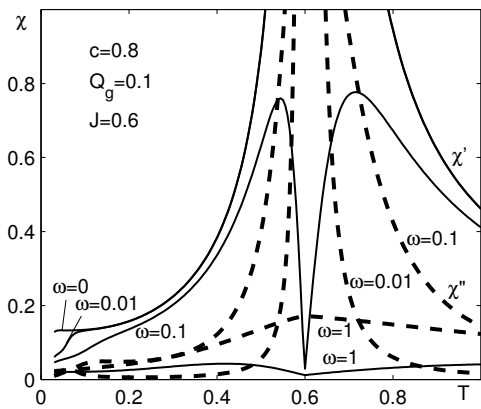


Рис. 5. Температурна залежність дійсної (суцільна лінія) й уявної (штрихова) частин сприйнятливості в моделі $k = (-1, 1)$ при $z = 6$, $Q_g = 0.1$. Перехід з високотемпературного стану протонного скла в сегнетоелектричний стан при різних частотах ($c = 0.8$).

Отже, у кластерному наближенні в нашій моделі при $T \rightarrow 0$ температурний хід $Re(\tau_{\text{eff}})$ описується співвідношенням Ареніуса (3.19).

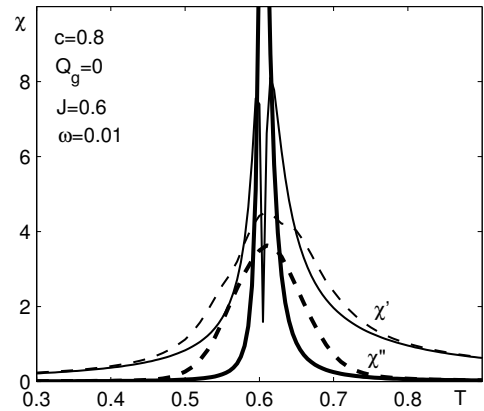


Рис. 6. Температурна залежність дійсної (тонкі лінії) й уявної (товщені лінії) частин сприйнятливості в моделі $k = (-1, 1)$ при $z = 6$, $Q_g = 0$ при частоті $\omega = 0.01$ і середній концентрації $c = 0.8$. Штрихові лінії відповідають флуктуаціям концентрацій із дисперсією $q_c = 0.004 \cdot c(1 - c)$.

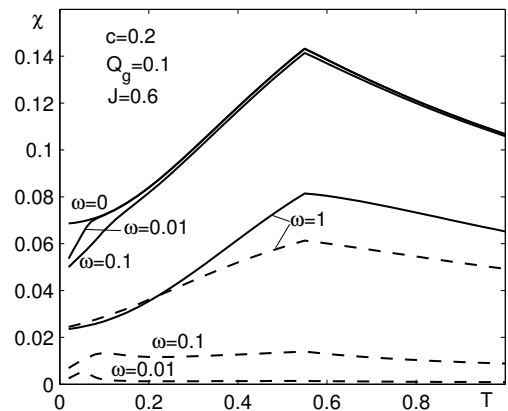


Рис. 7. Температурна залежність дійсної (суцільні лінії) й уявної (штрихові лінії) частин сприйнятливості в моделі $k = (-1, 1)$ при $z = 6$, $Q_g = 0.1$. Перехід із високотемпературного стану протонного скла в антисегнетоелектричну фазу ($c = 0.2$).

При $c = 0.8$ в моделі зі зниженням температури при T_c відбувається фазовий перехід із високотемпературної фази протонного скла ($\eta = 0$, $Q \ll 1$) до неоднорідної сегнетоелектричної фази ($\eta > 0$, $Q > 0$) (рис.5). У точці переходу $\chi'(\omega = 0, T)$ має розрив (перехід другого роду), а $\chi'(\omega \neq 0, T)$ занулюється (для частоти $\omega = 0.01$ на рис. 5 ділянка занулення не відображена). Уявна частина $\chi''(\omega, T)$ в точці T_c має температурний пік, ширина якого збільшується зі збільшенням частоти, а також низькотемпературний пік, який відповідає лінії заморожування.

У реальних протонних стеклах типу $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ можливі відхилення від стехіометрії в об'ємі зразка. Ми змоделювали цей макроскопічний концентраційний безлад, усереднивши комплексну сприйнятливості $\chi(\omega, T, c)$ за c з гауссівським розподілом із дисперсією $q_c = 0.004 \cdot c(1-c)$. Як видно з рис. 6, незначні флюктуації заданої концен-

трації $c = 0.8$ приводять до значного спадання піків в області переходу як для дійсної $\langle \chi'(\omega, T, c) \rangle_c$, так і для уявної частин $\langle \chi''(\omega, T, c) \rangle_c$ сприйнятливостей. При цьому занулення $\langle \chi'(\omega, T, c) \rangle_c$ в області фазового переходу вже відсутнє, а сама область переходу суттєво розмивається.

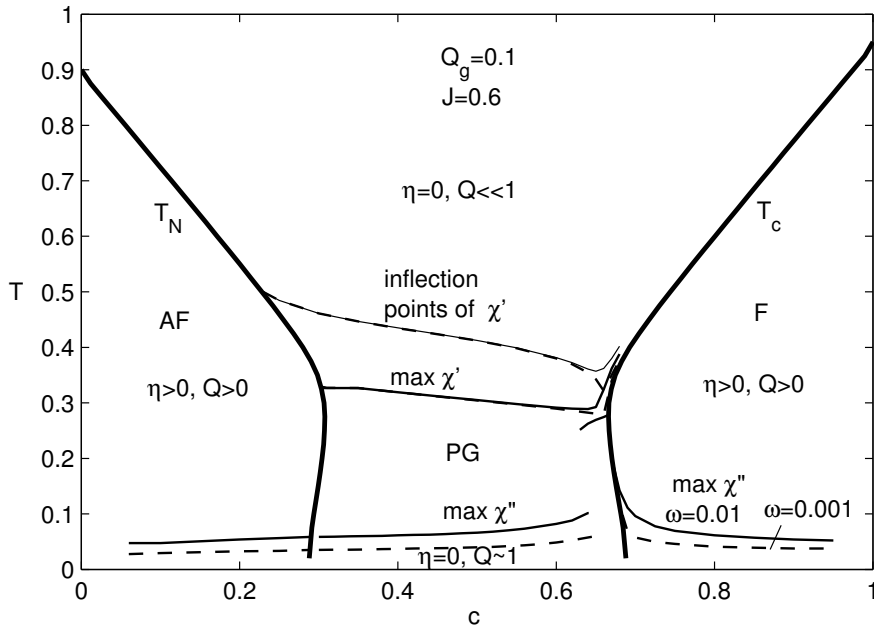


Рис. 8. Фазова діаграма моделі $k = (-1, 1)$ при $z = 6$, $J = 0.6$, $Q_g = 0.1$. Лінії заморожування побудовані на основі максимуму уявної частини сприйнятливості $\chi''(T, \omega)$ при низьких частотах $\omega = 0.01; 0.001$.

При $c = 0.2$ зі зниженням температури при T_N відбувається фазовий перехід з високотемпературної фази протонного скла ($\eta = 0, Q \ll 1$) до антисегнетоелектричної фази ($\eta > 0, Q > 0$) (рис. 7). У точці переходу сприйнятливості $\chi'(\omega = 0, T)$ скінченна й має злам. Уявна частина $\chi''(\omega, T)$ має низькотемпературний пік, що відповідає лінії заморожування.

Покажемо тепер фазову діаграму моделі $k = (-1, 1)$ при $z = 6$ з урахуванням лінії заморожування (рис. 8). Як видно з рис. 8, верхня межа перехідної області (inflection points) при низьких частотах практично не залежить від частоти. У нашій моделі при $c \rightarrow 1$ лінія заморожування прямує до нуля при $c \rightarrow 1$. Подібна поведінка лінії заморожування буває і при описі діелектричної проникності цих сполук на основі чотиричастинкового кластера [12]. На нашу думку, ця невідповідність може бути пов'язана з певними наближеннями (гауссів розподіл кластерних полів, нехтування флюктуаціями далекодії), які використовуються при розрахунках. Певну роль також можуть зіграти включення фаз протонного скла у сегнетоелектричну матрицю, які спостерігаємо в протонних

стеклах (див огляд із роботи [12]) і які не враховані в нашій моделі.

IV. ВИСНОВКИ

У цій статті в межах наближення двочастинкового кластера запропоновано єдиний підхід для дослідження термодинамічних і динамічних характеристик ізінгівської моделі протонного скла з випадковими конкуруючими короткосяжними взаємодіями (перша координаційна сфера), слабкими далекосяжними взаємодіями (лінійне наближення й нехтування флюктуаціями) і випадковим внутрішнім полем. Вивчено термодинамічні параметри порядку, статичну сприйнятливості і фазову діаграму. Показано, що в цій моделі, як і в моделі протонного скла з випадковою далекосяжною взаємодією, внутрішнє хаотичне поле формує стан високотемпературного протонного скла ($\eta = 0, Q \ll 1$), а стан парафази ($\eta = 0, Q = 0$) можливий тільки при безмежній температурі. Побудовано фазову діаграму для симетричної $k = (-1, 1)$ й асиметричної $k = (-0.5, 1)$ короткодії при різних параметрах випадкового внутрішнього поля. На ній від-

значено області переходу з фази $\eta = 0$, $Q \ll 1$ до фази низькотемпературного протонного скла ($\eta = 0$, $Q \sim 1$), а також до неоднорідних сегнето- і антисегнетоелектричної фаз ($\eta \neq 0$, $Q \neq 1$).

У межах глауберівської динаміки запропоновано кластерне наближення для динамічної сприйнятливості. Показано, що в цій моделі в стані протонного скла динаміка має характер, близький до дебаєвської релаксації, тільки при високих температурах. При цьому в нашій моделі при $T \rightarrow 0$ температурний хід реальної частини ефективного часу релаксації описується співвідношенням Ареніуса. Уявна частина сприйнятливості у фазі протонного скла, у сегнето- та антисегнетофазі має низькотемпературний пік, який

відповідає лінії заморожування протонних стекел (перехід у неергодичний стан). При переході від стану високотемпературного протонного скла до сегнетовпорядкування малі макроскопічні флюктуації концентрацій c конкуруючих взаємодій приводять до якісної зміни поведінки дійсної й уявної частин сприйнятливості в точці T . У цій точці лінія $\langle \chi'(\omega, T, c) \rangle_c$ має згладжений пік (0 без усереднення), пік для лінії $\langle \chi''(\omega, T, c) \rangle_c$ значно зменшується, а температурні ширини цих ліній в області фазового переходу значно розширюються. Побудовано також фазову діаграму для симетричної моделі $k = (-1, 1)$ з урахуванням ліній заморожування.

-
- [1] S. F. Edwards, P. W. Anderson, J. Phys. F **5**, 965 (1975).
 [2] D. Sherrington, S. Kirkpatrick, Phys. Rev. Lett. **35**, 1792 (1975).
 [3] S. Kirkpatrick, D. Sherrington, Phys. Rev. B. **17**, 4384 (1978).
 [4] G. Parisi, J. Phys. A, **13**, 1101 (1980).
 [5] F. Matsubara, M. Sakata, Prog. Theor. Phys. **55**, 672 (1976).
 [6] M. Sasaki, Sh. Katsura, Physica A **155**, 206, (1989).
 [7] M. Sasaki, Sh. Katsura, Physica A **157**, 1195 (1989).
 [8] M. Mezard, G. Parisi, Eur. Phys. B **20**, 217 (2001).
 [9] F. Liers, M. Palassini, A. K. Hartmann, M. Junger, Phys. Rev. B **68**, 094406 (2003).
 [10] R. R. Levitskii, S. I. Sorokov, A. S. Vdovych, Ferroelectrics **316**, 111 (2005).
 [11] S. I. Sorokov, R. R. Levitskii, A. S. Vdovych, Condens. Matter Phys. **8**, 603 (2005).
 [12] R. R. Levitskii, S. I. Sorokov, J. Stankowski, Z. Trybula, A. S. Vdovych, Condens. Matter Phys. **11**, 523 (2008).
 [13] P. Prelovcek, R. Blinc, J. Phys. C **15**, L985 (1982).
 [14] E. Matsushita, T. Matsubara, Prog. Theor. Phys. **71**, 235 (1984).
 [15] E. Matsushita, T. Matsubara, J. Phys. Soc. Jpn **54**, 1161 (1985).
 [16] R. Pirc, B. Tadic, R. Blinc, Phys. Rev. B **36**, 8607 (1987).
 [17] D. H. Kim, J. J. Kim, Ferroelectrics **268**, 263 (2002).
 [18] R. Kind, R. Blinc, J. Dolinsek, N. Korner, B. Zalar, P. Cevc, N. Dalal, J. DeLooze, Phys. Rev. B **43**, 2511 (1991).
 [19] Z. Kutnjak, R. Pirc, A. Levstik, I. Levstik, C. Filipic, R. Blinc, Phys. Rev. **50**, 12421 (1994).
 [20] V. Banerjee, S. Dattagupta, Phys. Rev. B **68**, 054202 (2003).
 [21] I. Smolyaninov, M. Glinchuk, J. Phys.: Cond. Matt. **6**, 2869 (1994).

RELAXATION AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE PROTON-GLASS MODEL WITH ESSENTIAL SHORT-RANGE COMPETING INTERACTIONS

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

*Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine,
 1 Svientsitskii St, 79011 Lviv, Ukraine*

Within the two-particle cluster approximation for the Glauber dynamics and in the framework of the replica symmetric approach we study a proton glass model with essential competing short-range and weak long-range interactions. It is shown that the imaginary part of susceptibility exhibits a low-temperature peak which corresponds to the system transition to a non-ergodic state. The phase diagram for different interaction parameters and random internal field is plotted.