

ДИНАМИКА ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА И ПОТЕНЦИАЛ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОМ КРИСТАЛЛЕ ДКДФ

В. А. Абалмасов, А. М. Пугачёв, Н. В. Суровцев*

*Институт автоматики и электрометрии Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 28 июня 2012 г.

В рамках псевдоспиновой модели кристалла KD_2PO_4 в приближении среднего поля время релаксации среднего псевдоспина (параметра порядка) зависит от энергии активации процесса перескока дейтрона между двумя минимумами потенциала на водородной связи, среднего равновесного значения псевдоспина и диэлектрической восприимчивости. Вычисляя средний равновесный спин и восприимчивость в рамках четырехчастичного кластерного приближения и делая подгонку данных для ширины центрального пика из эксперимента по комбинационному рассеянию света, мы делаем оценку численного значения энергии активации. При тех же значениях параметров метода кластеров хорошее согласие для обратного времени релаксации наблюдается с данными ультразвуковых измерений.

DOI: 10.7868/S0044451013020119

1. ВВЕДЕНИЕ

Кристалл KH_2PO_4 (КДФ) и его дейтерированный изотополог KD_2PO_4 (ДКДФ), обладая широким спектром практических приложений, одновременно представляют собой уникальную базу для фундаментальных исследований как сегнетоэлектрических фазовых переходов [1], так и водородной связи, определяющей свойства разнообразных веществ от воды до биомолекул [2]. В работе [3] мы показали, что температурная зависимость статической диэлектрической восприимчивости, полученной из амплитуды центрального пика в эксперименте по комбинационному рассеянию света (КРС) в кристалле ДКДФ [4], удовлетворительно описывается в рамках псевдоспиновой модели в четырехчастичном кластерном приближении, а из подгонки экспериментальных данных в широком диапазоне температур получили численные значения энергетических параметров приближения кластеров. В данной работе мы рассматриваем динамику параметра порядка в кристалле ДКДФ в кластерном приближении и, используя параметры приближения кластеров из работы [3], сравниваем результаты для

обратного времени релаксации с экспериментальными данными для ширины центрального пика из эксперимента по КРС в широком диапазоне температур [4] и с данными ультразвуковых измерений в окрестности фазового перехода [5].

С точки зрения микроскопического описания сегнетоэлектрического фазового перехода в кристаллах семейства $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$, наибольшее признание на сегодняшний день получила псевдоспиновая модель, в рамках которой фазовый переход происходит вследствие упорядочения протонной подсистемы. При этом каждому из двух устойчивых положений протона (дейтрона) на водородной связи соответствует определенное значение псевдоспина σ^z , +1 или -1, и гамильтониан системы принимает изинговский вид [6, 7]. Конкурирующие взаимодействия ближайших псевдоспинов не могут быть учтены в рамках простой теории среднего поля и требуют более детального рассмотрения. Кластерное приближение, как модификация теории среднего поля, во многом справляется с этой задачей и позволяет получить хорошее согласие с экспериментальными данными для термодинамических величин [3, 6].

Для описания динамики параметра порядка (среднего псевдоспина) в кластерном приближении в основном применяются методы, основанные на использовании кинетического уравнения Глаубера [8]

*E-mail: abalmassov@iae.nsk.ru

для модели Изинга (краткий обзор представлен в работе [9]). Надо отметить, что подобные вычисления предсказывают несколько времен релаксации в зависимости от величины рассматриваемого кластера, одно из которых испытывает критическое замедление [10]. Это согласуется с первоначальным утверждением о том, что гауссово распределение времен релаксации удовлетворительно описывает экспериментальные данные диэлектрических измерений [11]. Однако последующие измерения, например, с разрешением по времени интенсивности сигнала вынужденного КРС [12, 13], указывают на единственное время релаксации. В данной работе для описания динамики параметра порядка в кристалле ДКДФ мы используем формулу для времени релаксации, полученную в приближении среднего поля, при этом термодинамические величины, от которых зависит время релаксации, вычисляем в четырехчастичном кластерном приближении.

2. ТЕОРИЯ

Рассмотрим движение дейтрона в двухминимумном потенциале в отсутствие туннелирования между минимумами подобно [7, 14]. Пусть n — вероятность заполнения потенциального минимума рядом с вершиной фосфатной группы, w_+ , w_- — вероятности перескока между двумя минимумами, тогда уравнение баланса для заполнения минимума выглядит следующим образом:

$$\frac{dn}{dt} = -w_-n + w_+(1 - n). \tag{1}$$

Определяя среднее значение псевдоспина как $\sigma = 2n - 1$, из уравнения (1) получаем уравнение динамики для среднего спина:

$$\frac{d\sigma}{dt} = -\sigma(w_- + w_+) + (w_+ - w_-). \tag{2}$$

В рамках приближения среднего поля взаимодействие i -го псевдоспина с остальными спинами в гамильтониане описывается слагаемым

$$\hat{H}_i^{int} = -\varphi \hat{\sigma}_i^z,$$

где $\hat{\sigma}_i^z$ — матрица Паули, соответствующая оператору i -го псевдоспина, $\varphi(\sigma)$ — эффективное среднее поле, создаваемое окружающими спинами и зависящее от σ , которое в кластерном приближении определяется из условия самосогласования: равенства среднего значения спина в эффективном среднем поле и

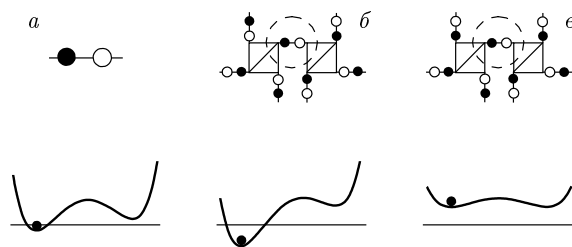


Рис. 1. Потенциал водородной связи в ДКДФ: в приближении среднего поля при разности энергии 2φ между двумя минимумами (а), при движении дейтрона с образованием двух зарядовых групп, чему соответствует разность энергии 2ω между двумя минимумами (б), при диффузии положительно заряженной группы (в) [16]

внутри кластера [6, 15]. Пусть вероятность переходов между минимумами потенциала (рис. 1а) соответствует активационному закону

$$w_{\pm} = \nu \exp(-\beta(E_a \mp \varphi)),$$

где ν — некоторая постоянная, E_a — энергия активации перескока дейтрона через потенциальный барьер в приближении среднего поля при $\varphi = 0$, $\beta = 1/T$ — обратная температура в энергетических единицах. Тогда перепишем уравнение (2) в виде

$$\frac{d\sigma}{dt} = \nu_T \operatorname{ch} \beta\varphi (\operatorname{th} \beta\varphi - \sigma), \tag{3}$$

где

$$\nu_T = 2\nu e^{-\beta E_a}.$$

Уравнение (3) отличается от аналогичного уравнения в работе [14] тем, что содержит эффективное среднее поле $\varphi(\sigma)$ общего вида. Зависимость поля φ от неравновесного среднего значения спина σ в кластерном приближении можно найти в рамках подхода, применяемого в работе [17].

Равновесное значение спина определяется из уравнения $\sigma_0 = \operatorname{th} \beta\varphi(\sigma_0)$, которое получается из (3) при $d\sigma/dt = 0$. Динамика малых флуктуаций среднего спина относительно равновесного значения, $\tilde{\sigma} = \sigma - \sigma_0$, получается из (3) в линейном приближении по $\tilde{\sigma}$ и описывается уравнением релаксационного типа

$$\frac{d\tilde{\sigma}}{dt} = -\frac{\tilde{\sigma}}{\tau} \tag{4}$$

с обратным временем релаксации

$$\tau^{-1} = \nu_T (1 - \sigma_0^2)^{-1/2} \left(1 - \beta \left(\frac{d\varphi}{d\sigma} \right)_{\sigma=\sigma_0} (1 - \sigma_0^2) \right). \tag{5}$$

Учитывая соотношение между поляризацией P и средним значением псевдоспина, $P = p\sigma/v_D$, где p — эффективный дипольный момент, v_D — объем, приходящийся на один дейтрон, и дифференцируя по электрическому полю E уравнение для равновесного значения спина во внешнем электрическом поле, $\sigma_E = \text{th} \beta(\varphi(\sigma_E) + pE)$, получаем выражение для диэлектрической восприимчивости [18]

$$\chi = \frac{p}{v_D} \left(\frac{d\sigma_E}{dE} \right)_{E=0} = \frac{p^2}{v_D} \beta(1 - \sigma_0^2) \left(1 - \beta \frac{d\varphi}{d\sigma_0} (1 - \sigma_0^2) \right)^{-1}. \quad (6)$$

Из сопоставления уравнений (5) и (6) делаем вывод о том, что обратное время релаксации выражается через равновесное среднее значение спина и обратную диэлектрическую восприимчивость:

$$\tau^{-1} = \nu_T \frac{p^2}{v_D} \beta(1 - \sigma_0^2)^{1/2} \chi^{-1}. \quad (7)$$

Если параметр дальнего действия приближения кластеров γ равен нулю, то выражения для среднего спина и диэлектрической восприимчивости можно написать в аналитической форме [3] и формула (7) принимает вид

$$\tau^{-1} = \nu_T \frac{(1 - K) \left((1 - K)^2 - 4L^2 \right)}{2L(1 - K^2 + 8L^2)}, \quad T < T_c, \quad (8)$$

$$\tau^{-1} = \nu_T \frac{K + 2L - 1}{2(L + 1)}, \quad T > T_c, \quad (9)$$

где

$$L = e^{-\beta\omega}, \quad K = 2e^{-\beta\varepsilon} + e^{-\beta(4\omega - \varepsilon)}, \quad (10)$$

ε , ω — энергия первого возбужденного состояния фосфатной группы с нулевой поляризацией (так называемой группы Слатера) и однозарядового состояния фосфатной группы (группы Такаги) соответственно [6, 7].

Согласно микроскопической теории кристалла КДФ динамика параметра порядка оказывается возможной только при наличии зарядовых конфигураций фосфатных групп [18, 19] (рис. 1в), что было экспериментально подтверждено в работе [20]. Число таких групп в парафазе пропорционально $\exp(-\beta\omega)$, в соответствии с чем в работах [18, 21] утверждалось, что и время релаксации должно быть пропорционально этому множителю с численным значением параметра $\omega \approx 900$ К [18]. Время перескока протона между фосфатными группами при этом считалось не зависящим от температуры (и величины

потенциального барьера), как и в работах [5, 10, 19]. При использовании активационного закона для перескока протона необходимо учитывать, что высота барьера в симметричном двухминимумном потенциале для групп Такаги (рис. 1в) уменьшается с увеличением параметра ω согласно формуле $(E_a - \omega)$. Таким образом, время релаксации поляризации оказывается пропорциональным произведению двух экспонент $\exp(-\beta\omega) \exp(-\beta(E_a - \omega))$ или в конечном счете $\exp(-\beta E_a)$ в соответствии с уравнением (9). Таким образом, результаты ЯМР-измерений в парафазе [18] дают оценку не параметра ω , а высоты потенциального барьера $E_a \approx 900$ К.

3. КИНЕТИЧЕСКИЙ КОЭФФИЦИЕНТ: СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Согласно уравнению Ландау — Халатникова производная по времени от параметра порядка пропорциональна производной от термодинамического потенциала Φ по параметру порядка с некоторым коэффициентом пропорциональности (кинетическим коэффициентом) γ_σ , $d\sigma/dt = -\gamma_\sigma \partial\Phi/\partial\sigma$ [22], что в линейном приближении равносильно уравнению $d\tilde{\sigma}/dt = -\gamma_\sigma (\partial^2\Phi/\partial\sigma^2) \tilde{\sigma}$. Учитывая, что $\partial^2\Phi/\partial\sigma^2 = (p^2/v_D)\chi^{-1}$ (рассматриваем термодинамический потенциал в расчете на один спин), и сравнивая с уравнениями (4), (7), получаем выражение для кинетического коэффициента:

$$\gamma_\sigma = \nu_T \beta(1 - \sigma_0^2)^{1/2}. \quad (11)$$

При фазовых переходах первого рода параметр порядка σ_0 испытывает скачок, что, согласно (11), указывает на особенность кинетического коэффициента γ_σ в точке перехода [5]. Данное обстоятельство необходимо иметь в виду при использовании феноменологической теории Ландау — Халатникова, в которой обычно предполагается аналитическая зависимость этого коэффициента от температуры.

В работе [5] приводятся данные ультразвуковых измерений в кристалле ДКДФ (при степени дейтерирования $x \approx 0.84$) обратной диэлектрической восприимчивости и обратного времени релаксации в окрестности фазового перехода в диапазоне температур от $(T_c - 2$ К) до $(T_c + 12$ К) при $T_c = 205.6$ К. Данные показывают, что в окрестности перехода обратная диэлектрическая восприимчивость подчиняется закону $\chi^{-1} = |T - T_0|/C + \text{const}$, с отношением констант Кюри — Вейса C в пара- и сегнетофазе около 12.4. Зависимость от температуры обратного времени релаксации представима в виде $\tau^{-1} = b|T - T_c| + \text{const}$, с отношением коэффициентов b в

сегнето- и парафазе около 7.5. Отсюда следует, что экспериментальное значение для отношения кинетического коэффициента, $\gamma_\sigma = \tau^{-1}\chi v_D/p^2$, в сегнето- и парафазе составляет около 0.6, что, согласно (11), соответствует скачку параметра порядка $\sigma_c \approx 0.8$. Последнее значение, в свою очередь, близко к экспериментальному значению $\sigma_c \approx 0.7$ при данной степени дейтерирования [6], что подтверждает справедливость формулы (11).

4. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВРЕМЕНИ РЕЛАКСАЦИИ: СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

С помощью уравнений (7), (8) мы подгоняли экспериментальные данные по температурной зависимости обратного времени релаксации τ^{-1} , полученного из ширины центрального пика в эксперименте по КРС в кристалле ДКДФ (при степени дейтерирования $x \approx 0.8$) [4] и из ультразвуковых измерений [5]. При подгонке данных ультразвуковых измерений частоту ν_T (3) брали при температуре фазового перехода T_c , т.е. считали постоянной ввиду малости рассматриваемого диапазона температур. В качестве энергетических параметров приближения кластеров ($\varepsilon, \omega, \gamma$) использовались результаты подгонки статической диэлектрической восприимчивости, соответствующей амплитуде центрального пика из того же эксперимента по КРС [3]. При этом мы использовали три набора параметров, соответствующих положительному, отрицательному и нулевому значениям параметра дального действия γ . Простой с вычислительной точки зрения случай с $\gamma = 0$ (уравнения (8), (9)) соответствует переходу второго рода в отличие от наблюдаемого перехода первого рода, близкого ко второму, и рассматривался в большей степени для контроля вычислений. В работе [23] утверждается, что экспериментальные значения производных по температуре от коэффициентов разложения термодинамического потенциала в ряд Ландау соответствуют набору параметров с $\gamma < 0$. Однако окончательного согласия относительно знака параметра γ на сегодняшний день нет. Детали вычисления среднего значения равновесного псевдоспина и диэлектрической восприимчивости представлены в работе [3]. В качестве целевой функции для подгонки экспериментальных данных для обратного времени релаксации $\tau_{ex}^{-1}(T)$ использовалась функция

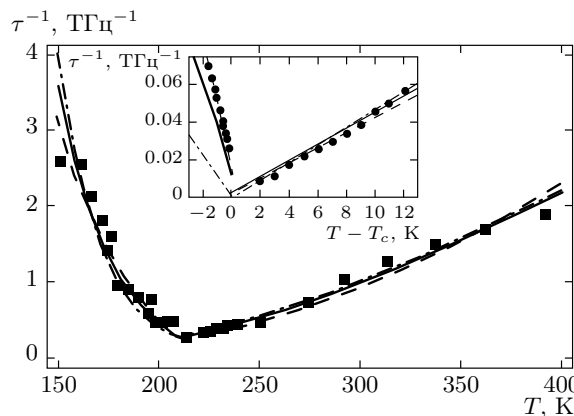


Рис. 2. Обратное время релаксации параметра порядка в кристалле ДКДФ в зависимости от температуры. Квадраты — данные из эксперимента по КРС [4], кружки (на вставке) — данные ультразвуковых измерений [5], сплошная линия соответствует подгонке экспериментальных данных с параметром дального действия $\gamma > 0$, штриховая — $\gamma < 0$, штрихпунктирная — $\gamma = 0$

Таблица. Результаты подгонки данных для обратного времени релаксации из эксперимента по КРС [4] (слева) и ультразвуковых измерений [5] (справа). Использовались параметры метода кластера из подгонки статической диэлектрической восприимчивости из эксперимента по КРС [3]: 1 — $(\varepsilon, \omega, \gamma) = (85, 719.8, 39.7)$ К, 2 — $(235, 727.4, -29.5)$ К, 3 — $(154.5, 793.6, 0)$ К

№	d , ТГц	ν , ТГц	ΔE , К	Q	$\nu_T(T_c)$, ТГц	Q
1	0.27	12.4	547	0.019	1.70	0.066
2	0.29	17.2	605	0.017	2.51	0.018
3	0.31	12.5	520	0.033	2.32	0.343

$$Q = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(1 - \frac{d + \tau^{-1}(T_i)}{\tau_{ex}^{-1}(T_i)} \right)^2, \quad (12)$$

в которой при подгонке данных ультразвуковых измерений полагалось $d = 0$.

Результаты подгонки τ^{-1} представлены на рис. 2 и в таблице. Прежде всего, отметим хорошее согласие экспериментальных данных и теоретических кривых как в широком диапазоне температур, так и непосредственно вблизи точки фазового перехода (рис. 2). Данные ультразвуковых измерений чуть лучше описываются набором параметров с $\gamma < 0$.

Отличие от нуля значения τ^{-1} в точке фазового перехода связано, согласно (7), с отличием от нуля $\chi^{-1}(T_c)$, которое для волнового вектора $\mathbf{q} = 0$ проистекает из слабой первородности фазового перехода. Однако в эксперименте измеряется диэлектрическая восприимчивость при конечных значениях волнового вектора, что приводит к дополнительному вкладу в χ^{-1} и τ^{-1} , который в последнем случае мы обозначили константой d . Учет взаимодействия неоднородной поляризации с электрическим полем, порождаемым этой поляризацией, приводит к дополнительному слагаемому в термодинамическом потенциале и значению обратной восприимчивости в точке фазового перехода $\chi^{-1}(\mathbf{q}, T_c) = 4\pi(q_z/q)^2$ [24]. В ультразвуковых измерениях [5] $q_z = 0$ при $q \sim 10^4 \text{ м}^{-1}$ и с достаточной точностью $\chi^{-1}(\mathbf{q}, T_c) = 0$, $d = 0$. По данным КРС ($q \sim 10^6 \text{ м}^{-1}$) подгоночные значения параметра d составили около 0.3 ТГц (таблица). Зная параметры условной элементарной ячейки в парафазе (содержащей 8 дейтронов) $a = b = 7.46 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $c = 6.96 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ [25], численное значение поляризации насыщения $P_s = p/v_D = 6.15 \cdot 10^{-2} \text{ Кл/м}^2$ [6], обратное время релаксации $\tau_{ex}^{-1}(T_c) = d \approx 0.3 \text{ ТГц}$, $\nu_T(T_c) \approx 2 \text{ ТГц}$ (см. таблицу) и $T_c = 209 \text{ К}$, из уравнения (7) найдем значение обратной восприимчивости $\chi^{-1}(\mathbf{q}, T_c) \approx 0.26 \text{ (СГС)}$. Вполне возможно, данное значение $\chi^{-1}(\mathbf{q}, T_c)$ соответствует некоторому небольшому значению $q_z \neq 0$ в эксперименте по КРС, либо проистекает из градиентных слагаемых, которые можно феноменологически добавить в термодинамический потенциал и которые дают вклад в $\chi^{-1}(\mathbf{q})$ пропорциональный q^2 [24].

Отношение коэффициента b в выражении для зависимости обратного времени релаксации от температуры в окрестности фазового перехода в сегнето- и парафазе, вычисленное по формулам (7), (8), составило 5.5, 8.2 и 2.3 по порядку для разных наборов параметров метода кластеров (таблица) в сравнении с 7.5 по результатам ультразвуковых измерений [5]. Лучшее согласие соответствует $\gamma < 0$.

По результатам подгонки данных КРС значение параметра ν_T , (3), при критической температуре $T_c = 209 \text{ К}$ составляет соответственно 1.81 ТГц, 1.90 ТГц и 2.08 ТГц, что близко к значениям этого параметра из подгонки данных ультразвуковых измерений, см. таблицу (лучшее согласие при этом наблюдается для набора параметров с $\gamma > 0$).

5. ОБСУЖДЕНИЕ

Для описания профиля потенциальной энергии протона (дейтрона) на водородной связи в рабо-

те [26] был предложен двойной потенциал Морзе, его параметры определялись из соответствия данным инфракрасной (ИК) и КРС-спектроскопии. Разность энергий первого возбужденного и основного состояний для кристалла ДКДФ, полученная из решения уравнения Шредингера в данном потенциале, составила $2130 \text{ см}^{-1} \approx 3000 \text{ К}$ при высоте потенциального барьера $4110 \text{ см}^{-1} \approx 5900 \text{ К}$. Схожий анализ этого же типа потенциала в работе [27] приводит к почти вдвое меньшему значению указанной разности энергий около $0.15 \text{ эВ} \approx 1800 \text{ К}$ при высоте барьера около $0.2 \text{ эВ} \approx 2400 \text{ К}$. Распределение импульса дейтрона, полученное из комптоновского рассеяния нейтронов в кристалле ДКДФ, соответствует частоте колебаний вдоль водородной связи равной $951 \text{ см}^{-1} \approx 1370 \text{ К}$ [28]. В то же время, анализ данных по некогерентному нейтронному рассеянию на основании активационного закона в параэлектрической фазе кристалла КДФ приводит к значению энергии активации около $37.1 \text{ мэВ} \approx 430 \text{ К}$ [29]. Имеющиеся результаты работ по изначальному (*ab initio*) численному моделированию кристалла также значительно разнятся. Высота потенциального барьера на водородной связи была предсказана в районе $0.08 \text{ эВ} \approx 930 \text{ К}$ для кристалла КДФ [30], $0.48 \text{ эВ} \approx 5600 \text{ К}$ [31], $1140 \text{ см}^{-1} \approx 1640 \text{ К}$ [32] и $550\text{--}700 \text{ К}$ [33] для кристалла ДКДФ.

Наше рассмотрение изначально предполагало значение энергии активации E_a больше потенциальной энергии φ , которая, как можно убедиться, стремится к значению $\omega \approx 720 \text{ К}$ при низких температурах и превышает полученное нами значение $E_a \approx 600 \text{ К}$ при температурах ниже 150 К . Условие $E_a > \omega$ также необходимо для того, чтобы величина барьера для потенциала на рис. 1в была положительной, а состояние пары Такаги на рис. 1б было устойчивым. Причину полученного нами заниженного значения E_a мы указать затрудняемся. Увеличению численного значения E_a на рис. 2 соответствует большая кривизна кривой при $T > T_c$ и меньшая, вплоть до изменения знака, кривизна при $T < T_c$. Наш результат свидетельствует в пользу, по крайней мере, не слишком большого значения энергии активации, действительное значение которого, возможно, близко к $T = 900 \text{ К}$, как это следует из экспериментов по ЯМР [18, 19, 35], см. обсуждение после уравнений (8), (9). В этом случае низкий потенциальный барьер $E_a - \omega \approx 200 \text{ К}$ на рис. 1в должен означать высокую частоту туннелирования дейтрона, что, однако, не наблюдается в экспериментах по нейтронному рассеянию [28]. Отсутствие туннелирования, в свою очередь, может быть связано с

сильным взаимодействием дейтрона с ближайшими ионами Р, К, О в элементарной ячейке, в результате чего нужно рассматривать туннелирование не отдельного дейтрона, а структурной группы атомов, которое из-за значительной массы частиц может оказаться незначительным даже в случае очень низкого потенциального барьера [33]. Что касается приведенных выше данных нейтронного рассеяния, КРС- и ИК-спектроскопии, то они хорошо согласуются с энергией активации потенциала на рис. 1б равной $E_a + \omega \approx 1600$ К. Действительно, поскольку число пар Такаги в парафазе пропорционально $\exp(-\beta\omega)$ и совсем незначительно в сегнетофазе, большая часть дейтронов, которые дают вклад в рассеяние, находятся именно в данном потенциале. В этом случае, однако, трудно объяснить наблюдаемое распределение по импульсам протонов в эксперименте по комptonовскому рассеянию нейтронов в КДФ, которое указывает на когерентное движение протонов в обеих ямах в парафазе [34]. В рамках нашего рассмотрения такое движение возможно только для потенциала на рис. 1в, но число групп Такаги, как сказано выше, даже в парафазе невелико.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе рассмотрена динамика параметра порядка на микроскопическом уровне в кристалле ДКДФ в рамках псевдоспиновой модели в четырехчастичном кластерном приближении. Из сопоставления микроскопического описания и феноменологической теории Ландау–Халатникова делается вывод о скачке кинетического коэффициента в точке фазового перехода, численное значение которого хорошо согласуется с данными ультразвуковых измерений [5]. Подгонка температурной зависимости обратного времени релаксации, полученного из ширины центрального пика в эксперименте по КРС [4] в широком диапазоне температур, дает заниженную оценку численного значения энергии активации перескока дейтрона между двумя минимумами потенциала на водородной связи около $T = 600$ К, тогда как правильное значение, скорее всего, должно быть близко к $T = 900$ К, как это следует из данных по ЯМР [35]. Теоретические вычисления с отрицательным и положительным значениями параметра дальнего действия γ приближения кластеров дают примерно одинаковую степень согласия с экспериментальными данными, что не позволяет отдать предпочтение одному из них.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований Отделения физических наук РАН (П.8) (проект П.5.3).

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Лайнс, А. Гласс, *Сегнетоэлектрики и родственные им материалы*, Мир, Москва (1981).
2. G. A. Jeffrey and W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (1991).
3. В. А. Абалмасов, А. М. Пугачёв, Н. В. Суровцев, ФТТ **53** (7), 1301 (2011).
4. В. К. Малиновский, А. М. Пугачёв, Н. В. Суровцев, ФТТ **50**, 1090 (2008).
5. E. Litov and E. A. Uehling, Phys. Rev. B **1**, 3713 (1970).
6. В. Г. Вакс, *Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков*, Наука, Москва (1973).
7. В. А. Струков, А. П. Леванюк, *Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах*, Наука, Москва (1983).
8. R. J. Glauber. J. Math. Phys. **4**, 294 (1963).
9. R. R. Levitskii, I. R. Zachek, A. S. Vdovych, and S. I. Sorokov, Condens. Matter Phys. **12**, 75 (2009).
10. K. Yoshimitsu and T. Matsubara, Prog. Theor. Phys. Suppl. **109**, 36 (1968).
11. R. M. Hill and S. K. Ichiki, Phys. Rev. **130**, 150 (1963).
12. S. Yoshioka, Y. Tsujimi, and T. Yagi, Sol. St. Comm. **106**, 577 (1998).
13. T. Hikita, Y. Jiang, A. Satoh, and K. Itoh, Ferroelectrics **217**, 223 (1998).
14. W. P. Mason, Phys. Rev. **72**, 854 (1947).
15. R. Blinc and S. Svetina, Phys. Rev. **147**, 430 (1966).
16. R. Blinc, Ferroelectrics **301**, 3 (2004).
17. В. А. Абалмасов, А. С. Юрков, ФТТ **54** (5), 924 (2012).
18. H. B. Silsbee, E. A. Uehling, and V. H. Schmidt, Phys. Rev. **133**, A165 (1964).
19. V. H. Schmidt, Phys. Rev. **164**, 749 (1967).
20. R. Kind, P. M. Cereghetti, C. A. Jeitziner, B. Zalar, J. Dolinšek, and R. Blinc, Phys. Rev. Lett. **88**, 195501 (2002).

21. R. Blinc and B. Zeks, *Ferroelectrics* **72**, 193 (1987).
22. Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский, *Теоретическая физика*, Т. 10. *Физическая кинетика*, Наука, Москва (2001); Л. Д. Ландау, И. М. Халатников, ДАН СССР **XCVI** (3), 469 (1954).
23. S. Torstveit, *Phys. Rev. B* **20**, 4431 (1979).
24. В. Л. Гинзбург, А. П. Леванюк, А. А. Собянин, *УФН* **130** (4), 615 (1980).
25. R. J. Nelmes, Z. Tun, and W. F. Kuhs, *Ferroelectrics* **71**, 125 (1987).
26. M. C. Lawrence and G. N. Robertson, *Ferroelectrics* **34**, 179 (1981).
27. H. Mashiyama and J. Korean, *Phys. Soc.* **46**, 63 (2005).
28. G. Reiter, A. Shukla, P. M. Platzman, and J. Mayers, *New J. Phys.* **10**, 013016 (2008).
29. Y. Yamada and S. Ikeda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 3691 (1994).
30. Y. G. Hao, X. Y. Sun, and N. S. Dalal, *Ferroelectrics* **132**, 165 (1992).
31. Q. Zhang, F. Chen, N. Kioussis, S. G. Demos, and H. B. Radousky, *Phys. Rev. B* **65**, 024108 (2001).
32. B. Silvi, Z. Latajka, and H. Ratajczak, *Ferroelectrics* **150**, 303 (1993).
33. S. Koval, J. Kohannof, J. Lasave, G. Colizzi, and R. L. Migoni, *Phys. Rev. B* **71**, 184102 (2005).
34. G. Reiter, J. Mayers, and P. Platzman, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 135505 (2002).
35. V. H. Schmidt and E. A. Uehling, *Phys. Rev.* **126**, 447 (1962).