

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

П 371

P17-87-545

Н.М.Плакида, В.Салейда

НЕСОБСТВЕННЫЙ
СЕГНЕТОЭЛАСТИЧЕСКИЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД
В СУПЕРИОННОМ КРИСТАЛЛЕ $Rb_3H(SeO_4)_2$

Направлено в журнал "physica status solidi"

1987

Введение

В последнее время интенсивно исследуется новый класс изоструктурных, суперионных кристаллов с водородными связями типа $Me_3H(AO_4)_2$, где $Me = K, Cs, Rb, NH_4$ и $A = S, Se$ /1-8/.

В этих соединениях обнаружен ряд структурных фазовых переходов (ФП). Кристаллы $(NH_4)_3H(SO_4)_2$, $Rb_3H(SO_4)_2$ и $Rb_3H(SeO_4)_2$ ($TRHSe$), которые при комнатной температуре структурно изоморфны (пр. гр. $C_{2h}^6 (C2/c)$), имеют ФП со изменением трансляционных свойств $C_{2h}^6 \rightarrow D_{3d}^5$ при температурах, соответственно, 413 К^{5/}, 339 К^{7/} и 446 К^{6/}. В этих кристаллах экспериментально установлено, что вблизи температур соответствующих ФП происходит сильное повышение ионной проводимости σ , которая обусловлена диффузией протонов. Это явление позволяет считать эти кристаллы суперионными проводниками. В частности, в кристалле $TRHSe$ получены следующие значения:

$$\begin{aligned} \sigma(T=293 \text{ K}) &\simeq 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}; & \sigma(T \approx T_c = 447 \text{ K}) &\simeq \\ &(10^{-4} + 10^{-3}) \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}; & & \\ \sigma(T \approx T_{c2} = 606 \text{ K}) &\simeq 10^{-2} + 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}, \end{aligned}$$

где T_{c2} - температура второго ФП^{8/}. Поскольку кристаллографические исследования^{8/} показывают, что структурный ФП в этом кристалле при $T_c = 447 \text{ K}$ сопровождается разупорядочением протонов, то можно считать, что высокое повышение проводимости при $T > T_c$ обусловлено ФП типа порядок - беспорядок (второго рода) при температуре T_c . В связи с этим значительный интерес представляет построение теории ФП в суперионных кристаллах обсуждаемого типа. В настоящей работе рассматривается феноменологическая теория ФП при $T_c = 450 \text{ K}$ в кристалле $Rb_3H(SeO_4)_2$; обсуждаются особенности термодинамических характеристик и ионной проводимости в этом кристалле.

В следующем разделе обсуждается кристаллографическая структура $TRHSe$; теоретико-групповой и термодинамический анализ приведен в разделах 3 и 4. Протонная проводимость σ рассматривается в разделе 5.

2. Кристаллическая структура

Выше температуры фазового перехода $T_C = 446$ К кристалл относится к ромбоэдрической сингонии: пр. гр. $D_{3d}^5 (R\bar{3}m)$; $\alpha_R = 8,29 \text{ \AA}$; $\alpha_R = 43,10^\circ$; $Z = 1/4,8/$. Отметим, что группы SeO_4 расположены вдоль пространственной диагонали ромбоэдра (см. рис.1)

Ниже T_C кристалл $TRHSe$ относится к моноклинной сингонии: пр. гр. C_{2h}^6 ; $a_m = 15,42 \text{ \AA}$, $b_m = 10,48 \text{ \AA}$; $c_m = 6,09 \text{ \AA}$; $\beta_m = 77,09^\circ$; $Z = 4/4/$. В отличие от данных работы [4] нами применяется первая установка осей моноклинной системы [9].

На рис. 1 представлен принятый в настоящей работе выбор примитивных ячеек в пара- и ферромагнитической фазах векторы $\vec{t}_1, \vec{t}_2, \vec{t}_3$ выбраны согласно [10]. Соотношения между векторами трансляции и объемами примитивных ячеек V_T и V_R следующие: $\vec{t}_1 = \vec{a}_R + \vec{c}_R - 2\vec{b}_R$, $\vec{a}_m = \vec{a}_R + \vec{c}_R$, $\vec{t}_2 = \vec{a}_R$, $\vec{b}_m = \vec{a}_R + \vec{c}_R - 2\vec{b}_R$, $\vec{t}_3 = \vec{c}_R$, $\vec{c}_m = \vec{a}_R - \vec{c}_R$, $V_T/V_R = 2$.

На рис. 2 показана проекция векторов трансляции на плоскость ромбоэдрической системы координат.

При сопоставлении элементарных ячеек моноклинной ($\vec{a}_m, \vec{b}_m, \vec{c}_m$) и ромбоэдрической (в гексагональной установке $a_H = b_H = 6,12 \text{ \AA}$, $c_H = 22,63 \text{ \AA}$) фазы оказывается, что ось OZ_m является осью OX_1 гексагональной системы координат (рис.2). При этом несоответствие осей: OX' ортогональной системы координат моноклинной фазы (на рис.2 $OX' \perp$ плоскости $Y_m Z_m$ и $OX' \perp OY_m$, $OX' \perp OZ_m$) и OZ ромбоэдрической составляет угол $\approx 0,2^\circ/4'$. Таким образом, при ФП в $TRHSe$ происходят лишь небольшие атомные смещения.

3. Теоретико-групповой анализ

Кристаллографические данные, приведенные в предыдущем разделе, позволяют определить вектор k зоны Бриллюэна (ЗБ) параэластической фазы, с которым связано неприводимое представление (НП) пространственной группы $T_n(k)$, индуцирующее ФП в $TRHSe$. Согласно [11] вектор k определяется из условий:

$$e^{-ik\vec{t}_i} = 1, \quad i=1,2,3. \quad (1)$$

$$e^{-ik\vec{a}_R} = e^{-ik\vec{c}_R} = 1 \neq e^{-ik\vec{t}_n}, \quad (2)$$

так как вектор \vec{b}_R не сохраняется при ФП.

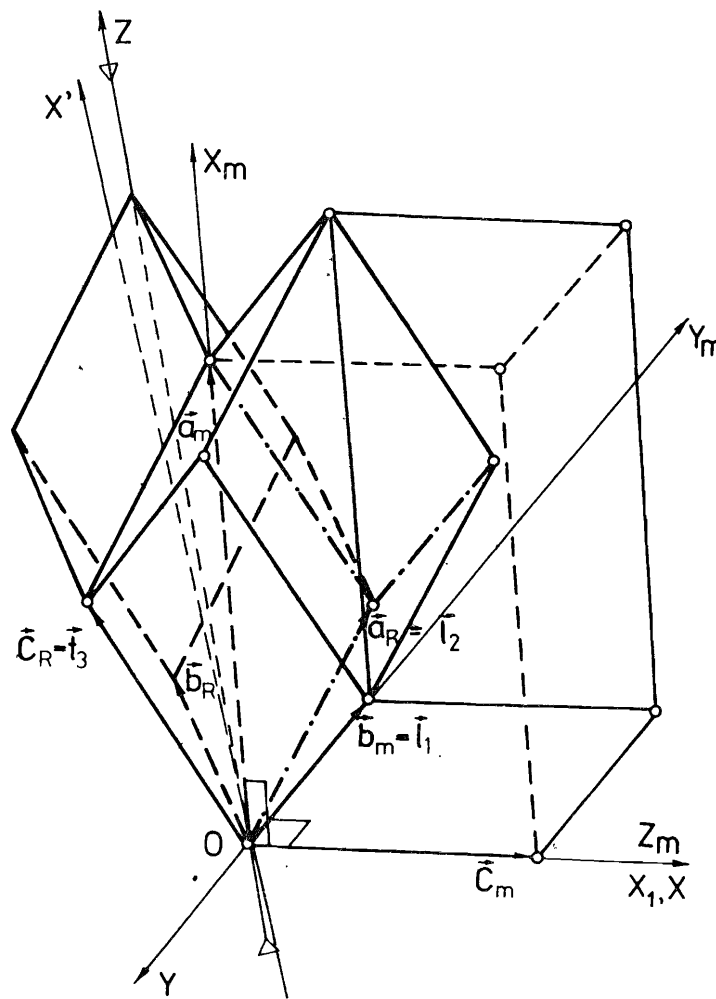


Рис. 1
Примитивные ячейки ромбоэдрической и моноклинной фазы $TRHSe$

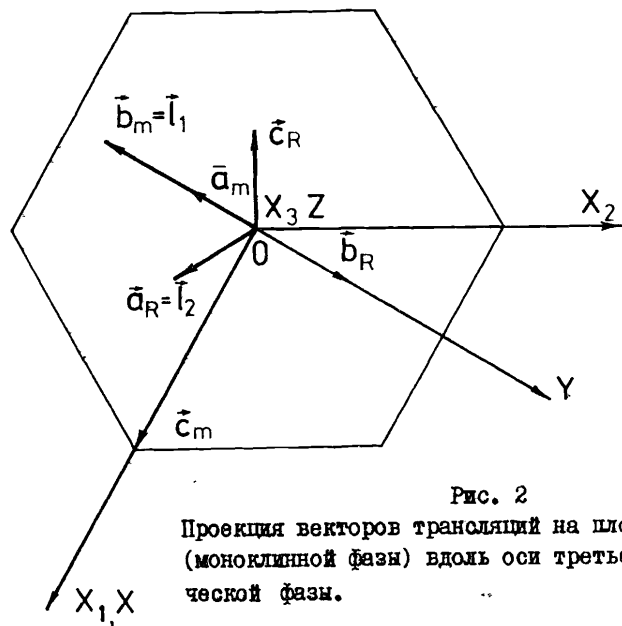


Рис. 2
Проекция векторов трансляций на плоскость (моноклинной фазы) вдоль оси третьего порядка ромбоэдрической фазы.

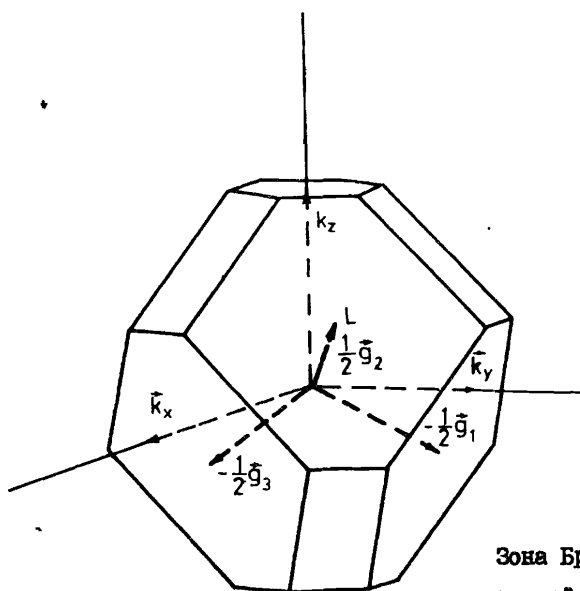


Рис. 3
Зона Бриллюэна для ромбоэдрической решетки при $a > \sqrt{2}c$.

Единственным вектором из первой ЗБ является $\vec{k} = \frac{1}{2} \vec{g}_2$, где $(\vec{g}_1, \vec{g}_2, \vec{g}_3)$ – векторы обратной решетки, сопряженные векторам $(\vec{a}_R, \vec{b}_R, \vec{c}_R)$. Вектор $\vec{k} = \frac{1}{2} \vec{g}_2$ соответствует точке L /10/ ЗБ ромбоэдрической фазы (см. рис. 3). Так как в кристалле $TRHSe$ ниже T_c , экспериментально **наблюдаются сегнетоэлектрические домены** /8/, ФП при $T = 446$ К является несобственным сегнетоэластическим ФП (НСЭП) $(\vec{k} \neq 0)$ /12/, и изменение трансляционных свойств (удвоение объема примитивной ячейки ниже T_c) происходит из-за удвоения трансляции вдоль \vec{b}_R . Теоретико-групповой анализ НСЭП $D_{3d}^5 \rightarrow C_{2h}^6$ /13/ индуцированного НП $T_n(\vec{k} = \frac{1}{2} \vec{g}_2)$, впервые был рассмотрен Торресом /13/ в случае кристалла ортофосфата свинца $Pb_3(PO_4)_2$, изоструктурного $TRHSe$.

Принятая нами система координат, а также полученные нами соотношения между векторами примитивных трансляций (I) совпадают с данными работы Торреса, что позволяет использовать результаты работы /13/. Отметим, что, согласно Ковалеву /14/, все малые представления T_n группы $G_n(\vec{k} = \frac{1}{2} \vec{g}_2)$ одномерные. Так как звезда \vec{k} содержит всего 3 луча, размерность $T_n(\vec{k} = \frac{1}{2} \vec{g}_2)$ равна 3, а параметр порядка Ψ трехкомпонентный.

4. Термодинамический анализ

Термодинамический потенциал Φ , согласно /12, 13/, записывается в виде суммы

$$\Phi = \Phi_{ord}(\varphi_i) + \Phi_{el}(e_i) + \Phi_{int}(\varphi_i, e_i), \quad (3)$$

где $\Phi_{ord}(\varphi_i)$ описывает вклад трехкомпонентного параметра порядка $\Psi = (\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3)$,

$$\begin{aligned} \Phi_{ord}(\varphi_i) = & \frac{\alpha_0}{2}(\varphi_1^2 + \varphi_2^2 + \varphi_3^2) + \frac{\beta_1}{4}(\varphi_1^4 + \varphi_2^4 + \varphi_3^4) + \\ & + \frac{\beta_2}{2}(\varphi_1^2 \varphi_2^2 + \varphi_2^2 \varphi_3^2 + \varphi_1^2 \varphi_3^2) + \frac{\gamma}{6}(\varphi_1^6 + \varphi_2^6 + \varphi_3^6) + \frac{\delta}{2} \varphi_1^2 \varphi_2^2 \varphi_3^2 + \\ & + \gamma_3 [\varphi_1^4(\varphi_2^2 + \varphi_3^2) + \varphi_2^4(\varphi_1^2 + \varphi_3^2) + \varphi_3^4(\varphi_1^2 + \varphi_2^2)] \end{aligned} \quad (4)$$

$\Phi_{el}(e_i)$ – энергия упругой деформации e_i ($i = 1, \dots, 6$ в обозначениях Фойгта /15/);

$$\begin{aligned} \Phi_{el}(e_i) = & \frac{C_{11}}{2}(e_1^2 + e_2^2) + \frac{C_{33}}{2}e_3^2 + \frac{C_{44}}{2}(e_4^2 + e_5^2) + \\ & + C_{12}e_1e_2 + \frac{C_{11}-C_{12}}{4}e_6^2 + C_{13}e_3(e_1+e_2) + C_{14}e_5e_6 + \\ & + C_{14}e_4(e_1-e_2) + B_1(e_1+e_2) + B_3e_3, \end{aligned} \quad (5)$$

$\Phi_{int}(\varphi_i, e_i)$ - энергия взаимодействия параметра порядка и упругих деформаций:

$$\begin{aligned} \Phi_{int}(\varphi_i, e_i) = & \frac{\lambda_1}{2}(e_1+e_2)(\varphi_1^2 + \varphi_2^2 + \varphi_3^2) + \frac{\lambda_2}{2}e_3(\varphi_1^2 + \varphi_2^2 + \varphi_3^2) \\ & + \frac{\lambda_3}{2}[e_4(\varphi_1^2 + \varphi_3^2 - 2\varphi_2^2) + \sqrt{3}e_5(\varphi_1^2 - \varphi_3^2)] + \\ & + \frac{\lambda_4}{2}[(e_1 - e_2)(\varphi_1^2 + \varphi_3^2 - 2\varphi_2^2) + 2\sqrt{3}e_6(\varphi_1^2 - \varphi_3^2)]. \end{aligned} \quad (6)$$

В равновесном состоянии значения компонент тензора деформации определяются из уравнений

$$\frac{\partial \Phi}{\partial e_i} = 0, \quad i=1, \dots, 6. \quad (7)$$

Отсюда следует, что

$$\begin{aligned} e_1 = & \frac{1}{2}(e_{(1)}^1 + e_{(-)}x^2 + e_{(1)}^0\bar{\varphi}^2), \quad e_2 = \frac{1}{2}(e_{(1)}^1 + e_{(1)}^0\bar{\varphi}^2 - e_{(-)}x^2), \\ e_3 = & e_3^1 + e_3^0\bar{\varphi}^2, \quad e_4 = e_4^0x^2, \quad e_5 = e_5^0\mu^2, \\ e_6 = & e_6^0\mu^2, \end{aligned} \quad (8)$$

где

$$\begin{aligned} e_{(1)}^1 = & -\frac{2(C_{13}e_3^1 + \lambda_1)}{C_{11} + C_{12}}, \quad e_{(1)}^0 = -\frac{2(C_{13}e_3^0 + \lambda_1)}{C_{11} + C_{12}}, \\ e_{(-)} = & \frac{2(C_{44}\lambda_4 - C_{14}\lambda_3)}{2C_{14}^2 + C_{44}(C_{12} - C_{11})}, \quad e_3^0 = \frac{2C_{13}\lambda_1 - \lambda_2(C_{11} + C_{12})}{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2}, \end{aligned}$$

$$e_3^1 = \frac{2C_{13}B_2 - B_3(C_{11} + C_{12})}{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2}, \quad e_6^0 = \frac{2(\lambda_3 C_{14} - \lambda_4 C_{44})}{C_{44}(C_{11} - C_{12}) - 2C_{14}^2},$$

$$e_5^0 = -(\sqrt{3}\lambda_3 + C_{14}e_6^0)/C_{44}, \quad \bar{\varphi}^2 = \varphi_1^2 + \varphi_2^2 + \varphi_3^2,$$

$$\mu^2 = \varphi_1^2 - \varphi_3^2, \quad x^2 = \bar{\varphi}^2 - 3\varphi_2^2.$$

Ниже мы рассмотрим однолучевый вариант НФП, когда ФП идет только по одному лучу звезды: $\vec{k} = \vec{g}_2/2$, т.е.

$$\varphi_1 = \varphi_3 = 0, \quad \varphi = \varphi_2 \neq 0.$$

Это согласуется с моноклинной симметрией сегнетоэластической фазы, в которой $e_5 = e_6 = 0$, $e_4 \neq 0$ (так как, ОХ является осью второго порядка, см. рис. 1 и 2). В этом случае, подставив в выражения (4+6) равновесные значения компонент тензора деформации (8), получаем

$$\Phi_1 = \frac{\alpha}{2}\varphi^2 + \frac{\beta}{4}\varphi^4 + \frac{\gamma}{6}\varphi^6, \quad (9)$$

где эффективные параметры модели $\frac{1}{2}\alpha = \frac{1}{2}\alpha_0 + A$, $\frac{\beta}{4} = \frac{\beta_1}{4} + C$,

$$\begin{aligned} A = & e_{(1)}^1 e_{(1)}^0 (C_{12} + C_{11}/2)/2 + e_3^0 (C_{33}e_3^1 + C_{13}e_{(1)}^1 + B_3) + \lambda_1 e_{(1)}^1 + \\ & + B_1 e_{(1)}^0 + e_3^1 (C_{13}e_{(1)}^0 + \lambda_2), \quad C = e_{(1)}^0 (C_{12}e_{(1)}^0/2 + C_{13}e_3^0 + \lambda_1) + \\ & + e_{(-)} (C_{11}e_{(-)}/2 - C_{12}e_{(-)} + 4C_{14}e_4^0 + \lambda_4) + \\ & + e_3^0 (C_{33}e_3^0/2 + \lambda_2) + e_4^0 [e_4^0 (2C_{44} + C_{11}/8) + 4\lambda_3]. \end{aligned}$$

За счет взаимодействия параметра порядка с упругими деформациями, параметр β эффективного потенциала (9) является отрицательным. Поэтому в кристалле $TRHSe$ при $T_C = 447$ происходит ФП первого рода, что подтверждают эксперименты по рассеянию света Мандельштама-Бриллюэна и по измерениям ионной проводимости^[8]. Уравнение для параметра порядка имеет вид

$$\varphi(\alpha + \beta \varphi^2 + \gamma \varphi^4) = 0. \quad (I0)$$

Предполагая, как обычно, $\alpha = \alpha_1(T - T_0)$, где T_0 - температура Кюри - Вейсса, для $\beta < 0$ находим, что при $T > T_c = T_0 + 3\beta^2/16\alpha_1\gamma$ (T_c - является температурой ФП первого рода) $\varphi = 0$, а при $T < T_c$ получаем

$$\varphi(T) = \left\{ \frac{\varphi_0^2}{3} \left[2 + \left[4 - 3(T - T_0)/(T_c - T_0) \right]^{1/2} \right] \right\}^{1/2}, \quad (I1)$$

где
$$\varphi_0^2 = -\frac{3\beta}{4\gamma}.$$

Как показывает эксперимент^{/8/}, в TRHSe происходит ФП первого рода, близкий ко второму, что возможно в случае, когда $\beta \rightarrow 0$. При этом зависимость параметра порядка от температуры имеет вид

$$\varphi(T) = \sqrt[4]{\frac{\alpha_1}{\gamma} (T_0 - T)}, \quad (I2)$$

характерный для трикритической точки. Тензор спонтанных деформаций (ТСД) низкотемпературной фазы, согласно^{/16,17/}, в принятой нами системе координат имеет вид

$$\begin{pmatrix} -e_{11}^c & 0 & 0 \\ 0 & e_{11}^c & e_{23}^c \\ 0 & e_{23}^c & 0 \end{pmatrix}, \quad (I4)$$

где $e_{11}^c = (e_1 - e_2)/2$ и e_{23}^c являются зависящими от температуры величинами. Приведем вид ТСД для двух других доменов, который может быть получен из (I4) после поворота вокруг оси на угол $\pm 120^\circ$:

$$\begin{pmatrix} e_{11}^c/2 & \sqrt{3}e_{11}^c/2 & -\sqrt{3}e_{23}^c/2 \\ 0 & -e_{11}^c/2 & -e_{23}^c/2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (I5)$$

$$\begin{pmatrix} e_{11}^c/2 & -\sqrt{3}e_{11}^c/2 & \sqrt{3}e_{23}^c/2 \\ 0 & -e_{11}^c/2 & -e_{23}^c/2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (I6)$$

На основе существующих данных^{/8/} мы можем определить значения компонент ТСД в TRHSe при компонентной температуре, которые согласно^{/16,17/}, равны

$$e_{11}^c(T=293K) = \frac{c_m - b_m/\sqrt{3}}{2c_m} = 3,5 \cdot 10^{-3},$$

$$e_{23}^c(T=293K) = \frac{b_m - 3a_m \cos \gamma_m}{6a_m \sin \gamma_m} = 1,5 \cdot 10^{-3}.$$

Определим в рамках рассматриваемой нами модели температурные зависимости компонент ТСД, тензора деформации (ТД) и тензора упругих постоянных C_{dp} кристалла.

На основе (8), (I2), (I4) получаем

$$e_{11}^c = -e_{(-)} \varphi^2(T), \quad (I7a)$$

$$e_{23}^c = -2e_4^0 \varphi^2(T), \quad (I7b)$$

$$e_1 = e_{(+)}/2 + [e_{(+)}^0 - 2e_{(-)}] \varphi^2(T)/2, \quad (I8a)$$

$$e_2 = e_{(+)}^0/2 + [e_{(+)}^0 + 2e_{(-)}] \varphi^2(T)/2, \quad (I8b)$$

$$e_3 = e_3^1 + e_3^0 \varphi^2(T), \quad (I8b)$$

$$e_4 = e_4^0 \varphi^2(T), \quad (I8g)$$

$$\bar{C}_{11} = \begin{cases} C_{11} & , T > T_c, \\ C_{11} + \Delta C_{11} = C_{11} + \frac{\lambda_1 - 2\lambda_4}{2(e_{(+) }^0 - 2e_{(-)})} & , T < T_c, \end{cases} \quad (I9a)$$

$$\bar{C}_{22} = \begin{cases} C_{22} & , T > T_c, \\ C_{22} + \Delta C_{22} = C_{22} + \frac{\lambda_1 + 2\lambda_4}{2(e_{(+) }^0 + 2e_{(-)})} & , T < T_c, \end{cases} \quad (I9b)$$

$$\bar{C}_{33} = \begin{cases} C_{33} & , T > T_c, \\ C_{33} + \Delta C_{33} = C_{33} + \lambda_2/2e_3^0 & , T < T_c, \end{cases} \quad (I9b)$$

$$\bar{C}_{44} = \begin{cases} C_{44} & , T > T_c, \\ C_{44} + \Delta C_{44} = C_{44} + \lambda_3 / 2e_4^0 & , T < T_c. \end{cases} \quad (19г)$$

Отметим, что в точке фазового перехода значения скачков этих величин равны

$$\begin{aligned} \Delta e_{11}^c &= -e_{11}^0 \varphi^2(T_c), \quad \Delta e_{23}^c = -2e_4^0 \varphi^2(T_c), \\ \Delta e_1 &= \frac{1}{2}(e_{11}^0 - 2e_{11}^0) \varphi^2(T_c), \quad \Delta e_2 = \frac{1}{2}(e_{11}^0 + 2e_{11}^0) \varphi^2(T_c), \\ \Delta e_3 &= e_3^0 \varphi^2(T_c), \quad \Delta e_4 = e_4^0 \varphi^2(T_c), \quad \Delta e_5 = \Delta e_6 = 0, \\ \Delta C_{11} &= (\lambda_1 - 2\lambda_2) / 2(e_{11}^0 - 2e_{11}^0), \quad \Delta C_{33} = \lambda_2 / 2e_3^0, \\ \Delta C_{22} &= (\lambda_1 + 2\lambda_2) / 2(e_{11}^0 + 2e_{11}^0), \quad \Delta C_{44} = \lambda_3 / 2e_4^0. \end{aligned}$$

5. Обсуждение

Сопоставим полученные результаты с имеющимися экспериментальными данными. Как отмечено в работе /8/, ионная проводимость σ кристалла $TRHSe$ при $T \leq T_c$ может быть записана в виде

$$\sigma(T) = \frac{A}{T} \exp[-E(\varphi)/kT], \quad (20)$$

где $E(\varphi) = E_0 + \Delta U(\varphi)$, $E_0 = 0,31$ эВ, а $\Delta U(\varphi)$ определяет изменение энергии активизации за счет деформации решетки. Полагая, что $\Delta U(\varphi)$ пропорционально деформации e_4 и учитывая, что $e_4 \sim \varphi^2$, находим $\Delta U(\varphi) \sim \lambda_3 \sqrt{T_0 - T}$, что соответствует зависимости, полученной в /8/. Для проверки этой зависимости представляет интерес независимое измерение зависимости: компонент ТДС и компонент тензора упругих постоянных от температуры (см. выражения (17)-(19) при $T \rightarrow T_0$). Как показывают кристаллографические данные /4,8/, НСФП сопровождается разупорядочением протонов в решетке, так что при $T > T_c$ протоны занимают трехкратные позиции в ромбоэдрической фазе с вероятностью 1/3.

Соответствующий этому ФП типа порядок - беспорядок в протонной подсистеме скачок энтропии $\Delta S/R \approx R \ln 3 \sim 1,1 R$ согласуется с экспериментальными данными для изоморфного кристалла $(NH_4)_3 H(SO_4)_2$ где $\Delta S/R = 1,26 / 18/$. Поэтому НСФП в кристалле $Rb_3 H(SeO_4)_2$ /6/ а также в $(NH_4)_3 H(SO_4)_2$ /5/ и $Rb_3 H(SO_4)_2$ /7/ можно связать с разупорядочением протонов в решетке, сопоставляя параметр порядка

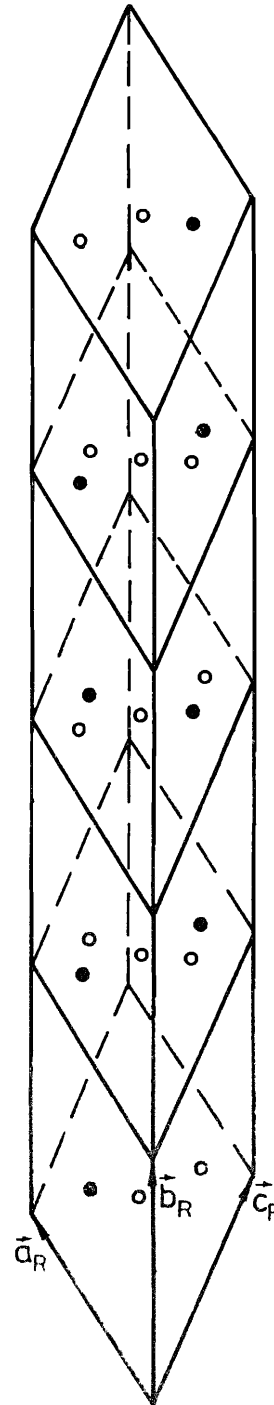


Рис. 4
Высокотемпературная структура $TRHSe$ /4/.
Светлые и чёрные точки показывают эквивалентные трехкратные позиции протонов. Тёмные точки показывают положение протонов в низкотемпературной фазе.

$\bar{\psi}$ со средними числами заполнения протонов трехкратных позиций в ромбоэдрической фазе, показанных на рис. 4. На нем изображены 4 примитивные ячейки ромбоэдрической фазы $TRHSe$. Атомы рубидия находятся в вершинах и вдоль пространственной диагонали (2 атома) ромбоэдра, где расположены также 2 группы SeO_4 . Светлые и темные кружки показывают положения протонов в высокотемпературной фазе, а только темные кружки – их положения при упорядочении в моноклинной фазе. Микроскопическая теория ФП типа порядок – беспорядок в протонной подрешетке на основе этой модели упорядочения будет рассмотрена в следующей работе.

В заключение авторы благодарят Л.А.Шувалова, А.В.Баранова и И.А.Бескровного за полезные обсуждения.

Литература

1. S. Suzuki, Y. Makita. Acta Cryst. B34, 732 (1978).
2. P.A. Leclaire, M. Ledesert, J. C. Monier, A. Daond, M. Damak. *ibid.* B41, 209 (1985).
3. S. Fortier, M.E. Fraser, R.D. Heyding. *ibid.* C41, II39 (1985).
4. I.P. Makarova, I.A. Blerin, N.M. Shagina. Kristallografiya 31, 178 (1986).
5. S. Suzuki, J. Phys. Soc. Japan 47, I205 (1979).
6. M. Ichikava. *Ibid.* 47 68I (1979).
7. M. Ichikava. *Ibid.* 45 355 (1978).
8. A.I. Baranov, I.P. Makarova, L.A. Muriadian, L.I. Simonov, A.W. Triegublenko, L.A. Shuvalov. Kristallografiya 32, 987 (1987).
9. N.F.M. Henry, K. Lonsdale. International Tables for X-Ray Crystallography, vol. I, 1969.
10. J.C. Bradley, A.P. Cracknell. The Mathematical Theory of Symmetry in Solids, Clarendon Press, Oxford 1972 (page 82).
11. B.B. Levranic, T. Shigevari. Sol. St. Comm. 13, I329 (1973).
12. J.C. Toledano, P. Toledano. Phys. Rev., B21, II39 (1980).
13. J. Torres. Phys. st. sol. (b) 71, I4I (1975).
14. O.B. Kovalev. Irreducible and inductive representation and corepresentation of Fedorov groups, Izd. Nauka, Moskva, 1986. (In Russian).
15. O. Aizu. J. Phys. Soc. Japan, 28, 706 (1970).
16. J. Sapriel. Phys. Rev., B12, 5128 (1925).
17. S. Suzuki et all. J. Phys. Soc. Jap. 47, 874 (1979).

Рукопись поступила в издательский отдел
15 июля 1987 года.

Плакида Н.М., Салейда В. P17-87-545
Несобственный сегнетоэластический фазовый переход
в суперионном кристалле $Rb_3H(SeO_4)_2$

Предложена феноменологическая теория несобственного сегнетоэластического фазового перехода, который происходит в суперионном кристалле $Rb_3H(SeO_4)_2$ с водородными связями при $T_c = 447$ К. Рассчитаны температурные зависимости компонент тензоров спонтанных деформаций и упругих постоянных, а также ионной проводимости вблизи точки фазового перехода. Коротко обсуждена возможная микроскопическая модель фазового перехода типа порядок – беспорядок в протонной подсистеме.

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1987

Перевод авторов

Plakida N.M., Saleida V. P17-87-545
Improper Ferroelastic Phase Transition
in Superionic Crystal $Rb_3H(SeO_4)_2$

The phenomenological theory of improper ferroelastic phase transition, the superionic hydrogen-bonded $Rb_3H(SeO_4)_2$ crystals undergo at $T_c = 447$ K, is presented. The temperature dependences of components of the spontaneous deformation tensor, elastic coefficient tensor and electric conductivity in the vicinity of phase transition are calculated. A possible microscopic model of order-disorder type of the phase transition in a proton subsystem is discussed briefly.

The investigation has been performed at the Laboratory of Theoretical Physics, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1987