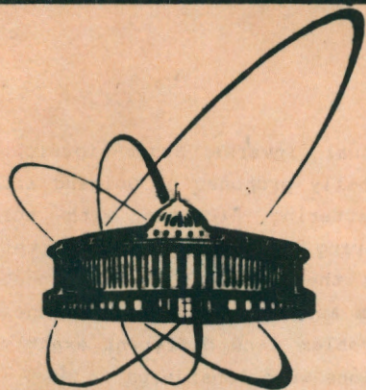


89-284



СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

P17-89-284

Н. А. Джавадов

УПОРЯДОЧЕНИЕ ПРОТОНОВ
ПРИ СТРУКТУРНОМ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ
В КРИСТАЛЛАХ ТИПА CsHSO_4

1989

ВВЕДЕНИЕ

В экспериментах /1-3/ обнаружен новый класс протонных суперионных проводников с общей формулой $MeXP_4$, где $Me = Cs, Rb$; $X = H, D$; $P = Se, S$, и близкими температурами перехода в суперионную фазу T_c . Фазовый переход в кристаллах сопровождается скачком проводимости, которая, как непосредственно показано с помощью метода ЯМР, обусловлена диффузией протонов /3-4/. Большая энтропия перехода $S/R = 1.32$ /5/ указывает на значительное разупорядочение при фазовом переходе. Оптические измерения /6-7/ приводят к заключению, что структурные переходы являются сегнетоэластическими с большой спонтанной деформацией ($\sim 10^2$) в низкосимметричной фазе.

В целом экспериментальные данные указывают на то, что фазовый переход в этих кристаллах обусловлен разупорядочением протонов в решетке выше T_c , которая и приводит к структурному сегнетоэластическому переходу.

В работах /8-9/ по структурным исследованиям методами рассеяния нейтронов и рентгеновской дифракции показано, что в низкотемпературной фазе кристаллы $CsHSO_4$ (CHS), $CsDSO_4$ (CDS) имеют моноклинную ячейку, принадлежащую пространственной группе (пр.гр.) C_{2h}^2 при $z = 4$, где z - число формульных единиц. В недавних работах /10-12/ была определена структура кристаллов CHS и CDS в суперионной фазе. Кристаллы имеют объемноцентрированную тетрагональную ячейку, пр.гр. D_{4h}^{1p} при $z = 2$. Таким образом, фазовый переход $D_{4h}^{1p} \Rightarrow C_{2h}^2$ является несобственным сегнетоэластическим, который идет с удвоением объема примитивной ячейки по волновому вектору K_{1s} /13/ (здесь и в дальнейшем обозначения по Ковалеву /14/).

Анализ упорядочения протонов при фазовом переходе показывает, что из восьми неэквивалентных протонных позиций в элементарной ячейке относительно элементов симметрии группы волнового вектора $G_{K_{1s}}$ 2 позиции заполняются (черные), 2 позиции пустые (белые) и 4 позиции серые. В работе /15/ была сделана попытка избавления от серых позиций путем отыскания промежуточной фазы. Однако, хотя и была получена экспериментально наблюдаемая цепочка водородных связей, предложенная модель структуру всего кристалла не описывала.

В настоящей работе для избавления от серых позиций рассматривается модель фазового перехода порядок-беспорядок, который

происходит с удвоением примитивной ячейки и идет по двум волновым векторам K_{13} и $K_{14} = 0$. Теория строится в приближении среднего поля, как и в теории упорядочения сплавов /16/.

МОДЕЛЬ

Рассмотрим для определенности фазовый переход в кристалле CDS. Выше температуры перехода $T_c = 414$ К кристалл имеет объемноцентрированную тетрагональную решетку с параметрами $a_1 = b_1 = 5.718 \text{ \AA}$, $c_1 = 14.232 \text{ \AA}$ /10/ (пр. гр. D_{4h}^{10}). Структура образована тетраэдрами SO_4 , связанными между собой водородными связями. Согласно /12/ протоны расположены по (16f) позициям с заселенностью $1/4$. На рис. 1 показана проекция сетки водородных связей на плоскости XY. Квадратики условно изображают тетраэдры, а точки - возможные положения протонов на связях. Внутри квадратиков указано значение проекции центра тетраэдра на ось Z. Будем различать тетраэдры типа А, верхняя грань которых параллельна оси X, и тетраэдры типа В, верхняя грань которых параллельна оси Y. В элементарную ячейку i входят два тетраэдра: типа A_i и B_i с одинаковыми индексами. Начало координат выберем в центре тетраэдра A_0 .

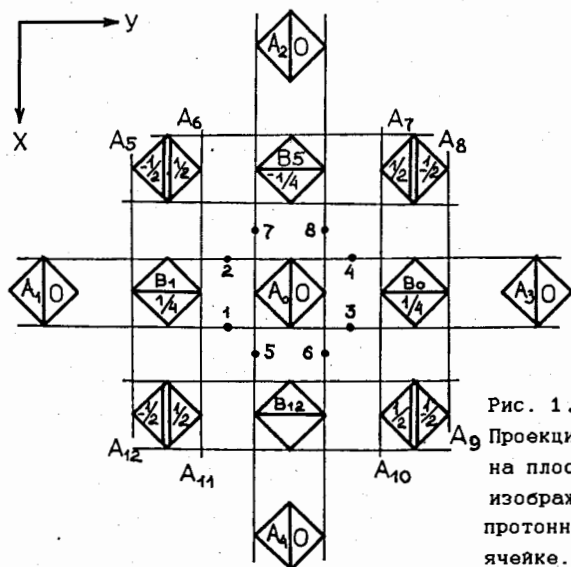


Рис. 1. Проекция сетки водородных связей на плоскости XY. Квадратики условно изображают тетраэдры, а точки - протонные позиции в элементарной ячейке.

В низкосимметричной фазе при $T < T_c$ кристалл имеет моноклинную решетку с параметрами $a_m = 7.789 \text{ \AA}$, $b_m = 8.146 \text{ \AA}$, $c_m = 7.726 \text{ \AA}$, $\beta = 110.87^\circ$ (пр. гр. C_{2h}^2). Как показано в /8/, фазовый переход из тетрагональной фазы в моноклинную связан с небольшим смещением тяжелых атомов с сопутствующей деформацией и упорядочением протонов на сетке водородных связей. При этом возникают одномерные цепочки водородных связей:

Для описания фазового перехода типа порядок-беспорядок для протонной подсистемы достаточно рассмотреть упорядочение протонов в одной примитивной ячейке, учитывая их взаимодействие с протонами в других ячейках.

Распределение протонов в кристалле будем описывать с помощью одночастичной функции $n(r)$, равной 1, если протон находится в узле r , и нулю, если узел пустой. Взаимодействие протонов в модели запишем в виде

$$H = 1/2 \sum_{r, r'} \Phi(r-r') n(r) n(r') = \quad (1)$$

$$= 1/2 \sum_{R, R'} \sum_{i, j} \Phi_{ij}(R-R') n_i(R) n_j(R'),$$

где $n_i(R)$ - одночастичная функция заполнения узла $i = 1-8$ в примитивной ячейке (рис. 1) с координатой R , а $\Phi_{ij}(R-R')$ - потенциал взаимодействия.

ПРИБЛИЖЕНИЕ СРЕДНЕГО ПОЛЯ

Рассмотрим приближение среднего поля (ПСП), полагая в гамильтониане (1) $n_i(R) = \bar{n}_i(R) + \delta n_i(R)$, где $\bar{n}_i(R)$ - среднее число заполнения узла i в ячейке. Учитывая вклад химпотенциала $-\mu N$, получим

$$H = 1/2 \sum_{R, R'} \sum_{i, j} \Phi_{ij}(R-R') \bar{n}_i(R) \bar{n}_j(R') + \sum_{R, i} (\epsilon_i(R) - \mu) n_i(R) = H_{\text{псп}}, \quad (2)$$

где $\epsilon_i(R) = \sum_{R', i} \Phi_{ij}(R-R') \bar{n}_j(R')$ - энергия протона, занимающего i -я узел в поле остальных протонов. Для свободной энергии получим

$$F = -T \ln \text{Sp} (\exp(-\beta H_{\text{псп}})) = \quad (3)$$

$$= 1/2 \sum_{R, R'} \sum_{i, j} \Phi_{ij}(R-R') \bar{n}_i(R) \bar{n}_j(R') - T \ln (1 + \exp(-\beta(\epsilon_i(R) - \mu))),$$

$$\beta = -1/T.$$

Условие $\partial F / \partial \bar{n}_i(R) = 0$ дает уравнение для самосогласования чисел заполнения

$$\bar{n}_i(R) = \{1 + \exp(\beta(\epsilon_i(R) - \mu))\}^{-1}. \quad (4)$$

Для решения системы самосогласованных уравнений (4) используем метод, предложенный в /16/ для описания упорядочения в кристаллических твердых растворах. В этом методе решение ищется в виде суперпозиции статических концентрационных волн

$$\bar{n}_i(R) = c + \sum_{K_{a,p}} X_i(K_{a,p}, R), \quad (5)$$

где $X_i(K_{a,p}, R) = 1/2 \{ Q(K_{a,p}) \exp(iK_{a,p}R) + Q(K_{a,p}^*) \exp(-iK_{a,p}R) \}$ описывает отклонение от среднего распределения протонов при $T > T_c$, $\bar{n}_i = c = 1/4$. Здесь $\exp(K_{a,p}R)$ статическая волна, $K_{a,p}$ - волновой вектор звезды $\{K_a\}$, p - указывает луч звезды, $Q(K_{a,p})$ - амплитуда статической волны, соответствующая этому лучу.

Согласно /13/ переход $D_{4h}^{1g} \Rightarrow C_{2h}^g$ идет по одному из лучей звезды $\{K_{1g}\} = (K_{1g,1}, K_{1g,2})$; $K_{1g,1} = 1/2 b_3$; $K_{1g,2} = 1/2(b_1 - b_2)$, где $b_1 = (0, \pi/\tau, \pi/\tau_z)$; $b_2 = (\pi/\tau, 0, \pi/\tau_z)$; $b_3 = (\pi/\tau, \pi/\tau, 0)$ - векторы обратной решетки. В связи с этим решение (5) запишем в виде

$$X_i(K_{a,p}, R) = \eta_i(K_{a,p}) \gamma(K_{a,p}) \exp(iK_{a,p}R), \quad (6)$$

где учтено, что $\exp(iK_{a,p}R) = \exp(-iK_{a,p}R)$; $Q(K_{a,p}) = Q^*(K_{a,p}) = = \eta_i(K_{a,p}) \gamma(K_{a,p})$. Используя же условие, что переход идет по одному лучу, (6) запишем в виде

$$X_i(K_a, R) = \eta_i(K_a) \exp(iK_a R), \quad (7)$$

где под K_a подразумевается один луч звезды $\{K_a\}$ и учтено равенство $|\gamma(K_a)|^2 = 1$, что следует из условия нормировки.

Используя условие, что при $T > T_c$ $\bar{n}_i = c$ и разлагая (4) относительно $X_i(K_a, R)$, получим линейаризованные уравнения

$$X_i(K_a, R) = c(c-1)/T \sum_{R', j} \Phi_{i,j}(R-R') X_j(K_a, R') \quad (8)$$

Умножая правую и левую части уравнения (8) на $\nu(K_a) \exp(-iK_a R)$ ($\nu(K_a)$ - собственные векторы матрицы взаимодействия) и производя суммирование, получим

$$O_i(K_a) = -(c(c-1)/T) \lambda(K_a) O_i(K_a), \quad (9)$$

где $O_i(K_a) = \sum X_i(K_a, R) \nu(K_a) \exp(-iK_a R)$, а $\lambda(K_a)$ - собственное значение матрицы взаимодействия. Уравнение имеет нетривиальное решение $O_i(K_a) = 0$ (что соответствует условию $X_i(K_a, R) = 0$), если

$$(c(c-1)/T) \lambda(K_a) = 1. \quad (10)$$

Это уравнение описывает совокупность точек ветвления уравнения (4). Температура фазового перехода определяется максимальной температурой T_c /16/

$$T_c = \max [-c(c-1)/\lambda(K_a)] = -c(c-1) \min \lambda(K_a). \quad (11)$$

Таким образом, при нахождении температуры перехода ненулевых решений (8) задача сводится к нахождению собственных векторов матрицы взаимодействия $\Phi(R-R')$. Подставляя (7) в (8), получим

$$\eta_i(K_a) = (c(c-1)/T) \sum_j \Phi_{i,j}(K_a) \eta_j(K_a), \quad (11')$$

где $\Phi(K_a)$ - фурье-представление матрицы взаимодействия $\Phi(R-R')$. Перейдем от $\eta(K_a)$ к новым переменным

$$y_i(K_a) = \sum_j U_{i,j}(K_a) \eta_j(K_a), \quad (12)$$

где матрица $U(K_a)$ определена как $U(K_a) = V(K_a)T$. Здесь $V(K_a)$ - матрица, определяемая базисными функциями группы волнового вектора G_{K_a} для перестановочного представления, T - унитарная матрица, приводящая блочно-диагональную матрицу $V(K_a)\Phi(K_a)(V(K_a))^{-1}$ к диагональному виду.

УПОРЯДОЧЕНИЕ ПРОТОНОВ НА СВЯЗЯХ

Элементы симметрии группы волнового вектора $G_{K_{1g}}$: $\{E\}$, $\{u_{xy}\}$, $\{u_{xy}^2\}$, $\{C_4^2\}$, $\{I/t\}$, $\{\sigma_{xy}/t\}$, $\{\sigma_{xy}/t\}$, $\{\sigma_z/t\}$, где $t = (0, 1, 1/2)$ - сопутствующая трансляция. Предполагаем, что протон находится посередине связи. На рис.1 показано положение позиций. Как видно, при таком выборе все 8 позиций в ячейке расположены вокруг тетраэдра типа А. В табл.1 показано преобразование позиций относительно элементов симметрии группы $G_{K_{1g}}$. В скобках указан возвращающий в нулевую ячейку вектор трансляции при действии элемента симметрии $g \in G_{K_{1g}}$ - $a(g, i)$.

Матрица взаимодействия $\Phi(K_a)$ симметрична относительно группы волнового вектора G_{K_a} и должна удовлетворять условию /17/

$$\Gamma^g(K_a) \Phi(K_a) \Gamma^g(K_a) = \Phi(K_a), \quad (13)$$

где $\Gamma^g(K_a)$ - матрица, определяемая из перестановочного соотношения позиций относительно элемента симметрии $g \in G_{K_{1g}}$, матричные элементы которых определяются как

$$\Gamma_{i,j}^g(K_a) = \exp(iK_a a(g, i)) \delta_{i,gj}, \quad (14)$$

$\delta_{i,gj}$ - символ Кронекера.

Таблица 1

Преобразование неэквивалентных протонных позиций относительно элементов симметрии группы волнового вектора $G_{K_{13}}$

Е	u_{xy}	u_{xy}	C_4^2	I/t	σ_{xy}/t	σ_{xy}/t	σ_z/t
1	5	8	4	2	6	7	3
				(020)	(111)	(111)	
2	6	7	3	1	5	8	4
				(020)	(111)	(111)	
3	7	6	2	4	8	5	1
				(111)	(111)	(020)	
4	8	5	1	3	7	6	2
				(111)	(111)	(020)	
5	1	4	8	6	2	3	7
				(111)	(020)	(111)	
6	2	3	7	5	1	4	8
				(111)	(020)	(111)	
7	3	2	6	8	4	1	5
				(111)	(020)	(111)	
8	4	1	5	7	3	2	6
				(111)	(020)	(111)	

Таблица 2а

Матрица взаимодействия $\Phi(K_{14})$:
 $K_{14} = 0$

A	B	C	D	H	G	G	H
B	A	D	C	G	H	H	G
C	D	A	B	G	H	H	G
D	C	B	A	H	G	G	H
H	G	G	H	A	B	C	D
G	H	H	G	B	A	D	C
G	H	H	G	C	D	A	B
H	G	G	H	D	C	B	A

Таблица 2б

Унитарная матрица $U(K_{14})^{-1}$, диагонализующая матрицу взаимодействия $\Phi(K_{14})$

1	1	1	1	1	1	1	1
1	-1	1	-1	1	1	-1	-1
1	-1	1	-1	-1	1	1	1
1/2√2	1	1	1	1	-1	-1	-1
1/2√2	1	1	-1	-1	1	-1	-1
1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
1	-1	-1	1	-1	1	1	-1
1	1	-1	-1	-1	1	-1	1
Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_6	Γ_7	Γ_8
Γ_9	Γ_{10}	Γ_{11}	Γ_{12}	Γ_{13}	Γ_{14}	Γ_{15}	Γ_{16}

Определим собственные значения и собственные векторы матрицы взаимодействия $\Phi(K_{14})$. В табл.2(а) дан вид матрицы $\Phi(K_{14})$, где учтено преобразование восьми позиций относительно элементов симметрии пр.гр. D_{4h}^{1p} и $\exp(iK_{14}a(g,t))=1$. В табл.2(б) показана унитарная матрица $U(K_{14})^{-1}$, диагонализующая матрицу взаимодействия. Столбцы матрицы $U(K_{14})^{-1}$ соответствуют собственным векторам. Внизу указан номер неприводимого представления для соответствующего собственного вектора в Γ -точке зоны Бриллюэна $\Gamma_{r,i}$. Очевидно, что a -му собственному вектору $\psi_a(K_{14})$ соответствует собственное значение $\lambda_a(K_{14})$:

$$\begin{aligned} \lambda_1(K_{14}) &= A+B+C+D+2G+2H & \lambda_2(K_{14}) &= A-B-C+D-2G+2H \\ \lambda_3(K_{14}) &= A+B+C+D-2G-2H & \lambda_4(K_{14}) &= A-B-C+D+2G-2H \\ \lambda_5(K_{14}) &= A+B-C-D & \lambda_6(K_{14}) &= A+B-C-D \\ \lambda_7(K_{14}) &= A-B+C-D & \lambda_8(K_{14}) &= A-B+C-D \end{aligned} \quad (15)$$

Определим собственные значения матрицы взаимодействия $\Phi(K_{13})$. В табл.3(б) приведены базисные функции различных неприводимых представлений группы волнового вектора $G_{K_{13}}$ для перестановочного представления. В табл.3 а приведена матрица взаимодействия $\Phi(K_{13})$, которой соответствуют 4 собственных значения

$$\begin{aligned} \lambda_1(K_{13}) &= a+b+g+h, & \lambda_3(K_{13}) &= a+b-g-h, \\ \lambda_2(K_{13}) &= a-b-g+h, & \lambda_4(K_{13}) &= a-b+g-h, \end{aligned} \quad (16)$$

каждое из которых дважды вырождено.

Фазовый переход $D_{4h}^{1p} \Rightarrow C_{2h}^5$ идет по второму неприводимому представлению $\tau_2/13/$, которому соответствует два собственных значения $\lambda_3(K_{13})$ и $\lambda_4(K_{13})$. Как показано в приложении, можно принять, что $b = g$. В этом случае второму неприводимому представлению τ_2 соответствует одно собственное значение $\lambda_3(K_{13}) = \lambda_4(K_{13})$, которое четырежды вырождено. Таким образом, учитывая условие

$$\sum_i \bar{n}_i(R) = 2, \quad (17)$$

согласно (5), получим следующее уравнение для среднего протонного заполнения позиций при фазовом переходе

$$\bar{n}_i(R) = c + y_{0,i} + y_{1,i} \exp(i K_{13} R), \quad (18)$$

где $y_{0,i} = C_{\sigma,i}(K_{14})$; $y_{1,i} = \sum_{a=5}^8 C_{\sigma,i}(K_{13})$ - четырехкомпонентная функция. Здесь $C_{\sigma,i}(K_a) = z_a(K_a) \psi_{\sigma,i}(K_a)$, где $\psi_{\sigma,i}(K_a)$ - i -ая компонента $\psi_{\sigma}(K_a)$ -го собственного вектора. В (18) положено, что $z_3(K_{14}) = 0$ (при рассмотрении фазового перехода, когда $K_{13} = 1/2(b_1 - b_2)$) $z_5(K_{14}) = 0$ и $z_6(K_{14}) = 0$. Параметры $z_a(K_a)$ выбираются таким образом, чтобы выполнялось условие

$$|C_{\sigma,i}(K_a)| = 1/4. \quad (19)$$

В табл.4 показаны возможные упорядочения протонов в центральной ячейке (две позиции заполнены, остальные пустые) в зависимости от знака параметров $z_a(K_a)$. Знак (+) означает, что соответствующий параметр положителен. а знак (-) отрицателен. Отметим, что при

Таблица 3а

Матрица взаимодействия $\Phi(K_{13})$:
 $K_{13} = 1/2b_3$

a	b			g	h
b	a			h	g
		a	b	g	h
		b	a	h	g
		g	h	a	b
		h	g	b	a
g	h			a	b
h	g			b	a

Таблица 3б

Базисные функции неприводимых представлений группы волнового $G_{K_{13}}$ для перестановочного представления

1	1	1	1	1	1
2		-1	-1		-1
3		1	-1		1
4	1		-1	-1	1
5	1		-1	1	-1
6		1	-1		-1
7		-1	-1		1
8	1	1	1	-1	-1
		τ_1		τ_2	

Таблица 4

Заполнение протонных позиций в зависимости от знака параметра $z_\alpha(K_\alpha)$: (+) соответствует $z_\alpha(K_\alpha) > 0$; (-) соответствует $z_\alpha(K_\alpha) < 0$

$z_\sigma(K_{14})$	$z_3(K_{13})$	$z_6(K_{13})$	$z_7(K_{13})$	$z_8(K_{13})$	запол. позиции
+	+	+	+	+	1 - 7
+	-	-	-	-	2 - 8
+	+	-	-	+	1 - 2
+	-	+	+	-	7 - 8
-	+	-	+	-	3 - 5
-	-	+	-	+	4 - 6
-	+	+	-	-	3 - 4
-	-	-	+	+	5 - 6

$z_\sigma(K_{14}) > 0$ заполняются два узла из 1, 2, 7, 8, а при $z_\sigma(K_{14}) < 0$ заполняются два узла из 3, 4, 5, 6.

Как видно из таблицы, кристалл при фазовом переходе может образовывать некую димерную структуру (как в кристаллах типа $KHSO_4$) или с цепочкой водородных связей, что и наблюдается в кристаллах типа $CH(D)S$. При этом цепочки направлены вдоль оси $[1, -1, 1]$ или вдоль оси $[-1, 1, 1]$, перпендикулярно волновому вектору $K_{13,1} = 1/2b_3$. При анализе для второго луча $K_{13,2} = 1/2(b_1 - b_2)$ цепочки связей направлены вдоль оси $[1, 1, 1]$ или вдоль оси $[-1, -1, -1]$, также перпендикулярно волновому вектору.

В данной модели не учитывается протон-фононное взаимодействие, которое и снимает вырождение по димерной и цепочечной структуре. Этот вопрос будет рассматриваться отдельно.

СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ МОДЕЛИ

Исходя из формулы (3) и используя полученное уравнение для среднего заполнения протонных позиций, выражение для свободной энергии представим в виде

$$F = F_0 + 1/2 \sum_{p,i,j} \Phi_{i,j}(K_\alpha) y_{p,i} y_{p,j} \quad (20)$$

здесь учтено соотношение

$$\exp(-\beta\mu) = (1-c)/c \exp(-\beta \sum_i \Phi_{i,j}(K_\alpha) y_{p,i} c); \quad (21)$$

которое следует из условия (4) при $T > T_c$, $n(R) = c$. Разложение свободной энергии в ряд по степеням $z_\alpha(K_\alpha)$ вблизи T_c имеет вид

$$F = F_0 + 1/2 \sum_{\mu=1}^2 A_\mu \sum_{\alpha}^{a+1} |z'_{\mu,\alpha}|^2 + O|z'_{\mu,\alpha}|^4, \quad (22)$$

причем $A_\mu = \lambda'_\mu (1 - \lambda'_\mu c(c-1)/T)$. Здесь $\lambda'_1 = \lambda_3(K_{13})$ и $\lambda'_2 = \lambda_6(K_{14})$, а $z'_{1,\alpha} = z_\alpha(K_{13})$ и $z'_{2,\alpha} = z_\alpha(K_{14})$ ($z_5(K_{14}) = 0$). Фазовый переход второго рода в упорядоченное состояние происходит, когда становится равным нулю минимальное значение функции A_μ . Получаемое значение для T_c из (26) совпадает с (10),

$$T_c = c(c-1)(a-h). \quad (23)$$

Выражение для энтропии, приходящейся на одну элементарную ячейку, согласно /16/, представим в виде

$$S = (c + y_0 + y_1) \ln(c + y_0 + y_1) + (1-c - y_0 - y_1) \ln(1-c - y_0 - y_1) + (c + y_0 - y_1) \ln(c + y_0 - y_1) + (1-c - y_0 + y_1) \ln(1-c - y_0 + y_1). \quad (24)$$

Получаемое значение для скачка энтропии $S/R = 1.1$ меньше наблюдаемого в эксперименте /5/. Это несоответствие, по-видимому, связано с пренебрежением в предложенной модели вкладом в энтропию других степеней свободы, связанных с разворотами тетраэдров SO_4 . Экспериментально наблюдается значительное изменение спектра кристалла /18/ и динамики группы SO_4 выше T_c /3/.

ОБСУЖДЕНИЕ

В рамках предложенной модели получено уравнение для среднего числа

заполнения протонных позиций и определены возможные упорядочения протонов по водородным связям при фазовом переходе $D_{4h}^{1p} \Rightarrow C_{2h}^5$ по волновым векторам K_{13} и K_{14} . При этом показано, что образуется цепочка водородных связей, которая направлена вдоль оси $[1, -1, 1]$ или оси $[-1, 1, 1]$ при переходе по волновому вектору $K_{13}=1/2b_3$, а при переходе по $K_{14}=1/2(b_1-b_2)$ цепочка направлена вдоль оси $[1, 1, 1]$ или вдоль $[-1, -1, 1]$. Образование четырех доменов и наблюдается в эксперименте. Получено выражение для свободной энергии вблизи T_c , значение скачка энтропии.

Получающийся фазовый переход в модели - второго рода, что обусловлено ЛСП. В рамках данной модели не учитывается протон-фоонное взаимодействие, которое и снимает вырождение протонных упорядочений при фазовом переходе. Вклад протон-фоонного взаимодействия, очевидно, существен, поскольку в рамках данной модели без учета разворотов тетраэдров длина связи большая ($\sim 3.4 \text{ \AA}$) по сравнению с наблюдаемой в эксперименте ($\sim 2.7 \text{ \AA}$). Аналогичный анализ с учетом протон-фоонного взаимодействия проведен в отдельной работе.

В заключение автор выражает благодарность Н.М.Плакиде и В.С.Шахматову за полезные обсуждения работы и ценные замечания.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Из анализа упорядочения протонов на связях при $b = g$ следует, что собственному значению $\lambda_3(K_{13})=a-b+g-h$ соответствует структура с образованием цепочки водородных связей, а $\lambda_4(K_{13})=a+b-g-h$ соответствует димерная структура.

Рассмотрим базис неэквивалентных позиций протонов относительно элементов симметрии группы волнового вектора $G_{K_{13}}$, когда они расположены не только вокруг тетраэдра типа А, но и вблизи тетраэдра типа В в элементарной ячейке. На рис.2 показаны эти позиции в проекции на плоскость XY. Новый базис позиций отличается от старого изменением положения узлов 2, 6, 7. Отметим, что

$$\exp(iK_{13}R') = \pm 1, \quad (25)$$

где R' - вектор трансляции из i -го узла старого базиса в i' -й узел нового базиса. Будем отличать новый базис от старого штрихом ($'$). В табл.5 показано преобразование "новых" неэквивалентных позиций относительно элементов симметрии группы $G_{K_{13}}$. Как видно, табл.5 отличается от табл.1 только возвращающими трансляциями $a(g, i)$.

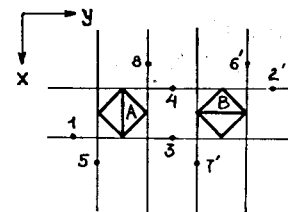


Рис. 2.
Проекция на плоскость XY
"нового" базиса протонных
позиции в элементарной
ячейке.

Таблица 5

Преобразование "новых" неэквивалентных протонных позиций относительно элементов симметрии группы волнового вектора $G_{K_{13}}$

E	u_{xy}	u_{xy}	C_4^2	I/t	σ_{xy}/t	σ_{xy}/t	σ_z/t
1	5	8	4	2	6	7	3
2	$\bar{6}$	$\bar{7}$	3	1	5	8	4
3	$\bar{7}$	$\bar{6}$	2	4	8	5	1
4	8	5	1	3	7	6	2
5	1	4	8	6	2	3	7
6	$\bar{2}$	$\bar{3}$	7	5	1	4	8
7	$\bar{3}$	$\bar{2}$	6	8	4	1	5
8	4	1	5	7	3	2	6

Таблица 6а

Матрица взаимодействия $\Phi(K_{13})$:
 $K_{13}=1/2b_3$

a'	d'	e'	h'
a'	d'	e'	h'
d'	a'	h'	e'
e'	h'	a'	d'
e'	h'	a'	d'
h'	e'	d'	a'
h'	e'	d'	a'

Таблица 6б

Базисные функции НП группы волнового
 $G_{K_{13}}$ для "нового" перестановочного
представления

1	1	1	1	1	1
2		1	1		1
3		1	-1		1
4	1		-1	-1	1
5	1		-1	1	-1
6		1	-1		1
7		1	1		-1
8	1		1	-1	-1

Проведем анализ, аналогичный тому, как это сделано в настоящей работе, для нового базиса. Очевидно, что таков же и анализ для $K_{14}=0$. В табл. 6а показан вид матрицы взаимодействия $\Phi'(K_{13})$. В табл. 6б приведены базисные функции неприводимых представлений группы $G_{K_{13}}$ для перестановочного представления в случае "нового" базиса протонных позиций. Собственные векторы $\psi'(K_{13})$ матрицы взаимодействия эквивалентны базисным функциям, т.е. матрица T - единичная.

Собственным векторам $\psi_5'(K_{13})$ и $\psi_6'(K_{13})$, относящимся к τ_2 , соответствует собственное значение $\lambda_3'(K_{13})=a'-d'+e'-h'$, векторам $\psi_7'(K_{13})$ и $\psi_8'(K_{13})$ - $\lambda_4'(K_{13})=a'+d'-e'-h'$.

Из анализа упорядочения протонов следует, что $\lambda_3'(K_{13})$ соответствует заполнению узлов 1, 5, 6, 7 (или 2, 3, 4, 8). Собственному значению $\lambda_4'(K_{13})$ соответствует заполнение узлов 1, 3, 4, 7 (или 2, 5, 6, 8). Здесь для простоты сравнения позиции даны в старом базисе. Видно, что в обоих случаях структура кристалла соответствует некой суперпозиции димерной и цепочечной структуры. Из условия (18) следует, что среднее заполнение узлов равно 1/2. Причем для избавления от серых позиций необходимо положить, что при упорядочении, соответствующем $\lambda_3'(K_{13})$, переход по K_{14} идет по неприводимому представлению $\Gamma_{\rho,2}$, а для упорядочения, соответствующего $\lambda_4'(K_{13})$, - по неприводимому представлению Γ_5 .

Таким образом, получаемый фазовый переход и структура кристалла иные, чем для случая, описанного в настоящей работе. Однако известно, что переход из одной структуры кристалла в другую по одним и тем же неприводимым представлениям должен приводить к одинаковой структуре, независимо от выбора базиса протонных позиций. Для устранения получаемого разногласия необходимо положить $\lambda_3'(K_{13}) = \lambda_4'(K_{13})$, откуда следует $d = e$.

Тогда уравнение для среднего заполнения протонных позиций согласно (5) получим в виде

$$n_i(R) = c + y_{\sigma,i} + y_{1,i} \exp(iK_{13}R), \quad (26)$$

аналогичном (21). Выбирая знак у $z_{\alpha}(K_{\beta})$, получаем такие же упорядочения протонов (цепочка связей или димер).

Из (11) следует, что температура фазового перехода прямо пропорциональна величине собственного значения и при $b = g$ равна $T_c = c(c-1)(a-b+g-h)$. Так как известно, что температура фазового перехода T_c в обоих случаях должна совпадать и что положение позиций 1 и 8 в обоих базисах совпадает, приходим к выводу, что $\lambda_3'(K_{13}) = \lambda_4'(K_{13})$, или $\lambda_3'(K_{13}) = \lambda_4'(K_{13})$, откуда следует, что $b = g$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баранов А.И., Шувалов Л.А., Шагина Н.М. - Письма в ЖЭТФ, 1982 т. 36, N 11, с. 381.
2. Baranov A.I. et al., - Ferroelectrics Lett., 1984, v. 2, p. 25.
3. Москвич Ю.Н., Сухевский А.А., Розанов О.В. - ФТТ, 1984, т. 26, вып. 1, с. 38.
4. Blinc R. et al., - Phys. stat. sol. (b), 1984, v. 123, p. k83.
5. Komukae M. et al., - Journ. Phys. Soc. Jap., 1981, v. 50, N 10, p. 3187.
6. Баранов А.И., Шувалов Л.А., Шагина Н.М. - Кристаллография, 1984, т. 29, вып. 6, с. 1203.
7. Yakota S. - Journ. Phys. Soc. Jap., 1982, v. 51, N 6, p. 1884.
8. Балагуров А.М. и др., - Препринт ОИЯИ, P14-84-536, Дубна, 1984.
9. Меринов Б.В. и др., - Кристаллография, 1986, т. 31, вып. 3, с. 450.
10. Balagurov A.M. et al., - Phys. stat. sol. (a), 1987, v. 100, p. K117.
11. Балагуров А.М. и др., - Препринт ОИЯИ, P14-87-353, Дубна, 1987.
12. Меринов Б.В. и др., - Кристаллография, 1987, т. 32, вып. 1, с. 86.
13. Плакида Н.М. и Шахматов В.С. - Известия АН СССР, 1987, т. 51, Т 12, с. 2107.
14. Ковалев О.В. - Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. Наука, М., 1986.
15. Джавадов Н.А. Плакида Н.М. - Препринт ОИЯИ, P17-87-553, Дубна, 1987.
16. Хачатурян А.Г. - Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. Наука, М., 1974.
17. Изюмов Ю.А. и др. - Физика металлов и металловедение, 1979, т. 47, вып. 4, с. 679.
18. Белушкин А.В. и др. - Препринт ОИЯИ, P14-84-612, Дубна, 1984.

Рукопись поступила в издательский отдел
25 апреля 1989 года.