

УДК 548.541.11/123

© 1991

## К ТЕОРИИ МОДУЛИРОВАННЫХ СТРУКТУР В КРИСТАЛЛАХ $Me^I Me^{II} BX_4$

М. Х. Блат, Д. Х. Блат

В рамках предложенной ранее модели структурных фазовых переходов в семействе кристаллов  $Me^I Me^{II} BX_4$  исследуется возможность нахождения температуры  $T_c$  и волнового вектора  $k$ , с которыми связана неустойчивость кристаллической структуры к возникновению модулированной фазы. Показано, что учет вклада энергии статических упругих взаимодействий в решетке металлов  $Me^I$  и  $Me^{II}$  и их связь с решеткой упорядочивающихся групп  $BX_4$  могут приводить к неустойчивости системы относительно возникновения модулированной структуры вдоль псевдогексагональной оси при температуре  $T_c$  и с волновым вектором  $k$ .

Изучению структурных фазовых переходов (СФП) в большом семействе кристаллов с общей формулой  $Me^I Me^{II} BX_4$  ( $Me^I = NH_4, Li, Rb, K, Cs, \dots$ ;  $Me^{II} = NH_4, Li, Rb, K, H, \dots$ ;  $BX_4 = SeO_4, \dots$ ) посвящено большое число экспериментальных и теоретических работ [1]. Как показывают многочисленные экспериментальные исследования, изменение физических свойств при СФП в этих кристаллах своеобразно и необычно с точки зрения термодинамической теории ФП. Как правило, кристаллы  $Me^I Me^{II} BX_4$  в параэлектрической фазе принадлежат пространственной группе  $D_{2h}^{16}$  ( $Z=4$ ) и по мере понижения температуры испытывают СФП типа порядок—беспорядок, связанные с упорядочением  $BX_4$ -групп.

В работе [1] была предложена и исследована модель СФП в этом семействе кристаллов. В рамках модели получены разнообразные последовательности соразмерных СФП. Однако из экспериментальных данных известно, что в этих кристаллах наблюдаются и СФП в несоразмерные фазы [2]. Для описания в рамках данной модели [1] СФП в несоразмерные фазы необходимо вначале исследовать возможности получения температуры  $T_c$  и волнового вектора  $k$  из зоны Бриллюэна группы  $D_{2h}^{16}$  ( $Z=4$ ), с которыми связана неустойчивость системы к возникновению модулированной структуры (МС). Исследованию этого вопроса и посвящена настоящая работа.

Большое число работ, как экспериментальных, так и теоретических, посвящено исследованию МС в сплавах типа замещения и внедрения [3, 4]. В этих работах было показано, что учет вклада энергии статических упругих искажений в термодинамический баланс может приводить к неустойчивости системы относительно возникновения периодической концентрационной неоднородности, характеризующейся волновым вектором  $k$ .

В настоящей работе вклад упругих взаимодействий решетки металлов ( $Me^I$  и  $Me^{II}$ ) и их связь с разупорядоченными по двум положениям равновесия группами  $BX_4$  учитывались в свободной энергии в параэлектрической фазе  $D_{2h}^{16}$  ( $Z=4$ ). Запишем свободную энергию в виде [5]

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{r, r'} V(r - r', T, c) (C(r) - c) (C(r') - c) + \\ + \frac{1}{2} \sum_{r, r'} A_{\mu\nu}(r - r') U_\mu(r) U_\nu(r') + \sum_{r, r'} F_\nu(r - r') U_\nu(r) (C(r') - c), \quad (1)$$

где  $\Phi_0$  — свободная энергия однородного состояния системы (фаза  $D_{2h}^h$  ( $Z=4$ ));  $c=1/2$ ;  $C(\mathbf{r})$  — вероятность группы  $VX_4$  находиться в состоянии, например, 1 на узле  $\mathbf{r}$ ;  $U(\mathbf{r})$  — вектор смещения иона металла из своего положения равновесия;  $V(\mathbf{r}-\mathbf{r}', T, c)$  — потенциал парного взаимодействия между группами  $VX_4$ ;  $A_{\mu\nu}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$  — тензор упругости;  $F(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$  — вектор силы, характеризующий влияние неоднородностей в заселенности  $C(\mathbf{r})-c$   $VX_4$ -группы на узле  $\mathbf{r}$  на статические искажения  $U(\mathbf{r})$  в решетке металлов. (В теории МС в сплавах  $F(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$  выражается через тензор дилатации). Таким образом, выражение (1) есть разложение свободной энергии в ряд Тэйлора по малым отклонениям. Используя свойства периодичности кристаллической решетки, перейдем от суммирования по узлам  $\mathbf{r}$  к суммированию по волновым векторам обратной решетки  $\mathbf{k}$

$$V(\mathbf{k}, T, c) = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{r}} V(\mathbf{r}, T, c) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad C(\mathbf{k}) = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{r}} (C(\mathbf{r}) - c) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}},$$

$$C(\mathbf{r}) - c = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}} C(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad \sum_{\mathbf{r}'} A_{\mu\nu}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \mathcal{E}_s^\mu(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} =$$

$$= mW_s^2(\mathbf{k}) \mathcal{E}_s^\nu(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad U_\mu(\mathbf{r}) = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}} (Q(\mathbf{k}) \mathcal{E}_s^\mu(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \text{к. с.}), \quad (2)$$

$W_s(\mathbf{k})$  — частота нормальных мод колебаний,  $m$  — масса иона,  $\mathcal{E}_s(\mathbf{k})$  — вектор поляризации.

Подставляя (2) в (1), получим

$$\Delta\Phi = \Phi - \Phi_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} V(\mathbf{k}, T, c) C^*(\mathbf{k}) C(\mathbf{k}) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, s} mW_s^2(\mathbf{k}) Q_s^*(\mathbf{k}) Q_s(\mathbf{k}) +$$

$$+ \sum_{\mathbf{k}, s} F_s(\mathbf{k}) \mathcal{E}_s^\nu(\mathbf{k}) Q_s(\mathbf{k}) C^*(\mathbf{k}). \quad (3)$$

Минимизируя  $\Delta\Phi$  по переменным  $Q_s(\mathbf{k})$ :  $\delta\Delta\Phi/\delta Q_s(\mathbf{k})=0$ , получим соотношения, связывающие  $Q_s(\mathbf{k})$  и  $C(\mathbf{k})$

$$Q_s(\mathbf{k}) = - \frac{(F_s(\mathbf{k}), \mathcal{E}_s(\mathbf{k}))}{mW_s^2(\mathbf{k})} C(\mathbf{k}). \quad (4)$$

Подставляя (4) в (3), получим

$$\Delta\Phi = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} A(\mathbf{k}, T, c) C^*(\mathbf{k}) C(\mathbf{k}), \quad (5)$$

$$A(\mathbf{k}, T, c) = V(\mathbf{k}, T, c) - \sum_s \frac{|F_s(\mathbf{k}), \mathcal{E}_s(\mathbf{k})|^2}{mW_s^2(\mathbf{k})}. \quad (6)$$

Нас будут интересовать те значения  $\mathbf{k}$  и  $T$ , для которых

$$A(\mathbf{k}, T, c) = 0. \quad (7)$$

Это условие потери устойчивости системы относительно образования модуляционной волны с волновым вектором  $\mathbf{k}$ , а температура потери устойчивости — решение (7) относительно  $T$ . Температура же фазового перехода  $T_0 = \max T(\mathbf{k}) = T(\mathbf{k}_0)$ ;  $\mathbf{k}_0$  — волновой вектор, для которого решение уравнения (7)  $T(\mathbf{k}_0)$  максимально определяет период модуляции. Так как  $\mathbf{k}_0$  определяется из условия экстремальности  $T(\mathbf{k})$ , то

$$\nabla_{\mathbf{k}} T(\mathbf{k}) = 0. \quad (8)$$

Произведя неявное дифференцирование, получим

$$\nabla_{\mathbf{k}} A(\mathbf{k}, T, c) = 0. \quad (9)$$

Таким образом, для нахождения  $\mathbf{k}_0$  и  $T_0$  имеем систему уравнений

$$\nabla_{\mathbf{k}} A(\mathbf{k}, T, c) = 0, \quad A(\mathbf{k}, T, c) = 0. \quad (10)$$

Для высокосимметричных точек зоны Бриллюэна уравнение (9) выполняется за счет симметрии структуры [6]. В общем случае величина  $k_0$  определяется термодинамическими параметрами  $T$  и  $c$ .

Как правило, МС возникает вдоль направлений симметрии параэлектрической фазы [5]. Для этих направлений выражение (6) упрощается

$$A(\mathbf{k}, T, c) = V(\mathbf{k}, T, c) - |F(\mathbf{k})|^2 / mW_{s=1}^2(\mathbf{k}). \quad (11)$$

В структуре  $K_2SeO_4$  в фазе  $D_{2h}^{16}$  ( $Z=4$ ) таким направлением является псевдогексагональная ось  $c$  (рис. 1). Элементарная ячейка включает четыре группы  $SeO_4$ , каждая из которых разупорядочена по двум положениям равновесия вокруг своего центра тяжести на узле  $\mathbf{r}$ . Расчет  $V(\mathbf{k}, T, c)$  и  $F(\mathbf{k})$  был произведен с использованием экспериментальных данных по структуре  $K_2SeO_4$  [2].

Представим  $K_2SeO_4$  как систему, состоящую из двух взаимодействующих подрешеток ( $SeO_4$ -групп и ионов калия). В этом случае второе слагаемое в выражении (1) определяет вклад парного взаи-

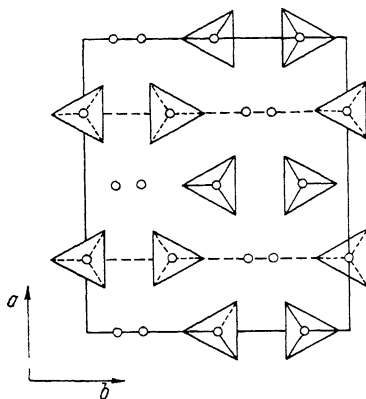


Рис. 1. Проекция структуры кристалла  $K_2SeO_4$  в фазе  $D_{2h}^{16}$  ( $Z=4$ ) на плоскость, перпендикулярную псевдогексагональной оси  $c$ .

действия  $SeO_4$ -групп. Представляя  $C(\mathbf{r}) - c$  в виде волны модуляции вдоль псевдогексагональной оси  $c$  с выбранным  $\mathbf{k} = \mu \mathbf{b}_3$  из зоны Бриллюэна

$$C(\mathbf{r}) - c = C(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) + C^*(\mathbf{k}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}) \quad (12)$$

и подставляя (12) в выражение (1), получим

$$V(\mathbf{k}, T, c) = \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial C(\mathbf{r}) \partial C(\mathbf{r}')} \cos(\mathbf{k}\boldsymbol{\rho}), \quad (13)$$

где  $\boldsymbol{\rho} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ .

Перейдем от суммирования по узлам  $\mathbf{r}'$  к суммированию по подрешеткам. Для этого воспользуемся методом, предложенным в [4]. С учетом структуры кристалла  $K_2SeO_4$  в фазе  $D_{2h}^{16}$  ( $Z=4$ ) разобьем решетку из  $SeO_4$ -групп на 16 простых вложенных друг в друга подрешеток. Схематическое изображение проекции новой решетки на плоскость, перпендикулярную псевдогексагональной оси, представлено на рис. 1. Параметры новой ячейки вдоль осей  $a$  и  $c$  удвоены по сравнению с элементарной ячейкой группы  $D_{2h}^{16}$  ( $Z=4$ ).

Таким образом,

$$V(\mathbf{k}, T, c) = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial C_1^2} + \sum_{\gamma=2}^{16} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial C_1 \partial C_\gamma} \frac{1}{n} \sum_{\rho=1}^n \cos(\mathbf{k}\boldsymbol{\rho}), \quad (14)$$

где  $n$  — число узлов в подрешетке  $\gamma$ , ближайших к узлу выбранной нами подрешетки  $\gamma=1$ ;  $C_\gamma$  — средняя заселенность в подрешетке  $\gamma$  (вероятность группам  $VX_4$ -подрешетки  $\gamma$  находиться в положении 1). Свободная энергия с учетом только парного взаимодействия  $VX_4$ -групп в приближении молекулярного поля имеет вид [7]

$$F = -\frac{1}{2} \sum_{\gamma, \gamma'=1}^{16} C_\gamma C_{\gamma'} \omega_{\gamma\gamma'}(\rho) + k_B T \sum_{\gamma=1}^{16} [C_\gamma \ln C_\gamma + (1 - C_\gamma) \ln (1 - C_\gamma)],$$

$$\omega_{\gamma\gamma'}(\rho=0) = 0, \quad \omega_{\gamma\gamma'}(\rho) = 2\omega_{\gamma\gamma'}^{12}(\rho) - \omega_{\gamma\gamma'}^{11}(\rho) - \omega_{\gamma\gamma'}^{22}(\rho) = 2(\omega_{\gamma\gamma'}^{12} - \omega_{\gamma\gamma'}^{11}), \quad (15)$$

$\gamma\gamma'$  ( $\rho$ ) — константа взаимодействия  $\mathbb{V}X_4$ -групп, находящихся на расстоянии  $\rho$  и принадлежащих подрешеткам  $\gamma\gamma'$ . Индексы 1, 2 указывают положения равновесия  $VX_4$ -группы на узле.

Для структуры  $K_2SeO_4$  из выражения (14) с учетом (15) получим

$$V(\mathbf{k}, T, c) = 2k_B T - \omega_{11}(a) - 2\omega_{12}(a) + [2\omega_{13}(\sqrt{c^2/4 + (4a/3)^2}) + 4\omega_{14}(\sqrt{c^2/4 + a^2/9}) + 2\omega_{13}(\sqrt{c^2/4 + a^2/9})] \cos(\mathbf{k}c/2) - [\omega_{11}(c) + \omega_{11}(\sqrt{a^2 + c^2}) + 2\omega_{12}(\sqrt{a^2 + c^2})] \cos(\mathbf{k}c), \quad (16)$$

где  $a, c$  — параметры ячейки фазы  $D_{2h}^{16}$  ( $Z=4$ ) вдоль осей  $a$  и  $c$ .

Для нахождения второго слагаемого в выражении (11) необходимо вычислить  $F(\mathbf{k})$  [3, с. 99]

$$F(\mathbf{k}) = i \sum_{\mathbf{r}} F_{\nu}(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}). \quad (17)$$

Согласно положениям равновесия группы  $SeO_4$  в фазе  $D_{2h}^{16}$  ( $Z=4$ ), можно ограничиться только рассмотрением движения трех ионов кислорода, принадлежащих разупорядоченной группе  $SeO_4$  и лежащих в плоскости, перпендикулярной оси  $c$ , по сравнению с остальными ионами группы  $SeO_4$ . Поэтому в (17) будем учитывать только взаимодействия этих трех ионов кислорода с ближайшим окружением из пяти ионов калия для каждого иона кислорода. С учетом координат ионов калия и кислорода [8] и наличия в фазе  $D_{2h}^{16}$  ( $Z=4$ ) центра инверсии получим следующее выражение для  $F(\mathbf{k})$ :

$$F^z(k) = F_1^z \sin(0.0271kc) + F_2^z \sin(0.1919kc) + F_3^z \sin(0.3081kc) + F_4^z \sin(0.3726kc) + F_5^z \sin(0.6319kc), \quad (18)$$

где  $F_i^z$  — константы (параметры модели), характеризующие влияние неоднородности в заселенности группы  $SeO_4$  на ионы калия  $K_i$ . Аргументы функции синуса определяют проекцию радиус-вектора между ионами  $O$  и  $\mathbb{K}_i$  на ось  $c$  ( $k$  и  $c$  см. в (16)).

Подставляя (18) и (16) в выражении (11) и из уравнения (7) находим  $T = T(k)$

$$T(k) = \frac{2k_B T}{\omega_{11}(a) + 2\omega_{12}(a)} = A \cos(0.5kc) + B \cos(kc) + \frac{1}{W^2(k)} [f_1 \sin(0.0271kc) + f_2 \sin(0.1919kc) + f_3 \sin(0.3081kc) + f_4 \sin(0.3726kc) + f_5 \sin(0.6319kc)]^2, \quad (19)$$

где

$$A = \left[ 2\omega_{13} \left( \sqrt{\frac{c^2}{4} + \left(\frac{4}{3}a\right)^2} \right) + 2\omega_{13} \left( \sqrt{\frac{c^2}{4} + \frac{a^2}{9}} \right) + 4\omega_{14} \left( \sqrt{\frac{c^2}{4} + \frac{a^2}{9}} \right) \right] (\omega_{11}(a) + 2\omega_{12}(a))^{-1},$$

$$B = [\omega_{11}(c) + \omega_{11}(\sqrt{a^2 + c^2}) + 2\omega_{12}(\sqrt{a^2 + c^2})] (\omega_{11}(a) + 2\omega_{12}(a))^{-1},$$

$$f_i = \left( \frac{F_i^z}{m} \right) (\omega_{11}(a) + 2\omega_{12}(a))^{-1}.$$

Таким образом, температура неустойчивости фазы  $D_{2h}^{16}$  является функцией  $k$  и параметров  $A, B, f_i$ . Исследование выражения (19) было проведено численно на ЭВМ для различных наборов параметров  $A, B, f_i$ . Для  $W(k)$  были взяты экспериментальные значения [2] при  $T=250$  К. Результаты приведены на рис. 2, а. Для набора параметров  $A=16, B=3, f_1=6, f_2=5.7, f_3=4.5, f_4=4.2, f_5=3$  (рис. 2, а, кривая 3) волновой вектор  $q=0.31$  дает максимальное значение  $T_c$ , что соответствует экспериментальному значению для  $K_2SeO_4$  при переходе из фазы  $D_{2h}^{16}$  ( $Z=4$ ) в несоразмерную фазу. На рис. 2, а для различных наборов параметров  $A, B, f_i$  приведены

зависимости  $t(k)$ , из которых видно, что в структуре типа  $K_2SeO_4$  вдоль псевдогексагональной оси  $c$  могут реализовываться МС только с волновыми векторами  $q=0, 0.25 \leq q \leq 0.4, q=0.5$ . На рис. 2, б приведены результаты исследования выражения (19) с  $W(k)=3=\text{const}$ . Из этого рисунка видно, что МС вдоль направления  $c$  могут реализовываться с любым  $q$  ( $0 \leq q \leq 1/2$ ), так как максимальная температура неустойчивой фазы  $D_{2k}^{1g}$  ( $Z=4$ ) может быть найдена для любого  $q$  в зависимости от набора параметров  $A, B, f_i$ .

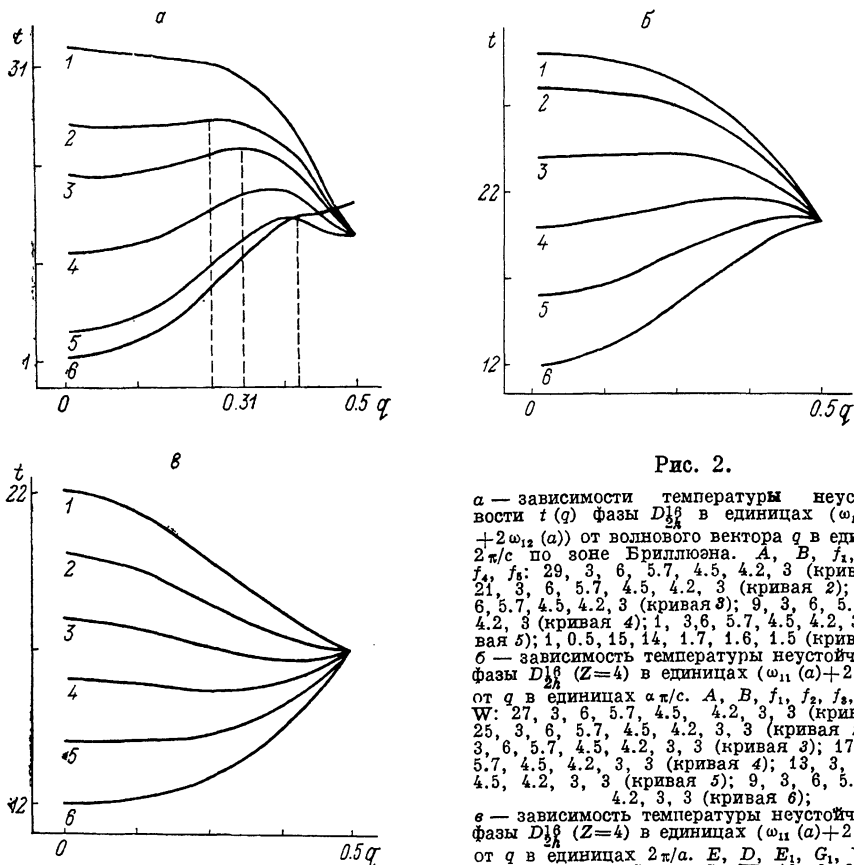


Рис. 2.

а — зависимости температуры неустойчивости  $t(q)$  фазы  $D_{2k}^{1g}$  в единицах  $(\omega_{11}(a) + 2\omega_{12}(a))$  от волнового вектора  $q$  в единицах  $2\pi/c$  по зоне Бриллюэна.  $A, B, f_1, f_2, f_3, f_4, f_5$ : 29, 3, 6, 5.7, 4.5, 4.2, 3 (кривая 1); 21, 3, 6, 5.7, 4.5, 4.2, 3 (кривая 2); 16, 3, 6, 5.7, 4.5, 4.2, 3 (кривая 3); 9, 3, 6, 5.7, 4.5, 4.2, 3 (кривая 4); 1, 3.6, 5.7, 4.5, 4.2, 3 (кривая 5); 1, 0.5, 1.5, 1.4, 1.7, 1.6, 1.5 (кривая 6); б — зависимость температуры неустойчивости фазы  $D_{2k}^{1g}$  ( $Z=4$ ) в единицах  $(\omega_{11}(a) + 2\omega_{12}(a))$  от  $q$  в единицах  $\pi/c$ .  $A, B, f_1, f_2, f_3, f_4, f_5, W$ : 27, 3, 6, 5.7, 4.5, 4.2, 3, 3 (кривая 1); 25, 3, 6, 5.7, 4.5, 4.2, 3, 3 (кривая 2); 21, 3, 6, 5.7, 4.5, 4.2, 3, 3 (кривая 3); 17, 3, 6, 5.7, 4.5, 4.2, 3, 3 (кривая 4); 13, 3, 6, 5.7, 4.5, 4.2, 3, 3 (кривая 5); 9, 3, 6, 5.7, 4.5, 4.2, 3, 3 (кривая 6); в — зависимость температуры неустойчивости фазы  $D_{2k}^{1g}$  ( $Z=4$ ) в единицах  $(\omega_{11}(a) + 2\omega_{12}(a))$  от  $q$  в единицах  $2\pi/a$ .  $E, D, E_1, G_1, V_1, E_2, G_2, E_3, G_3, E_4, G_4, W$ : 19, 3, 2, 2, 2, 1.5, 1.5, 1, 1, 1.9, 1.9, 1.2, 1.2, 3 (кривая 1); 19, 3, 2, 2, 2, 1.5, 1.5, 1, 1, 1.9, 1.9, 1.2, 1.2, 3 (кривая 2); 15, 3, 2, 2, 2, 1.5, 1.5, 1, 1, 1.9, 1.9, 1.2, 1.2, 3 (кривая 3); 13, 3, 2, 2, 2, 1.5, 1.5, 1, 1, 1.9, 1.9, 1.2, 1.2, 3 (кривая 4); 11, 3, 2, 2, 2, 1.5, 1.5, 1, 1, 1.9, 1.9, 1.2, 1.2, 3 (кривая 5); 9, 3, 2, 2, 2, 1.5, 1.5, 1, 1, 1.9, 1.9, 1.2, 1.2, 3 (кривая 6).

а — зависимости температуры неустойчивости  $t(q)$  фазы  $D_{2k}^{1g}$  в единицах  $(\omega_{11}(a) + 2\omega_{12}(a))$  от волнового вектора  $q$  в единицах  $2\pi/c$  по зоне Бриллюэна.  $A, B, f_1, f_2, f_3, f_4, f_5, W$ : 27, 3, 6, 5.7, 4.5, 4.2, 3, 3 (кривая 1); 25, 3, 6, 5.7, 4.5, 4.2, 3, 3 (кривая 2); 21, 3, 6, 5.7, 4.5, 4.2, 3, 3 (кривая 3); 17, 3, 6, 5.7, 4.5, 4.2, 3, 3 (кривая 4); 13, 3, 6, 5.7, 4.5, 4.2, 3, 3 (кривая 5); 9, 3, 6, 5.7, 4.5, 4.2, 3, 3 (кривая 6); в — зависимость температуры неустойчивости фазы  $D_{2k}^{1g}$  ( $Z=4$ ) в единицах  $(\omega_{11}(a) + 2\omega_{12}(a))$  от  $q$  в единицах  $2\pi/a$ .  $E, D, E_1, G_1, V_1, E_2, G_2, E_3, G_3, E_4, G_4, W$ : 19, 3, 2, 2, 2, 1.5, 1.5, 1, 1, 1.9, 1.9, 1.2, 1.2, 3 (кривая 1); 19, 3, 2, 2, 2, 1.5, 1.5, 1, 1, 1.9, 1.9, 1.2, 1.2, 3 (кривая 2); 15, 3, 2, 2, 2, 1.5, 1.5, 1, 1, 1.9, 1.9, 1.2, 1.2, 3 (кривая 3); 13, 3, 2, 2, 2, 1.5, 1.5, 1, 1, 1.9, 1.9, 1.2, 1.2, 3 (кривая 4); 11, 3, 2, 2, 2, 1.5, 1.5, 1, 1, 1.9, 1.9, 1.2, 1.2, 3 (кривая 5); 9, 3, 2, 2, 2, 1.5, 1.5, 1, 1, 1.9, 1.9, 1.2, 1.2, 3 (кривая 6).

Аналогично была рассмотрена возможность получения МС в рамках модели, соответствующих волновому вектору  $k=\mu b_2$  в направлении, перпендикулярном псевдогексагональной оси  $c$ . Выражение для  $t(k)$ , аналогичное (19), в этом случае имеет вид

$$t(k) = E \cos(0.5ka) + D \cos(ka) + (1/W^2ck)[V \sin(0.5ka) + H \sin(0.2771ka) + R \sin(0.2229ka)]^2, \\ H = E_1 + E_2 + E_4 + G_2 + G_4, \quad R = G_1 + E_3 + G_3 + E_5 + G_5. \quad (20)$$

Исследование выражения (20) проводилось также численно с помощью ЭВМ. На рис. 2, в с учетом  $W(k)=\text{const}=3$  приведены зависимости  $t(k)$  по зоне Бриллюэна, построенные для тех же наборов констант взаимодействий. Полученный результат показывает, что в структуре типа  $K_2SeO_4$  в направлениях, перпендикулярных оси  $c$ , функции  $t(k)$  не имеют максимума внутри зоны Бриллюэна. Максимальное значение температуры неустойчивости фазы  $D_{2k}^{1g}$  попадает либо на центр, либо на границу зоны

Бриллюэна, что говорит о невозможности возникновения МС в направлениях, перпендикулярных псевдогексагональной оси. Степень доказанности данного утверждения связана с приближением, в рамках которого получено выражение (20). Уточнение результата состоит в учете взаимодействий в следующих координационных сферах.

Таким образом, учет вклада энергии статистических упругих искажений и их связь с упорядочивающимися группами  $VX_4$  в семействе кристаллов  $Me^I Me^{II} VX_4$  могут приводить к неустойчивости системы относительно возникновения МС вдоль псевдогексагональной оси. На феноменологическом языке эта неустойчивость возникает вследствие учета членов типа  $d\eta/dx$ ,  $u_{ij}$ , где  $\eta$  — параметр порядка,  $u_{ij}$  — деформация [9].

В заключение авторы выражают благодарность В. И. Зиненко за постоянное внимание к работе.

#### Список литературы

- [1] Зиненко В. И., Блат Д. Х., Александров К. С. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 1. С. 184—195.
- [2] Iizumi M., Axe J. D., Shirane G., Shimaoka K. // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. N 9. P. 4392—4411.
- [3] Кривоглаз М. А. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. Киев: Наукова думка, 1983. 408 с.
- [4] Кривоглаз М. А. Диффузионное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах. Киев: Наукова думка, 1984. 228 с.
- [5] Хачатурян А. Г. // Кристаллография. 1965. Т. 10. № 3. С. 303—310.
- [6] Хачатурян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 384 с.
- [7] Керзон Хуанг. Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 520 с.
- [8] Kalman A., Stephens J. S., Cruickshank D. W. J. // Acta Cryst. 1970. V. B 26. N 7. P. 1451—1454.
- [9] Aslanyan T. A., Levanyuk A. P., Vallade M., Lajzerowiz J. // J. Phys. 1983. V. 16. P. 6705.

Институт физики им. Л. В. Киренского  
СО АН СССР  
Красноярск

Поступило в Редакцию  
12 июня 1990 г.  
В окончательной редакции  
19 сентября 1990 г.