

© 1992

ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ КОНСТАНТ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ VX_4 -ТЕТРАЭДРАМИ В КРИСТАЛЛАХ ТИПА K_2SO_4

Н. Г. Замкова, В. И. Зиненко

В рамках электростатической модели вычислены эффективные константы взаимодействия тетраэдрических VX_4 -групп в кристаллах семейства $ACBX_4$. Приводится вычисление этих констант в модели с прямым октуполь-октупольным взаимодействием VX_4 -групп и их косвенным взаимодействием через решетку ионов металла с учетом диполь-дипольного взаимодействия последних. Расчет проведен для четырех кристаллов: Rb_2ZnCl_4 , K_2SeO_4 , $KLiSO_4$, $CsLiSO_4$ для модели, в которой VX_4 -группы имеют четыре равновероятных положения равновесия. Рассчитаны структуры упорядоченных при $T = 0$ фаз. Получено утроение периода вдоль гексагональной оси в основном состоянии для кристаллов K_2SeO_4 и Rb_2ZnCl_4 .

Большое семейство кристаллов с общей формулой $ACBX_4$ (где А, С — щелочные металлы или ионы NH_4 , а VX_4 — тетраэдрические ионы SO_4 , SeO_4 , $ZnCl_4$, $ZnBr_4$, BeF_4 и т. д.) уже много десятилетий привлекает внимание исследователей. Изучению структур, физических свойств и фазовых превращений в этих кристаллах посвящено огромное число работ. В зависимости от химического состава и внешних условий (например, температуры и давления) кристаллы данного семейства обладают большим разнообразием структур, фазовых переходов и необычных физических свойств. Кристаллические структуры соединений $ACBX_4$ к настоящему времени достаточно хорошо изучены, и в литературе их принято делить на несколько типов, различающихся между собой ориентацией тетраэдров VX_4 по отношению как друг к другу, так и к кристаллографическим осям. Подробные сведения о структурах и структурных типах можно найти в обзорах [1, 2] и в недавно написанной книге [3]. Здесь важно подчеркнуть, что известные к настоящему времени структуры рассматриваемых веществ имеют одно общее свойство: все они являются производными от высокосимметричной гексагональной фазы с пространственной группой $P6_3/mmm (D_{6h}^4)$. Сама эта фаза наблюдается при высоких температурах в некоторых соединениях (K_2SO_4 [4], Na_2SO_4 , Tl_2SeO_4 , Na_2BeF_4 [2]). Однако и в кристаллах, имеющих более низкосимметричные структуры вплоть до температур плавления или разложения, признаки гексагональной фазы проявляются, например, в виде доменной структуры ($(NH)_2SO_4$ [5]).

Существенной особенностью гексагональной фазы рассматриваемых кристаллов является то, что в ней тетраэдрические группы VX_4 с необходимостью разупорядочены по нескольким положениям равновесия, и, таким образом, наблюдаемые искаженные структуры есть результат фазовых переходов, связанных с однородными или неоднородными упорядочениями этих групп. Структурные фазовые переходы в этих соединениях также достаточно подробно изучены. Здесь имеется большое разнообразие фазовых переходов как второго, так и первого рода, часто сопровождающихся необычными, а иногда и уникальными изменениями физических свойств. Во многих из рассматриваемых кристаллов наблюдаются последовательности из нескольких фазовых переходов. В последние годы большое внимание уделялось исследованию модулированных и несоразмерных фаз, которые наблюдаются в нескольких представителях данного семейства кристаллов. Сведения о результатах этих исследований можно найти в работах [6-8].

Теоретические исследования фазовых переходов в кристаллах рассматриваемого семейства развивались в рамках различных подходов. Часть теоретических работ посвящена феноменологической теории в отдельных кристаллах семейства $ACVX_4$, в том числе и с промежуточной несоразмерной фазой $[9-11]$. Имеется несколько работ, в которых обсуждаются статистические модели структурных фазовых переходов в данных кристаллах $[12-14]$.

Недавно в работе $[15]$ для кристалла Rb_2ZnCl_4 были проведены расчеты из «первых принципов» структур параэлектрической и сегнетоэлектрической фаз и обсуждались причины возникновения несоразмерной фазы.

Статистическая модель гексагональной разупорядоченной фазы и последовательных фазовых переходов из нее в низкосимметричные фазы предложена в работах $[12, 13]$. В этой модели предположено, что в фазе D_{2h}^4 тетраэдры VX_4 разупорядочены по четырем равновероятным положениям равновесия и фазовые переходы связаны с частичным или полным упорядочением этих тетраэдров. В работах $[12, 13]$ обсуждается термодинамика таких переходов для некоторых представителей семейства. Необходимо отметить, однако, что в работах $[12, 13]$ рассмотрены только такие низкосимметричные фазы, которые испытывают фазовый переход из частично упорядоченной ромбической фазы с пространственной группой D_{2h}^2 и с четырьмя молекулами в элементарной ячейке. Хотя эта фаза является параэлектрической фазой для многих кристаллов данного семейства, рассмотренные в $[12, 13]$ случаи последовательных переходов $D_{2h}^4 (z=2) \Rightarrow D_{2h}^2 (z=4) \Rightarrow$ некие низкосимметричные фазы (а также переходы между ними) не исчерпывают всех наблюдаемых упорядоченных фаз и последовательных переходов в кристаллах $ACVX_4$. Тем не менее даже для этого частного случая при описании термодинамики фазовых переходов возникает большое число неизвестных параметров модельного гамильтониана — эффективных констант взаимодействия между тетраэдрами VX_4 . В работе $[16]$ была предложена более полная модель с двенадцатиминимумным потенциалом для тетраэдров VX_4 в гексагональной фазе D_{2h}^4 , в рамках которой возможно писать все наблюдаемые упорядочения VX_4 -тетраэдров в низкосимметричных фазах. И хотя в $[16]$ термодинамика фазовых переходов не рассматривалась, видно, что число неизвестных параметров гамильтониана при этом катастрофически возрастает.

В связи с этим представляется важным и интересным вычислить эти константы взаимодействия для различных кристаллов семейства $ACVX_4$. Вычислению констант взаимодействия в рамках электростатической модели посвящена данная работа. Мы будем исходить из предположения, что статистика фазовых переходов в рассматриваемых кристаллах описывается моделью разупорядоченных по n равновероятным состояниям тетраэдров VX_4 , взаимодействующих между собой с эффективными константами, включающими в себя как прямое октуполь-октупольное взаимодействие тетраэдров VX_4 , так и косвенные взаимодействия через поляризуемости и колебания ионов металлов. Возможность сведения к такой модели в отсутствие туннелирования и в гармоническом приближении по колебаниям ионов показана в ряде работ, например $[17, 18]$. Подобные расчеты проводились для кубических кристаллов галогенидов аммония $[19, 20]$, где статистика фазовых переходов описывается моделью Изинга, т. е. $n = 2$. Расчет октуполь-октупольного взаимодействия для свободно вращающихся тетраэдрических групп в кубических кристаллах метана проводился в работе $[21]$.

В разделе 1 будет изложен метод расчета. Результаты расчета эффективных констант взаимодействия между тетраэдрами VX_4 для нескольких представителей семейства (K_2SeO_4 , Rb_2ZnCl_4 , $CsLiSO_4$, $KLiSO_4$) и для модели четырехминимумного потенциала будут представлены в разделе 2. Константы взаимодействия медленно спадают с увеличением расстояния и осциллируют по знаку. Для упомянутых выше кристаллов будут вычислены фазы основного состояния и, в частности, будет показано, что для кристаллов K_2SeO_4 и Rb_2ZnCl_4 объем эле-

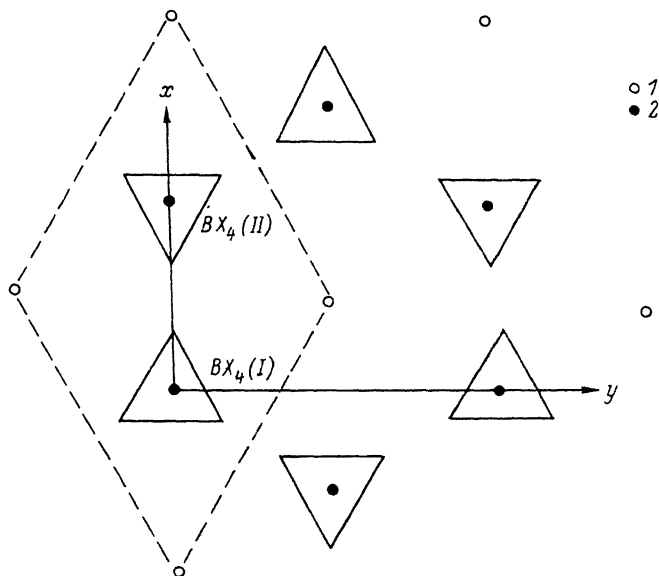


Рис. 1. Проекция средней структуры на плоскость, перпендикулярную гексагональной оси, кристаллов семейства $ACBX_4$ в высокосимметричной фазе D_{6h}^A .

1 — металлы типа А, 2 — металлы типа С.

ментарной ячейки фазы при $T = 0$ увеличивается в шесть раз по отношению к объему ячейки гексагональной фазы и что здесь имеется утроение ячеек вдоль гексагональной оси.

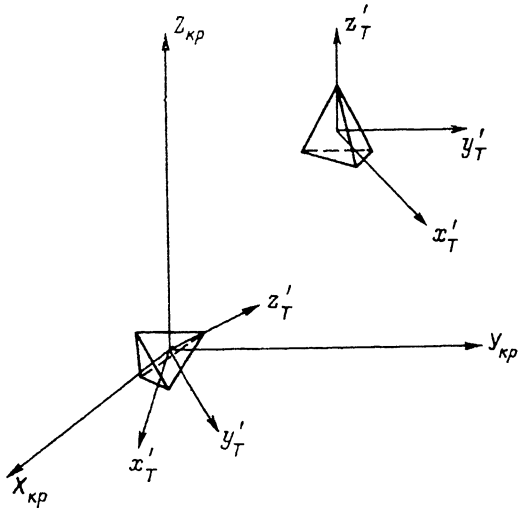
1. Гамильтониан и эффективные взаимодействия

С учетом структуры рассматриваемых кристаллов (рис. 1) исходим из гамильтониана

$$\begin{aligned}
 H = & -\frac{1}{2} \sum V_{00}^{11}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') C_i^1(\mathbf{r}) C_j^1(\mathbf{r}') - \frac{1}{2} \sum V_{00}^{22}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') C_i^2(\mathbf{r}) C_j^2(\mathbf{r}') - \\
 & - \sum V_{00}^{12}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') C_i^1(\mathbf{r}) C_j^2(\mathbf{r}') + \sum F_{0d}^{1A}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') C_i^1(\mathbf{r}) d_A(\mathbf{r}') + \\
 & + \sum F_{0d}^{1C}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') C_i^1(\mathbf{r}) d_C(\mathbf{r}') + \sum F_{0d}^{2A}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') C_i^2(\mathbf{r}) d_A(\mathbf{r}') + \\
 & + \sum F_{0d}^{2C}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') C_i^2(\mathbf{r}) d_C(\mathbf{r}') + \frac{1}{2\alpha_A} \sum d_A^2(\mathbf{r}) \frac{1}{2\alpha_C} \sum d_C^2(\mathbf{r}) + \\
 & + \frac{1}{2} \sum D_{ab}^A(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d_A^a(\mathbf{r}) d_A^b(\mathbf{r}') + \frac{1}{2} \sum D_{ab}^C(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d_C^a(\mathbf{r}) d_C^b(\mathbf{r}') + \\
 & + \sum D_{ab}^{AC}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d_A^a(\mathbf{r}) d_C^b(\mathbf{r}').
 \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь мы учитываем, что в гексагональной фазе элементарная ячейка содержит две неэквивалентные группы BX_4 , которые мы различаем индексами 1, 2. В (1)

$$C_i^1(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1, & \text{если группа } BX_4 \text{ занимает положение } i, \\ 0 & \text{в противоположном случае,} \end{cases}$$



$V_{oo}^{kl}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ есть матрица прямого октуполь-октупольного взаимодействия между тетраэдрами VX_4 , которые мы предполагаем везде в дальнейшем правильными; $d_{A,C}$ — дипольные моменты ионов металлов А, С, которые считаются точечными диполями с поляризуемостями α_A и α_C ; $D_{\alpha\beta}$ — матрицы диполь-дипольного взаимодействия между ионами металлов А, С; F_{od} — матрица октуполь-дипольных взаимодействий.

С помощью обычных преобразований (см., например, [18], § 6) переходим от (1) к эффективному гамильтониану

$$H_{эфф} = -\frac{1}{2} \sum V_{ij}^{11}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') C_i^1(\mathbf{r}) C_j^1(\mathbf{r}') - \frac{1}{2} \sum V_{ij}^{22}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') C_i^2(\mathbf{r}) C_j^2(\mathbf{r}') - \sum V_{ij}^{12}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') C_i^1(\mathbf{r}) C_j^2(\mathbf{r}'), \quad (2a)$$

где

$$V_{ij}^{kl}(\mathbf{r}) = V_{oo}^{kl}(\mathbf{r}) + \xi_A \xi_C W(\mathbf{r}), \quad \xi_{A,C} = \frac{\alpha_{A,C}}{a_0^3}, \quad (2b)$$

$$W(\mathbf{r}) = \frac{1}{v_0} \iiint W(\mathbf{q}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) d^3\mathbf{q}, \quad (3a)$$

$$W(\mathbf{q}) = \sum [J_{\alpha\beta}^A(\mathbf{q}) J_{\alpha\beta}^C(\mathbf{q}) - (D_{\alpha\beta}^{AC}(\mathbf{q}))^2 \xi_A \xi_C]^{-1} \left\{ \sum [F_{\alpha n}^A(\omega_1, \mathbf{q}) \times F_{\beta m}^C(\omega_2, \mathbf{q}) + F_{\beta m}^A(\omega_2, \mathbf{q}) F_{\alpha n}^C(\omega_1, \mathbf{q})] D_{\alpha\beta}^{AC}(\mathbf{q}) - F_{\alpha n}^A(\omega_1, \mathbf{q}) \times F_{\beta m}^A(\omega_2, \mathbf{q}) J_{\alpha\beta}^C(\mathbf{q}) / \xi_C - F_{\alpha n}^C(\omega_1, \mathbf{q}) F_{\beta m}^C(\omega_2, \mathbf{q}) J_{\alpha\beta}^A(\mathbf{q}) / \xi_A \right\}, \quad (3b)$$

$J_{\alpha\beta}^{A,C}(\mathbf{q}) = E_{\alpha\beta} + \xi_{A,C} D_{\alpha\beta}^{A,C}(\mathbf{q})$, где $E_{\alpha\beta}$ — единичная матрица; $D_{\alpha\beta}^A, D_{\alpha\beta}^C, D_{\alpha\beta}^{AC}$ — матрицы внутри и межподрешеточного диполь-дипольного взаимодействия ионов металлов типа А и типа С; $F_{\alpha n}^{A,C}(\omega, \mathbf{q})$ — Фурье-образ матриц октуполь-дипольного взаимодействия, явный вид которых будет выписан ниже.

а) Октуполь-октупольное взаимодействие. Для вычисления эффективных констант взаимодействия между тетраэдрами VX_4 мы выбираем систему координат (рис. 2). В кристаллографической системе координат ось Z совпадает с осью 6-го порядка. В системе координат тетраэдра VX_4 ось z направлена по оси 3-го порядка тетраэдра. Поскольку группы VX_4 считаются правильными тетраэдрами, то первым отличным от нуля будет октупольный момент

$$I_3 = \sqrt{\frac{4\pi}{7}} \int r^5 a_3(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (4a)$$

$a_3(\mathbf{r})$ — коэффициент разложения плотности заряда по тетраэдрическим полносимметричным гармоникам

$$\rho(r', \Omega') = \sum a_{3k}(r') T_{3k}^A(\Omega'), \quad (46)$$

k — число полносимметричных гармоник с $l=3$; штрихи означают подвижную систему координат тетраэдра; $T_{3k} = \sum S_{kr} Y_{3r}$, Y_{3r} — сферические гармоники.

Энергия октуполь-октупольного взаимодействия имеет вид

$$W_{oo}(\mathbf{R}) = \iint \frac{1}{r_{12}} \rho(r_1, \Omega_1) \rho(r_2, \Omega_2) dr_1 dr_2, \quad (5)$$

\mathbf{R} — расстояние между центрами двух тетраэдрических распределений зарядов; r_{12} — расстояние между точками в этих распределениях. Раскладывая $1/r_{12}$ по сферическим гармоникам [21]

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{R} \sum B_{33}^m \left(\frac{r_1}{R}\right)^3 \left(\frac{r_2}{R}\right)^3 Y_{3m}(\Omega_1') Y_{3m}^*(\Omega_2') \quad (6)$$

(углы $\Omega_i = (\omega_i, \varphi_i)$ отсчитываются от направления \mathbf{R}) и переходы в (6) к тетраэдрическим гармоникам, записываем все в кристаллографической системе координат

$$W_{oo}(\mathbf{R}, \omega_1, \omega_2) = \frac{I_3^2}{R^7} \sum C_w(\omega_R) u_r(\omega_1) u_v(\omega_2), \quad (7)$$

где углы Эйлера $\omega_i = (\alpha_i, \beta_i, \gamma_i)$, описывающие положения тетраэдра, отсчитываются от направления вектора \mathbf{R} , задаваемого ω_R . Коэффициенты разложения $C_w(\omega_R)$, являющиеся функцией углов Эйлера, определяют угловое положение тетраэдров относительно друг друга,

$$u_r(\omega) = \sum S_{rm}^* D_{mm'}(\omega) S_{1m'} \quad (8)$$

— тетраэдрические роторные функции, а $D_{mm'}(\omega)$ — матрица Вигнера [22].

Явные выражения для $u_r(\omega)$ мы здесь выписывать не будем из-за их громоздкости, однако следует подчеркнуть, что для данного выбора системы координат (рис. 2), связанного с обсуждаемой здесь гексагональной симметрией, матрица $[S]$ отличается от используемой в [19–21] для кубических кристаллов.

б) Октуполь-дипольное взаимодействие. Считая ионы металла как точечные ионы с наведенным дипольным моментом $\mathbf{d}(r)$, для энергии октуполь-дипольного взаимодействия имеем

$$F_{od} = \mathbf{d}(r_0') \int \rho_T(r_T', \Omega_T') \nabla_0' \frac{1}{(r_T' - r_0')} dr_T'. \quad (9)$$

Здесь, как и выше, штрих означает подвижную систему координат тетраэдра. Используя разложение (46) для ρ_T и раскладывая $1/(r_T' - r_0')$ по тетраэдрическим гармоникам, получим

$$F_{od}(r) = \sqrt{\frac{4\pi}{7}} I_3 \mathbf{d}(r) \sum u_r(\omega) \nabla_0 \frac{T_{3r}(\Omega_0)}{r_0^4}, \quad (10)$$

где r_0, Ω_0 — координаты иона металла в кристаллографической системе координат. Фурье-образ $F_{od}(r)$ в выражении (36) имеет вид

$$F_{od}(\omega, \mathbf{q}) = u_n(\omega) \sum_{r_i} \left(\frac{\partial}{\partial x_\alpha} \frac{T_{3n}(\Omega_i)}{r_i^4} \right) \exp(iq r_i), \quad (11)$$

i — число ионов металла.

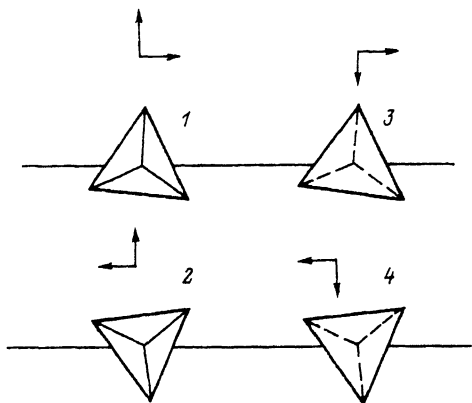


Рис. 3. Четыре положения равновесия VX_4 -группы в гексагональной фазе.

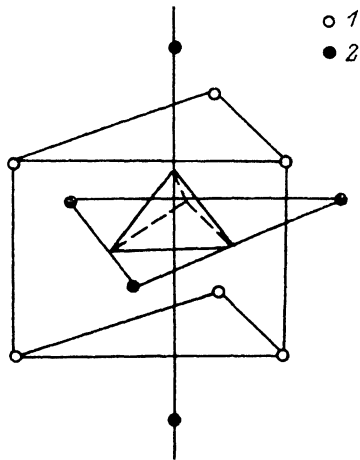


Рис. 4. Ближайший полиэдр металлов, окружающий VX_4 -группу.

1_ металлы типа А, 2_ металлы типа С.

3. Вычисление констант взаимодействия для некоторых представителей семейства в модели четырехминимумного потенциала

Формулы (4)–(11) записаны для любого числа равновероятных положений тетраэдров VX_4 в разупорядоченной фазе. Здесь мы проведем расчет эффективных констант взаимодействия для модели, предложенной в [12, 13], когда VX_4 -тетраэдр в гексагональной фазе имеет четыре равновероятных положения равновесия. Как показано в работе [13], данная модель правильно описывает упрямоченные структуры и многообразие последовательных фазовых переходов в различных кристаллах семейства $ACVX_4$. Четыре положения тетраэдра VX_4 показаны на рис. 3. Когда тетраэдр с вероятностью $1/4$ занимает каждое из этих положений, его «среднее» положение описывается углами Эйлера ($\alpha = 0, \beta = 0, \gamma = 0$). Положение 1 задается углами ($\alpha = \alpha_0, \beta = 0, \gamma = 0$). Остальные положения равновесия получаются из положения 1 путем отражения его в плоскостях симметрии m_1 и m_2 (рис. 3). Матрица коэффициентов $S_{\tau m}$ в (8) имеет вид

$-a$	c	$-c$	c	im	$-im$	im
0	d	$g - ih$	$-g - ih$	$-ie$	$-l - ik$	$-l + ik$
0	e	$k + il$	$-k + il$	$-id$	$h - ig$	$h + ig$
$-b$	$-f$	f	$-f$	0	0	0
0	$-e$	$-k + il$	$k + il$	$-id$	$-h - ig$	$-h + ig$
0	d	$g + ih$	$-g + ih$	ie	$-l + ik$	$-l - ik$
a	$-c$	c	$-c$	im	$-im$	im

Здесь $a = \sqrt{2}/3, b = \sqrt{3}/3, c = \sqrt{30}/18, d = \sqrt{10}/6, e = \sqrt{2}/6, f = 2\sqrt{3}/9, g = \sqrt{10}/12, h = \sqrt{30}/12, k = \sqrt{2}/12, l = \sqrt{6}/12, m = \sqrt{6}/6$.

Выражения для тетраэдрических функций $u_\tau(\omega)$ в (8) имеют вид

$$u_1(1) = \frac{5}{9} + \frac{4}{9} \cos 3\alpha_0,$$

$$u_2(1) = -u_3(1) = u_4(1) = \frac{2\sqrt{15}}{27} (1 - \cos 3\alpha_0),$$

$$u_5(1) = -u_6(1) = u_7(1) = -\frac{2\sqrt{3}}{9} \sin 3\alpha_0,$$

$$u_1(2) = u_1(1),$$

$$u_2(2) = -u_3(2) = u_4(2) = u_2(1),$$

$$u_5(2) = -u_6(2) = u_7(2) = -u_5(1),$$

$$u_r(3) = -u_r(1),$$

$$u_r(4) = -u_r(2). \quad (12)$$

При вычислении $F_{од}$ в (3), (11) мы учитывали взаимодействие BX_4 -тетраэдров с ближайшим полиэдром металлов, содержащим 6 металлов типа А и 5 металлов типа С (рис. 4). Матрицы диполь-дипольного взаимодействия D_{ab}^A , D_{ab}^C , D_{ab}^{AC} , входящие в (3), рассчитывались методом Эвальда [23, 24]. Интеграл по q в (3а) брался методом Гаусса.

Здесь мы приведем результаты вычислений констант эффективного взаимодействия между тетраэдрами BX_4 для четырех представителей семейства $ACBX_4$: K_2SeO_4 , Rb_2ZnCl_4 , $CsLiSO_4$, $KLiSO_4$. Для каждого из этих кристаллов расчет проведен при значениях поляризуемостей α_A и α_C , взятых из экспериментальных данных [25]. В табл. 1 приведены используемые при расчете параметры кристаллов. Величину угла α_0 мы брали из экспериментального значения для кристалла $CsLiSO_4$ в низкосимметричной фазе [26] и использовали эту же величину для остальных кристаллов. Следует отметить, что значения констант взаимодействия не очень чувствительны к небольшим изменениям угла α_0 .

Согласно симметрии положений равновесия тетраэдра BX_4 (рис. 3) и симметрии кристалла (рис. 1), матрицы $V_{ij}(R)$ имеют вид

$$\begin{matrix} V_{11} & V_{12} & V_{13} & V_{14} \\ V_{12} & V_{11} & V_{14} & V_{13} \\ V_{13} & V_{14} & V_{11} & V_{12} \\ V_{14} & V_{13} & V_{12} & V_{11} \end{matrix} \quad (13)$$

Здесь мы ограничились вычислением эффективных констант внутри- и междошрешеточных взаимодействий до $R = \sqrt{3}$ включительно. Результаты расчета приведены в табл. 2, 3. В табл. 2 для кристалла K_2SeO_4 показано изменение констант V_{ij} с расстоянием отдельно для октаполь-октапольного взаимодействия и эффективного взаимодействия через ионы металлов.

Таблица 1

Параметры кристаллов, используемые при расчете эффективных констант взаимодействия

Кристалл	$a_0, \text{Å}$	$c_0, \text{Å}$	$\alpha_C, \text{Å}^3$	$\alpha_A, \text{Å}^3$	$l_3^2/ka_0^7, \text{К}$
Rb_2ZnCl_4	7.282	9.255	1.79	1.79	96
K_2SeO_4	6.003	7.660	1.201	1.201	53.8
$KLiSO_4$	5.147	8.633	0.029	1.201	95
$CsLiSO_4$	5.456	8.820	0.029	3.137	63.4

Таблица 2

Октуполь-октупольные и октуполь-дипольные константы взаимодействия VX_4 -групп в кристалле K_2SeO_4 (в единицах I_3^2/ka_0^3)

R	V_{11}	V_{12}	V_{13}	V_{14}
Октуполь-октупольные константы				
$(c_0^2/4 + a_0^2/3)^{1/2}$	-30.989	-31.635	33.571	32.926
a_0	-10.667	-10.889	11.556	11.333
c_0	-2.113	-2.154	2.030	1.988
$(c_0^2/4 + 4a_0^2/3)^{1/2}$	-1.543	-1.581	1.672	1.634
$(c_0^2 + a_0^2)^{1/2}$	-0.368	-0.376	0.399	0.391
$a_0\sqrt{3}$	-0.228	-0.233	0.247	0.242
Октуполь-дипольные константы				
$(c_0^2/4 + a_0^2/3)^{1/2}$	29.077	25.000	-10.506	-14.589
a_0	2.518	0.819	-13.603	-15.302
c_0	12.121	11.974	-13.221	-13.368
$(c_0^2/4 + 4a_0^2/3)^{1/2}$	-3.077	-0.865	-8.785	-6.572
$(c_0^2 + a_0^2)^{1/2}$	0.477	1.595	-3.337	-2.222
$a_0\sqrt{3}$	-0.499	-0.373	-0.424	-0.298

Таблица 3

Эффективные константы взаимодействия VX_4 -групп (в единицах I_3^2/ka_0^3)

Кристалл	V_{11} (R)	V_{12} (R)	V_{13} (R)	V_{14} (R)	R
Rb ₂ ZnCl ₄	-1.912	-6.635	23.066	18.343	$(c_0^2/4 + a_0^2/3)^{1/2}$
K ₂ SeO ₄	3.633	-1.853	21.720	16.240	
KLiSO ₄	-4.210	-5.458	5.488	4.240	
CsLiSO ₄	0.540	-2.254	1.576	-1.219	
Rb ₂ ZnCl ₄	-8.149	-10.070	-2.047	-3.969	a_0
K ₂ SeO ₄	-7.619	-9.905	-4.942	-7.221	
KLiSO ₄	-8.319	-7.402	8.587	9.503	
CsLiSO ₄	-5.030	-1.584	4.848	8.293	
Rb ₂ ZnCl ₄	-4.620	-2.446	-7.113	-4.938	$(c_0^2/4 + 4a_0^2/3)^{1/2}$
K ₂ SeO ₄	-5.237	-2.667	-9.013	-6.438	
KLiSO ₄	-0.285	0.272	-1.715	-1.157	
CsLiSO ₄	0.390	1.789	-5.505	-4.107	
Rb ₂ ZnCl ₄	10.133	9.944	-11.067	-11.255	c_0
K ₂ SeO ₄	12.120	11.839	-13.665	-13.712	
KLiSO ₄	0.176	-0.277	-2.943	-3.395	
CsLiSO ₄	0.173	-1.143	-5.930	-7.247	
Rb ₂ ZnCl ₄	-0.728	-0.606	-0.177	-0.056	$a_0\sqrt{3}$
K ₂ SeO ₄	-0.796	-0.612	-0.517	-0.331	
KLiSO ₄	-0.151	-0.149	-0.143	0.144	
CsLiSO ₄	0.197	0.199	-0.212	-0.212	

Как видно из табл. 2, 3, эффективные константы взаимодействия между тетраэдрами VX_4 в рассматриваемых здесь кристаллах осциллируют с расстоянием как по величине, так и по знаку. Кроме того, видно, что наиболее сильное взаимодействие между тетраэдрами имеет «антиферромагнитный» характер и из-за гексагональной симметрии разупорядоченной фазы это приводит к фрустрации. Такой характер взаимодействия затрудняет исследование не только термодинамики фазовых переходов, но даже структуры основного состояния рассматриваемых здесь соединений.

При изучении структуры упорядоченных при $T = 0$ фаз мы ограничивались возможностью удвоения параметров ячейки вдоль осей a_0 и b_0 в плоскости, перпендикулярной гексагональной оси, и утроения параметра c_0 (во всех известных нам экспериментально изученных структурах кристаллов семейства $ACBX_4$ большого изменения объема элементарной ячейки по отношению к объему гексагональной фазы не наблюдается). Поскольку число возможных конфигураций VX_4 -групп при этом оказывается очень большим ($\approx 10^{15}$), анализ был проведен в два этапа. Сначала был рассмотрен «малый» кластер, содержащий два слоя тетраэдров VX_4 . Для этого кластера были найдены энергии всех конфигураций. Затем были рассмотрены различные упорядочения слоев относительно друг друга в «большом» кластере, учитывающем возможность утроения ячейки вдоль гексагональной оси. При этом конфигурации «малого» кластера, имеющие высокие энергии, не учитывались.

В результате мы получили, что K_2SeO_4 и Rb_2ZnCl_4 при $T = 0$ имеют полярную пространственную группу C_{2v}^8 , с двенадцатью молекулами на элементарную ячейку. При этом числа заполнения $n_i^{1,2}$ следующие:

$R = 0, 0, 0$	$n \frac{1}{1} = 1$	$n \frac{1}{i} = 0 (i = 2, 3, 4),$
$R = a_0, 0, 0$	$n \frac{1}{3} = 1$	$n \frac{1}{i} = 0 (i = 1, 2, 4),$
$R = \frac{1}{2}a_0, \frac{\sqrt{3}}{2}a_0, 0$	$n \frac{1}{1} = 1$	$n \frac{1}{i} = 0 (i = 2, 3, 4),$
$R = -\frac{1}{2}a_0, \frac{\sqrt{3}}{2}a_0, 0$	$n \frac{1}{3} = 1$	$n \frac{1}{i} = 0 (i = 1, 2, 4),$
$R = 0, 0, \frac{1}{2}c_0$	$n \frac{2}{2} = 1$	$n \frac{2}{i} = 0 (i = 1, 3, 4),$
$R = a_0, 0, \frac{1}{2}c_0$	$n \frac{2}{4} = 1$	$n \frac{2}{i} = 0 (i = 1, 2, 3),$
$R = \frac{1}{2}a_0, \frac{\sqrt{3}}{2}a_0, \frac{1}{2}c_0$	$n \frac{2}{2} = 1$	$n \frac{2}{i} = 0 (i = 1, 3, 4),$
$R = -\frac{1}{2}a_0, \frac{\sqrt{3}}{2}a_0, \frac{1}{2}c_0$	$n \frac{2}{4} = 1$	$n \frac{2}{i} = 0 (i = 1, 2, 3),$
$R = 0, 0, c_0$	$n \frac{1}{2} = 1$	$n \frac{1}{i} = 0 (i = 1, 3, 4),$
$R = a_0, 0, c_0$	$n \frac{1}{4} = 1$	$n \frac{1}{i} = 0 (i = 1, 2, 3),$
$R = \frac{1}{2}a_0, \frac{\sqrt{3}}{2}a_0, c_0$	$n \frac{1}{2} = 1$	$n \frac{1}{i} = 0 (i = 1, 3, 4),$
$R = -\frac{1}{2}a_0, \frac{\sqrt{3}}{2}a_0, \frac{1}{2}c_0$	$n \frac{1}{4} = 1$	$n \frac{1}{i} = 0 (i = 1, 2, 3),$
$R = 0, 0, \frac{3}{2}c_0$	$n \frac{2}{2} = 1$	$n \frac{2}{i} = 0 (i = 1, 3, 4),$
$R = a_0, 0, \frac{3}{2}c_0$	$n \frac{2}{4} = 1$	$n \frac{2}{i} = 0 (i = 1, 2, 3),$

$R = \frac{1}{2} a_0, \frac{\sqrt{3}}{2} a_0, \frac{3}{2} c_0$	$n \frac{2}{2} = 1$	$n \frac{2}{i} = 0 (i = 1, 3, 4),$
$R = -\frac{1}{2} a_0, \frac{\sqrt{3}}{2} a_0, \frac{3}{2} c_0$	$n \frac{2}{4} = 1$	$n \frac{2}{i} = 0 (i = 1, 2, 3),$
$R = 0, 0, 2c_0$	$n \frac{1}{2} = 1$	$n \frac{1}{i} = 0 (i = 1, 3, 4),$
$R = a_0, 0, 2c_0$	$n \frac{1}{4} = 1$	$n \frac{1}{i} = 0 (i = 1, 2, 3),$
$R = \frac{1}{2} a_0, \frac{\sqrt{3}}{2} a_0, 2c_0$	$n \frac{1}{2} = 1$	$n \frac{1}{i} = 0 (i = 1, 3, 4),$
$R = -\frac{1}{2} a_0, \frac{\sqrt{3}}{2} a_0, 2c_0$	$n \frac{1}{4} = 1$	$n \frac{1}{i} = 0 (i = 1, 2, 3),$
$R = 0, 0, \frac{5}{2} c_0$	$n \frac{2}{1} = 1$	$n \frac{2}{i} = 0 (i = 2, 3, 4),$
$R = 2a_0, 0, \frac{5}{2} c_0$	$n \frac{2}{3} = 1$	$n \frac{2}{i} = 0 (i = 1, 2, 4),$
$R = \frac{1}{2} a_0, \frac{\sqrt{3}}{2} a_0, \frac{2}{2} c_0$	$n \frac{2}{1} = 1$	$n \frac{2}{i} = 0 (i = 2, 3, 4),$
$R = -\frac{1}{2} a_0, \frac{\sqrt{3}}{2} a_0, \frac{5}{2} c_0$	$n \frac{2}{3} = 1$	$n \frac{2}{i} = 0 (i = 1, 2, 4).$

Проекция структуры этой фазы показана на рис. 5. Эта структура, за исключением малых смещений металлов и малых искажений тетраэдров SeO_4 и ZnCl_4 , соответствует экспериментально наблюдаемым структурам в сегнетоэлектрической фазе в кристаллах K_2SeO_4 [27] и Rb_2ZnCl_4 [28].

В наших расчетах кристаллы CsLiSO_4 и KLiSO_4 также имеют одинаковую упорядоченную фазу при $T=0$. Эта фаза соответствует неполярной пространственной группе C_{2h}^2 с четырьмя молекулами на элементарную ячейку, и в этом случае нет изменения объема ячейки вдоль гексагональной оси. Числа заполнения при этом следующие:

$R = 0, 0, 0$	$n \frac{1}{1} = 1$	$n \frac{1}{i} = 0 (i = 2, 3, 4),$
$R = a_0, 0, 0$	$n \frac{1}{4} = 1$	$n \frac{1}{i} = 0 (i = 1, 2, 3),$
$R = \frac{1}{2} a_0, \frac{\sqrt{3}}{2} a_0, 0$	$n \frac{1}{1} = 1$	$n \frac{1}{i} = 0 (i = 2, 3, 4),$
$R = -\frac{1}{2} a_0, \frac{\sqrt{3}}{2} a_0, 0$	$n \frac{1}{4} = 1$	$n \frac{1}{i} = 0 (i = 1, 2, 3),$
$R = 0, 0, \frac{1}{2} c_0$	$n \frac{2}{2} = 1$	$n \frac{2}{i} = 0 (i = 1, 3, 4),$
$R = a_0, 0, \frac{1}{2} c_0$	$n \frac{2}{3} = 1$	$n \frac{2}{i} = 0 (i = 1, 2, 4),$
$R = \frac{1}{2} a_0, \frac{\sqrt{3}}{2} a_0, \frac{1}{2} c_0$	$n \frac{2}{2} = 1$	$n \frac{2}{i} = 0 (i = 1, 3, 4),$
$R = -\frac{1}{2} a_0, \frac{\sqrt{3}}{2} a_0, \frac{1}{2} c_0$	$n \frac{2}{3} = 1$	$n \frac{2}{i} = 0 (i = 1, 2, 4).$

Проекция структуры этой фазы показана на рис. 6. Для кристалла CsLiSO_4 полученная структура упорядоченной фазы совпадает с экспериментально наблюдаемой структурой этого кристалла при низких температурах [26]. В кристалле KLiSO_4 полученная здесь группа не совпадает с экспериментально установленной симметрией низкотемпературной фазы $\text{Cmc}2_1$ [29]. Однако структура низкотемпературной фазы в этом кристалле, по-видимому, не расшифрована и,

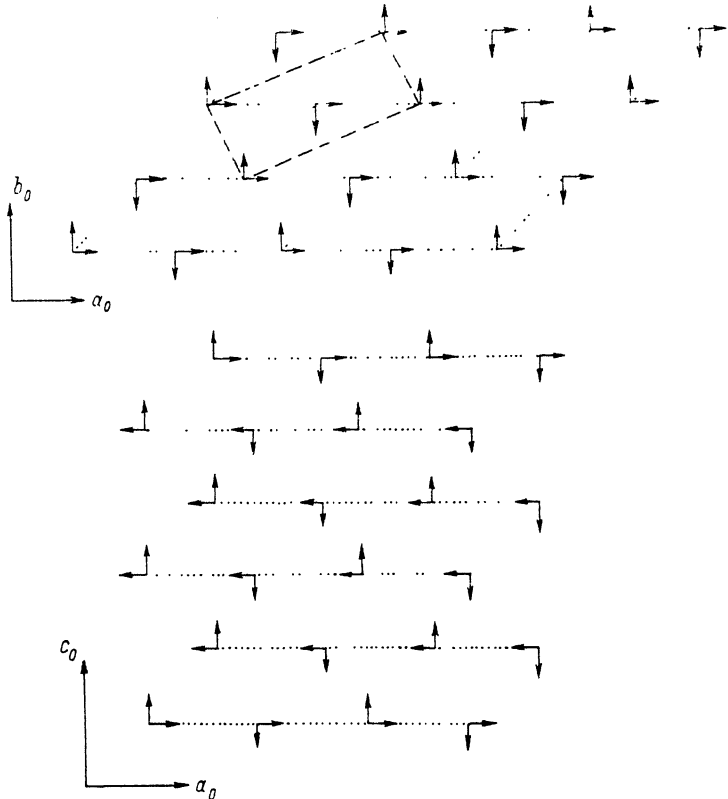


Рис. 5. Структура основного состояния для кристаллов K_2SeO_4 и Rb_2ZnCl_4 .

возможно, SO_4 -группы в ней занимают такие положения, которые не описываются моделью с четырьмя состояниями. Полученные результаты показывают, что использованная модель, по-видимому, достаточно полно описывает эффективные взаимодействия между тетраэдрами BX_4 в кристаллах рассматриваемого семейства. Факт, что эти взаимодействия осциллируют с расстоянием как по величине, так и по знаку, наряду с исходной гексагональной симметрией кристаллов данного семейства указывает на конкуренцию этих взаимодействий, что приводит к различным структурам в основном состоянии и может привести к большому разнообразию последовательных фазовых переходов при изменении температуры. Это действительно имеет место в кристаллах $ACBX_4$. Полученное здесь утроение периода вдоль гексагональной оси в основном состоянии для кристаллов K_2SeO_4 и Rb_2ZnCl_4 указывает (согласно симметричному анализу) на существование модулированных фаз в этих кристаллах при конечных температурах, что также подтверждается экспериментально.

Следует подчеркнуть, что при расчете констант взаимодействия использовались экспериментальные значения поляризуемостей α_A и α_C [25], и при этом мы не учитывали диполь-дипольных взаимодействий, возникающих при смещении атомов металла. Эти взаимодействия можно учесть, рассматривая эффективные поляризуемости, представляющие собой сумму электронной и упругой поляризуемостей. Если упругий вклад в α_i большой, это может существенным образом изменить величины эффективных констант взаимодействия и в некоторых случаях структуру основного состояния. Но в этом случае α_A и α_C будут неизвестными параметрами.

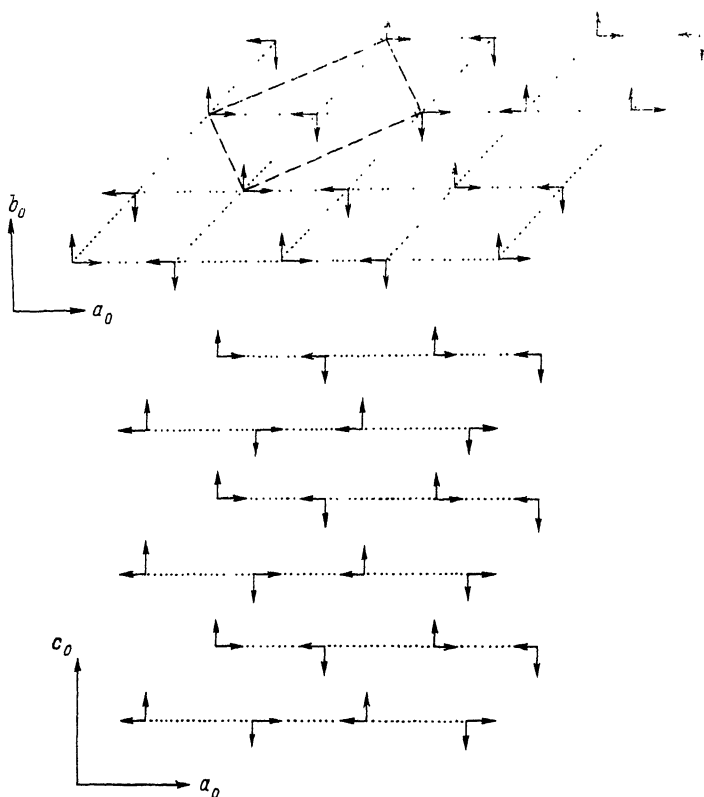


Рис. 6. Структура основного состояния для кристаллов KLiSO_4 и CsLiSO_4 .

Расчет фазовых диаграмм и термодинамики фазовых переходов в кристаллах рассматриваемого семейства будет сделан в следующих работах.

Авторы выражают благодарность К. С. Александрову за обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] Eysel W. // Structure und Kristallchemische Verwandtschaft bei Verbindungen $\text{A}(\text{BX}_4)$ und $\text{A}_2(\text{BX}_3)$. Dissertation—Aachen, 1975, 167 s.
- [2] Muller O., Roy R. The major ternary structural families. Berlin—Heidelberg—New York: Springer—Verlag, 1974. 488 s.
- [3] Александров К. С., Безносиков Б. В. Структурные фазовые переходы в кристаллах (семейство сульфата калия). (В печати).
- [4] Ковба Л. М., Лыкова Л. Н., Антипов Е. В. // Координац. химия. 1985. Т. 11. № 11. С. 1574—1576.
- [5] Makita Y., Sawada A., Takagi Y. // J. Phys. Soc. Japan. 1976. V. 59. N 1. P. 174—180.
- [6] Izumi M., Axe J. D., Shirane G. // Phys. Rev. 1977. V. B15. N 9. P. 4392—4411.
- [7] Yamada N., Nanaka A., Kawano Sh. // J. Phys. Soc. Japan. 1987. V. 56. N 8. P. 2765—2776.
- [8] Hedaux A., Grebille D., Jand J., Godefroy G. // Acta Crystall. 1989. V. B45. N 4. P. 370—378.
- [9] Incommensurate phase in dielectrics. Fundamental / Ed. R. Blinc, A. Levanyuk. Amsterdam, North Holland, 1986.
- [10] Parlinsky R., Denoyer F. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1985. V. 18. P. 293—308.
- [11] Suzuki H., Shimizu F., Takashige M., Sawada S., Yamaguchi T. // J. Phys. Soc. Japan. 1990. V. 59. N 1. P. 191—196.
- [12] Зиненко В. И., Блат Д. Х. // ФТТ. 1978. Т. 20. № С. 3539—3541.
- [13] Зиненко В. И., Блат Д. Х., Александров К. С. // Препринт Ин-та физики СО АН СССР. № 102Ф. Красноярск, 1979. 67 С.
- [14] Mashiyama H., Kasano H., Yamaguchi T. // J. Phys. Soc. Japan. 1991. V. 60. N 1. P. 45—48.

- [15] Katkanat V., Edwardson P., Hardy J., Boyer L. L. // *Phys. Rev. Lett.* 1986. V. 57. P. 2033—2038.
- [16] Aleksandrov K. S., Besnosikov B. V., Blat D. H., Kruglik A. I., Klevtsov P. V., Flerov I. N. // *Ferroelectrics*. 1989. V. 95. P. 3—7.
- [17] Yamada J., Mori M., Nada Y. // *J. Phys. Soc. Japan*. 1972. V. 32. P. 1565—1577.
- [18] Вакс В. Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М.: Наука, 1973. 328 с.
- [19] Вакс В. Г., Шнейдер В. Е. // Препринт ин-та физики СО АН СССР № 32Ф. Красноярск, 1975. 40 с.
- [20] Huller A. // *Z. Physik*. 1972. V. B254. P. 456—464.
- [21] James H. M., Keenan T. A. // *J. Chem. Phys.* 1959. V. 31. N 4. P. 12—41.
- [22] Варшалавич Д. А., Москалев А. Н., Херсонский В. К. Квантовая теория углового момента. Л.: Наука, 1975. 439 с.
- [23] Борн М., Кунь Х. Динамическая теория кристаллических решеток. М.: ИЛ, 1958. 488 с.
- [24] Малеев С. В. // *ЖЭТФ*. 1976. Т. 70. № 6. С. 2374—2390.
- [25] Brumer P., Karplus V. // *J. Chem. Phys.* 1973. V. 58. N 9. P. 3903—3918.
- [26] Круглик А. И. // Автограф. канд. дис. Красноярск, 1981. 186 с.
- [27] Yamada N., Ono Y., Ikeda T. // *J. Phys. Soc. Japan*. 1984. V. 53. N 7. P. 2565—2574.
- [28] Quilichini M., Pannetier J. // *Acta Cryst.* 1983. V. B39. P. 657—663.
- [29] Tomaszewski P. E., Lukaszewicz K. // *Phase Transitions*. 1983. V. 4. P. 37—45.

Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН
Красноярск

Поступило в Редакцию
19 февраля 1992 г.