

К ТЕОРИИ ДИФФУЗНОГО РАССЕЯНИЯ И МЯГКИХ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ВОЛН ВОДОРОДА В СПЛАВАХ ТИПА NbH_x

В. Г. Вакс, Н. Е. Зейн, В. В. Камышенко,
Ю. В. Ткаченко

Развитые ранее кластерные методы применяются к расчетам корреляционных функций и жесткостей $s_\lambda(k)$ концентрационных волн (КВ) водорода в сплавах типа NbH_x . Приведены выражения $s_\lambda(k)$ для КВ, соответствующих упорядочениям типа MX и M_2X , характерным для данных сплавов. Выполненные модельные расчеты $s_\lambda(k)$ позволяют понять ряд особенностей фазовой диаграммы NbH_x , указывая, в частности, на тенденцию к образованию несовершенных упорядоченных фаз. Рассчитаны сечения диффузного рассеяния $\sigma(Q)$ на данных сплавах. Температурная зависимость вычисленных $\sigma(Q)$ оказывается более резкой, чем в имеющихся экспериментах, что может указывать на важность неучитываемых зонных эффектов.

В [1-5], цитируемых ниже как I-V, для описания статистических свойств сплавов внедрения был предложен метод кластерных полей, позволяющий адекватно учитывать сильные и дальнедействующие взаимодействия, характерные для данных сплавов. Здесь мы применим этот метод и модели, описанные в I-V, для расчетов корреляционных функций атомов внедрения $K(r)$ в сплавах типа NbH_x . Как отмечалось в I-IV, эти сплавы привлекают большой интерес, в частности, как модельные системы для изучения общих особенностей структур и взаимодействий в сплавах внедрения. Так, сравнение с опытом расчетов термодинамических свойств неупорядоченной α -фазы $NbH_x(IV)$ дало указания на концентрационные аномалии и резкое изменение электронного состояния H при $x \sim x_c \approx 0.6$. Фазовые переходы (ФП) упорядочения в этих сплавах можно рассматривать как возникновение статических концентрационных волн (КВ) водорода с векторами сверхструктуры k_λ [6, 7]. Приближение к точке ФП T_c в α -фазе проявляется в росте обобщенных восприимчивостей χ_λ [8] для этих КВ, т. е. уменьшении соответствующих «жесткостей» $S_\lambda = \chi_\lambda^{-1}$. Линии потери устойчивости α -фазы в плоскости (T, x) определяются уравнениями $S_\lambda(x, T) = 0$. Поэтому расчеты S_λ позволяют качественно исследовать фазовые диаграммы, которые в NbH_x довольно сложны [9, 10]. Сравнение же с экспериментом вычисленных сечений диффузного рассеяния $\sigma(Q)$ позволяет получать информацию об H-H-взаимодействиях в сплаве [11, 11].

В разделе 1 мы выводим выражения для Фурье-компонент $K(k)$ и для жесткостей S_λ КВ, соответствующих упорядочениям типа MX и M_2X , характерным для данных сплавов. Результаты модельных расчетов $S_\lambda(k)$ и $\sigma(Q)$ приводятся и сравниваются с имеющимся экспериментом соответственно в разделе 2 и 3.

1. Выражения для корреляционной функции и жесткостей концентрационных волн в сплавах типа NbH_x

Корреляционная функция \mathcal{K}_{ij} пор внедрения i и j определяется как

$$\mathcal{K}_{ij} = \langle (\hat{n}_i - n_i)(\hat{n}_j - n_j) \rangle, \quad (1)$$

где оператор \hat{n}_i , равный 0 или 1, описывает заполнение поры i атомом внедрения, $n_i = \langle \hat{n}_i \rangle$ и $\langle \dots \rangle$ означает статистическое усреднение.

Если записать вариацию $\delta \mathcal{F}$ полной свободной энергии, соответствующую совокупности флуктуаций $\xi_i = \hat{n}_i - n_i$, как

$$\delta \mathcal{F} = \frac{1}{2} T \sum_{ij} S_{ij} \xi_i \xi_j; \quad S_{ij} = \beta \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial n_i \partial n_j} = \beta \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}, \quad (2)$$

где $\beta = 1/T$, то для K_{ij} в (1) справедливо общее выражение [11, 12]

$$K_{ij} = \langle \xi_i \xi_j \rangle = (\hat{S}^{-1})_{ij}. \quad (3)$$

В кристалле поры образуют решетку с координатами $\mathbf{r}_i = \mathbf{r} + \boldsymbol{\rho}_p$, где \mathbf{r} — узел решетки Браве, а $\boldsymbol{\rho}_p$ — базисный вектор поры в ячейке. После перехода от $\xi_i = \xi_p(\mathbf{r})$ к Фурье-компонентам ξ_{pk} выражения для $\delta \mathcal{F}$ в (2) и для Фурье-компонент $K_{pq}(\mathbf{r}) = K(\mathbf{r} + \boldsymbol{\rho}_p - \boldsymbol{\rho}_q)$ принимают вид

$$\delta \mathcal{F} = \frac{1}{2} T \sum_{\mathbf{k}} \sum_{pq} \xi_{pk}^* S_{pq}(\mathbf{k}) \xi_{qk}, \quad (4a)$$

$$K_{pq}(\mathbf{k}) = \langle \xi_{pk}^* \xi_{qk} \rangle = (\hat{S}^{-1})_{pq}(\mathbf{k}). \quad (4b)$$

Здесь \mathbf{k} лежит в первой зоне Бриллюэна (ЗБ), а $S_{pq}(\mathbf{k})$ — Фурье-компоненты по \mathbf{r} от величин $S_{pq}(\mathbf{r}) = S(\mathbf{r} + \boldsymbol{\rho}_p - \boldsymbol{\rho}_q)$, которые обсуждались в V и даются выражениями (V, 43, 45).

Обозначим через u_{pk}^λ и $S_\lambda(\mathbf{k})$ собственные векторы и собственные значения матрицы $S_{pq}(\mathbf{k})$ в (4a)

$$\sum_q S_{pq}(\mathbf{k}) u_{qk}^\lambda = S_\lambda(\mathbf{k}) u_{pk}^\lambda, \quad \sum_p u_{pk}^{\lambda*} u_{pk}^{\lambda'} = \delta_{\lambda\lambda'}. \quad (5)$$

Тогда величины $\xi_p(\mathbf{r})$, $\delta \mathcal{F}$ и $K_{pq}(\mathbf{k})$ имеют вид суммы вкладов отдельных флуктуационных КВ (ФКВ)

$$\xi_p(\mathbf{r}) = \hat{n}_p(\mathbf{r}) - n_p = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\lambda \mathbf{k}} \eta_{\lambda \mathbf{k}} u_{pk}^\lambda \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}), \quad (6a)$$

$$\delta \mathcal{F} = \frac{1}{2} T \sum_{\lambda \mathbf{k}} S_\lambda(\mathbf{k}) |\eta_{\lambda \mathbf{k}}|^2, \quad (6b)$$

$$K_{pq}(\mathbf{k}) = \sum_{\lambda} u_{pk}^{\lambda*} u_{qk}^\lambda \frac{1}{S_\lambda(\mathbf{k})}. \quad (6b)$$

Здесь N — число элементарных ячеек, а $\eta_{\lambda \mathbf{k}}$ — амплитуда ФКВ. Величину $S_\lambda(\mathbf{k})$ в (5), (6), имеющую смысл обратной обобщенной восприимчивости $\chi^{-1}(\mathbf{k})$ [8], мы будем называть жесткостью ФКВ с волновым вектором \mathbf{k} и «поляризацией» (распределением ξ_p в ячейке) λ . Выражения (6a)–(6b) указывают на близкую аналогию ФКВ с фононами — флуктуациями смещений. При этом жесткости $S_\lambda(\mathbf{k})$ аналогичны величинам $\beta M \omega_{\lambda \mathbf{k}}^2$, где $\omega_{\lambda \mathbf{k}}$ — частота фонона и M — масса атомов ячейки, а мягкие ФКВ с малыми $S_\lambda(\mathbf{k})$ вблизи ФП упорядочения аналогичны мягким фононам вблизи структурных ФП типа смещения, см., например, [12].

Сравним разложение (6a) с выражением для средних заполнений $n_p(\mathbf{r})$ в упорядоченной фазе (I'), III)

$$n_p(\mathbf{r}) - c = c \sum_{\lambda} \eta_{\lambda} v_p^\lambda \exp(i\mathbf{k}_\lambda \mathbf{r}). \quad (7)$$

Здесь $c = x/6$ — среднее заполнение пор в α -фазе; индекс λ обозначает различные статические КВ, обсуждавшиеся в III; η_{λ} — параметры порядка и v_p^λ — численные константы. Разложение \mathcal{F} по η_{λ} по соображениям симметрии начинается с членов второго порядка, т. е. имеет вид (6b) с сумми-

рованием по нескольким $k=k_\lambda$, входящим в (7). Сравнивая (6а) с (7), видим, что статические КВ ниже T_c являются «замороженными» ФКВ из (6а) с амплитудами $\eta_{\lambda k_\lambda} = \eta_\lambda \sqrt{N}$, а константы v_p^λ с точностью до нормировочного множителя z_λ совпадают с компонентами $u_{pk_\lambda}^\lambda$. Поэтому жесткости $S_\lambda = S_\lambda(k_\lambda)$ для КВ, соответствующих флуктуациям в α -фазе параметров порядка фаз МХ и M_2X можно находить из выражений для свободной энергии этих фаз, приведенных в II, полагая в (6б) $\eta_{\lambda k_\lambda} = cz_\lambda \eta_\lambda N^{1/2}$

$$S_\lambda = \frac{1}{c^2} z_\lambda^2 \beta \left. \frac{\partial^2 F}{\partial \eta_\lambda^2} \right|_{\eta_\lambda=0}, \quad z_\lambda = \left(\sum_p |v_p^\lambda|^2 \right)^{-1/2}, \quad (8)$$

где $F = \mathcal{F}/N$. КВ, соответствующая флуктуации средней концентрации и связанная с ФП расслоения $\alpha - \alpha'$ типа жидкость—пар, будет обозначаться индексом $\lambda = \alpha$. Для нее $k_\alpha = 0$, $u_p^\alpha = \text{const} = 6^{-1/2}$, а жесткость определяется термодинамическим соотношением

$$S_\alpha = \beta \frac{\partial \mu}{\partial c}, \quad (9)$$

где μ — химический потенциал атомов внедрения (Н).

Координаты ρ_p шести тетраэдрических пор внедрения в рассматриваемой ОЦК ячейке для $p=1, 2, 3, \bar{1}, \bar{2}, \bar{3}$ равны

$$\rho_1 = \frac{1}{4} a_1 + \frac{1}{2} a_2, \quad \rho_2 = \frac{1}{4} a_2 + \frac{1}{2} a_3, \quad \rho_3 = \frac{1}{4} a_3 + \frac{1}{2} a_1, \quad \rho_{\bar{m}} = -\rho_m. \quad (10)$$

где a_m — вектор трансляции на постоянную решетки a вдоль m -й главной оси. В этих обозначениях коэффициенты v_p^λ в (7) для статических КВ в фазах МХ и M_2X указаны в табл. 1. Приведены также величины, аналогичные v_p^λ для КВ α . Соответствующие $u_{pk_\lambda}^\lambda$ в (5), (6) получаются из этих v_p^λ умножением на z_λ из (8). Как обсуждалось в III, в фазе МХ присутствуют две КВ (ξ, ρ), в фазе M_2X — пять КВ ($\xi, \rho, \zeta, \sigma_1, \sigma_2$), и возможны также промежуточные фазы с КВ (ξ, σ_1, σ_2), (ξ, ζ) и ξ , причем первая из них, по видимому, реализуется в TaD_x и NbH_x .

Таблица 1

Коэффициенты v_p^λ в (7) для статических концентрационных волн в фазах типа МХ и M_2X

k_λ	λ	p					
		1	2	3	$\bar{1}$	$\bar{2}$	$\bar{3}$
0	α	1	1	1	1	1	1
	ξ	-1	-1	2	-1	-1	2
	ζ	0	0	3	0	0	-3
$k_1 =$ $= \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right)$	ρ	0	0	3	0	0	3
	σ_1	0	0	3	0	0	-3
	σ_2	3	3	0	-3	-3	0

В III отмечалось, что разложение F по σ_1 и σ_2 , кроме членов $\sim \sigma_1^2$ и σ_2^2 , содержит также произведение $\sigma_1 \sigma_2$. Поэтому собственными векторами для $S_{pq}(k_\sigma)$ в (5) являются суперпозиции векторов $u_p^{\sigma_1}$ и $u_p^{\sigma_2}$, где $u_p^{\sigma_i} = z_{\sigma_i} v_p^{\sigma_i}$, и соответствующую КВ с большим S_λ мы будем обозначать индексом σ_+ , а с меньшим S_λ — индексом σ_- . В то же время F удобнее выражать через исходные параметры порядка σ_1 и σ_2 (II, III). В связи с этим вклады КВ σ_1 и σ_2 мы будем описывать также и в «недиагональном» представлении, записывая соотношение (6в) для $k=k_\lambda$ в виде

$$K_{pq}(\mathbf{k}_\lambda) = \sum_{\lambda, \nu} u_{\lambda}^* u_{\nu}^2 (\delta^{-1})_{\lambda\nu}, \quad (11a)$$

$$S_{\lambda\nu} = \frac{1}{c^2} z_\lambda z_\nu \beta \left. \frac{\partial^2 F}{\partial \eta_\lambda \partial \eta_\nu} \right|_{\eta_i=0}. \quad (11b)$$

При этом для «диагональных» КВ с $\lambda = \alpha, \xi, \zeta, \rho$ в (11) $S_{\lambda\nu} = S_\lambda \delta_{\lambda\nu}$, а для $\lambda, \nu = \sigma_1, \sigma_2$ величина $S_{\sigma_1\sigma_2} \neq 0$.

В модели и приближениях, описанных в работах IV, V, $S_{pq}(\mathbf{k})$ в (4) имеет вид суммы трех вкладов S_s, S_{mf} и S_c ,

$$S_{pq}(\mathbf{k}) = S_s^{pq}(\mathbf{k}) + S_{mf}^{pq}(\mathbf{k}) + S_c^{pq}(\mathbf{k}). \quad (12)$$

Если обозначить константу Н—Н-взаимодействия в i -й координационной сфере решетки пор как V_i , то S_s соответствует членам с конфигурационной энтропией и вкладу наиболее сильных V_i с $i = 1, 2, 3$; S_{mf} описывает вклад $V_{i \geq 4}$ в приближении среднего поля, и S_c учитывает остальные, «корреляционные» вклады от $V_{i \geq 4}$

$$S_s^{pq}(\mathbf{k}) = S_0^s \delta_{pq} + \sum_{i=1}^3 S_i^s \Delta_i^{pq}(\mathbf{k}), \quad (13a)$$

$$S_c^{pq}(\mathbf{k}) = S_0^c \delta_{pq} + \sum_{i=4}^{\infty} S_i^c \Delta_i^{pq}(\mathbf{k}), \quad (13b)$$

$$S_{mf}^{pq}(\mathbf{k}) = \beta \sum_{i=4}^{\infty} V_i \Delta_i^{pq}(\mathbf{k}) = \beta \left[V_{pq}(\mathbf{k}) - V_0 \delta_{pq} - \sum_{i=1}^3 V_i \Delta_i^{pq}(\mathbf{k}) \right]. \quad (13b)$$

В этих выражениях $\Delta_i^{pq}(\mathbf{k})$ есть Фурье-компонента от функции $\Delta_i^{pq}(\mathbf{r}) = \Delta_i(\mathbf{r} + \rho_p - \rho_q)$

$$\Delta_i^{pq}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{r}} \Delta_i(\mathbf{r} + \rho_p - \rho_q) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}), \quad (14)$$

где $\Delta_i(R)$ равно 1 при \mathbf{R} , равном вектору \mathbf{R}_i звезды i -й координационной сферы в решетке пор, и нулю при $\mathbf{R} \neq \mathbf{R}_i$. Величины S_i^c и S_i^s в (13a), (13b) даются формулами (V, 45)

$$\left. \begin{aligned} S_0^s &= \frac{1-2c+3c^2-3Rc}{Rc(1-3c)} + \frac{2}{1-4c} + 4f_3 \frac{1}{R}, & S_1^s &= \frac{1-c-R}{R(1-3c)} + \frac{1}{1-4c}, \\ S_2^s &= \frac{(R+1-c)(1-c)}{2Rc(1-3c)} + \frac{1}{1-4c} + 2f_3 \frac{1}{R}, & S_3^s &= -f_3 \frac{1}{R}, \end{aligned} \right\} \quad (15a)$$

$$S_0^c = 4c(1-c) \sum_{i=4}^{\infty} m_i f_i^2 \frac{1}{R_i(R_i+1)^2}, \quad S_i^c = -f_i \frac{1}{R_i} - \beta V_i. \quad (15b)$$

Здесь $m_i = m_i^c$ — координационные числа (см. табл. 2), и введены обозначения

$$f_3 = \exp(-\beta V_3) - 1, \quad R = [(1-c)^2 + 8c(1-3c)f_3]^{1/2}, \quad (16a)$$

$$f_i = \exp(-\beta V_i) - 1, \quad R_i = [1 + 4c(1-c)f_i]^{1/2}. \quad (16b)$$

Матрица $V_{pq}(\mathbf{k})$ в (13b) есть Фурье-компонента от Н—Н-взаимодействия $V_{pq}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \rho_p - \rho_q)$, которое в используемой модели (I, IV) складывается из деформационного («stress-induced») и экранированного кулоновского («электронного») вкладов V^{e*} и V^e

$$V_{pq}(\mathbf{k}) = V_{pq}^{e*}(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{g}} V^e(\mathbf{k} + \mathbf{g}) \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{g})(\rho_p - \rho_q)], \quad (17)$$

где \mathbf{g} — векторы обратной решетки. При этом фактическая независимость S_{mf} в (13b) от значений $V_{i \leq 3}$ позволяет использовать при расчетах $V_{pq}^{e*}(\mathbf{k})$

Таблица 2
Координационные числа $m_{\lambda\nu}^{\lambda\nu}$ для тетраэдрических пор в ОЦК решетке

	4R/a	$\lambda\nu$						
		α	ξ	ζ	ρ		σ_{12}	σ_{22}
0	000	1	1	1	1	1		1
1	101	4	-2					
2	002	2	2	-2	-2	2	$2^{3/2}$	
3	211	8	-4	-4				
4	220	4	4	-4				4
5	301	8	-4					
6	222	8	8	8				
7	123	16	-8					
8a	004	2	2	2	2	2		-8
8b	400	4	4	4	-4	-4		-2
9a	033	4	-2				$-2^{3/2}$	
9b	141	8	-4				$-2^{3/2}$	
10a	402	4	4	-4	4	-4		4
10b	042	4	4	-4	4	-4		-4
11	323	8	-4					4
12	224	8	8	-8				
13a	501	8	-4					
13b	413	16	-8					
15	251	16	-8					
16a	404	8	8	8	-8	-8		-8
16b	440	4	4	4	4	4		-4
17a	053	8	-4				$-2^{3/2}$	
17b	433	8	-4				$2^{3/2}$	
18a	006	2	2	-2	-2	2		
18b	442	8	8	-8	-8	8		

обычное гармоническое приближение по смещениям MeH [7, 13], хотя к расчетам самих величин $V_{i \leq 3}$ это приближение и неприменимо (I, IV).

Выражения для $S_{\lambda\nu}$ по (11) получаются из $S_{pq}(k_\lambda)$ переходом к базису векторов u_p^λ

$$S_{\lambda\nu} = (u^\lambda, \hat{S}(k_\lambda) u^\nu) = \sum_{pq} u_p^\lambda u_q^\nu S_{pq}(k_\lambda) = S_\beta^{\lambda\nu} + S_{m_f}^{\lambda\nu} + S_c^{\lambda\nu}. \quad (18)$$

Приведем явные выражения $S_{\lambda\nu}$ в (18) для рассматриваемых КВ. Вклады $S_\beta^{\lambda\nu}$ и $S_c^{\lambda\nu}$ имеют вид

$$\left. \begin{aligned} S_\beta^\alpha &= \frac{1}{c(1-3c)} \left(\frac{2}{R} - \frac{1-6c}{1-4c} \right), & S_\beta^\xi &= \frac{3R}{2c(1-3c)} + \frac{1-3c}{2Rc} - \frac{1-6c+6c^2}{c(1-3c)(1-4c)}, \\ S_c^\zeta &= S_c^\rho = \frac{2c}{R(1-3c)} + \frac{1-4c}{c(1-3c)}, & S_c^{\sigma_{11}} &= \frac{R}{c(1-3c)} + \frac{1-2c+3c^2}{Rc(1-3c)} - \\ & & & - \frac{1-6c+4c^2}{c(1-3c)(1-4c)}. \end{aligned} \right\} \quad (19a)$$

$$\left. \begin{aligned} S_\beta^{\sigma_{12}} &= \frac{1}{1-3c} \left(\frac{1-c}{R} + \frac{c}{1-4c} \right) 2^{3/2}, & S_\beta^{\sigma_{22}} &= \frac{1-2c+3c^2}{Rc(1-3c)} - \frac{1-6c}{(1-3c)(1-4c)}, \\ S_c^{\lambda\nu} &= S_\beta + \sum_{i=1}^{\infty} S_i^\zeta m_i^{\lambda\nu}. \end{aligned} \right\} \quad (19b)$$

Здесь R, f_β, S_0^c, S_i^c — те же, что в (15), (16), и $m_i^{\lambda\nu} = (u^\lambda, \hat{\Delta}_i(k_\lambda) u^\nu)$. При вычислениях суммирование по i в (19b), (19c) проводилось до $i = i_{\max} = 18b$, и соответствующие $m_i^{\lambda\nu}$ приводятся в табл. 2. В этой таблице и ниже для «диагональных» КВ α, ξ, ζ, ρ вместо двух индексов (λ, ν) указывается только один $\lambda = \nu$, а для КВ σ_1 и σ_2 используется обозначение $(\sigma_i, \sigma_k) = \sigma_{ik}$.

Наконец, величины $S_{m'}^{\lambda\nu} = \beta\gamma_{\lambda\nu}$, связаны с матрицами $V_{pq}(k_\lambda)$ в (17) таким образом

$$\left. \begin{aligned} \gamma_\alpha &= -6 \frac{P^2}{B\Omega} + (V_{33}^e + V_{33}^e + 4V_{13}^e)_0 - (V_0 + 4V_1 + 2V_2 + 8V_3), \\ \gamma_\xi &= (V_{33}^e + V_{33}^e - 2V_{13}^e)_0 - (V_0 - 2V_1 + 2V_2 - 4V_3), \\ \gamma_\zeta &= (V_{33}^e - V_{33}^e) - (V_0 - 2V_2), \quad \gamma_\rho = (V_{33}^e + V_{33}^e)_{k_1} - (V_0 - 2V_2), \\ \gamma_{\bar{1}1} &= (V_{33} - V_{33})_{k_1} - (V_0 + 2V_2), \\ \gamma_{\bar{1}2} &= [(V_{13})_{k_1} - V_1]^{2^{3/2}}, \\ \gamma_{\bar{2}2} &= (V_{11} + V_{12} - V_{11} - V_{12})_{k_1} - (V_0 + 4V_3), \end{aligned} \right\} (20)$$

где $(V_{pq})_{k_\lambda} = V_{pq}(k_\lambda)$, $k_1 = k_p = k_s = (0.5, 0.5, 0)$ (k дается в единицах $2\pi/a$), $\gamma_{i;k}^e = \gamma_{\sigma_i\sigma_k}^e$, B — модуль сжатия и $\Omega = a^3/2$ — объем элементарной ячейки. В (20) учтено, что для $k_\lambda = 0$ вклад деформационных взаимодействий V^{ei} в γ_λ выражается через тензор концентрационного расширения $P_{\alpha\beta}$ [7], который в NbH_x и TaH_x приблизительно диагонален: $P_{\alpha\beta} \approx P\delta_{\alpha\beta}$ [13], так что этот вклад присутствует только в γ_α .

Заметим, что константы V_i в соотношениях (4), (12)–(20) считались не зависящими от концентрации. Учет такой зависимости приводит к дополнительным слагаемым в (12), (18), пропорциональным dV_i/dc и d^2V_i/dc^2 (см. IV и V). В настоящей работе, посвященной в основном качественному рассмотрению, эти слагаемые для простоты не учитываются.

2. Модельные расчеты

жесткостей концентрационных волн для NbH_x

Величины $S_\lambda(\mathbf{k})$, $S_{\lambda\nu}$ в (5), (18) удобно обсуждать в терминах «приведенных» жесткостей $s_\lambda(\mathbf{k})$, $s_{\lambda\nu}$, равных

$$s_\lambda(\mathbf{k}) = c(1-c)S_\lambda(\mathbf{k}), \quad s_{\lambda\nu} = c(1-c)S_{\lambda\nu}. \quad (21)$$

Для сравнения с обсуждаемыми ниже нашими результатами приведем выражение $s_\lambda = s_\lambda(k_\lambda)$ в обычно используемом приближении среднего поля (ПСП) [7]

$$s_\lambda = 1 + c(1-c)\beta V_{\lambda\lambda}(k_\lambda), \quad (22)$$

где $V_{\lambda\lambda}(\mathbf{k}) = (u^\lambda, \hat{V}(\mathbf{k})u^\lambda)$ и $\hat{V}(\mathbf{k}) = V_{pq}(\mathbf{k})$. Мы покажем, что в рассматриваемых сплавах концентрационные и температурные зависимости s_λ существенно отличаются от (22) даже в отсутствие возможной концентрационной зависимости V_i .

При расчетах будут использоваться модели Н—Н-взаимодействий в NbH_x , обсуждавшиеся в IV. В этих моделях взаимодействия V_1 и V_2 считаются блокирующими: $V_1, V_2 \gg T$, V_3 полагается равным 800 или 400 К, а значения $V_i = V_i^{e_i} + V_i^e$ для $i \geq 4$ (приведенные в табл. 1 в IV) рассчитываются с использованием гармонического приближения для V^{e_i} и приближения линейно экранированного кулоновского взаимодействия для V^e . При этом мы рассмотрим три модели: A , B и C

$$A: V_3 = 800 \text{ К}, \quad V_{i \geq 4} = V_i^{e_i} + V_i^e, \quad (23a)$$

$$B: V_3 = 400 \text{ К}, \quad V_{i \geq 4} = 1.2(V_i^{e_i} + V_i^e), \quad (23b)$$

$$C: V_3 = 800 \text{ К}, \quad V_{i \geq 4} = V_i^{e_i}. \quad (23b)$$

Как обсуждалось в IV, модели A и B удовлетворительно описывают данные о температурной зависимости химического потенциала $\mu = \mu_H$ в α -фазе NbH_x , причем модель A кажется более реалистической. Правда, для полного описания $\mu(x, T)$ нужно учесть также и зонный вклад $h(x)$,

не описываемый в моделях с парными, концентрационно независимыми V_i (IV). Сравнение результатов для моделей C и A будет иллюстрировать влияние на s_λ взаимодействий V^{sc} и V^e .

Точность расчетов функций K_{ii} (1) при выбранной модели взаимодействий можно характеризовать значением разности $\delta = K_{ii}/c(1-c) - 1$, которая в точной теории равна нулю (V). В используемых приближениях оказывается $\delta \sim 0.1-0.3$. Так, для модели C при изменении T от 600 до 450 К и $x=0.5$ δ меняется от 0.13 до 0.20; при $x=0.8$ — от 0.14 до 0.32. Погрешность связана в основном с использованием приближения парных кластеров для вкладов немалых взаимодействий $V_{i\geq 2}$, и может быть уменьшена при учете высших приближений (V). Однако для обсуждаемых качественных вопросов точность как используемых моделей, так и вычислений кажется достаточной.

Таблица 3

Константы среднего поля $\gamma_{\lambda\nu}$ и вклады в приведенные жесткости $s_{\lambda\nu}$ при $T=400$ К для NbH_x

Величина	Модель		λ, ν						
				ξ	ζ	ρ		σ_{12}	σ_{22}
$\gamma_{\lambda\nu}$, 10^3 К	A C		-13.32	-2.58	-4.60	-0.22	-2.83	-3.06	-2.35
			-13.32	-2.61	0.27	0.27	-4.81	-4.39	-3.09
s_s	A, C B	0.3	1.89	0.83	0.90	0.90	1.18	0.20	1.25
			1.72	0.88	0.90	0.90	1.16	0.19	1.17
s_{mf}	A		-1.58	-0.31	-0.55	-0.03	-0.34	-0.36	-0.28
s_c	A		-0.42	-0.12	0.06	-0.12	0.11	0.07	0.24
s_s	A, C B	0.5	2.91	0.72	0.84	0.84	1.45	0.45	1.56
			2.46	0.81	0.84	0.84	1.36	0.40	1.37
s_{mf}	A C	0.5	-2.54	-0.49	-0.88	-0.04	-0.54	-0.58	-0.45
			-2.54	-0.50	0.05	0.05	-0.92	-0.84	-0.59
	A B C	0.5	-0.51	-0.10	0.17	-0.10	0.23	0.11	0.40
			-0.72	-0.13	0.23	-0.14	0.34	0.15	0.56
			-1.03	0.06	0.77	0.22	0.63	0.25	0.62
s_s	A, C B $V_3 = \infty$	0.7	4.61	0.63	0.80	0.80	1.95	0.88	2.08
			3.55	0.77	0.78	0.78	1.69	0.73	1.65
			5.76	0.57	0.81	0.81	2.30	1.05	2.54
s_{mf}	A		-3.43	-0.66	-1.19	-0.06	-0.73	-0.79	-0.61
s_c	A		-0.51	-0.02	0.30	-0.04	0.38	0.13	0.55

Результаты расчетов $s_\lambda(x, T)$ и констант $\gamma_{\lambda\nu}$ представлены в табл. 3 и на рис. 1—3. Значения s_λ для модели B обычно близки к s_λ в модели A (табл. 3) и на рисунках не приводятся.

Из рис. 1 и 2 видно, во-первых, что зависимости s_λ от x и T резко отличаются от получаемых в ПСП. Так, минимумы $s_\lambda(x)$ по (22) должны находиться при $c_m=0.5$, т. е. $x_m=3$, в то время как на рис. 1 все $x_m(\lambda) < 1$. Эти зависимости нельзя описать также простой заменой в (19) c на $c_{\text{eff}}=c/c_0$, где $c_0 < 1$ учитывало бы рост эффективного радиуса атома H вследствие блокирования. Так, положения $x_m(\lambda)$ и температурные зависимости s_λ для разных КВ сильно различаются.

Роль разных вкладов в s_λ иллюстрируется в табл. 3. Видно, что основными являются обычно вклады s_s и s_{mf} , а s_c важно при их компенсации. Сравнение s_s в моделях A, B и при $V_3 = \infty$ иллюстрирует влияние на s_λ отталкивания V_3 в третьей сфере. Так, рост V_3 приводит, естественно, к росту жесткости для флуктуаций концентрации s_α и понижению температур расслоения фаз $\alpha-\alpha'$. Жесткость же s_ξ при этом, напротив, пони-

жается, поскольку КВ соответствует перераспределению n_i , уменьшающему эффекты отгаливания V_3 (см. III).

Сравним результаты, представленные на рис. 1 и 2, с данными о фазовой диаграмме и КВ в NbH_x . Критическая точка ФП $\alpha-\alpha'$ лежит при $T_c \approx 440$ К, $x_c \approx 0.3$, а при $x > x_c$ кривая расслоения $T_{xx'}(x)$ круто

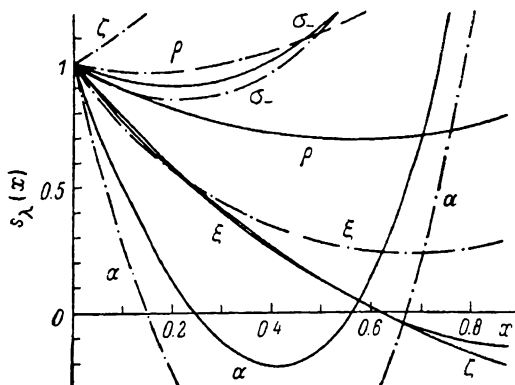


Рис. 1. Концентрационная зависимость жесткостей КВ $s_\lambda(x)$ в NbH_x при $T=400$ К. Сплошные линии соответствуют модели А, штрихпунктирные — модели С.

падает с x [9]. Видно, что зависимость $s_\alpha(x, T) = \partial\mu/\partial c$ качественно согласуется с этими данными, а для количественного описания нужно учесть упомянутый зонный вклад $h(x)$ (IV). ФП в β -фазу МХ с КВ ξ и ρ происходит при $T_\beta(x) = 360-420$ К в интервале $0.7 < x < 0.9$ [9]. Обсуждаемые ниже эксперименты [14], по-видимому, указывают на существенное

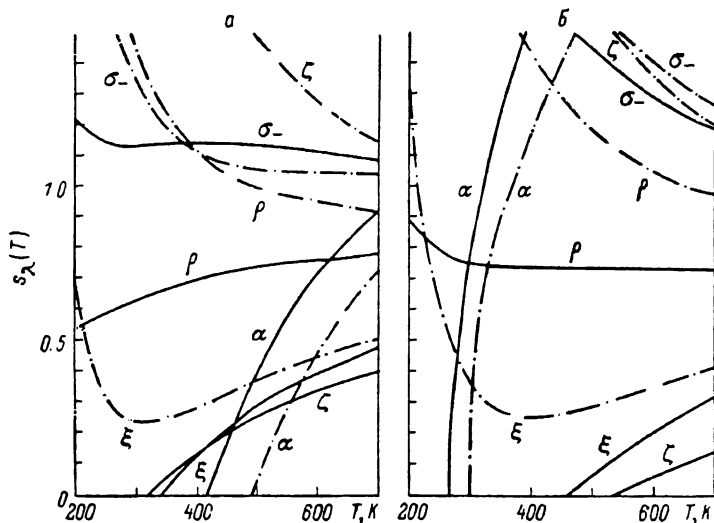


Рис. 2. Температурная зависимость $s_\lambda(T)$ в NbH_x (а) при $x=0.5$ (б) при $x=0.8$. Обозначения кривых те же, что на рис. 1.

смягчение КВ ξ вблизи $T_\beta(x)$. Рис. 1 и 2 показывают, что это смягчение качественно описывается во всех рассматриваемых моделях. В то же время для КВ ρ вблизи $T_\beta(x)$ заметного смягчения s_ρ на опыте не обнаружено [15]; это также согласуется с результатами на рис. 1 и 2.

Значения s_ζ в модели А на рис. 1 при $x > 0.6$ малы или отрицательны. Это указывает на тенденцию к ФП в фазы с КВ ζ , в частности, в фазу с КВ ζ и ξ (III), предположенную Хауком [16] для одной из низкотемпературных фаз NbH_x с $x \approx 0.9$. Таким образом, наши оценки s_ζ можно было бы считать

аргументом в пользу присутствия КВ ζ в этой или других фазах, наблюдаемых в NbH_x при $x \geq 0.8$ [9, 10]. Однако большая чувствительность ко вкладу V^o (см. s_ζ для модели C на рис. 1) не позволяет считать эти оценки надежными.

В опытах [14] было найдено, что упругие модули $c_{ik}(T, x)$ в α -фазе NbH_x резко меняются с T при приближении к $T_\beta(x)$. Анализ этих данных показывает, что аномалия проявляется в основном в модуле $c' = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$, в то время как в c_{44} и в $B = (c_{11} + 2c_{12})/3$ аномалий почти нет. Это можно естественно объяснить смягчением КВ ξ при приближении T к T_β . Данная КВ имеет ту же симметрию, что деформация u' (табл. 1). Поэтому в свободной энергии F имеется слагаемое вида $u' \eta_\xi$, описывающее линейную

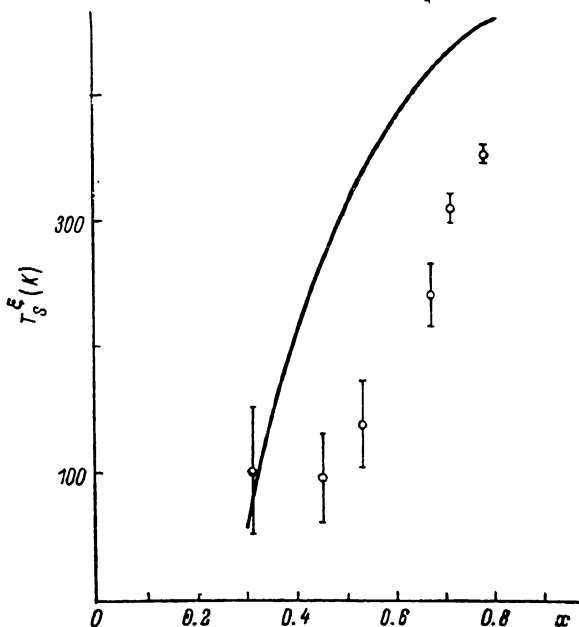


Рис. 3. Концентрационная зависимость T_s^ξ -температуры потери устойчивости неупорядоченной фазы NbH_x относительно КВ ξ .

Кривая — расчет в модели A , точки — эксперимент [14] (см. текст).

связь данных возбуждений, и приложение к кристаллу деформации u' индуцирует КВ ξ . При этом смягчение $s_\xi(T)$ с понижением T будет приводить по известному механизму Ландау—Халатникова [17] к смягчению $c'(T)$ и росту поглощения звука $\Gamma'(T)$, пропорциональным $s_\xi^{-1}(T)$. Так, если s_ξ падает с T как $s_\xi = \text{const}(T - T_s)$, то $\Delta c', \Gamma' \sim (T - T_s)^{-1}$, что и предполагалось при обработке результатов в [14].

На рис. 3 мы сравниваем полученные в [14] T_s с величинами T_s^ξ , получающимися при аналогичной обработке (линейная интерполяция $s_\xi(T)$ между $T=400$ и $T=500$ К) в модели A . Видно, что концентрационные зависимости модельного $T_s^\xi(x)$ и наблюдаемого T_s сходны, несмотря на отмечающуюся простоту и грубость модели.

Выше обсуждались КВ, связанные с упорядочениями типа MX или M_2X и соответствующие $k_\lambda=0$ или $k_1=(0.5, 0.5, 0)$. Для произвольного k есть 6 разных КВ λ с жесткостями $s_\lambda(k)$, и наиболее мягкой КВ соответствует минимальное значение $s_\lambda = s_m(k)$. На рис. 4 мы приводим кривые $s_m(k)$ для ряда симметричных направлений ЗБ. Нерегулярности на этих кривых, например вблизи $k=(0.45, 0, 0)$, связаны с отталкиванием приведенных нижних ветвей спектра КВ от верхних, на рисунке не показанных. Кривые 1, 2 и 3 иллюстрируют температурную и концентрационную зависимости $s_m(k)$, кривые 1 и 4 — чувствительность $s_m(k)$ к виду взаимо-

действий. Интересным результатом является то, что минимумы $s_m(\mathbf{k})$ достигаются в несимметричных точках ЗБ: в модели А — при $\mathbf{k}_2 \approx (0.2, 0.2, 0.2)$; в модели С — при $\mathbf{k}_3 = (0.4, 0, 0)$ (хотя эти минимумы, очевидно, и связаны с мягкостью КВ ζ и ξ соответственно в моделях А и С). Как отмечалось, малость $s_m(\mathbf{k}_i)$ указывает на тенденцию к образованию статической КВ с данным \mathbf{k}_i , т. е. в нашем случае — к ФП в несоразмерные фазы. Заметим в связи с этим, что в сплавах NbH_x при $x \geq 0.8$ наблюдается целый ряд упорядоченных фаз, среди которых имеются, видимо, и несоразмерные [10, 18].

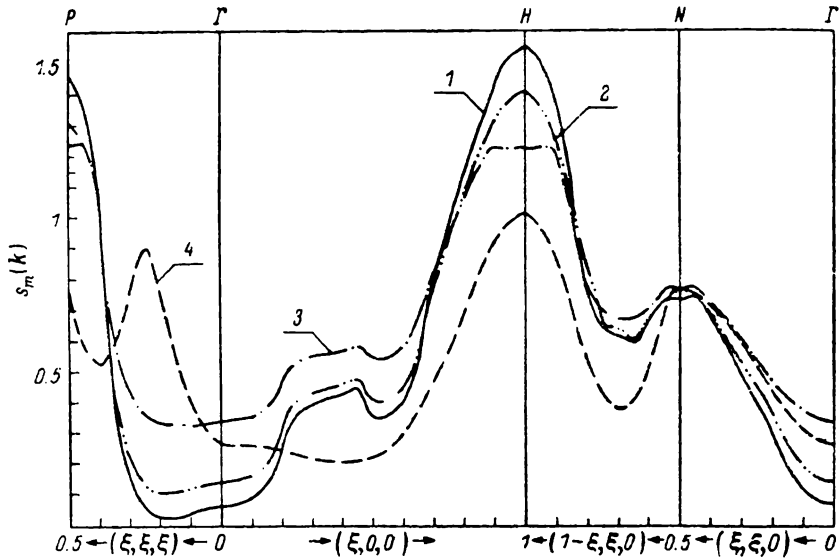


Рис. 4. Минимальные жесткости КВ $s_m(\mathbf{k})$ в NbH_x .

Кривые соответствуют следующим моделям, концентрациям x и температурам T , К: 1 — (А, 0.8, 600); 2 — (А, 0.8, 700); 3 — (А, 0.5, 600); 4 — (С, 0.8, 450).

3. Расчеты сечений диффузного рассеяния

Сечение диффузного когерентного рассеяния на сплаве MeH_x имеет вид [11]

$$\sigma(\mathbf{Q}) = N \sum_{pq} F_p^*(\mathbf{Q}) F_q(\mathbf{Q}) K_{pq}(\mathbf{k}) \exp[i\mathbf{Q}(\rho_q - \rho_p)], \quad (24a)$$

$$F_p(\mathbf{Q}) = f_H(\mathbf{Q}) + f_{\text{Me}}(\mathbf{Q}) \mathbf{Q} \mathbf{A}_{pk}. \quad (24b)$$

Здесь $\mathbf{Q} = \mathbf{k} + \mathbf{g}$ — переданный импульс; \mathbf{g} — вектор обратной решетки, ближайший к \mathbf{Q} ; $f_H(\mathbf{Q})$ и $f_{\text{Me}}(\mathbf{Q})$ — амплитуды рассеяния атомами Н и Ме (с учетом факторов Дебая—Уоллера) и \mathbf{A}_{pk} — функция, описывающая статические смещения атомов Ме, индуцированные атомами Н из подрешетки p [11]. В используемой модели \mathbf{A}_{pk} выражается через те же параметры, что деформационное взаимодействие V_{si} : частоты и векторы поляризации акустических фононов $\omega_{\mathbf{k}}$ и $\mathbf{e}_{\mathbf{k}}$ и Фурье-компоненты \mathbf{f}_{pk} от градиента взаимодействия Ме—Н (см. [13], IV)

$$\mathbf{A}_{pk} = \sum_{\nu=1}^3 \mathbf{e}_{\nu\mathbf{k}} (\mathbf{e}_{\nu\mathbf{k}}^* \mathbf{f}_{pk}) \frac{1}{M \omega_{\nu\mathbf{k}}^2}. \quad (25)$$

Поскольку смещения \mathbf{A}_{pk} малы (1), то при рассеянии нейтронов с не слишком большими Q сечение $\sigma(\mathbf{Q})$ определяется в основном рассеянием на атомах Н и пропорционально их структурному фактору $\alpha(\mathbf{Q})$

$$\alpha(\mathbf{Q}) = \frac{1}{c(1-c)} \sum_{pq} K_{pq}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{Q}(\beta_q - \beta_p)} = \sum_{\lambda} |a_{\lambda}(\mathbf{Q})|^2 \frac{1}{s_{\lambda}(\mathbf{k})}, \quad (26)$$

где $a_\lambda(Q) = \sum_p u_p \exp(iQ\rho_p)$, и $u_{p,k}$, $s_\lambda(k)$ — те же, что в (5), (21). Рассеяние рентгеновских лучей (X-лучей), напротив, определяется атомами Me и пропорционально фактору $\bar{a}(Q)$, отличающемуся от (26) только заменой в амплитудах $a_\lambda(Q)$ величин $\exp(iQ\rho_p)$ на $QA_{p,k} \exp(iQ\rho_p)$. Для простоты ниже рассматривается $\alpha(Q)$, т. е. рассеяние нейтронов.

Согласно (26), (10), $\alpha(Q)$ периодически по Q с периодами $2g$, и на рис. 5 мы приводим $\alpha(Q)$ для трех симметричных направлений. Сравнивая рис. 4 и 5, видим, что минимумы $s_\lambda(k)$ не всегда соответствуют пикам $\alpha(Q)$, поскольку при этом могут быть малы амплитуды $a_\lambda(Q) = a_\lambda(k+g)$ в (26); так, при $g=0$ обращаются в нуль a_λ для КВ ξ и ζ . Однако для каждого минимума $s_m(k)$ на рис. 4 можно найти g , при котором $\alpha(Q) = \alpha(k+g)$.

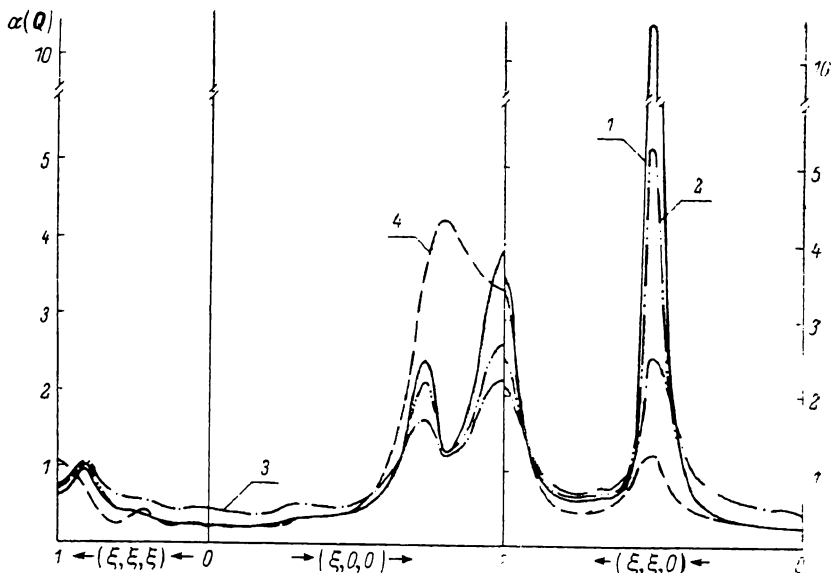


Рис. 5. Структурный фактор $\alpha(Q)$ (26) для NbH_x .
Обозначения кривых те же, что на рис. 4.

достаточно велико. Так, минимуму $s_m(k)$ с $k_2 = (0.2, 0.2, 0.2)$ в модели A соответствуют при $Q_1 = (1, 1, 0) + k_2$ и $Q_2 = (-1, 1, 0) + k_2$ значения $\alpha(Q_1) = 0.93$ и $\alpha(Q_2) = 15$, а минимуму $s_m(k)$ с $k_3 = (0.4, 0, 0)$ в модели C отвечает максимум $\alpha(Q)$ на рис. 5 при $Q = (2, 0, 0) - k_3$. Заметим также, что мягкость КВ ξ и ζ на рис. 5 проявляется в пиках $\alpha(Q)$ вблизи брэгговских значений $Q = (2, 0, 0)$ и $(1, 1, 0)$, так что экспериментальное наблюдение смягчения этих КВ (по T или x) требует отделения этих пиков от брэгговских. Рис. 6 иллюстрирует также существенную температурную и концентрационную зависимости высоты пиков $\alpha(Q)$, связанные с аналогичной зависимостью $s_m(k)$ и обостряющиеся с ростом высоты пиков.

Сравним наши результаты с имеющимся экспериментом. При рассеянии нейтронов и X-лучей на сплавах NbH_x и NbD_x с $0.7 < x < 0.85$, $300 < T < 473$ К [18] наблюдался ряд пиков $\sigma(Q)$ с $Q \neq g$, которые могли бы соответствовать обсуждаемым эффектам ближнего порядка. Однако отсутствие температурной зависимости этих пиков (в том числе при ФП $\alpha-\beta$) побудило авторов [18] искать интерпретацию, связанную с дефектами и искажением симметрии решетки. При рассеянии X-лучей на NbH_x с $x \leq 0.6$ [19] наблюдались пики $\sigma(Q)$ при $Q = Q_{1n} = (n + \frac{1}{2}, n + \frac{1}{2}, 0)$, которые могут соответствовать смягчению КВ σ_- (смягчения КВ ρ , которое проявлялось бы в пиках с Q типа $(1/2, 1/2, 1)$, в α -фазе не наблюдалось [15, 16, 19]). В использовавшихся моделях A, B, C смягчение КВ σ_- отсутствует (рис. 1, 2, 4), но его легко получить небольшой модификацией моделей.

Для иллюстрации рассмотрим модели $D(y)$, получающиеся из модели C заменой в (12) выражения $S_{mf}^{pq} = S_{mf,c}^{pq}$ на

$$S_{mf}^{pq}(k) = S_{mf,c}^{pq}(k) [1 + y (s_x^2 s_y^2 + s_y^2 s_z^2 + s_z^2 s_x^2)] \quad (27)$$

где $s_\alpha = \sin \pi k_\alpha$. Это соответствует некоторой модификации дальнедействующих взаимодействий V_i с $i > i_{\max}$ (см. раздел 1) и может быть обусловлено, например, зонными вкладами в V^e . Кривая 2 на рис. 6, а показывает, что уже при $y=0.6$ в модели $D=D(0.6)$ имеется пик $\alpha(Q)$ типа наблюдавшегося в [19] и связанный со смягчением КВ σ_- . Из рис. 6, б видно, что и концентрационная зависимость вычисленного $\alpha(k_1)$ и наблюдаемых $\bar{\alpha}(Q_{1n})$ оказывается сходной.

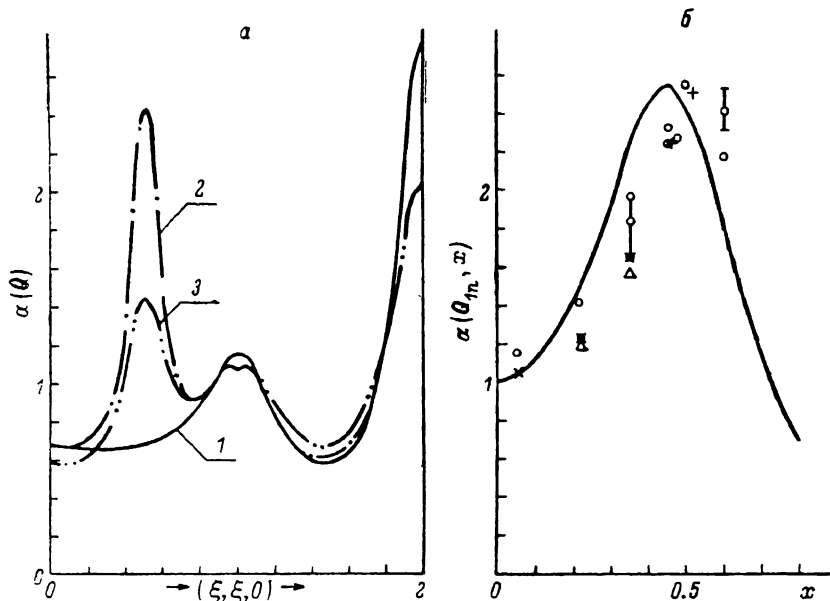


Рис. 6. а — значения $\alpha(\xi, \xi, 0)$ в NbH_x при $x=0.5$. Кривые соответствуют следующим моделям и температурам, К: 1 — (C , 450); 2 — (D , 450); 3 — (D , 600). б — кривая — концентрационная зависимость $\alpha(k_1) = \alpha\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$, вычисленная в модели D при $T=450$ К; точки — экспериментальные $\bar{\alpha}(Q_{1n}) = \bar{\alpha}_{\text{exp}}$, полученные в [19] при рассеянии X-лучей на NbH_x .

Значения $\bar{\alpha}_{\text{exp}}$ (приведенные в [19] в произвольных единицах) нормированы из условия совпадения максимумов $\bar{\alpha}_{\text{exp}}(x)$ и расчетной кривой.

Таким образом, данные [19] можно считать указанием на наличие в NbH_x существенного смягчения КВ σ_- . Имеется, однако, заметное расхождение в характере температурных зависимостей: в опытах [19] изменение с T высоты пиков $\sigma(Q_{1n})$ в широком интервале $435 < T < 760$ К было весьма слабым, в расчетах же оно всегда резкое, (см., например, кривую 3 на рис. 6, а). Поэтому интерпретация данных [19] в рассмотренных моделях, не учитывающих зонных эффектов, встречает затруднения. Однако эти расхождения могут быть связаны именно с зонными эффектами, резким изменением электронного состояния H в NbH_x при $x \sim 0.5-0.6$, которое, как обсуждалось в IV, возможно, и обусловлено эффектами ближнего порядка, соответствующими упорядочению типа M_2X . Желательны, очевидно, дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования зависимостей $\sigma(Q, T, x)$ в рассматриваемых сплавах.

Таким образом, простые модели деформационного и экранированного кулоновского взаимодействия с отталкиванием в первых координационных сферах (обусловленным, видимо, ангармоничностью, см. раздел 1) позволяют понять ряд качественных особенностей фазовых диаграмм,

жесткостью КВ и диффузного рассеяния в сплавах типа NbH_x . Более точное количественное рассмотрение требует учета упоминавшихся зонных эффектов, в частности, в области $x \sim 0.5-0.6$.

Л и т е р а т у р а

- [1] *Вакс В. Г., Зейн Н. Е., Зиненко В. И., Орлов В. Г.* ЖЭТФ, 1984, т. 87, № 6, с. 2030—2046.
- [2] *Вакс В. Г., Орлов В. Г.* ФТТ, 1986, т. 28, № 12, с. 3627—3636.
- [3] *Вакс В. Г., Зейн Н. Е.* ФТТ, 1986, т. 29, № 1, с. 68—76.
- [4] *Vaks V. G., Orlov V. G.* J. Phys. F, 1987, vol. 17, N 11, p. 2421—2441.
- [5] *Вакс В. Г., Зейн Н. Е., Камышенко В. В.* О кластерной теории ближнего порядка в сплавах. Препринт ИАЭ, 1987.
- [6] *Соменков В. А., Шильштейн С. Ш.* Фазовые превращения водорода в металлах. Препринт ИАЭ, 1978; Prog. Mater. Sci., 1980, vol. 24, N 3—4, p. 267—335.
- [7] *Хачатурян А. Г.* Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974.
- [8] *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика, ч. 1. М.: Наука, 1976, гл. XIV.
- [9] *Шобер Т., Венцль Х.* В кн.: Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельд, И. Фелькль. М.: Мир, 1981, т. 2, с. 17—90.
- [10] *Köbler U., Welter J.-M.* J. Less-Common Met., 1982, vol. 84, N 1, p. 225—234.
- [11] *Кривоглаз М. А.* Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах. Киев: Наукова думка, 1984.
- [12] *Вакс В. Г.* Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М.: Наука, 1973.
- [13] *Horner H., Wagner H.* J. Phys. C, 1974, vol. 7, N 18, p. 3305—3325.
- [14] *Mazzolai F. M., Birnbaum H. K.* J. Phys. F, 1985, vol. 15, N 3, p. 207—542.
- [15] *Welter J.-M., Schöndube F. J.* Phys. F, 1983, vol. 13, N 3, p. 529—544.
- [16] *Hauck J.* Acta Cryst., 1977, vol. A33, p. 208.
- [17] *Ландау Л. Д., Халатников И. М.* ДАН СССР, 1954, т. 96, с. 469—472.
- [18] *Chasnow R., Birnbaum H. K., Shapiro S. M.* Phys. Rev. B, 1986, vol. 33, N 3, p. 1732—1740.
- [19] *Burkel E., Behr H., Metzger H., Peisl J.* Phys. Rev. Lett., 1981, vol. 46, N 16, p. 1078—1081.

Институт атомной энергии
им. И. В. Курчатова
Москва

Поступило в Редакцию
12 августа 1987 г.