



АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ОРДЕНА ЛЕНИНА СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. Л. В. КИРЕНСКОГО

Препринт № 232 Ф

ТЕОРЕТИКО-ГРУППОВОЙ АНАЛИЗ РЕШЕТОЧНЫХ  
КОЛЕБАНИЙ В СТРУКТУРЕ ЭЛЬПАСОЛИТА  $A_2VBX_6$   
С.В.Мисюль

БИБЛИОТЕКА  
ИНСТИТУТА ФИЗИКИ  
ИМ. Л. В. КИРЕНСКОГО

Красноярск 1983

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ОРДЕНА ЛЕНИНА СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ИМ.Л.В.КИРЕНСКОГО

Препринт № 232 Ф

ТЕОРЕТИКО-ГРУППОВОЙ АНАЛИЗ РЕШЕТОЧНЫХ  
КОЛЕБАНИЙ В СТРУКТУРЕ ЭЛЬПАСОЛИТА  $A_2VH_6$   
С.В.Мисюль

Красноярск, 1983



# Аннотация

На основе метода Марадудина-Воско с использованием нагруженных представлений пространственных групп проведён анализ решёточных колебаний кристаллов с формулой  $A_2BB'X_6$ . Для рассмотрения симметричных свойств колебаний выбиралась модель, состоящая из жестких октаэдрических комплексов  $BX_6$  и ионов А, В. Из соотношений совместности показано наличие чисто либрационных колебательных ветвей в спектре. Построены модели искаженных фаз, получающихся в результате конденсации одной из мод колебательного спектра. Обсуждаются экспериментальные результаты.

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

Красноярск, 1983

## ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы с формулой  $A_2BB'X_6$  (А, В - одновалентные ионы щелочных металлов, В' - трехвалентный ион Вi, Cr, Fe, Al и т.д., X - ионы галогена Cl, F, Br) в последнее время интенсивно изучаются, благодаря многочисленным фазовым переходам (ФП), которые в них обнаружены [1-3]. Все эти кристаллы имеют эльпасолитоподобную структуру, по названию минерала эльпасолита -  $K_2NaAlF_6$ . В работе [3] сделана попытка объяснить ФП в  $A_2BB'X_6$  на основе ротационных искажений структуры, вызванных поворотами октаэдров  $B'X_6$ . Такие ФП, связанные с малыми ротационными искажениями каркаса, чаще всего являются переходами типа смещения, что в свою очередь является результатом неустойчивости решетки в высокосимметричной фазе по отношению к определенным типам колебаний. Схема анализа искажений структуры из-за ротационных ФП развита, например, для кристаллов типа перовскита с пространственной группой высокосимметричной фазы  $G_0 = O_h^1 - Pm3m$  [4, 5]. Для описания ФП в кристаллах  $A_2BB'X_6$ , родственных перовскиту и принадлежащих к пр. группе  $O_h^5 - Fm3m$ , воспользуемся этой схемой. Первым её этапом является теоретико-групповой анализ всех возможных ФП из пространственной группы  $O_h^5$ . Это было сделано в работе [6]. Второй этап - анализ колебательного представления для структур  $A_2BB'X_6$ , который включает в себя построение колебательного представления, разбиение его на неприводимые представления группы  $O_h^5$ , т.е. классификацию решеточных мод по типам симметрии, нахождение формы собственных векторов колебаний определенного типа симметрии. Данная работа посвящена анализу колебательного представления.

В § 1 описан метод, предложенный Марадудиным и Воско [7], который позволяет, используя нагруженные представления [8] пространственной группы  $G_0$ , анализировать колебательный спектр. В § 2 на основе метода Марадудина, Воско рассмотрено колебательное представление альпасолита  $A_2B_2VX_6$ . В § 3 по результатам § 2 и ранее проведенному теоретико-групповому анализу ФП из группы  $O_h^S$  [6] получены модели структур искаженных фаз  $A_2B_2VX_6$ , т.е. указаны смещения ионов из положений равновесия в  $G_0 = O_h^S$ . В § 4 приводятся и обсуждаются некоторые экспериментальные результаты по кристаллам  $A_2B_2VX_6$ .

# I. Вывод матриц колебательного представления.

I. Как обычно [7] уравнение движения  $k$  - атома в ячейке  $l$  с массой  $M_k$  записываются в гармоническом приближении:

$$M_k \ddot{u}_\alpha(lk) = - \sum_{l'k'} \Phi_{\alpha\beta}(lk; l'k') u_\beta(l'k'), \quad (1)$$

где  $\alpha, \beta = x, y, z$ ;  $k, k' = 1, 2, \dots, r$ .

$u_\alpha(lk)$  -  $\alpha$  компонента смещения  $k$  - атома из равновесного положения,  $\Phi_{\alpha\beta}(lk; l'k')$  - силовая матрица.

Решение (1) ищется в виде:

$$u_\alpha(lk) = [u_\alpha(k)/(M_k)^{1/2}] \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}(l) - i\omega t]. \quad (2)$$

От (1), используя (2), переходим к

$$\omega^2 u_\alpha(k) = \sum_{\beta k'} D_{\alpha\beta}(kk'|\vec{k}) u_\beta(k'), \quad (3)$$

где  $D_{\alpha\beta}(kk'|\vec{k}) = (M_k M_{k'})^{1/2} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}(lk; l'k') \times$

$\times \exp[i\vec{k}(\vec{r}(l) - \vec{r}(l'))]$  - динамическая матрица.

Теперь задача сводится к нахождению собственных значений и собственных векторов  $e_\alpha(k|\vec{k}, j)$  динамической матрицы  $D_{\alpha\beta}(kk'|\vec{k})$ ,  $j$  - индекс, нумерующий  $3r$  ветви колебательного спектра.

В терминах собственных векторов  $\vec{e}(k|\vec{k}, j)$  и соответствующих собственных частот  $\omega_j(\vec{k})$  смещение атома (2) может быть записано как:

$$u_\alpha(lk) = [e_\alpha(k|\vec{k}, j)/(M_k)^{1/2}] \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}(l) - \omega_j(\vec{k})t]. \quad (4)$$

В пространстве собственных векторов  $e_a(k|\vec{k}, j)$  строятся матрицы колебательного представления.

Пусть  $H = \{h|\vec{a}(h) + \vec{t}_m\}$  — элемент операции симметрии, принадлежащий пространственной группе кристалла. Тогда, как показано в [7],  $\vec{e}(k|\vec{k}, j)$  преобразуется как

$$\vec{e}(k|h\vec{k}, j) = \Gamma(\vec{k}, \{h|\vec{a}(h) + \vec{t}_m\}) \vec{e}(k|\vec{k}, j), \quad (5)$$

где  $\Gamma(\vec{k}, \{h|\vec{a}(h) + \vec{t}_m\})$  — есть матрица, элементы которой

$$\Gamma_{\alpha\beta}[k k' | \vec{k} \{h|\vec{a}(h) + \vec{t}_m\}] = h_{\alpha\beta} \delta[k, F_0(k', h)] \times \exp\{ihk[\vec{x}(k) - h\vec{x}(k')] - ih\vec{k}[\vec{a}(h) + \vec{t}_m]\}. \quad (6)$$

$F_0(k', h)$  — принимает значение номера атома, в которой переводится атом  $k'$  под действием оператора  $H$ ,  $\vec{x}(k)$  — координата атома  $k$  в элементарной ячейке.

Рассмотрение динамики решетки существенно упрощается, если перейти от пространственной группы кристалла  $G_0$  к точечной группе волнового вектора  $G_0(\vec{k})$ . При этом от матриц  $\Gamma[\vec{k} \{h|\vec{a}(h) + \vec{t}_m\}]$  переходят к матрицам нагруженного колебательного представления (НКП):

$$T(\vec{k}, h) = \Gamma[\vec{k} \{h|\vec{a}(h) + \vec{t}_m\}] \exp[i\vec{k}(\vec{a}(h) + \vec{t}_m)]. \quad (7)$$

Здесь использовалось соотношение:

$$\{h|\vec{a}(h) + \vec{t}_m\} \vec{x}(k) = h\vec{x}(k) + \vec{a}(h) + \vec{t}_m. \quad (8)$$

- 0 -

Используя (6), (7) и (8), получаем матрицу НКП точечной группы  $G_0(\vec{k})$  волнового вектора  $\vec{k}$ :

$$T_{\alpha\beta}(k k' | \vec{k}, h) = h_{\alpha\beta} \delta[k, F_0(k', h)] \exp[i\vec{k}(\vec{x}(k) - h\vec{x}(k'))]. \quad (9)$$

Отметим важное свойство  $T(\vec{k}, h)$ .

Матрицы  $T(\vec{k}, h)$  коммутируют с  $D(\vec{k})$ :

$$D(\vec{k}) = T^{-1}(\vec{k}, h) D(\vec{k}) T(\vec{k}, h). \quad (10)$$

Ур. (10) используется для определения равных нулю элементов и для установления простых соотношений между элементами  $D(\vec{k})$ .

2. Для приведения  $D(\vec{k})$  к блок-диагональному виду и существенному упрощению ур. (3) необходимо разбить  $T(\vec{k}, h)$  на неприводимые представления  $\tau^{(s)}(\vec{k}, h)$  точечной группы

$G_0(\vec{k})$ . Число, указывающее сколько раз неприводимое представление  $\tau^{(s)}(\vec{k}, h)$  входит в  $T(\vec{k}, h)$ , определяется выражением [7].

$$C_s = N^{-1} \sum_h \chi[T(\vec{k}, h) \cdot \chi[\tau^{(s)}(\vec{k}, h)]], \quad (11)$$

где  $N$  — порядок группы  $G_0(\vec{k})$ , а  $\chi[T(\vec{k}, h)]$  и  $\chi[\tau^{(s)}(\vec{k}, h)]$  — характеры представлений  $T(\vec{k}, h)$  и  $\tau^{(s)}(\vec{k}, h)$ , соответственно. Неприводимые представления  $\tau^{(s)}(\vec{k}, h)$  для всех пространственных упп и векторов  $\vec{k}$  перечислены в [8]. Мы будем принимать обозначения, используемые в [8].

Для представлений с  $C_s = 1$ , легко найти собственные векторы  $\vec{e}(k|\vec{k}, j)$ , преобразующиеся по  $\tau^{(s)}(\vec{k}, h)$ .

- 7 -



Для этого строятся операторы проектирования - матрицы размерностью  $3r \times 3r$ :

$$P_{\lambda\lambda'}^{(s)}(\vec{k}) = \left( \frac{f_s}{N} \right) \sum_h \tau_{\lambda\lambda'}^{(s)}(\vec{k}, h) T(\vec{k}, h), \quad (12)$$

где  $f_s$  - размерность представления  $\tau^{(s)}(\vec{k}, h)$ . Действуя на вектор-столбец  $\Psi$  размерности  $3r$ , компоненты которого есть  $\Psi_\alpha(k)$  ( $\alpha = x, y, z$ ;  $k$  - номер атома), всеми матрицами  $P_{\lambda\lambda'}^{(s)}(\vec{k})$  (при фиксированном  $\lambda'$ , отмечающем вырожденность колебания), получаем набор векторов

$$\vec{E}(\vec{k}, s, \lambda) = P_{\lambda\lambda'}^{(s)}(\vec{k}) \Psi. \quad (13)$$

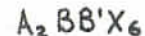
$\vec{E}(\vec{k}, s, \lambda)$  преобразуются так же, как собственные векторы  $\vec{E}(\vec{k}, s, \lambda)$ . В случае, когда неприводимое представление  $\tau^{(s)}(\vec{k}, h)$  группы  $G_0(\vec{k})$  входит более одного раза в  $T(\vec{k}, h)$  ( $C_s > 1$ ), вектора  $\vec{E}(\vec{k}, s, \lambda)$ , построенные аналогичным образом, не являются больше собственными векторами матрицы  $D(\vec{k})$ . В этом случае  $\vec{E}(\vec{k}, s, \lambda)$  выражаются через линейные комбинации  $C_s$  векторов  $\vec{E}(\vec{k}, s, \lambda)$ , которые находятся при решении уравнения (3). Однако как и в случае  $C_s = 1$  они описывают форму нормального колебания, характеризуемого  $\tau^{(s)}(\vec{k})$ . Как будет видно на структуре альпасолита,  $A_2BB'X_6$ ,  $\tau_{\lambda\lambda'}^{(s)}(\vec{k})$  дают возможность уменьшить в  $\vec{E}(\vec{k}, s, \lambda)$  число независимых компонент, каждый из которых представляет смещение атома  $k$ . Заметим так же, что при помощи  $P_{\lambda\lambda'}^{(s)}(\vec{k})$  динамическая матрица разбивается на блоки. Размер каждого блока соответствует  $C_s$ , а количество блоков размера  $C_s$  -  $f_s$ .

3. В некоторых кристаллах "строительными кирпичиками" являются относительно жесткие комплексы из ионов или же молекулы в молекулярных кристаллах. При этом колебательный спектр распадается на внешние, по отношению к комплексам, и внутренние ветви (см., например, [9]). Если внутренние ветви не играют существенной роли в изменении физических свойств кристалла при ФП, то ими можно пренебречь и рассматривать тогда каждую молекулярную группировку как жесткое тело с  $f$  степенями свободы: тремя поступательными и тремя вращательными. Исследование симметричных свойств таких колебаний и включение их в МК проделаны в [10]. Для поворотных (ориентационных степеней свободы) матрица МКП будет [10]:

$$T_{\alpha\beta}(kk'|\vec{k}, h) = h_{\alpha\beta} \det[h] \delta[k, F_0(k', h)] \times \exp \{ i \vec{k} [\vec{x}(k) - h \vec{x}(k')] \}. \quad (15)$$

По сравнению с (9), для трансляционных колебаний, здесь появилась величина  $\det[h]$ , которая принимает значения  $+1$  или  $-1$ , в зависимости от оператора  $h$ . В случае собственного поворота  $+1$ , насобственного  $-1$  [8].

## 2. Анализ колебательного представления альпасолита



### 1. Структурным исследованиям кристаллов типа альпасолита.

$A_2BB'X_6$ , посвящено много работ (см., например, [1-3, II]).

Здесь остановимся только на основных аспектах структуры неискаженного альпасолита, пространственная группа которого  $O_h^5 - Fm3m$ . Альпасолиты, как и перовскиты, построены на основе кубической упаковки слоев  $AX_3$ . Все октаэдрические пустоты такой упаковки заполнены катионами  $B$  и  $B'$ , которые чередуются вдоль всех

осей куба (рис.1). В гранецентрированной ячейке  $A_2BB'X_6$  содержится четыре формульные единицы. Элементарную ячейку кубического альпасолита можно представить как ячейку кубического перовскита с удвоенными параметрами. Это связано с тем, что октаэдры  $BX_6$  и  $B'X_6$  имеют разные размеры, поскольку окружающие их ионы смещены из частного положения в исходной структуре в сторону высокоразрядного иона  $B'$ . Единственный произвольный параметр структуры у иона  $X$ , который занимает положение на оси четвертого порядка. Следуя [8], определим трансляции прямой и обратной решеток пр. группы  $O_h^5 - Fm\bar{3}m$ :

$$\vec{a}_1 = \tau(0, 1, 1), \vec{a}_2 = \tau(1, 0, 1), \vec{a}_3 = \tau(1, 1, 0),$$

$$\tau = \frac{a_0}{2}, a_0 - \text{параметр кубической гранецентрированной ячейки } G_c^5 \text{ (рис. 2a);}$$

$$\vec{b}_1 = \frac{\pi}{\tau}(-1, 1, 1); \vec{b}_2 = \frac{\pi}{\tau}(1, -1, 1); \vec{b}_3 = \frac{\pi}{\tau}(1, 1, -1).$$

Вектора  $\vec{a}_i$  и  $\vec{b}_j$  связаны соотношением  $(\vec{b}_j \cdot \vec{a}_i) = 2\pi \delta_{ji}$ . Симметричные точки зоны Бриллюэна, которые в дальнейшем мы будем рассматривать, приведены на рис.2б. Введены два обозначения: Ковалёва [8] и обычное, принятое в спектроскопии [12].

Для рассмотрения симметричных свойств колебаний решетки  $A_2BB'X_6$  выбиралась модель, представляющая структуру альпасолита в виде жестких октаэдрических групп  $B'X_6$  и ионов  $A, B$  (рис.1). В таблице I приведены координаты ионов  $A_2BB'X_6$ .

Выбор такой модели сделан по следующим причинам:

а) В экспериментах [1, 13] колебательный спектр распадается на внешние и внутренние по отношению к комплексу  $B'X_6$  ветви, которые лежат в различных частотных диапазонах.

б) Исследования структур  $A_2BB'X_6$  показывают, что при ФП основные изменения - это повороты октаэдрических групп, а не их искажения [1, 3, 14-16].

в) Модель позволяет выделить интересующие нас ротационные колебания октаэдров.

г) Путем несложных изменений модель можно применять к структурам типа:

криолита  $A_2AB'B'X_6$  ( $Na_3AlF_6$  [17],  $K_3AlF_6$  [18],  $(NH_4)_3ScF_6$  [18])  $NaNbF_6$ ,  $LiSbF_6$  [17] (близость с альпасолитами подчеркивается формулой  $\square_2BB'X_6$ ); антифлюорита  $K_2ReCl_6$  [19],  $K_2SnCl_6$  [20] и им подобных с общей формулой  $A_2\square B'X_6$ .

2. Используя выражения (9) и (15), строим НКП. В таблице 2 перечислены матрицы НКП для всех 48 элементов группы  $O_h$  и произвольного вектора  $\vec{k}_i$  зоны Бриллюэна. Как видно из таблиц, матрицы имеют блок-диагональный вид: первый блок соответствует ротационным колебаниям октаэдра  $B'X_6$ , второй - трансляционным колебаниям октаэдра  $B'X_6$ , третий - трансляционным колебаниям иона  $B$ , четвертый и пятый - трансляционным колебаниям ионов  $A_1$  и  $A_2$ .

Для классификации колебательного спектра  $A_2BB'X_6$  и определения  $\vec{E}(\vec{k}, s, \lambda)$  в соответствующих нормальных колебаниях разобьем  $T(\vec{k}, h)$  на неприводимые  $\tau^{(s)}(\vec{k}, h)$ .

В таблицах 3-6 приведены характеры  $T(\vec{k}, h)$  и неприводимых представлений  $\tau^{(s)}(\vec{k}, h)$  из [8] для точек  $\Gamma, X, L, W$  зоны Бриллюэна. Здесь же даны величины  $C_s$ , определенные по (II).

Используя таблицы 2-6, определим векторы  $\vec{E}(\vec{k}, s, \lambda)$ , которые в случае  $C_s = 1$  являются собственными векторами динамической матрицы  $D(\vec{k})$ . Для этого строим операторы проектирования (12).

Вектор-столбец  $\Psi$  представим в виде:

$$\Psi = [\Theta_x(1), \Theta_y(1), \Theta_z(1); t_x(1), t_y(1), t_z(1); t_x(2), t_y(2), t_z(2); t_x(3), t_y(3), t_z(3); t_x(4), t_y(4), t_z(4)],$$

где тильда означает транспонирование,  $\Theta_\alpha(k)$  и  $t_\alpha(k)$  - декартовы компоненты ротационных и трансляционных смещений  $k$  атома (номер  $k$  из таблицы I).



Действуя операторами проектирования  $P_{\Lambda\Lambda'}^{(s)}(\vec{k})$ , получаем для каждого  $\vec{k}$  из зоны Бриллюэна и  $\tau^{(s)}(\vec{k}, h)$  векторы  $\vec{E}(\vec{k}, s, h)$ , которые перечислены в таблице 7. Как видно из таблицы 7, операторы  $P_{\Lambda\Lambda'}^{(s)}(\vec{k})$  позволили выделить смещения атомов, участвующих в соответствующей моде  $\tau^{(s)}(\vec{k}_i)$ . Например, запись  $\vec{E}(\vec{k}_1, 9, 1) = [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0]$  означает, что в трижды вырожденной оптической моде  $\tau^{(9)}(\vec{k}_1)$  имеет место поворот октаэдра  $B'X_6$  вокруг оси  $[100]$ .

Обозначения в таблице 7 для неприводимых представлений  $\tau^{(s)}(\vec{k}_i)$  даны согласно [8] и [12]. Для многомерных представлений приводятся соответствующие векторы  $\vec{E}(\vec{k}, s, h)$ . Как уже отмечалось в § I, в случае  $C_s = 1$ ,  $\vec{E}(\vec{k}_i, s, h)$  являются собственными векторами динамической матрицы  $D(\vec{k}_i)$  и однозначно определяют форму нормального колебания  $\tau^{(s)}(\vec{k}_i)$ . Для  $C_s > 1$   $\vec{E}(\vec{k}_i, s, h)$  уже не являются собственными векторами  $D(\vec{k}_i)$ , а форма нормального колебания определяется как линейная комбинация смещений соответствующих атомов в  $\vec{E}(\vec{k}_i, s, h)$ . Коэффициенты такой линейной комбинации находятся из решения уравнения (3).

3. Анализ НКП эльпсолита в использованной нами модели структуры, показал, что в точках зоны Бриллюэна  $\Gamma, X, L$  присутствуют либрационные моды, собственные векторы которых  $\vec{E}(\vec{k}_i, s, h)$  преобразуются по представлениям  $\tau^{(9)}(\vec{k}_1)$ ,  $\tau^{(3)}(\vec{k}_{10})$ ,  $\tau^{(3)}(\vec{k}_9)$ . Рассмотрим симметричную связь этих колебаний в различных точках зоны Бриллюэна (соотношения совместности [12, 21]). Попутно установим такие соотношения для других нормальных колебаний. Направления  $\Gamma - \Delta - X$  и  $\Gamma - \Lambda - L$  наиболее симметричны в зоне Бриллюэна (рис. 26). Разобьем представления, входящие в НКП и характеризуемые векторами  $\vec{k}_1, \vec{k}_{10}, \vec{k}_9$ , на представления групп волновых векторов  $\vec{k}_6(h)$  и  $\vec{k}_5(h)$ . Эта процедура проводится стан-

дартным образом [12, 21] при помощи таблиц 3-5 и 8, 9, где перечислены характеры необходимых представлений.

Полученные соотношения совместности представлены в таблице 10. Таким образом, ветви в колебательном спектре эльпсолита  $\tau^{(9)}(\vec{k}_1) - \tau^{(2)}(\vec{k}_6) - \tau^{(3)}(\vec{k}_{10})$  и  $\tau^{(9)}(\vec{k}_1) - \tau^{(2)}(\vec{k}_5) - \tau^{(3)}(\vec{k}_9)$  являются чисто либрационными. Значит, если предложенная модель структуры  $A_2BB'X_6$  верна, то возможно существование в таких структурах ротационных ФП, искажения структуры в которых описываются только поворотами октаэдрических групп. Структурный анализ искаженных фаз ряда соединений  $(Rb_2NaHoF_6)$  [14, 15],  $Cs_2NaPrCl_6$ ,  $Cs_2NaNdCl_6$  [16],  $Cs_2LiCr(CN)_6$  [17] не противоречит такому утверждению. Желательно, чтобы существование чисто либрационных мод в  $A_2BB'X_6$  было проверено экспериментально по рассеянию нейтронов.

### 3. Искаженные фазы

Согласно теории Ландау структурный ФП в кристалле индуцируется некоторым неприводимым представлением  $\tau^{(s)}(\vec{k}_i)$  пространственной группы высокосимметричной фазы  $G_0$  [22]. ФП в кристаллах, связанные с неустойчивостью кристаллической решетки по отношению к определенному типу нормальных колебаний, называются переходами типа смещения. Одна из частот (мягкая мода) аномально низка по сравнению с другими частотами колебаний и стремится к нулю по мере приближения к точке ФП. В работах [23, 24] было показано, что к переходам типа смещения могут принадлежать только те из возможных ФП  $G_0 \rightarrow G_1$ , для которых неприводимое представление  $\tau^{(s)}(\vec{k}_i)$ , индуцирующее этот переход, входит в колебательное представление кристалла. В [6] получены все возможные изменения симметрии из  $G_0 = O_h^S$ , связанные с каким-либо  $\tau^{(s)}(\vec{k}_i)$ . Получены группы низкосимметричных фаз (изменения трансляционной и точечной



симметрии и вид параметра порядка). Так как структура низкосимметричной фазы  $G_1$  определяется в основном смещениями тех атомов, которые участвовали в мягкой моде  $\tau^{(s)}(\vec{k}_i)$  высокосимметричной фазы  $G_0$ , то результаты анализа колебательного представления  $A_2BB'X_6$  (§ 2 настоящей работы) и [6] позволяют построить модели структур и пространственные группы  $G_1$  эльпасолита.

В таблице I2 перечислены группы  $G_1$  низкосимметричных фаз  $A_2BB'X_6$  и векторы смещений атомов, связанные с соответствующими представлениями  $\tau^{(s)}(\vec{k}_i)$  одного  $\vec{k}_i$  из зоны Бриллюэна. В таблице II даны элементарные трансляции  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  фаз  $G_1$ , выраженные через элементарные трансляции  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  решетки  $G_0$   $A_2BB'X_6$ . Буквами A, B, C, D обозначаются различные типы изменений трансляционной симметрии, характеризуемые точками  $\Gamma, X, L, W$  зоны Бриллюэна группы  $O_h^S$ . В последнем столбце таблицы II указан индекс группы трансляций  $G_1$  относительно исходной, показывающий во сколько раз увеличился при переходе объем элементарной ячейки.

#### 4. Экспериментальные данные

Работ по динамике решетки и температурному поведению частот решеточных колебаний  $A_2BB'X_6$  чрезвычайно мало. Структуры же искаженных фаз определены в основном по рентгеновским порошковым данным. В таблице I3 приведены некоторые основные характеристики фазовых изменений в  $A_2BB'X_6$ .

$Ca_2NaCr(CN)_6$  наиболее изученный представитель в этом ряду. Тщательные оптические, ЯМР и структурные исследования показали наличие двух ФП типа смещения [1]. Совокупность имеющихся данных интерпретируются авторами [1] как результат конденсации при ФП двух мягких мод:  $\tau^{(s)} - X_4$  и  $\tau^{(a)} - X_5$ . Это соответствует

повороту  $Cr(CN)_6$  - октаэдра на угол  $\sim 6,5^\circ$  вокруг оси (001) в фазе  $G_1$  и смещению иона  $Ca$  на  $0,09 \text{ \AA}$  по оси (010) в фазе  $G_2$ . Симметрия фаз  $G_1 = D_{4h}^6$  и  $G_2 = C_{2h}^5$  [11]. Отметим, в работе [1] фаза  $G_2$  считается производной двух искажений, связанных с модами  $X_4$  и  $X_5$ . Однако, как видно из таблиц II, I2 фазу  $G_2$  можно получить из  $G_0 = O_h^S$  конденсацией только одной моды  $X_5$ .

$Rb_2NaHoF_6$ . ЯМР на  $^{165}Ho$  [25], ЯКР на  $^{19}F$  [14] и рентгенодифракционный структурный анализ на порошках [15] показали, что при 172 К кристалл испытывает ФП в тетрагональную фазу  $C_{4h}^5$  без изменения числа формульных единиц в элементарной ячейке. Авторы [14, 15] на основе симметричного анализа колебаний для точки  $\Gamma$  - зоны Бриллюэна показали, что искажение, которое заключается в повороте  $HoF_6$  октаэдров вокруг оси (001) на угол  $5,5^\circ$ , можно получить конденсацией моды  $T_{1g}$ . Как показывает анализ всех решеточных колебаний в § 2 и результаты § 3, в  $A_2BB'X_6$  возможен еще вариант искажений, связанный только с поворотами октаэдров (мода  $\tau^{(s)} - X_4$ ). Определение структуры низкосимметричной фазы  $Rb_2NaHoF_6$  проведено по порошковым рентгеновским данным ( $R$  - фактор = 4,6%), поэтому для окончательного утверждения о принадлежности моды, описывающей смещения в  $G_1$ , к точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна, необходимы, на наш взгляд, еще эксперименты. Один из путей - измерение модулей упругости второго и третьего порядков вблизи точки ФП. Термодинамический анализ [3, 26, 27] показывает, что в отличие от искажений, преобразующихся по  $X_4$ , для искажений типа  $T_{1g}$  в фазе  $G_0 = O_h^S$  имеет место взаимодействие параметра порядка  $h_i$  с компонентами сдвиговых деформаций  $\epsilon_4, \epsilon_5, \epsilon_6$  и, следовательно, значительные аномалии модулей упругости второго  $C_{44}$  и третьего  $C_{144}$  порядков вблизи точки фазового перехода.

$Cs_2NaB^{+3}Cl_6$  ( $B=La, Pr, Nd, Bi$ ) — Свойства кристаллов  $Cs_2NaB^{+3}Cl_6$  исследовались в [2, II, I3, I6, 28]. Эти работы позволили определить температуры ФП, характер двойникования, аномалии упругих свойств и тепловые характеристики. Определение полной структуры и симметрии искаженной фазы проведено для  $Cs_2NaPrCl_6$  на порошковых образцах [I6]. Совокупность всех данных позволяют сделать вывод, что ФП в  $Cs_2NaB^{+3}Cl_6$  связаны с поворотами октаэдров  $B^{+3}Cl_6$ , которые осуществляются в результате конденсации мод  $T_{1g}$  или  $X_4$  (см. таблицы II, I2). По тем же причинам, что и для  $Rb_2NaHoF_6$ , для точных ответов о симметрии и типах искажений  $T_{1g}$  или  $X_4$  необходимы еще эксперименты на  $Cs_2NaB^{+3}Cl_6$ ,  $Rb_2NaDyF_6$ ,  $Rb_2KDyF_6$ . По изменениям картин двойников недавно обнаружены ФП в  $Rb_2NaDyF_6$  ( $\sim 173$  K) и в  $Rb_2KDyF_6$  ( $\sim 373$  K) [29]. Расщепление линий на рентгенограммах порошков указало на изменение симметрии при ФП. В  $Rb_2NaDyF_6$ , как и в  $Rb_2NaHoF_6$  [I4, I5] искажения типа  $T_{1g}$  в фазу с пространственной группой  $C_{4h}^S$ . В  $Rb_2KDyF_6$  искаженная фаза имеет моноклинную симметрию. Наличие сверхструктурных рефлексов указывает на искажения, связанные с представлением точки X зоны Бриллюэна [29]. Таблицы II, I2 дают возможность предположить симметрию искаженной фазы —  $C_{2h}^S = P2_1/n$ . Изменения в структуре связаны с поворотом октаэдров  $DyF_6$  и смещением ионов Rb. В настоящее время проводятся эксперименты по определению структур искаженных фаз  $Rb_2NaDyF_6$  и  $Rb_2KDyF_6$ .

## З а к л ю ч е н и я

Результаты настоящей работы можно резюмировать следующим образом:

I. В модели, представляющей структуру  $A_2BB'X_6$  в виде жестких октаэдрических групп  $B'X_6$  и ионов A, B (рис. I), построено колебательное представление кубического эльпасолита (таблица 2). При помощи операторов проектирования получены векторы смещений ионов, преобразующихся по неприводимым представлениям  $\tau^{(s)}(\vec{k}, h)$  группы  $O_h^S$ , входящих в колебательное представление для точек  $\Gamma, X, L, W$  зоны Бриллюэна (таблица 7).

2. Соотношения совместности (таблица I0) показали наличие в структуре чисто либрационных ветвей. Существование таких колебаний доказано только для некоторых кристаллов антифлюоритного типа  $A_2\Box B'X_6$  [I9, 20], которые могут быть легко представлены предложенной моделью структуры.

3. В предположении, что искажения  $A_2BB'X_6$  описываются смещениями ионов, участвующих в одной мягкой моде, получены модели структур низкосимметричных фаз (таблицы II, I2). Данные таблиц II, I2 необходимы при выборе начальной модели при уточнении структур по рентгеновому эксперименту, особенно от поликристаллических образцов.

4. Так как непосредственного доказательства существования мягких мод в  $A_2BB'X_6$ , кроме фазы G-2 в  $Cs_2LiC(CN)_6$  [I], нет, то пока можно только предполагать, что структурные ФП в  $A_2BB'X_6$  типа смещения. Проведенные недавно эксперименты по тепловым свойствам  $Cs_2NaBiCl_6$ ,  $Cs_2NaPrCl_6$  [I6, 28] не противоречат этому. Кроме того все экспериментальные результаты, приведенные в таблице I3, находятся в хорошем согласии с данными таблиц II, I2.



5. В работах [3] показано родство типов искажений в целом ряде родственных структур:  $\square_2 B_2'X_6 - \square B_2'X_3 - ABX_3 -$

$A_2 AB'X_6 - A_2 \square B'X_6$ . Основываясь на работах [3], можно сказать, что выводы относительно смещений ионов и симметрий искаженных фаз  $A_2 B_2'X_6$  будут с небольшими изменениями справедливы для соединений типа  $A_2 AB'X_6$  (криолита),  $\square_2 B_2'X_6$ ,  $A_2 \square B'X_6$  (антифлюорита). Данные по искажениям в этих соединениях приводятся в [3, II].

В заключение автор выражает благодарность К.С. Александрову за постоянный интерес и стимулирование работы и В.И. Зиненко за полезные замечания.

Таблица 1. Координаты ионов структуры  $A_2 B_2'X_6$ . Для октаэдра  $B'X_6$  приведены координаты центрального иона  $B'$ .

| № | Ионы    | Координаты                              |
|---|---------|-----------------------------------------|
| 1 | $B'X_6$ | 0, 0, 0                                 |
| 2 | B       | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ |
| 3 | $A_1$   | $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ |
| 4 | $A_2$   | $\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$ |

Таблица 2. Матрицы нагруженного колебательного представления, характеризуемые вектором  $\vec{k} = p_1 \vec{b}_1 + p_2 \vec{b}_2 + p_3 \vec{b}_3$ . Величины  $\omega_i$  принимают значения:  $\omega_1 = \exp\{2\pi i p_1\}$ ,  $\omega_2 = \exp\{2\pi i p_2\}$ ,  $\omega_3 = \exp\{2\pi i p_3\}$ ,  $\omega_4 = \exp\{6\pi i p_1\}$ ,  $\omega_5 = \exp\{6\pi i p_2\}$ ,  $\omega_6 = \exp\{6\pi i p_3\}$ ,  $\omega_7 = \exp\{2\pi i (p_1 + p_2 + p_3)\}$ ,  $\omega_8 = \exp\{2\pi i (-2p_1 + p_2 + p_3)\}$ ,  $\omega_9 = \exp\{2\pi i (p_1 - 2p_2 + p_3)\}$ ,  $\omega_{10} = \exp\{2\pi i (p_1 + p_2 - 2p_3)\}$ ,  $\omega_{11} = \exp\{4\pi i p_1\}$ ,  $\omega_{12} = \exp\{4\pi i p_2\}$ ,  $\omega_{13} = \exp\{4\pi i p_3\}$ ,  $\omega_{14} = \exp\{2\pi i (-p_1 + p_2 + p_3)\}$ ,  $\omega_{15} = \exp\{2\pi i (p_1 - p_2 + p_3)\}$ ,  $\omega_{16} = \exp\{2\pi i (p_1 + p_2 - p_3)\}$ ,  $\omega_{17} = \exp\{2\pi i (p_2 + p_3)\}$ ,  $\omega_{18} = \exp\{2\pi i (p_1 + p_3)\}$ ,  $\omega_{19} = \exp\{2\pi i (p_1 + p_2)\}$ .

Знак  $\times$  обозначает прямое произведение матриц  $h_i$  на [6] на соответствующие матрицы из таблицы.

| $h_1, h_5, h_9 \times$                                                   | $h_2, h_6, h_{10} \times$                                                                        | $h_3, h_7, h_{11} \times$                                                                 | $h_4, h_8, h_{12} \times$                                                                 |
|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & 1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & & & \\ & \omega_{11} & & \\ & & \omega_1 & \\ & & & \omega_4 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & \omega_{12} & \\ & & & \omega_2 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & \omega_{13} & \\ & & & \omega_3 \end{pmatrix}$ |

Таблица 2. (Продолжение).

| $h_{13}, h_{17}, h_{21} \times$                                                                              | $h_{14}, h_{18}, h_{22} \times$                                                                                    | $h_{15}, h_{19}, h_{23} \times$                                                                                    | $h_{16}, h_{20}, h_{24} \times$                                                                                       |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\begin{bmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & \omega_7 & & \\ & & 0\omega_7 & \\ & & \omega_7 & 0 \end{bmatrix}$  | $\begin{bmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & \omega_{14} & & \\ & & 0\omega_8 & \\ & & \omega_{17} & 0 \end{bmatrix}$  | $\begin{bmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & \omega_{15} & & \\ & & 0\omega_9 & \\ & & \omega_{18} & 0 \end{bmatrix}$  | $\begin{bmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & \omega_{16} & & \\ & & 0\omega_{10} & \\ & & \omega_{19} & 0 \end{bmatrix}$  |
| $h_{25}, h_{29}, h_{33} \times$                                                                              | $h_{26}, h_{30}, h_{34} \times$                                                                                    | $h_{27}, h_{31}, h_{35} \times$                                                                                    | $h_{28}, h_{32}, h_{36} \times$                                                                                       |
| $\begin{bmatrix} -1 & & & \\ & 1 & & \\ & \omega_7 & & \\ & & 0\omega_7 & \\ & & \omega_7 & 0 \end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix} -1 & & & \\ & 1 & & \\ & \omega_{14} & & \\ & & 0\omega_8 & \\ & & \omega_{17} & 0 \end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix} -1 & & & \\ & 1 & & \\ & \omega_{15} & & \\ & & 0\omega_9 & \\ & & \omega_{18} & 0 \end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix} -1 & & & \\ & 1 & & \\ & \omega_{16} & & \\ & & 0\omega_{10} & \\ & & \omega_{19} & 0 \end{bmatrix}$ |
| $h_{37}, h_{41}, h_{45} \times$                                                                              | $h_{38}, h_{42}, h_{46} \times$                                                                                    | $h_{39}, h_{43}, h_{47} \times$                                                                                    | $h_{40}, h_{44}, h_{48} \times$                                                                                       |
| $\begin{bmatrix} -1 & & & \\ & 1 & & \\ & & 1 & \\ & & & 1 \end{bmatrix}$                                    | $\begin{bmatrix} -1 & & & \\ & 1 & & \\ & \omega_{11} & & \\ & & \omega_1 & \\ & & & \omega_4 \end{bmatrix}$       | $\begin{bmatrix} -1 & & & \\ & 1 & & \\ & \omega_{12} & & \\ & & \omega_2 & \\ & & & \omega_5 \end{bmatrix}$       | $\begin{bmatrix} -1 & & & \\ & 1 & & \\ & \omega_{13} & & \\ & & \omega_3 & \\ & & & \omega_6 \end{bmatrix}$          |

Таблица 3. Характеры неприводимых представлений  $\tau^{(s)}[8]$  и характеры  $\chi(T)$  НКП для  $A_2B\bar{B}\bar{X}_6$  (пр.гр.  $O_h^5$ ), характеризующие волновым вектором  $\vec{k}_{11} \rightarrow O(\Gamma\text{-точка})$ .

| $h_j \backslash \tau^{(s)}$ | T  | $\tau^{(1)}$ | $\tau^{(2)}$ | $\tau^{(3)}$ | $\tau^{(4)}$ | $\tau^{(5)}$ | $\tau^{(6)}$ | $\tau^{(7)}$ | $\tau^{(8)}$ | $\tau^{(9)}$ | $\tau^{(10)}$ |
|-----------------------------|----|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|
| $h_1$                       | 15 | 1            | 1            | 1            | 1            | 2            | 2            | 3            | 3            | 3            | 3             |
| $h_2$                       | -5 | 1            | 1            | 1            | 1            | 2            | 2            | -1           | -1           | -1           | -1            |
| $h_3$                       | -5 | 1            | 1            | 1            | 1            | 2            | 2            | -1           | -1           | -1           | -1            |
| $h_4$                       | -5 | 1            | 1            | 1            | 1            | 2            | 2            | -1           | -1           | -1           | -1            |
| $h_5$                       | 0  | 1            | 1            | 1            | 1            | -1           | -1           | 0            | 0            | 0            | 0             |
| $h_6$                       | 0  | 1            | 1            | 1            | 1            | -1           | -1           | 0            | 0            | 0            | 0             |
| $h_7$                       | 0  | 1            | 1            | 1            | 1            | -1           | -1           | 0            | 0            | 0            | 0             |
| $h_8$                       | 0  | 1            | 1            | 1            | 1            | -1           | -1           | 0            | 0            | 0            | 0             |
| $h_9$                       | 0  | 1            | 1            | 1            | 1            | -1           | -1           | 0            | 0            | 0            | 0             |
| $h_{10}$                    | 0  | 1            | 1            | 1            | 1            | -1           | -1           | 0            | 0            | 0            | 0             |
| $h_{11}$                    | 0  | 1            | 1            | 1            | 1            | -1           | -1           | 0            | 0            | 0            | 0             |
| $h_{12}$                    | 0  | 1            | 1            | 1            | 1            | -1           | -1           | 0            | 0            | 0            | 0             |
| $h_{13}$                    | -3 | 1            | 1            | -1           | -1           | 0            | 0            | 1            | 1            | -1           | -1            |
| $h_{14}$                    | 3  | 1            | 1            | -1           | -1           | 0            | 0            | -1           | -1           | 1            | 1             |
| $h_{15}$                    | 3  | 1            | 1            | -1           | -1           | 0            | 0            | -1           | -1           | 1            | 1             |
| $h_{16}$                    | -3 | 1            | 1            | -1           | -1           | 0            | 0            | 1            | 1            | -1           | -1            |
| $h_{17}$                    | -3 | 1            | 1            | -1           | -1           | 0            | 0            | 1            | 1            | -1           | -1            |
| $h_{18}$                    | -3 | 1            | 1            | -1           | -1           | 0            | 0            | 1            | 1            | -1           | -1            |
| $h_{19}$                    | 3  | 1            | 1            | -1           | -1           | 0            | 0            | -1           | -1           | 1            | 1             |
| $h_{20}$                    | 3  | 1            | 1            | -1           | -1           | 0            | 0            | -1           | -1           | 1            | 1             |
| $h_{21}$                    | -3 | 1            | 1            | -1           | -1           | 0            | 0            | 1            | 1            | -1           | -1            |
| $h_{22}$                    | 3  | 1            | 1            | -1           | -1           | 0            | 0            | -1           | -1           | 1            | 1             |
| $h_{23}$                    | -3 | 1            | 1            | -1           | -1           | 0            | 0            | 1            | 1            | -1           | -1            |
| $h_{24}$                    | 3  | 1            | 1            | -1           | -1           | 0            | 0            | -1           | -1           | 1            | 1             |



Таблица 3. (Продолжение).

| $h_j \tau^{(s)}$ | $\tau$ | $\tau^{(1)}$ | $\tau^{(2)}$ | $\tau^{(3)}$ | $\tau^{(4)}$ | $\tau^{(5)}$ | $\tau^{(6)}$ | $\tau^{(7)}$ | $\tau^{(8)}$ | $\tau^{(9)}$ | $\tau^{(10)}$ |
|------------------|--------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|
| $h_{25}$         | -3     | 1            | -1           | 1            | -1           | 2            | -2           | 3            | -3           | 3            | 3             |
| $h_{26}$         | 1      | 1            | -1           | 1            | -1           | 2            | -2           | -1           | 1            | -1           | 1             |
| $h_{27}$         | 1      | 1            | -1           | 1            | -1           | 2            | -2           | -1           | 1            | -1           | 1             |
| $h_{28}$         | 1      | 1            | -1           | 1            | -1           | 2            | -2           | -1           | 1            | -1           | 1             |
| $h_{29}$         | 0      | 1            | -1           | 1            | -1           | -1           | 1            | 0            | 0            | 0            | 0             |
| $h_{30}$         | 0      | 1            | -1           | 1            | -1           | -1           | 1            | 0            | 0            | 0            | 0             |
| $h_{31}$         | 0      | 1            | -1           | 1            | -1           | -1           | 1            | 0            | 0            | 0            | 0             |
| $h_{32}$         | 0      | 1            | -1           | 1            | -1           | -1           | 1            | 0            | 0            | 0            | 0             |
| $h_{33}$         | 0      | 1            | -1           | 1            | -1           | -1           | 1            | 0            | 0            | 0            | 0             |
| $h_{34}$         | 0      | 1            | -1           | 1            | -1           | -1           | 1            | 0            | 0            | 0            | 0             |
| $h_{35}$         | 0      | 1            | -1           | 1            | -1           | -1           | 1            | 0            | 0            | 0            | 0             |
| $h_{36}$         | 0      | 1            | -1           | 1            | -1           | -1           | 1            | 0            | 0            | 0            | 0             |
| $h_{37}$         | 3      | 1            | -1           | -1           | 1            | 0            | 0            | 1            | -1           | -1           | 1             |
| $h_{38}$         | -3     | 1            | -1           | -1           | 1            | 0            | 0            | -1           | 1            | 1            | -1            |
| $h_{39}$         | -3     | 1            | -1           | -1           | 1            | 0            | 0            | -1           | 1            | 1            | -1            |
| $h_{40}$         | 3      | 1            | -1           | -1           | 1            | 0            | 0            | 1            | -1           | -1           | 1             |
| $h_{41}$         | 3      | 1            | -1           | -1           | 1            | 0            | 0            | 1            | -1           | -1           | 1             |
| $h_{42}$         | 3      | 1            | -1           | -1           | 1            | 0            | 0            | 1            | -1           | -1           | 1             |
| $h_{43}$         | -3     | 1            | -1           | -1           | 1            | 0            | 0            | -1           | 1            | 1            | -1            |
| $h_{44}$         | -3     | 1            | -1           | -1           | 1            | 0            | 0            | -1           | 1            | 1            | -1            |
| $h_{45}$         | 3      | 1            | -1           | -1           | 1            | 0            | 0            | 1            | -1           | -1           | 1             |
| $h_{46}$         | -3     | 1            | -1           | -1           | 1            | 0            | 0            | -1           | 1            | 1            | -1            |
| $h_{47}$         | 3      | 1            | -1           | -1           | 1            | 0            | 0            | 1            | -1           | -1           | 1             |
| $h_{48}$         | -3     | 1            | -1           | -1           | 1            | 0            | 0            | -1           | 1            | 1            | -1            |
| $C_S$            | -      | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 1            | 0            | 1            | 3             |

Таблица 4. Характеры неприводимых представлений  $\tau^{(s)}$  [8] и  $\chi(T)$  НКП для  $A_2 VEX_6$  (пр. гр.  $O_h^5$ ), характеризующиеся волновым вектором  $\vec{k}_{10} = \frac{1}{2}(\vec{b}_1 + \vec{b}_2)$  (X-точка).

| $h_j \tau^{(s)}$ | $\tau$ | $\tau^{(1)}$ | $\tau^{(2)}$ | $\tau^{(3)}$ | $\tau^{(4)}$ | $\tau^{(5)}$ | $\tau^{(6)}$ | $\tau^{(7)}$ | $\tau^{(8)}$ | $\tau^{(9)}$ | $\tau^{(10)}$ |
|------------------|--------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|
| $h_1$            | 15     | I            | I            | I            | I            | I            | I            | I            | I            | 2            | 2             |
| $h_2$            | -I     | I            | I            | -I           | -I           | I            | I            | -I           | -I           | 0            | 0             |
| $h_3$            | -I     | I            | I            | -I           | -I           | I            | I            | -I           | -I           | 0            | 0             |
| $h_4$            | -5     | I            | I            | I            | I            | I            | I            | I            | I            | -2           | -2            |
| $h_{13}$         | -3     | I            | I            | -I           | -I           | -I           | -I           | I            | I            | 0            | 0             |
| $h_{14}$         | 3      | I            | I            | I            | I            | -I           | -I           | -I           | -I           | 0            | 0             |
| $h_{15}$         | 3      | I            | I            | I            | I            | -I           | -I           | -I           | -I           | 0            | 0             |
| $h_{16}$         | -3     | I            | I            | -I           | -I           | -I           | -I           | I            | I            | 0            | 0             |
| $h_{25}$         | -3     | I            | I            | I            | -I           | I            | -I           | I            | I            | 2            | -2            |
| $h_{26}$         | I      | I            | -I           | -I           | I            | I            | -I           | -I           | I            | 0            | 0             |
| $h_{27}$         | I      | I            | -I           | -I           | I            | I            | -I           | -I           | I            | 0            | 0             |
| $h_{28}$         | I      | I            | I            | I            | -I           | I            | -I           | I            | I            | -2           | 2             |
| $h_{37}$         | 3      | I            | -I           | -I           | I            | -I           | I            | I            | -I           | 0            | 0             |
| $h_{38}$         | I      | I            | I            | I            | -I           | -I           | I            | -I           | -I           | 0            | 0             |
| $h_{39}$         | I      | I            | I            | I            | -I           | -I           | I            | -I           | -I           | 0            | 0             |
| $h_{40}$         | 3      | I            | -I           | -I           | I            | -I           | I            | I            | -I           | 0            | 0             |
| $C_S$            | -      | I            | 0            | I            | 2            | 0            | I            | 0            | 0            | 2            | 3             |

Таблица 5. Характеры неприводимых представлений  $\tau^{(s)}$  [3] и

$\chi(T)$  НКП для  $A_2BEX_3$ , характеризуемые волновым вектором  $\vec{k}_9 = \frac{1}{2}(\vec{b}_1 + \vec{b}_2 + \vec{b}_3)$  (L-точка).

| $\tau^{(s)} \backslash h_j$ | $h_1$ | $h_5$ | $h_9$ | $h_{13}$ | $h_{17}$ | $h_{21}$ | $h_{25}$ | $h_{29}$ | $h_{33}$ | $h_{37}$ | $h_{41}$ | $h_{45}$ | $C_s$ |
|-----------------------------|-------|-------|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-------|
| $\tau^{(1)}$                | 1     | 1     | 1     | 1        | 1        | 1        | 1        | 1        | 1        | 1        | 1        | 1        | 2     |
| $\tau^{(2)}$                | 1     | 1     | 1     | 1        | 1        | 1        | -1       | -1       | -1       | -1       | -1       | -1       | 0     |
| $\tau^{(3)}$                | 1     | 1     | 1     | -1       | -1       | -1       | 1        | 1        | 1        | -1       | -1       | -1       | 1     |
| $\tau^{(4)}$                | 1     | 1     | 1     | -1       | -1       | -1       | -1       | -1       | -1       | 1        | 1        | 1        | 2     |
| $\tau^{(5)}$                | 2     | -1    | -1    | 0        | 0        | 0        | 2        | -1       | -1       | 0        | 0        | 0        | 3     |
| $\tau^{(6)}$                | 2     | -1    | -1    | 0        | 0        | 0        | -2       | 1        | 1        | 0        | 0        | 0        | 2     |

Таблица 6. Характеры неприводимых представлений  $\tau^{(s)}$  [8] и

$\chi(T)$  НКП для  $A_2BEX_6$ , характеризуемые волновым вектором  $\vec{k}_8 = \frac{1}{4}(\vec{b}_1 + \vec{b}_2) + \frac{1}{2}(\vec{b}_2 + \vec{b}_3)$  (W-точка).

| $\tau^{(s)} \backslash h_j$ | $h_1$ | $h_4$ | $h_{13}$ | $h_{16}$ | $h_{26}$ | $h_{27}$ | $h_{38}$ | $h_{39}$ | $C_s$ |
|-----------------------------|-------|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-------|
| $\tau^{(1)}$                | 1     | 1     | 1        | 1        | 1        | 1        | 1        | 1        | 2     |
| $\tau^{(2)}$                | 1     | 1     | -1       | -1       | -1       | -1       | 1        | 1        | 2     |
| $\tau^{(3)}$                | 1     | 1     | -1       | -1       | 1        | 1        | -1       | -1       | 2     |
| $\tau^{(4)}$                | 1     | 1     | 1        | 1        | -1       | -1       | -1       | -1       | 1     |
| $\tau^{(5)}$                | 2     | -2    | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 4     |

Таблица 7. Базисные векторы смещений, преобразующиеся по  $\tau^{(s)}(\vec{k}_i)$ .  $\lambda$  отмечает вырождение.

| $\vec{k}_i$            | $\tau^{(s)}(\vec{k}_i)$ | $C_s$ | $\vec{E}(\vec{k}_i, s, \lambda)$                                                                                                                                                                                |
|------------------------|-------------------------|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\Gamma$               | $\tau^{(7)} - T_{2g}$   | 1     | 1) 0 0 0; 0 0 0; 0 0 0; $t_x(3)$ 0 0; $-t_x(3)$ 0 0.<br>2) 0 0 0; 0 0 0; 0 0 0; 0 $t_y(3)$ 0; 0 $t_y(3)$ 0.<br>3) 0 0 0; 0 0 0; 0 0 0; 0 0 $t_z(3)$ ; 0 0 $-t_z(3)$ 0.                                          |
| $\tau^{(9)} - T_{1g}$  | 1                       | 1     | 1) $e_x(1)$ 0 0; 0 0 0; 0 0 0; 0 0 0; 0 0 0.<br>2) 0 $e_y(1)$ 0; 0 0 0; 0 0 0; 0 0 0; 0 0 0.<br>3) 0 0 $e_z(1)$ ; 0 0 0; 0 0 0; 0 0 0; 0 0 0.                                                                   |
| $\tau^{(10)} - T_{1u}$ | 3                       | 1     | 1) 0 0 0; $t_x(1)$ 0 0; $t_x(2)$ 0 0; $t_x(3)$ 0 0; $t_x(3)$ 0 0.<br>2) 0 0 0; 0 $t_y(1)$ 0; 0 $t_y(2)$ 0; 0 $t_y(3)$ 0; 0 $t_y(3)$ 0.<br>3) 0 0 0; 0 0 $t_z(1)$ ; 0 0 $t_z(2)$ ; 0 0 $t_z(3)$ ; 0 0 $t_z(3)$ . |
| $X$                    | $\tau^{(1)} - X_1$      | 1     | 0 0 0; 0 0 0; 0 0 0; 0 0 $t_z(3)$ ; 0 0 $-t_z(3)$ .                                                                                                                                                             |
|                        | $\tau^{(3)} - X_4$      | 1     | 0 0 $e_x$ 0 0 0; 0 0 0; 0 0 0; 0 0 0.                                                                                                                                                                           |
|                        | $\tau^{(4)} - X_4$      | 2     | 0 0 0; 0 0 $t_z(1)$ ; 0 0 $t_z(2)$ ; 0 0 0; 0 0 0.                                                                                                                                                              |
|                        | $\tau^{(6)} - X_2$      | 1     | 0 0 0; 0 0 0; 0 0 0; 0 0 $t_z(3)$ ; 0 0 $t_z(3)$ .                                                                                                                                                              |
|                        | $\tau^{(7)} - X_5$      | 2     | 1) $e_x$ 0 0; 0 0 0; 0 0 0; 0 $t_y(3)$ 0; 0 $-t_y(3)$ 0.<br>2) 0 $e_y$ 0; 0 0 0; 0 0 0; $t_x(3)$ 0 0; $-t_x(3)$ 0 0.                                                                                            |



Таблица 7. (Продолжение).

| $\vec{k}_i, \tau^{(s)}(\vec{k}_i)$ | $\vec{E}(\vec{k}_i, s, \Lambda)$                                                                                                                                                                                                       |
|------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $X \tau^{(10)} - X'_5$             | 3 1) 0 0 0; $t_x(1)$ 0 0; $t_x(2)$ 0 0; 0 $t_y(3)$ 0; 0 $t_y(3)$ 0.<br>2) 0 0 0; 0 $t_y(1)$ 0; 0 $t_y(2)$ 0; $t_x(3)$ 0 0; $t_x(3)$ 0 0.                                                                                               |
| $L \tau^{(1)} - L_1$               | 2 0 0 0; 0 0 0; $t_x(2)$ , $t_x(2)$ , $t_x(2)$ , $t_x(3)$ , $t_x(3)$ , $t_x(3)$ , $t_x(3)$ , $t_x(3)$ , $t_x(3)$ .                                                                                                                     |
| $\tau^{(3)} - L_2$                 | 1 $e_x(1)$ , $e_x(1)$ , $e_x(1)$ ; 0 0 0; 0 0 0; 0 0 0; 0 0 0.                                                                                                                                                                         |
| $\tau^{(4)} - L_2$                 | 2 0 0 0; $t_x(1)$ , $t_x(1)$ , $t_x(1)$ ; 0 0 0; $t_x(3)$ , $t_x(3)$ , $t_x(3)$ ; $-t_x(3)$ , $-t_x(3)$ , $-t_x(3)$ .                                                                                                                  |
| $\tau^{(5)} - L_3$                 | 3 1) $2e_x(1)$ , $e_x(1)$ , $e_x(1)$ ; 0 0 0; 0 $t_y(2)$ , $-t_y(2)$ ; 0 $t_y(3)$ , $-t_y(3)$ ; 0 $t_y(3)$ , $-t_y(3)$ .<br>2) 0 $e_y(1)$ , $-e_y(1)$ ; 0 0 0; $2t_x(2)$ , $-t_x(2)$ ; $2t_x(3)$ , $-t_x(3)$ ; $2t_x(3)$ , $-t_x(3)$ . |
| $\tau^{(6)} - L_3$                 | 2 1) 0 0 0; $2t_x(1)$ , $-t_x(1)$ ; 0 0 0; $2t_x(3)$ , $-t_x(3)$ ; $-2t_x(3)$ , $t_x(3)$ , $t_x(3)$ .<br>2) 0 0 0; 0 $t_y(1)$ , $-t_y(1)$ ; 0 0 0; 0 $t_y(3)$ , $-t_y(3)$ ; 0 $t_y(3)$ , $-t_y(3)$ .                                   |
| $W \tau^{(1)} - W_1$               | 2 0 0 0; 0 0 0; 0 $0t_2(2)$ ; $t_x(3)$ , $t_x(3)$ , 0; $t_x(3)$ , $-t_x(3)$ , 0.                                                                                                                                                       |
| $\tau^{(2)} - W_2$                 | 2 0 0 $e_z(1)$ ; 0 0 0; 0 0 0; $t_x(3)$ , $-t_x(3)$ , 0; $-t_x(3)$ , $-t_x(3)$ , 0.                                                                                                                                                    |
| $\tau^{(3)} - W_2$                 | 2 0 0 0; 0 $0t_2(1)$ ; 0 0 0; $t_x(3)$ , $-t_x(3)$ , 0; $t_x(3)$ , $t_x(3)$ , 0.                                                                                                                                                       |
| $\tau^{(4)} - W_1$                 | 1 0 0 0; 0 0 0; 0 0 0; $t_x(3)$ , $t_x(3)$ , 0; $-t_x(3)$ , $t_x(3)$ , 0.                                                                                                                                                              |
| $\tau^{(5)} - W_3$                 | 4 1) 0 $e_y(1)$ 0; $t_x(1)$ 0 0; $t_x(2)$ 0 0; 0 $0t_2(3)$ ; 0 0 $t_2(3)$ .<br>2) $e_x(1)$ 0 0; 0 $t_y(1)$ 0; 0 $t_y(2)$ 0; 0 $0t_2(3)$ ; 0 0 $t_2(3)$ .                                                                               |

Таблица 8. Характеристики неприводимых представлений  $\tau^{(s)}[C]$  группы волнового вектора  $\vec{k}_6 = \mu(\vec{b}_1 + \vec{b}_2)$  ( $\Delta$ -точка).

| $\tau^{(s)} \backslash h_i$ | $h_1$ | $h_4$ | $h_{14}$ | $h_{15}$ | $h_{26}$ | $h_{27}$ | $h_{37}$ | $h_{40}$ |
|-----------------------------|-------|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| $\tau^{(1)}$                | 1     | 1     | 1        | 1        | 1        | 1        | 1        | 1        |
| $\tau^{(2)}$                | 1     | 1     | 1        | 1        | -1       | -1       | -1       | -1       |
| $\tau^{(3)}$                | 1     | 1     | -1       | -1       | 1        | 1        | -1       | -1       |
| $\tau^{(4)}$                | 1     | 1     | -1       | -1       | -1       | -1       | 1        | 1        |
| $\tau^{(5)}$                | 2     | -2    | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |

Таблица 9. Характеристики неприводимых представлений  $\tau^{(s)}[C]$  группы волнового вектора  $\vec{k}_5 = \mu(\vec{b}_1 + \vec{b}_2 + \vec{b}_3)$  ( $\Lambda$ -точка).

| $\tau^{(s)} \backslash h_i$ | $h_1$ | $h_5$ | $h_9$ | $h_{37}$ | $h_{41}$ | $h_{45}$ |
|-----------------------------|-------|-------|-------|----------|----------|----------|
| $\tau^{(1)}$                | 1     | 1     | 1     | 1        | 1        | 1        |
| $\tau^{(2)}$                | 1     | 1     | 1     | -1       | -1       | -1       |
| $\tau^{(3)}$                | 2     | -1    | -1    | 0        | 0        | 0        |

Таблица 10. Соотношения совместности между симметрией решеточных мод  $A_2, E, X_0$  по линиям  $\Gamma - \Delta - X$  и  $\Gamma - \Lambda - L$  зоны Бриллюэна группы  $O_h^5$ .

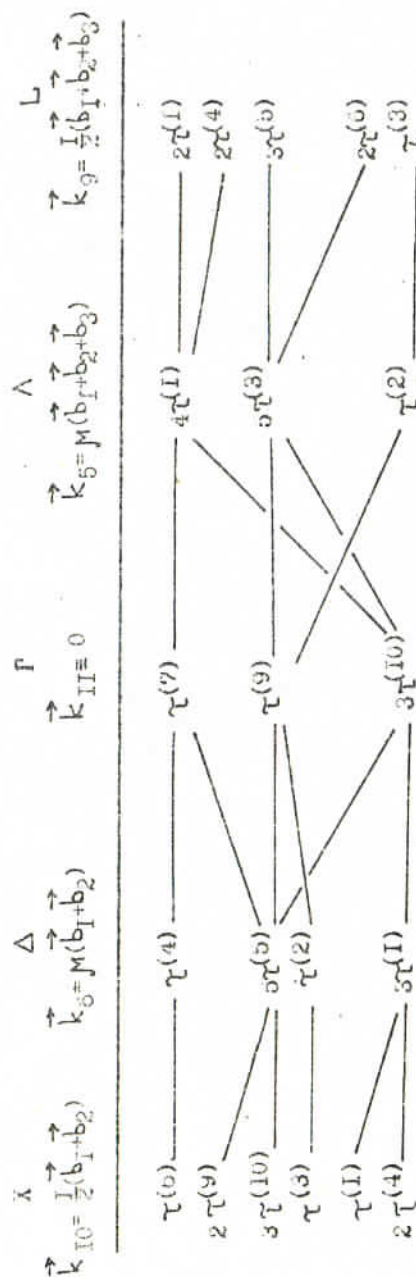


Таблица II. Базисные векторы решеток искаженных фаз ( $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ -базисные векторы исходной фазы  $O_h^5$ ).

| $\vec{a}_1$                         | $\vec{a}_2$             | $\vec{a}_3$              | T | $n = \frac{V}{V_0}$ |
|-------------------------------------|-------------------------|--------------------------|---|---------------------|
| $\vec{a}_1$                         | $\vec{a}_2$             | $\vec{a}_3$              | A | 1                   |
| $\vec{a}_1 + \vec{a}_2 - \vec{a}_3$ | $\vec{a}_1 - \vec{a}_2$ | $\vec{a}_3$              | B | 2                   |
| $\vec{a}_1 + \vec{a}_2$             | $\vec{a}_1 + \vec{a}_3$ | $\vec{a}_2 + \vec{a}_3$  | C | 2                   |
| $\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3$ | $\vec{a}_1 + \vec{a}_2$ | $2\vec{a}_2 - \vec{a}_3$ | D | 4                   |

Таблица 12. Смещения атомов и пр. группы  $G_1$  низкосимметричных фаз, связанных с соответствующими мягкими модами  $\tau^{(s)}(k_i)$ . Нумерация атомов согласно таблице I.

| $\vec{k}_i$ | $\tau^{(s)}(\vec{k}_i)$ | Смещения атомов                                                                                                                                                                                                                                                                                       | $G_1$         | T |
|-------------|-------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|---|
| $\Gamma$    | $\tau^{(7)}$            | $t_x(3) = -t_x(4), t_y(3) = -t_y(4), t_z(3) = -t_z(4).$<br>$t_x(3) = t_y(3) = -t_x(4) = -t_y(4), t_z(3) = -t_z(4).$<br>$t_z(3) = -t_z(4).$                                                                                                                                                            | $S_2^I$       | " |
|             |                         | $t_x(3) = t_y(3) = t_z(3) = -t_x(4) = -t_y(4) = -t_z(4).$                                                                                                                                                                                                                                             | $D_{2h}^{23}$ | " |
|             |                         | $t_x(3) = t_y(3) = t_z(3) = -t_x(4) = -t_y(4) = -t_z(4).$                                                                                                                                                                                                                                             | $D_{2h}^{23}$ | " |
|             | $\tau^{(9)}$            | $\theta_x(1), \theta_y(1), \theta_z(1).$<br>$\theta_x(1) = \theta_y(1).$<br>$\theta_z(1).$<br>$\theta_x(1) = \theta_y(1) = \theta_z(1).$                                                                                                                                                              | $S_6^{23}$    | " |
|             |                         | $\theta_x(1) = \theta_y(1).$                                                                                                                                                                                                                                                                          | $C_{2v}^{23}$ | " |
|             |                         | $\theta_z(1).$                                                                                                                                                                                                                                                                                        | $C_{2v}^{23}$ | " |
|             |                         | $\theta_x(1) = \theta_y(1) = \theta_z(1).$                                                                                                                                                                                                                                                            | $S_6^{23}$    | " |
|             | $\tau^{(10)}$           | $t_x(1), t_y(1), t_z(1), t_x(2), t_y(2), t_z(2).$<br>$t_x(3) = t_x(4), t_y(3) = t_y(4), t_z(3) = t_z(4).$<br>$t_x(1), t_y(1), t_x(2), t_y(2), t_x(3) = t_x(4),$<br>$t_y(3) = t_y(4).$<br>$t_x(1) = t_y(1), t_z(1), t_x(2) = t_y(2), t_z(2),$<br>$t_x(3) = t_y(3) = t_x(4) = t_y(4), t_z(3) = t_z(4).$ | $G_1^I$       | " |
|             |                         | $t_x(1), t_y(1), t_x(2), t_y(2), t_x(3) = t_x(4),$<br>$t_y(3) = t_y(4).$                                                                                                                                                                                                                              | $C_2^I$       | " |
|             |                         | $t_x(1) = t_y(1), t_z(1), t_x(2) = t_y(2), t_z(2),$<br>$t_x(3) = t_y(3) = t_x(4) = t_y(4), t_z(3) = t_z(4).$                                                                                                                                                                                          | $C_2^I$       | " |



Таблица I2. (Продолжение).

| $\vec{k}_i$   | $\tau^{(S)}(\vec{k}_i)$                                                                                                                                                                           | Смещения атомов                                                                                                                                                                                                                                                      | $G_L$                                                 | T |
|---------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|---|
| $\tau^{(10)}$ | $t_x(1)=t_y(1), t_x(2)=t_y(2), t_x(3)=t_y(3)=t_x(4)=t_y(4).$<br>$t_z(1), t_z(2), t_z(3)=t_z(4).$<br>$t_x(1)=t_y(1)=t_z(1), t_x(2)=t_y(2)=t_z(2),$<br>$t_x(3)=t_y(3)=t_z(3)=t_x(4)=t_y(4)=t_z(4).$ | $C_{2v}^{20} A$<br>$C_{4v}^9 A$<br>$C_{3v}^5 A$                                                                                                                                                                                                                      |                                                       |   |
| X             | $\tau^{(1)}$                                                                                                                                                                                      | $t_z(3)=-t_z(4).$                                                                                                                                                                                                                                                    | $D_{4h}^{14} B$                                       |   |
|               | $\tau^{(3)}$                                                                                                                                                                                      | $\theta_z(1).$                                                                                                                                                                                                                                                       | $D_{4h}^{16} B$                                       |   |
|               | $\tau^{(4)}$                                                                                                                                                                                      | $t_z(1), t_z(2).$                                                                                                                                                                                                                                                    | $D_{4h}^{17} B$                                       |   |
|               | $\tau^{(6)}$                                                                                                                                                                                      | $t_z(3)=t_z(4).$                                                                                                                                                                                                                                                     | $D_{4h}^{16} B$                                       |   |
|               | $\tau^{(9)}$                                                                                                                                                                                      | $\theta_x(1), \theta_y(1), t_x(3)=-t_x(4), t_y(3)=-t_y(4).$<br>$\theta_x(1)=\theta_y(1), t_x(3)=t_y(3)=-t_x(4)=-t_y(4).$<br>$\theta_x(1), t_y(3)=-t_y(4).$                                                                                                           | $C_{2v}^{15} B$<br>$D_{2h}^{12} B$<br>$D_{2h}^{18} B$ |   |
|               | $\tau^{(10)}$                                                                                                                                                                                     | $t_x(1), t_y(1), t_x(2), t_y(2), t_x(3)=t_x(4)=t_y(4).$<br>$t_x(1)=t_y(1), t_x(2)=t_y(2), t_x(3)=t_y(3)=t_x(4)=t_y(4).$<br>$t_x(1), t_x(2), t_y(3)=t_y(4).$                                                                                                          | $C_{2h}^2 B$<br>$D_{2h}^{13} B$<br>$D_{2h}^{20} B$    |   |
| L             | $\tau^{(1)}$                                                                                                                                                                                      | $t_x(2)=t_y(2)=t_z(2), t_x(3)=t_y(3)=t_z(3)=t_x(4)=t_y(4)=t_z(4).$                                                                                                                                                                                                   | $D_{3d}^{15} C$                                       |   |
|               | $\tau^{(3)}$                                                                                                                                                                                      | $\theta_x(1)=\theta_y(1)=\theta_z(1).$                                                                                                                                                                                                                               | $D_{3d}^{16} C$                                       |   |
|               | $\tau^{(4)}$                                                                                                                                                                                      | $t_x(1)=t_y(1)=t_z(1), t_x(3)=t_y(3)=t_z(3)=-t_x(4)=-t_y(4)=-t_z(4).$                                                                                                                                                                                                | $D_{3d}^{15} C$                                       |   |
|               | $\tau^{(5)}$                                                                                                                                                                                      | $\frac{1}{2}\theta_x(1)=-\theta_y(1)=-\theta_z(1), t_y(2)=-t_z(2),$<br>$t_y(3)=-t_z(3)=t_y(4)=-t_z(4).$<br>$\theta_y(1)=-\theta_z(1), t_x(2)=-\frac{1}{2}t_y(2)=-t_z(2), t_x(3)=-\frac{1}{2}t_y(3)=-\frac{1}{2}t_z(3)=t_x(4)=-\frac{1}{2}t_y(4)=-\frac{1}{2}t_z(4).$ | $C_{2h}^3 C$<br>$C_s^3 C$                             |   |

Таблица I2. (Продолжение).

| $\vec{k}_i$  | $\tau^{(S)}(\vec{k}_i)$                                                                                                                                      | Смещения атомов                                                                                                                  | $G_L$                              | T |
|--------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|---|
| $\tau^{(6)}$ | $\frac{1}{2}t_x(1)=-t_y(1)=-t_z(1), \frac{1}{2}t_x(3)=-t_y(3)=-t_z(3)=-\frac{1}{2}t_x(4)=t_y(4)=t_z(4).$<br>$t_y(1)=-t_z(1), t_y(3)=-t_z(3)=t_y(4)=-t_z(4).$ | $C_{2h}^{16} C$<br>$C_s^6 C$                                                                                                     |                                    |   |
| W            | $\tau^{(1)}$                                                                                                                                                 | $t_z(2), t_x(3)=t_y(3)=t_x(4)=-t_y(4).$                                                                                          | $D_{2d}^{14} D$                    |   |
|              | $\tau^{(2)}$                                                                                                                                                 | $\theta_z(1), t_x(3)=-t_y(3)=-t_x(4)=-t_y(4).$                                                                                   | $D_{2d}^{10} D$                    |   |
|              | $\tau^{(3)}$                                                                                                                                                 | $t_z(1), t_x(3)=-t_y(3)=t_x(4)=t_y(4).$                                                                                          | $D_{2d}^{16} D$                    |   |
|              | $\tau^{(4)}$                                                                                                                                                 | $t_x(3)=t_y(3)=-t_x(4)=t_y(4).$                                                                                                  | $D_{2d}^{17} D$                    |   |
|              | $\tau^{(5)}$                                                                                                                                                 | $\theta_y(1), t_x(1), t_x(2), t_z(3)=t_z(4).$<br>$\theta_x(1), \theta_y(1), t_x(1), t_y(1), t_x(2), t_y(2),$<br>$t_z(3)=t_z(4).$ | $D_{2d}^{16} D$<br>$C_{2v}^{12} D$ |   |

Таблица 13. Температуры переходов и характеристики искажений в кристаллах  $A_2BX_6$ .

| Кристалл         | T, K | Группа колебания | Смещения                                            | Литература       |
|------------------|------|------------------|-----------------------------------------------------|------------------|
| $Cs_2NaLaCl_6$   | 300  | $C_{4h}$         | $\theta_z(LaCl_6)$                                  | 13, 11           |
| $Cs_2NaPrCl_6$   | 153  | $D_{4h}^2$       | $\theta_z(PrCl_6)$                                  | 2, 3, 11, 16, 28 |
| $Cs_2NaNdCl_6$   | 133  | $D_{4h}^2$       | $\theta_z(NdCl_6)$                                  | 2, 3, 11, 16, 28 |
| $Cs_2NaBiCl_6$   | 100  | $D_{4h}^2$       | $\theta_z(BiCl_6)$                                  | 2, 3, 11, 16, 28 |
| $Rb_2NaHoF_6$    | 172  | $C_{4h}$         | $\theta_z(HoF_6)$                                   | 14, 15, 25, 29   |
| $Rb_2NaDyF_6$    | 173  | $C_{4h}$         | $\theta_z(DyF_6)$                                   | 29               |
| $Rb_2K DyF_6$    | 313  | $C_{2h}$         | $\theta_x DyF_6, \theta_y(DyF_6), t_x(Rb), t_y(Rb)$ | 29               |
| $Cs_2LiCr(CN)_6$ | 345  | $D_{4h}^2$       | $\theta_z[Cr(CN)_6]$                                | 1, 3, 11         |
|                  | 310  | $C_{2h}$         | $\theta_z[Cr(CN)_6], t_y(Cs)$                       | 1, 3, 11         |

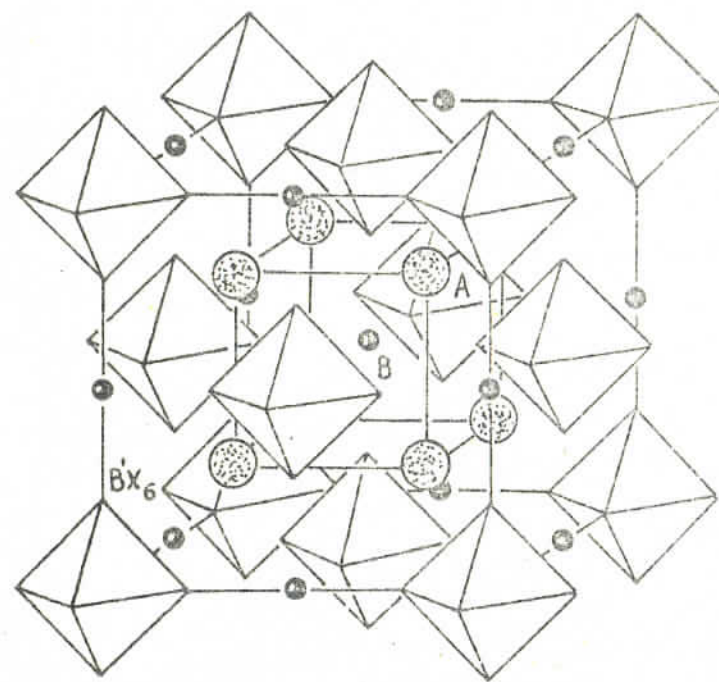


Рис. 1. Структура альпасолита  $A_2BX_6$ . Выделены октаэдры  $BX_6$ .



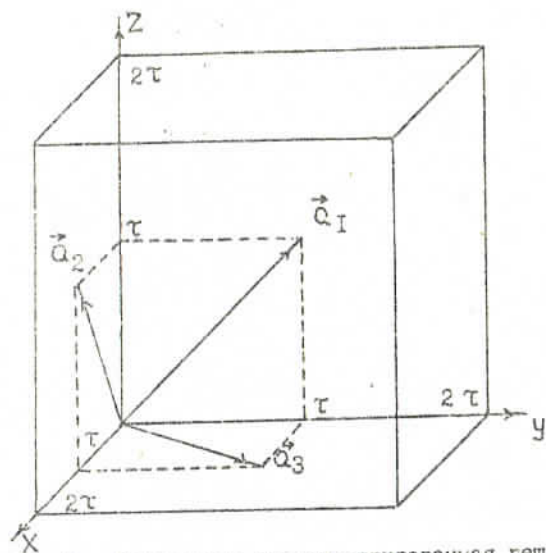


Рис.2а. Кубическая гранецентрированная решетка  $\Gamma_c^f$ .  
 $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  - векторы основных трансляций  $\Gamma_c^f$ .

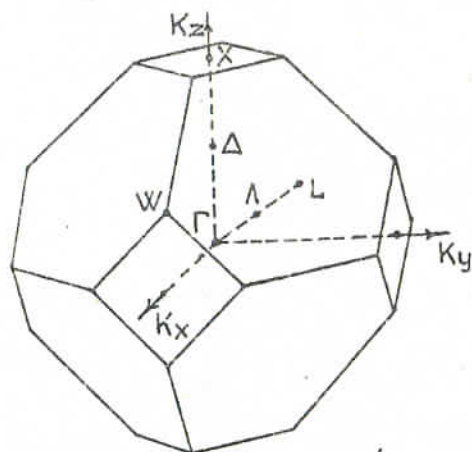


Рис.2б. Зона Бриллюэна решетки  $\Gamma_c^f$ . Выделены симметричные точки  $\Gamma [\vec{k}_{II}=0]$ ,  $X [\vec{k}_{I0} = \frac{1}{2}(\vec{b}_1 + \vec{b}_2)]$ ,  $L [\vec{k}_9 = \frac{1}{2}(\vec{b}_1 + \vec{b}_2 + \vec{b}_3)]$ ,  $W [\vec{k}_8 = \frac{1}{4}(\vec{b}_1 + \vec{b}_2) + \frac{1}{2}(\vec{b}_2 + \vec{b}_3)]$ , и прямые  $\Delta [\vec{k}_6 = \mu(\vec{b}_1 + \vec{b}_2)]$ ,  $\Lambda [\vec{k}_5 = \mu(\vec{b}_1 + \vec{b}_2 + \vec{b}_3)]$ .

# Литература.

1. Ryan R.R., Swanson B.I. - Phys. Rev. B, -1976, 13, 5320;  
 - J. Chem. Phys., 1978, 69, 4328.
2. Aleksandrov K.S., Anistratov A.T., Zinenko V.I., Iskornev I.M., Misul S.V., Shabanova L.A. - Ferroelectrics, 1980, 26, 553.
3. Александров К.С., Мисюль С.В. - Кристаллография, 1981, 26, 1074;  
 Препринт ИФ СО-136 Ф. Красноярск, Институт физики СО АН СССР, 1980.
4. Aleksandrov K.S. - Ferroelectrics, 1978, 14, 801.
5. Aleksandrov K.S. - Ferroelectrics, 1978, 20, 61.
6. Зиненко В.И., Мисюль С.В. - Деп. ВНИИ 26.01.78. № 313-78 Деп.
7. Maradudin A., Vosko S. - Rev. Modern Phys., 1968, 40, 1.
8. Ковалёв О.В. Неприводимые представления пространственных групп. Киев, изд-во АН УССР, 1961.
9. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. Москва, изд-во, Наука, 1971.
10. Chen S.H., Dvorak V. - J. Chem. Phys., 1968, 48, 4060.
11. Александров К.С., Анистратов А.Т., Безносиков Б.В.  
 Федосеева Н.В. Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений. Новосибирск, изд-во Наука, Сибирское отделение, 1981.
12. Пуле А., Матве Ж.-Р. Колебательные спектры и симметрия кристаллов. Москва, изд-во Мир, 1973.
13. Schwartz R.W., Watkins S.F., O'Connor C.J., Carlin R.L. - J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 1976, 72, 555.
14. Veenendaal E.J., Brom H.B., Thringer J. - Physica B, 1982, 114, 31.
15. Thringer J. - Solid State Communications, 1982, 41, 525.
16. Флёров И.Н., Мисюль С.В., Горев М.В., Искорнев И.М., Коков И.Т.  
 Тезисы докладов, Минск, 1982, стр. 100.
17. Babel D. Structure and bonding v. 3, Berlin: Springer, 1967.

18. Landolt-Börnstein. Numerical data and functional relations in science and technology. New. Ser., Cr. III. B. 7a, Berlin: Springer, 1973.
19. O'Leary G., Wheeler R. - Phys. Rev., B, 1970, I, 4409.
20. Thringer J. - Acta crystallogr., A, 1980, 36, 89.
21. Штрайтвольф Г. Теория групп в физике твердого тела. Москва, изд-во Мир, 1971.
22. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Москва, изд-во Наука, 1976, гл. I2-I4.
23. Cochran W., Zia A. - Phys. stat. sol., 1968, 25, 273.
24. Сиротин Ю.М., Михельсон Л.М. - Ф Т Т, 1970, 10, 1843.
25. Егоров А.В., Ливанова Л.Д., Тагиров М.С., Теплов М.А. - Ф Т Т, 1980, 22, 2835.
26. Зиненко В.И. - Ф Т Т, 1975, 17, 1064.
27. Сандлер Ю. М. - Ф Т Т, 1980, 27, 2578.
28. Флёров И.Н., Искорнев И.М., Коков И.Т. - Ф Т Т, 1982, 24, 2267.
29. Aleksandrov K.S., Flerov I.N., Voronov V.M., Corev M.V., Melnikova S.V., Misul S.V. - Ferroelectrics, Letters section, 1983, 44 (в печати).



Ответственный за выпуск Мисюль С.В.

Подписано к печати 20.10.1983 г. АЛО2118

Усл.печ.л. 1,6. Тираж 150 экз.Заказ № 224

Отпечатано на ротапринте ИФ СО АН СССР.

660036, Красноярск-36, Академгородок,

Институт физики им.Л.В.Киренского