

Національна академія наук України
Інститут фізики

На правах рукопису

Барабаш Олександр Ілліч

**СИМЕТРІЯ ТА ДИНАМІКА
ВНУТРІШНЬОКРИСТАЛІЧНИХ ПОЛІВ
ЙОДАТІВ В ОБЛАСТІ СТРУКТУРНИХ
ФАЗОВИХ ПЕРЕХОДІВ**

01.04.07 - фізика твердого тіла

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття вченого ступеня
доктора фізико-математичних наук

КІЇВ - 1994



00778401 (R)

Дисертація є рукопис.

Робота виконана в Інституті фізики Національної академії наук України.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук
професор Погорелов Валерія Євгеновичдоктор фізико-математичних наук
професор Стасюк Ігор Васильовичдоктор фізико-математичних наук
професор Бугая Олександр АркадійовичПровідна організація: Казанський фізико-технічний інститут
Казанського наукового центру РАН,
м. КазаньЗахист відбудеться "28" листопада 1994 р. на засіданні
спеціалізованої вченої ради Д 068.18.15 при Київському
університеті ім. Тараса Шевченка за адресою: 252127, м. Київ,
просп. акад. Глушкова, 6, аудиторія №_____.З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці
Київського університету ім. Тараса Шевченка (м. Київ, вул.
Володимирська, 62)Автореферат розісланий "27" жовтня 1994 р.Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
професор

Охріменко Б.А.

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Одна з основних задач фізики твердого тіла та фізики кристалів є побудова фізичних уявлень, виходячи з простих моделей. Тому вивчення фонового спектра кристалів та симетрії внутрішньокристалічних полів є надзвичайно важливим і являє одне з провідних питань комплексних досліджень властивостей кристалів, які приводять до побудови адекватних фізичних моделей. Знання спектрів коливань кристалів, правильна їх інтерпретація важливі для визначення діелектричних, механічних, теплових, сегнето-, пієзо-, піроелектричних властивостей кристалів. Фактор-груповий аналіз в дослідженнях спектрів коливань кристалів у поляризованому світлі дозволяє уточнити структуру кристалів, а разом з дослідженнями температурних залежностей частот коливань ґратки є надзвичайно важливим для досліджень механізмів структурних фазових переходів.

У зв'язку з цим актуальним є вибір кристалів галогенатів як об'єктів дослідження. По-перше, відзначимо, що досліджувані кристали є модельні - квазімолекулярні, що значно спрощує розрахунки та застосування теоретичних моделей, розвинутих раніше для молекулярних кристалів. Це, в першу чергу, стосується, наприклад, порівняння експериментальних температурних залежностей частот ядерного квадрупольного резонансу (ЯКР) з теоретичними залежностями, отриманими для молекулярних кристалів. Квазімолекулярна будова йодатів дає можливість також застосовувати метод молекулярних орбіталей як лінійної комбінації атомних орбіталей (МО ЛКАО) в розрахунках параметрів спектрів ЯКР у рамках концепції Таунса-Дейлі, який раніше застосовувався лише для молекулярних кристалів.

По-друге, досліджувані кристали галогенатів мають поширені в природі водневі зв'язки різної енергії, які разом з існуючими іншими типами зв'язків - йонними, ковалентними, роблять ці кристали унікальними з точки зору розмаїття їх властивостей.

Та, в-третьє, кристали галогенатів у наш час широко застосовуються в приладах квантової електроніки, акустики,

акустооптики, що зумовлено їх нелінійно-оптичними, піро-, п'єзо-електричними властивостями. В зв'язку з цим пошук нових кристалів з полярними властивостями на основі досліджуваних галогенатів є надзвичайно актуальним.

В останнє десятиріччя опублікована велика кількість робіт, де досліджена роль водневих зв'язків в механізмах структурних фазових переходів у рамках псевдоспінової моделі Ізінга фазових переходів "порядок-непорядок". Тим часом відзначаємо, що на цей час відсутня єдина точка зору щодо ролі протонного упорядкування та процесів протонного тунелювання у формуванні фазової діаграми стану водневонітратних кристалів. Тому експериментальні та теоретичні дослідження структурних фазових переходів водневонітратних кристалів галогенатів становить великий інтерес з точки зору побудови нових мікроскопічних модельних уявлень фазових переходів з урахуванням динаміки як протонної підсистеми, так і динаміки важких іонів.

Особливий інтерес викликають дослідження симетрії та динаміки ґратки змішаних та домішкових кристалів, які отримані на основі досліджуваних кристалів галогенатів, що обумовлено, з одного боку, інтересом до дослідження внеску різних типів міжмолекулярних взаємодій в механізми структурних фазових переходів, а, з іншого боку, можливістю отримання змішаних або домішкових кристалів з широкозмішним спектром властивостей, які можуть змінюватися в залежності від складу кристала.

Виходячи із сказаного вище, вибір методик дослідження є обґрунтованим. Методи спектроскопії (ІЧ та КР) в тому ж числі із застосуванням поляризованого світла традиційні для досліджень динаміки ґратки в залежності від симетрії кристала. Крім того, в багатьох роботах та монографіях, присвячених ЯКР, можна знайти обґрунтування щодо успішного застосування ЯКР в дослідженнях динаміки ґратки та структури кристалів особливо в області температур структурних фазових переходів, або під дією різних зовнішніх полів. Це пояснюється тим, що ЯКР дуже сприйнятливий до незначних структурних змін, обумовлених змінами як симетрії молекул або багатоатомних іонів, так і змінами їх локальної симетрії. Зазначимо, що методи оптичної спектроскопії разом з ЯКР можуть бути надзвичайно перспективними для дослідження мікро-

скопичних моделей структурних фазових переходів та структурних трансформацій під впливом зовнішніх дій.

На відміну від "чистого ЯКР", який фіксує існування хімічно нееквівалентних резонансних ядер в комірці кристала та дозволяє визначати (за умовою, що спин I резонансного ядра не більший за $3/2$) основні параметри спектра ЯКР - константу квадрупольної взаємодії e^2q_{zz} і параметр асиметрії η тензора градієнта електричного поля, метод зесман-ефекту ЯКР визначає орієнтацію головних осей тензора градієнта поля в місці розташування резонансного ядра відносно осей елементарної комірки кристала, а також може визначати напрям внутрішньо- та міжмолекулярних зв'язків. Підкреслимо, що у випадку, коли $I \leq 3/2$, метод зесман-ефекту ЯКР є практично єдиний засіб визначення параметрів спектрів ЯКР.

Застосування методики гідростатичного тиску в дослідженнях спектрів ЯКР та температури фазового переходу, по-перше, значно розширює сукупність експериментальних результатів, які необхідні для побудови адекватних мікроскопічних моделей структурних фазових переходів, для отримання інформації щодо стисливості зв'язків та кристалів взагалі. По-друге, вплив гідростатичного тиску та електричних полів дозволяє встановити зв'язок між мікроскопічними характеристиками кристалів та їх властивостями.

У зв'язку з цим метою досліджень дисертації полягала в визначенні симетрії та динаміки внутрішньокристалічних полів галогенатів, включаючи водневостікни йодати, в околі температур структурних фазових переходів, а також в дослідженні впливу зовнішніх дій - гідростатичного тиску та електричних полів, що дає змогу будувати адекватні моделі фазових переходів. Крім того, метою роботи полягала в отриманні фазових діаграм стану кристалів в залежності від складу та енергії водневих зв'язків.

Наукова новизна. Вперше інтерпретовані низкочастотні спектри коливань кристалів галогенатів за допомогою аналізу температурно-баричних залежностей частот ЯКР в рамках запропонованої автором дисертації двочастотної моделі усереднення тензора градієнта електричного поля;

- вперше застосовується метод зесман-аналізу спектрів ЯКР для визначення симетрії та локальної симетрії галогенат-іонів.

що дозволило зробити оцінки квантово-хімічних характеристик внутрішньоміонних зв'язків та коефіцієнта дифузійного відношення для смуг валентних коливань внутрішньоміонних зв'язків:

- вперше проведені розрахунки електронної структури галогенат-іонів IO_3^- та груп HIO_2 в кристалах йодатів за допомогою методу МО ЛКАО, що дозволило отримати значення параметрів спектрів ЯКР в залежності від положення атома водню;

- вперше за допомогою ефекту симетризації міжіонних водневих зв'язків отримано пояснення аномальних баричних залежностей параметрів спектрів ЯКР, які базуються на запропонованих моделях структурних фазових переходів, зумовлених протонним упорядкуванням (руйнуванням біфуркації міжіонних водневих зв'язків), або відносним зніщенням атомів водню, які утворюють протонну підгратку;

- вперше досліджені баричні залежності температури фазових переходів в кристалах йодатів, форма яких пояснюється як змінами процесів тунелювання, так і трансформаціями будови водневих зв'язків в полі гідростатичного тиску,

- вперше досліджені та систематизовані спектри ЯКР та низькочастотні спектри коливань домішкових та змішаних кристалів (KIO_3 та $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{IO}_3$) в області температур і концентрацій, при яких спостерігаються структурні фазові переходи,

- розроблено та сконструйовано напівкільове подовження лазероскопічної лінії спектрометра ЯКР (жорсткий двопровідний коаксіальний кабель), за допомогою якого були виконані виміри частот ЯКР, часу спин-граткової релаксації в широких інтервалах температур 4,2 - 400 K та гідростатичного тиску 0 - 5 кбар, а також під дією постійних та змінних електричних полів.

Основні положення, що захищається.

1. Метод інтерпретації низькочастотних спектрів коливань кристалів в області частот зовнішніх коливань, що базується на аналізі температурно-баричних залежностей частот ЯКР в широкому інтервалі температур.

2. Методика визначення симетрії міжіонних водневих зв'язків, основою якого є дослідження спектрів ЯКР, зесман-спектрів ЯКР та розрахунки електронної структури йодатних груп.

3. Мікромоделі структурних фазових переходів "порядок-непорядок" та "зміщення" в кристалах водатів, які залежать від енергії і симетрії міжйонних водневих зв'язків.

4. Ефект симетризації міжйонних водневих зв'язків в полі гідростатичного тиску, що виконується незалежно від того, яку симетрію мають зв'язки при нулевому тиску - асиметричну, або симетричну з двома мінімумним протонним потенціалом.

5. Форма ρT - фазових діаграм стану водневомістких кристалів з фазовими переходами другого роду залежить від процесів тунелювання та ефекту симетризації міжйонних водневих зв'язків в полі гідростатичного тиску.

Апробація роботи. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на:

- VII Науковій конференції з сегнетоелектрики (1970, м. Воронеж),
- XVII и XVIII Всесоюзних з'їздів по спектроскопії (відповідно - 1971 р. м. Мінськ, 1973 р., м. Горький),
- Міжнародній конференції з молекулярної спектроскопії (1972 р., м. Вроцлав),
- Українській республіканській конференції з молекулярної спектроскопії (1972 р., м. Чернівці)
- XVII Всесоюзній нараді з фізики низьких температур (1972 р., м. Донецьк)
- I + XI Українських школах-семінарах з спектроскопії молекул та кристалів (1973 + 1993),
- II Конференції Європейського фізичного товариства "Діелектрики та фоони" (1974 р., м. Будапешт),
- III Всесоюзній конференції з проблем дослідження властивостей сегнетоелектриків (1974 р., м. Ужгород),
- Сесії комісії з оптики та спектроскопії АН УРСР (1974 р., м. Луцьк),
- Всесоюзній конференції "Фізика діелектриків и перспективи ее развития" (1975 р., м. Ленінград),
- V Міжвузівському науковому семінарі з органічних напівпровідників (1978 р., м. Пари),
- Всесоюзному симпозіумі з магнітного резонансу (1979 р.,

- н. Перм),
- XI Всесоюзній нараді з сегнетоелектрики (1979 р., м. Ростов-на-Дону),
- IV Кіровокавський науково-технічний нараді з питань вирощування та дослідження кристалів (1981 р., м. Кіровокав),
- VI Міжнародному симпозіумі з ЯКР (1981 р., м. Москва),
- II Всесоюзній конференції з фізико-хімічних основ технології сегнетоелектричних та складних матеріалів (1983 р., м. Звенигород),
- Українському республіканському семінарі "Впровадження в виробництво досягнень науки в області прикладної спектроскопії (1984 ., м. Луцьк),
- III Радянсько-польському симпозіумі з проблем водневих зв'язків (1985 ., м. Москва),
- Школі-семінарі "Применение спектроскопии в народном хозяйстве" (1986, р., м. Самарканд),
- XI Всесоюзній конференції з фізики сегнетоелектрики (1986 р., м. Чернівці),
- IV Польсько-радянському симпозіумі з проблем водневих зв'язків (1987 р., м. Познань),
- XI Літній школі (1987 р., м. Новосибірськ)
- IV Японсько-радянському симпозіумі з сегнетоелектрики (1988 р., м. Цакуба),
- XII Всесоюзній конференції з фізики сегнетоелектриків (1989 р., м. Ростов-на-Дону),
- XVII Міжнародній школі з фізики сегнетоелектрики (1990 р., м. Вроцлав),
- I Радянсько-польському симпозіумі з фізики сегнетоелектриків та складних матеріалів (1990 р., м. Львів),
- XI Міжнародному симпозіумі з ЯКР (1991 р., м. Лондон),
- XII Міжнародній школі та II Східно-європейській конференції з фізики сегнетоелектриків, (1992 р., м. Вроцлав),
- II Польській національній конференції з молекулярної спектроскопії (1993 р., м. Вроцлав),

Публікації. По темі дисертації автором опубліковано 52 наукові статті в вітчизняних та міжнародних часописах та

збірниках наукових праць. Список робіт, які мають відношення до основного змісту дисертаційної роботи, приведення в кінці автореферату.

Особистий внесок автора в розробку проблеми. Експериментальні дослідження та розрахунки температурно-баричних залежностей частот ЯР, дослідження температури Крі та концентраційні залежності частот ЯР виконані автором особисто, або при його безпосередній участі. Експериментальні дослідження зєман-спектрів ЯР та зв'язані з ними розрахунки квантово-хімічних параметрів зв'язків виконані автором особисто. Автору дисертаційної роботи належить постановка загальної задачі, приготування та проведення досліджень на всіх етапах, запропонування фізичних моделей, їх обґрунтування та узагальнення, Інтерпретація здобутих результатів. В дисертації частково використані експериментальні та теоретичні результати, які були отримані у відділах резонансних явищ, теоретичної фізики та фотоактивності Інституту фізики НАНУ Погребняком С.В., Фролковим Ю.А., Мальцевим С.В., Шанчуком А.І., Щадчиним Є.О. та були оформлені у вигляді сумісних з автором робіт, а також у вигляді кандидатських дисертацій Вертегела І.Г. та Ешимова К.Е., виконаних під керівництвом автора.

Основні положення та висновки дисертації належать її автору.

Структура Дисертації. До дисертації входять вступ, шість розділів, висновок, додаток та список цитованої літератури. В дисертації відсутня оглядова глава, хоча кожна глава починається з огляду та закінчується висновками. Зміст дисертації логічно розташований по главах, виходячи з принципу - від простого до складного. У висновку підведені підсумки досліджень дисертаційної роботи.

Результати дисертації можна віднести до трьох головних напрямків: дослідження симетрії та динаміки ґратки кристалів галогенатів (розділи 1 і 2), дослідження механізмів структурних фазових переходів кристалів йодатів (розділ 3), вивчення баричних ефектів, які змінюють структуру кристалів та окремих зв'язків, а також дослідження баричних ефектів температури

фазових переходів (розділи 4-6).

У вступній частині роботи розкрито актуальність проблеми та визначається її місце в сучасній фізиці твердого тіла, сформульовані мета роботи, наукова новізна, вибір об'єктів та методів дослідження.

У висновку наведені головні результати роботи, які випливають з інтерпретації експериментальних результатів та порівняння їх з існуючими сучасними теоретичними уявленнями щодо механізмів структурних фазових переходів.

Дисертація має 315 сторінок машинописного тексту та включає 54 рисунки, 23 таблиці. Список цитованої літератури включає 231 назву.

З М І С Т Р О Б О Т И

В першому розділі наведено результати досліджень низько-частотних спектрів коливань кристалів галогенатів, які базуються на аналізі температурних та баричних залежностей частот ЯКР ядер атомів галогенів в широких інтервалах температур ($4,2 + 300$ К) та гідростатичного тиску ($0,1 + 6$ кбар), а також спектрів низькочастотних коливань кристалів галогенатів.

Відома, що частота ЯКР є функцією термодинамічного стану кристала і в області низьких температур (коли теплове розширення кристала незначне), або у випадку досліджень молекулярних кристалів частота ЯКР повністю визначається частотами зовнішніх коливань кристалів ($\nu \leq 200$ см⁻¹).

Виводячи з припущення, що головний внесок до температурної залежності частот ЯКР у випадку галогенатів дають лібраційні та трансляційні коливання симетрії e галогенат-іонів (двочастотна модель усереднення тензора градієнта електричного поля в місці розташування резонансного ядра), методом найменших квадратів були визначені частоти та інерційні фактори для лібраційних та трансляційних коливань. Після порівняння інерційних факторів з величинами інерція галогенат-іонів відносно осей відповідних коливань, була зроблена інтерпретація низькочастотних спектрів кристалів, впроваджуючи симетрію смуг спектрів коливань ізольованих галогенат-іонів. Для інтерпретації спектрів кристалів

різної симетрії був проведений фактор-груповий аналіз коливань, визначено кількість смуг, які відповідають лібраційним та трансляційним коливанням різної симетрії в залежності від симетрії кристала.

З метою урахування ефектів теплового розширення кристалів в області високих температур (> 100 К) у розрахунках температурних залежностей частот ЯКР були досліджені бар'єрні залежності частот ЯКР, які, по-перше, дають додатковий внесок в проблему адекватності інтерпретації фонових спектрів кристалів, а, по-друге, дають змогу проведення оцінок коефіцієнтів теплового розширення кристалів.

В другому розділі наведено результати досліджень зесман-спектрів ЯКР ядер атомів галогенів та розрахунків параметрів спектрів ЯКР - константи квадрупольної взаємодії e^2q_{zz} і параметра асиметрії тензора градієнта електричного поля η , дані питання вирішувалися, виходячи з аналізу електронної структури водатних груп IO_2^- та HIO_2 в кристалах галогенатів за допомогою метода Ю ЛКАО згідно з концепцією Таулса-Дейлі, де визначається, що головний внесок в значення e^2q_{zz} і η дають d -електрони атомів, які мають резонансні ядра.

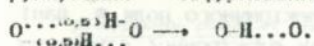
Показано, що зесман-ефект ЯКР, по-перше, дає змогу фіксувати низлі значення параметрів η (т.т. визначати симетрію галогенат-іонів та фіксувати незначні відхилення їх симетрії від c_{2v}), а, по-друге, визначати напрям головних осей тензора градієнта поля (або напрям внутрішнь-іонних зв'язків). Останнє було використано для оцінки коефіцієнта дихроїчного відношення в області валентних коливань внутрішнь-іонних зв'язків та оцінки квантово-хімічних станих зв'язків.

Показано, що порівняння експериментальних та теоретичних значень параметрів спектрів ЯКР дає змогу робити висновки відносно симетрії положення галогенат-іонів та структури подвійних зв'язків, які утворюють атоми кисню груп IO_2^- .

В третьому розділі розглянуто особливості поведінки спектрів ЯКР та діелектричної проникності подвійнісних кристалів водатів в області температур структурних фазових

переходів. В рамках моделі Ізінга фазових переходів "порядок-непорядок" розв'язана задача, яка враховує вплив процесів протонного упорядкування на поведінку спектра ЯКР в околі T_c . Показано, що точний розв'язок гамільтаніана протонної підсистеми з урахуванням диполь-дипольної взаємодії та протонного тунелювання приводить до розщеплення лінії ЯКР при T_c . Це, насамперед, повинно проявлятися в розщепленні сталої ν_{QZ} та параметра η .

Аналіз експериментальних спектрів ЯКР кристалів $d\text{-KIO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, NH_4IO_3 и $\text{NH}_4\text{IO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 300 К свідчить, що в наведених кристалах є хімічно нееквівалентні резонансні ядра, яким відповідають нееквівалентні йодатні групи різної будови та симетрії. Спостережуване подвоєння числа ліній спектрів ЯКР кристалів $d\text{-KIO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, та $\text{NH}_4\text{IO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 77 К свідчить про існування протонного упорядкування при T_c , яке призводить до руйнування біфуркаційних міжзонних водневих зв'язків:



Протонне упорядкування у випадку кристала $d\text{-KIO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при $T_c = 223$ К, яке пов'язане з втратою центрів інверсії конірки, знижує симетрію кристала ($P2_1/c_1 \rightarrow P2_1$). Показано, що у випадку кристала $\text{NH}_4\text{IO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при $T_c = 213$ К протонне упорядкування не знімає симетрію кристала, лишаючи його центроінверсним ($c_1' \rightarrow c_1'$), що пов'язано з антиполлярним протонним упорядкуванням, при якому об'єм конірки кристала подвоюється.

Показано, що спостереженої різкі зміни мультиплетності спектра ЯКР кристала NH_4IO_3 при 367 К (T_c), які супроводжуються гістерезисними явищами, відповідають фазовому переходу першого роду. Встановлено, що зниження параметра асиметрії тензора градієнта поля η до нуля в області температур ($50 T_c + T_c$), пов'язане з ефектом орієнтаційного "плавлення" кристала NH_4IO_3 в передперехідній області температур, та пояснюється аномальним збільшенням об'єму кристала в цій області температур.

В чисельному розділі наведено результати дослідження спектрів ЯКР водневостітких кристалів йодатів під впливом гідростатичного тиску. Спостережувані аномальні температурні та баричні залежності параметра η (рис. 1) для кристала $d\text{-HIO}_3$

($\partial\eta/\partial T > 0$ и $\partial\eta/\partial p < 0$) пов'язуються з особливостями динаміки галогенат-іонів, завдяки їх об'єднанню в нескінченні ланцюжки міжіонними водневими зв'язками та трансформацією міжіонних зв'язків в полі гідростатичного тиску.

Як показують теоретичні розрахунки баричних залежностей параметрів спектрів ЯКР, виходячи з концепції Таунса-Дейла та застосовавши адіабатичне наближення, баричні похідні залежностей $e^2q_{zz}(\rho)$ і $\eta(\rho)$ мають аномальний позитивний знак, коли атоми кінця груп IO_3 утримують протони на ковалентних зв'язках, та у випадку груп HIO_3 - похідні від'ємні. Саме така ситуація спостерігається експериментально при 77 К (табл.) та пояснюється ефектом симетризації міжіонних водневих зв'язків.

Кристал (77 К)	η , %	$1/\eta^0 \cdot \partial\eta/\partial p$, 10^3 , кбар $^{-1}$	$1/q_{zz}^0 \cdot \partial q_{zz}/\partial p$, 10^3 , кбар $^{-1}$	Віднесення
$\Delta\text{-HIO}_3$	43,40	-7,4	0,4	$\text{H} \cdots (\text{IO}_3) - \text{H}$
$\Delta\text{-KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$	40,58	-10,9	0,2	$\text{H} - (\text{IO}_3)$
	3,75	0	1,2	$\text{H} \cdots (\text{IO}_3)$
	50,33	-7,3	-0,4	$\text{H} - (\text{IO}_3)$
	19,33	9,4	1,6	$\text{H} \cdots (\text{IO}_3)$
NH_4IO_3	1,80	9,2	0,1	$3\text{H} \cdots (\text{IO}_3^-)$
$\text{NH}_4\text{IO}_3 \cdot \text{HIO}_3$	8,70	16,2	0,9	$2\text{H} \cdots (\text{IO}_3)$
	5,98	14,6	0,9	$2\text{H} \cdots (\text{IO}_3)$
	15,12	13,0	1,1	$3\text{H} \cdots (\text{IO}_3)$
	26,92	-	-	$2\text{H} \cdots (\text{IO}_3) - \text{H}$
	26,83	-9,9	-0,2	$2\text{H} \cdots (\text{IO}_3) - \text{H}$
	46,86	0,2	1,0	$\text{H} \cdots (\text{IO}_3) - 2\text{H}$

Відмітимо, що ефект симетризації міжіонних водневих зв'язків в полі гідростатичного тиску, зміст якого полягає у зростанні довжини ковалентного зв'язку O-H та у зменшенні довжини власної водневого зв'язку O...H, які входять до складу системи O...H...O, має виконуватись незалежно від симетрії водневих зв'язків при нульовому тиску: симетричних, що спостерігається для біфуркованих зв'язків при $T \geq T_c$, або для асиметричних зв'язків при $T \leq T_c$.

Рис. 1. Температурно-барична залежність параметра асиметрії η тензора градієнта поля в кристалі d - NiO_2 .

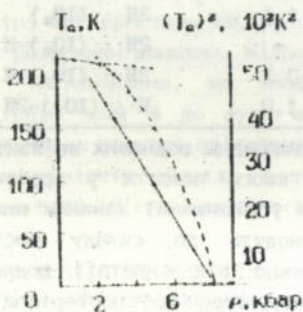
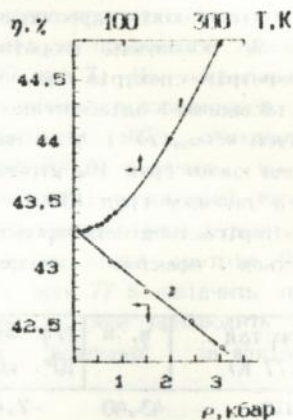


Рис. 2. Барична залежність температури фазового переходу T_c та $(T_c)^2$ кристала d - KIO_3 , NiO_2 .

В п'ятому розділі розглядаються багаті залежності температури $T_c(p)$ фазових переходів другого роду в водневонісних кристалах йодатів. Показано, що форма фазових pT -діаграм стану визначається двома конкуруючими механізмами: змінами енергії і структури міжонних водневих зв'язків та змінами процесів протонного тунелювання під впливом гідростатичного тиску.

Так, у випадку кристала $\alpha\text{-KIO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ з середніми по енергії водневими зв'язками у форму pT -діаграми (рис. 2) суттєвий внесок дають протонні тунелювання (відстань між рівноважними положеннями протонів дорівнює $\approx 0,485 \text{ \AA}$), яке підсилюється ефектом взаємного впливу тунелювання протонів одних зв'язків на тунелювання інших зв'язків. Як випливає з теоретичних розрахунків, врахування взаємного впливу тунелювання протонів різних зв'язків призводить до зменшення значення тиску до $\approx 8 \text{ кбар}$, при якому температура Кюрі дорівнює нулю, що відповідає зникненню упорядкованої фази кристала в полі гідростатичного тиску. Відзначимо, що у кристалі KDP, який має меншу відстань між рівноважними положеннями протонів $\approx 0,35 \text{ \AA}$, сегнетоелектричний фазовий перехід зникає при значно більшому тиску $\approx 20 \text{ кбар}$.

Для кристала $\text{Ni}_2\text{IO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ спостігається (рис. 3) достатньо полого багачна залежність T_c ($dT_c/dp = -1,3 \text{ К} \cdot \text{кбар}^{-1}$), що пояснюється слабкістю міжонних біфуркованих водневих зв'язків ($R_{\dots} \approx 2,544 \text{ \AA}$) і, тому практичною відсутністю тунелювання протонів (відстань між рівноважними положеннями протонів майже у два рази більше ($\approx 0,59 \text{ \AA}$), ніж для кристала $\alpha\text{-KIO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, або KDP. Форма pT -діаграми у даному випадку визначається лише зміною енергії диполь-дипольної взаємодії в моделі Ізінга за рахунок зменшення значення дипольного моменту (який виникає в разі упорядкування протона) внаслідок ефекту симетризації водневих зв'язків в полі гідростатичного тиску.

В шостому розділі розглядаються результати досліджень спектрів ЯКР та низькочастотних спектрів коливань домішкових та змішаних кристалів йодатів. Аналіз температурної залежності частот ЯКР кристала KIO_3 (рис. 4) показує, що сегнетоелектричний фазовий перехід при 120 К виникає лише в домішкових кристалах.

Рис. 3. Барична залежність температури фазового переходу T_c кристала $\text{Ni}_x\text{Ti}_{1-x}\text{SnO}_3$.

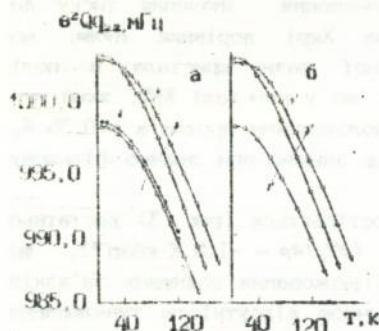
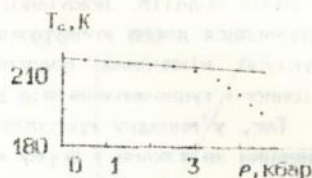
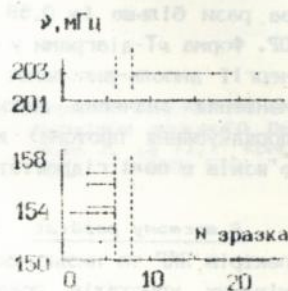


Рис. 5. Концентраційна залежність частот ЯКР змінених кристалів $\text{Li}_x\text{Ni}_x\text{TiO}_3$.

Рис. 4. Температурна залежність константи $\nu^e Q_{J,K}$ спектра ЯКР (а) монокристалічного зразка, (б) полікристалічного зразка KIO_3 з позначкою "ХЧ".



які є монокристалічними зразками KIO_3 , вирощуваними в присутності кьоліти HIO_3 і які можуть мати до $\sim 14\%$ домішок. Це підтверджується дослідженнями концентраційних залежностей параметрів спектрів ЯКР.

Спостережувана форма μ -фазової діаграми стану для домішкового кристала KIO_3 подібна тій, яка відповідає ефекту зниження сегнетоелектричного фазового переходу в полі гідростатичного тиску, і зумовлена у випадку кристала KIO_3 упорядкуванням домішкового атома водню в двонімоніумному потенціалі.

Показано, що в передперехідній області температур фазового переходу першого роду в кристалі KIO_3 при 258 К, при якій відбувається різка зміна мультиплетності спектра ЯКР, розвиваються переорієнтаційні коливання іонів IO_3 .

Дослідження спектрів ЯКР та низькочастотних спектрів коливань змішаних кристалів $Li_{1-x}H_xIO_3$ в залежності від їх складу (рис. 5) демонструють, що при незначних концентраціях HIO_3 ($x < 0,02$) спектри ЯКР подібні спектрам кристала α - $LiIO_3$. При зростанні концентрації ($0,02 > x > 0,16$) в спектрі ЯКР з'являється чотири додаткових лінії, які були віднесені до нового раніше не синтезованого кристала $2LiIO_3 \cdot HIO_3$. Відсутність ліній в спектрі ЯКР та спостережуване розширення ліній спектра в області валентних коливань I-0 при зміні концентрації у межах від 0,16 до 0,25, були інтерпретовані як утворення складової фази. При значних концентраціях HIO_3 ($x > 0,25$) спектр ЯКР та низькочастотні ІЧ спектри поглинання змішаних кристалів аналогічні до тих, що спостерігаються для кристала α - HIO_3 . Виводячи з аналізу ІЧ спектрів поглинання в області частот валентних коливань водневих зв'язків кристала $Li_{1-x}H_xIO_3$, та, користуючись правилом Беджера-Бауера, було показано, що для незначних концентрацій HIO_3 , які відповідають утворенню кристала $2LiIO_3 \cdot HIO_3$, з'являється нова полоса, віднесена до міжмолекулярного H-зв'язку нового типу. Енергія цих H-зв'язків нижча, ніж енергія відповідних зв'язків в кристалі α - HIO_3 .

В додатку наведено опис апаратури ядерного квадрупольного резонансу стаціонарного та імпульсного типів, які були

використані в роботі. Демонструється переваги та недоліки обох методів, визначені точності вимірів частот ЯКР та часу спин-граткової релаксації.

Представлені принцип та дрібна схема напівхвильового подовження лехеровської лінії спектрометра ЯКР, які були розроблені автором цієї дисертації. Відзначається, що напівхвильове подовження є невід'ємною частиною експериментальних досліджень як в області низьких температур, так і під впливом гідростатичного тиску, електричних та магнітних полів.

Обговорюється методика термостатування зразків та вимірів температур в широкому інтервалі $4,2 + 400$ К.

Наведена методика досліджень зезман-спектрів ЯКР за допомогою стаціонарного спектрометра ЯКР. Зроблені оцінки щодо точності визначення положення та величин розщеплення зезман-компонент спектра ЯКР. Детально описана також методика вимірів частот ЯКР, діелектричних характеристик кристалів при накладанні гідростатичного тиску.

Зроблені оцінки вимірів значень тиску.

В И С Н О В К И

Робота являє собою новий науковий напрямок в фізиці твердого тіла - ЯКР спектроскопія як метод дослідження мікроструктури та динаміки ґратки водневоністких кристалів в області структурних фазових переходів.

Головні результати роботи можна сформулювати так :

Внаслідок проведених досліджень температурно-баричних залежностей частот ЯКР, визначені межі коректного застосування відповідних теоретичних залежностей у випадку кристалів галогенатів. Показано, що в усередненні тензора градієнта поля, яке визначає температури залежність частоти ЯКР, основна роль належить зовнішнім коливанням кристалічної ґратки ($\lambda < 150$ см⁻¹), які "походять", згідно з фактор-груповим аналізом, від двократно вироджених коливань симетрії e "ізованих" галогенат-іонів. Встановлено, що число та симетрія коливань для кожного окремого кристала, які відповідають за температурний зсув

частоти ЯКР, визначається з кореляційних діаграм, виходячи з симетрії, локальної симетрії та фактор-групи кристала.

Для опису спостережуваних температурних залежностей частот ЯКР в кристалах галогенатів запропонована двочастотна модель усереднення тензора градієнта поля, що дало змогу відокремити внески в температурний зсув частот ЯКР від коливань, які мають відношення до лібраційних та трансляційних коливань галогенат-іонів. Показано, що у випадку кристалів галогенатів, досліджених при $T > 100$ К, є необхідність урахування об'ємних ефектів в аналізі температурних залежностей частоти ЯКР, що, в свою чергу, дозволяє робити оцінку значень коефіцієнтів стисливості та теплового розширення кристалів.

Внаслідок досліджень резонанс-спектрів ЯКР кристалів α - I та β - IIO_2 виявлено незначне викривлення іонів IO_2^- , яке не можна було зареєструвати іншими традиційними методами структурних досліджень. Встановлено напрямки головних осей тензора градієнта поля в місці розташування резонансних ядер по відношенню до осей конікри кристала. Це дає змогу визначати орієнтацію галогенат-іонів та, виходячи з експериментальних та теоретичних (в межах моделі "орієнтованого газу") значень коефіцієнта дікродізма кристалів в області частот валентних коливань, оцінити значення похідних зміни дипольних моментів переходів даних коливань по нормальним координатам.

Зроблені оцінки квантово-хімічних характеристик зв'язків I-O, які важливі для визначення сил осциляторів та частот валентних коливань I-O.

Виконані розрахунки електронної структури груп атомів IO_2 та HIO_2 в залежності від їх реальної будови в досліджених кристалах йодатів за допомогою методу МО ЛКАО. Це дало змогу визначити параметри спектрів ЯКР в залежності від спотворення йодатних груп та положення атомів водню міжйонних зв'язків. Показано, що аналіз спектрів ЯКР дозволяє визначити симетрію міжйонних водневих зв'язків.

Показано, що на основі моделі Ізінга фазових переходів другого роду точний розв'язок гамільтоніана диполь-дипольної взаємодії приводить до спостережуваного розщеплення ліній спектрів ЯКР, а при $T \neq T_c$ температурна залежність величини

розщеплення має кореневий характер та повторяє температуру залежність параметра порядку фазового переходу.

Встановлено, що у випадку кристала $\alpha\text{-KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ структурний фазовий перехід другого роду при 219 К, як вивчаєся з аналізу спектрів ЯКР та температурної залежності положення піка діелектричної сприйнятливості, зумовлений упорядкуванням протонів, або руйнуванням біфуркації внутрішньодімерних водневих зв'язків при зменшенні температури ($T < T_c$), яке відповідає зміні симетрії водневих зв'язків від симетричних до асиметричних та обумовлює трату кристалом центрів інверсії.

Показано, що спостережувана різка зміна мультиплетності спектра ЯКР кристала NH_4IO_3 , яка супроводжується також гістерезисними явищами, відповідає фазовому переходу першого роду типу "зміщення". Встановлено, що зменшення параметра асиметрії тензора градієнта поля при зростанні температури до 367 К (T_c), пояснюється переорієнтаційними коливаннями галогенат-іонів, для яких висота бар'єрів зменшується з підвищенням температури внаслідок аномального розширення об'єму кристала в передперехідній області температур.

Аналіз спектра ЯКР кристала $\text{NH}_4\text{IO}_3 \cdot 2\text{HIO}_3$ при $T = 77$ К ($T_c = 223$ К) показує, що число ліній спектра вдвічі більше, ніж повинно бути згідно з структурою кристала при 300 К. Це пов'язується з розщепленням кожної з чотирьох ліній спектра ЯКР на дві внаслідок руйнування біфуркації міжіонних водневих зв'язків при температурі фазового переходу другого роду. Виходячи з того, що при $T < T_c$ кристал $\text{NH}_4\text{IO}_3 \cdot 2\text{HIO}_3$ не має полярних властивостей, а руйнування біфуркації водневих зв'язків, яке повинно супроводжуватись втратою центрів інверсії, приводять до висновку, що упорядкування протонів відбувається, за антиполярним принципом, при якому має відбуватися подвоєння об'єму ґратки.

Показано, що порівняння теоретичних та експериментальних баричних залежностей параметрів спектрів ЯКР дозволяє спостерігати за трансформацією міжіонних водневих зв'язків у полі гідростатичного тиску. Встановлено, що гідростатичний тиск, виходячи з поведінки спектрів ЯКР кристалів $\alpha\text{-KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$, $\alpha\text{-HIO}_3$, $\text{NH}_4\text{IO}_3 \cdot 2\text{HIO}_3$, приводить до симетризації водневих зв'язків не-

залежно від їх симетрії при нульовому тиску.

Зроблені оцінки коефіцієнтів стисливості водневих зв'язків та кристалів в цілому.

Отримано, що спостережувана форма p - T - фазової діаграми стану кристала d - $KIO_3 \cdot 2H_2O$ вказує на існування ефекту зникнення сегнетоелектричного фазового переходу. Показано також, що при формуванні p - T -діаграми стану крім процесів тунелювання та диполь-дипольної взаємодії, треба враховувати ефекти, які пов'язані з взаємним впливом тунелювання протонів одних зв'язків на тунелювання сусідніх зв'язків.

Показано, що спостережуваний незначний нахил залежності $T_c(p)$ для кристала $NH_4IO_3 \cdot 2H_2O$ свідчить про відсутність внеску у форму p - T - діаграми стану кристала процесів тунелювання протонів, ймовірність яких, виходячи з будови біфуркованих водневих зв'язків, незначна. Основний механізм, який впливає на форму p - T - діаграми, полягає у зміні енергії диполь-дипольної взаємодії в полі ідростатичного тиску за рахунок ефекту симетризації водневих зв'язків.

Спостережуване незначне відхилення залежності $T_c(p)$ від лінійної для кристала $NH_4IO_3 \cdot 2H_2O$ в області тисків $p \geq 4$ кбар пояснюється існуванням нелінійної баричної залежності коефіцієнта стисливості біфуркованих водневих зв'язків.

Показано, що термоактивовані дифузні переходи протонів біфуркованих водневих зв'язків в кристалі $NH_4IO_3 \cdot 2H_2O$ (які відповідають за високу протонну провідність) в місця їх ймовірних місць локалізації не дають суттєвого внеску у значення T_c та у залежності $T_c(p)$.

Встановлено, що низькотемпературний структурний фазовий перехід при 120 K відбувається лише в домішкових монокристалічних зразках KIO_3 , в яких атоми калію частково замінені атомами водню (не більш, ніж на ~ 14 %). Показано, що фазовий перехід у кристалі KIO_3 при 120 K з ознаками переходів другого роду зумовлений упорядкуванням домішкових атомів водню в дво-мінімумному потенціалі. Встановлено, виходячи з аналізу спектра ЯКР, що домішкові атоми водню не утворюють водневих зв'язків.

Показано, що в передперехідній області температур, яка знаходиться нижче температури фазового переходу в монокристалі KIO_3 ,

при 342 К існують переорієнтаційні коливання галогенат-іонів.

Аналіз концентраційних залежностей частот ЯКР змішаних кристалів $Li_{1-x}H_xIO_3$ показує, що в області концентрацій $0,02 < x < 0,16$ утворюється новий раніше несинтезований кристал $2LiIO_3 \cdot HIO_3$. Показано, що у разі підвищення концентрації HIO_3 у водному розчині $LiIO_3$ до $0,16 + 0,20$, утворюється складна фаза, яка розструсується також в спектрах валентних коливань Н-зв'язків. Встановлено, що в змішаних кристалах $Li_{1-x}H_xIO_3$ з достатнім вмістом домішки водню ($x > 0,20$) утворюються нові міжонні водневі зв'язки, енергія яких (~ 11 ккал/моль) більша, порівняно з енергією Н-зв'язків (~ 8 ккал/моль) в кристалі $d-LiIO_3$.

Основний зміст дисертації опубліковано в наступних роботах:

1. Байса Д. Ф., Барабаш А. М., Полуволновое удлинение локеровскі лінії в спектрометре ЯКР // ПТЗ, 1970, №4, С.146-147.
2. Байса Д. Ф., Барабаш А. М., Пучковская Г. А. и др., Температурная зависимость частот решеточных колебаний и частот ЯКР в кристалле $d-LiIO_3$ // В сб.: Спектроскопия твердого тела. Киев: Наукова думка, 1972, С.15-16.
3. Байса Д. Ф., Барабаш О. І., Демьяненко В. П. и др., Дослідження кристалічної структури KIO_3 методами ІЧ-спектроскопії та ЯКР. // Укр. фіз. ж., 1972, т.17, №8, С.1346-1352.
4. Байса Д. Ф., Барабаш О. І., Демьяненко В. П. и др. Дослідження спектральних характеристик гексагональної та тетрагональної модифікація йодата літія // Укр. фіз. ж., 1973, т.18, №10, С.1615-1624.
5. Baitsa D. F., Barabash A. I., Puchkovskaya G. A., Frolov Yu. A., Determination of Optical Properties of $d-LiIO_3$ Crystal by NQR and IR Spectroscopy. // J. Molec. Structure, 1973, v.19, №4, P.571-577.
6. Байса Д. Ф., Барабаш А. М., Заведиева О. К. и др. Температурные исследования ИК и ЯКР спектров кристаллов с нелинейными оптическими свойствами // В сб.: Спектроскопия диэлектриков и процессы переноса, Л., 1973, С.42-45.

7. *Batsa D. F., Barabash A. I., Pogrebn' yak S. V., Puchkovskaya G. A., Frolov Yu. A.*, Assignment of Lattice Vibrations of Lithium Oxidate From IR, Raman and NQR Data // *Phys. Lett.*, 1973, v.43A, №5, P.453-454.
8. *Байса Д. Ф., Барабаш А. И., Пучковская Г. А., Фролов Ю. А.*, Застосування Зееман-ефекта ЯКР та ІЧ спектроскопії для визначення оптичних властивостей кристала β -LiIO₃. // *Укр. фіз. ж.*, 1973, т.18, №6, С. 1015-1020.
9. *Batsa D. F., Barabash A. I., Puchkovskaya G. A., Frolov Yu. A.*, // Abstracts "VI-th National Conference on Spectroscopy with International Participations", 1974, Slanchev Brag, Bulgaria, P.190-191.
10. *Байса Д. Ф., Барабаш А. И., Пучковская Г. А., Фролов Ю. А.*, // В сб.: Спектроскопія атомів та молекул. Київ, Наукова думка, 1974, С. 22-24.
11. *Байса Д. Ф., Барабаш А. И., Пучковская Г. А., Фролов Ю. А.*, Исследование температурной зависимости частот ЯКР и интерпретация фоновых спектров щелочных галогенидов. // *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, 1975, т.39, №12, С.2487-2496.
12. *Batsa D. F., Barabash A. I., Moskatov A. K., Semin G. K.*, Dynamics of KIO₃ Phase Transition in Temperature Range 4,2-370 K Investigated by the NQR Method // *Phys. stat. solidi A*, 1975, v.27, №1. P.315-320.
13. *Байса Д. Ф., Барабаш А. И., Целокозь А. Т. и др.*, Исследование динамики фазовых переходов в кристалле KIO₃ методом ЯКР и ИК-спектроскопии // *Изв. АН СССР. Серия физ.*, 1975, т.39, №1. С.702-707.
14. *Барабаш А. И.*, Исследование динамики внутрикристаллических полей в щелочных галогенидах методом ЯКР // *Диссертация канд. физ.-мат. наук.* 1975, г.Київ (ИФ АН УССР), С.145.
15. *Batsa D. F., Barabash A. I., Puchkovskaya G. A., Frolov Yu. A.*, Refinement of β -LiIO₃ Crystal Structure by Use of Zeeman Effect on the NQR Line and IR Reflection Spectra. // *J. Mol. Struct.*, 1976, v.31, №3, P.247-259.
16. *Земченко В. П., Байса Д. Ф., Барабаш А. И., и др.*, Тез. доклада VI Всесоюзного совещания по физ. и математ. методам в координационной химии, Кишинев, 1977, С.17.

17. *Baisa D. F., Barabash A. I., Puchkovskaya G. A., Frolov Yu. A., Abstracts 7-th Internat. Conf. Atomic Spectroscopy, Prague, 1977, № 410.*
18. *Байса Д. Ф., Барабаш А. И., Вертегел И. Г., Захедиева О. К. Температурная зависимость частот ЯКР и интерпретация длинноволновых спектров кристаллов нелионных галогенатов гексагональной модификации. // Изв. АН СССР. Сер. физ., 1978, т.42, №10, С.2110-2115.*
19. *Байса Д. Ф., Барабаш А. И., Мальцев С. В., Определение термодинамических коэффициентов и интерпретация фононных спектров кристаллов методом ЯКР // Препринт ИФ АН УССР, Киев, 1979, №11, с.26.*
20. *Байса Д. Ф., Барабаш А. И., Мальцев С. В., Оценка термодинамических параметров кристаллов щелочных галогенатов методом ЯКР. // Сб. Радиоспектроскопия (Пермь), 1980, Из-во Пермского у-та, С.235-240.*
21. *Байса Д. Ф., Барабаш А. И., Мальцев С. В., Температурные и барические зависимости частот ЯКР в кристаллах галогенатов щелочных металлов // Изв. АН СССР. Сер. физ., 1981, т.45, №3, С.493-501.*
22. *Байса Д. Ф., Барабаш А. И., Исследование фононных спектров щелочных галогенатов методами ядерного квадрупольного резонанса и комбинационной спектроскопии // Изв. АН СССР, Сер. физ., 1981, т.45, №3, С.459-475.*
23. *Байса Д. Ф., Барабаш О. И., Вертегел И. Г., Проявления водородной зв'язки в спектрах ЯКР кристалів α - HIO_3 та α - DIO_3 // Укр. фіз. ж., 1981, т.26, №12, С.2011-2017.*
24. *Байса Д. Ф., Барабаш О. И., Мальцев С. В., Залежність частоти ЯКР в кристалах галогенатів лужних металів від температури та тиску // Укр. фіз. ж., 1981, т.26, №5, С.744-750.*
25. *Байса Д. Ф., Барабаш О. И., Вертегел И. Г., Дослідження динаміки кристалічної решітки сегнетоелектрика KIO_3 методом ЯКР // Укр. фіз. ж., 1981, т.26, №1, С.1-57.*
26. *Байса Д. Ф., Барабаш О. И., Вертегел И. Г., Влияние домішки на динаміку фазового переходу в кристалі KIO_3 // Укр. фіз. ж., 1981, т.26, №10, С.1745-1747.*
27. *Байса Д. Ф., Барабаш А. И., Вертегел И. Г., Проявление водород*

- ной синжи в спектрах ЯКР кристалла α - NiO_2 под давлением // ФТТ, 1981, т.23, №6, С.1851-1853.
26. Байса Д.Ф., Барабаш А.М., Вертесел М.Г., Влияние гидростатического давления на спектры кристалла α - NiO_2 // Изв. АН СССР. Сер. физическая, 1981, т.45, №3, С.487-492.
29. Байса Д.Ф., Барабаш А.М., Вертесел М.Г., RQR Investigation of Halogenate Crystals Under Pressure // J. Molec. Structure, 1982, v.83, P.81-84.
31. Байса Д.Ф., Барабаш А.М., Вертесел М.Г., Исследование низкотемпературного фазового перехода в сегнетоэлектрическом кристалле KIO_3 методом ЯКР // ФТТ, 1982, т.24, №3, С.2310-2313.
31. Байса Д.Ф., Барабаш О.И., Вертесел М.Г., Пахонов В.И., Подтверждения фазового перехода в кристалле KIO_3 методом ЯКР // Укр. фіз. ж., 1982, т.27, №12, С.1850-1856.
32. Байса Д.Ф., Барабаш А.М., Вертесел М.Г., Исследование спектров ЯКР йодатов под давлением // Хим. физика, 1982, т.1, №3, С.312-317.
33. Байса Д.Ф., Барабаш А.М., Вертесел М.Г., Вехтер Б.Г., Ленченко В.П., Ставров С.С., Градиент электрического поля на ядрах ^{127}I и геометрия групп IO_3 и NiO_3 в кристаллах α - NiO_2 и LiIO_3 // Хим. физ., 1984, т.3, №1, С.18-24.
34. Байса Д.Ф., Барабаш О.И., Симетрія та динаміка внутрішньокристалічних полів йодатів (огляд) // Укр. фіз. ж., 1985, т.29, №3, С.1125-1148.
35. Байса Д.Ф., Барабаш А.М., Шапчин Е.А. Предфазовые преориентационные колебания ионов в сегнетоэлектрическом кристалле Ni_2IO_6 // ФТТ, 1985, т.27, №8, С.2357-2360.
36. Байса Д.Ф., Барабаш О.И., Пучковская Г.О., Козачек О.В., Особенности структуры та динаміки кристалла Ni_2IO_6 в області температур сегнетоелектричного фазового переходу // Укр. фіз. ж., т.30, №8, С.1239-1246.
37. Байса Д.Ф., Барабаш А.М., Шапчин Е.А., Проявление водородных связей в спектре ЯКР ^{127}I кристалла α - $\text{KIO}_3 \cdot \text{NiO}_2$ // Хим. физика, 1986, т.5, №11, С.1506-1513.
38. Байса Д.Ф., Барабаш А.М., Ровин А.И., Эшинов К.Э. // В кн.: физика молекулярных кристаллов. Киев.: Наукова думка, 1986. С.168-175.

39. Байса Д. Ф., Барабаш А. И., Вертегел И. Г., Петросян А. И., Изменение водородных связей на симметрию внутрикристаллического поля в α - $\text{KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ // ФТТ, 1986, т.29, №1, С.225-229.
40. Байса Д. Ф., Барабаш А. И., Шадчин Е. А., Шанчук А. И., Особенности эффекта исчезновения сегнетоэлектричества в кристалле α - $\text{KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ при гидростатическом давлении // ФТТ, 1987, т.29, №1, С.50-55.
41. Байса Д. Ф., Барабаш А. И., Шадчин Е. А., Шанчук А. И., Фазовый переход и ρ -T-диаграмма кристалла α - $\text{KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ // Изв. АН СССР, сер. физическая, 1987, т.51, №10, С.1708-1710.
42. Байса Д. Ф., Барабаш А. И., Шадчин Е. А., Шанчук А. И., Сректр ЯДР при гидростатических давлениях и фазовая диаграмма кристалла α - $\text{KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$. // Сб. Радиоспектроскопия, Из-во Пермского ун-та, Пермь, 1987, С.220-226.
43. Байса Д. Ф., Барабаш А. И., Шадчин Е. А., Шанчук А. И., Шикин В. А., Структура и спектр ЯДР ^{127}I кристалла $\text{NH}_4\text{IO}_3 \cdot 2\text{HIO}_3$ // Кристаллография, 1989, т.34, №4, С.1025-1027.
44. Барабаш А. И., Гаврилко Т. А., Пучковская Г. А., Эшимов К. Э., Яренко А. И., Эффекты ангармонизма в колебательных спектрах кристалла иодата аммония в предпереходных областях // Кристаллография, 1989, т.34, №3, С.663-666.
45. Байса Д. Ф., Барабаш О. И., Вертегел И. Г., Шадчин Е. О., Шанчук А. И., Трансформація водневих зв'язків в полі гідростатичного тиску. // Укр. фіз. ж., 1989, т.34, №10, С.1543-1546.
46. Байса Д. Ф., Барабаш О. И., Шанчук А. И., Шадчин Е. О., Відносно баричної залежності температури фазового переходу в $\text{NH}_4\text{IO}_3 \cdot 2\text{HIO}_3$. Роль протонної підсистеми кристалу. // Укр. фіз. ж., 1990, т.35, №6, С.937-941.
47. Барабаш А. И., Шадчин Е. А., Шанчук А. И., Барическая зависимость температуры фазового перехода в кристалле $\text{NH}_4\text{IO}_3 \cdot 2\text{HIO}_3$ // Изв. АН СССР, сер. физическая, 1990, т.54, №6, С.1147-1149.
48. Байса Д. Ф., Барабаш А. И., Строкач А. А., Шанчук А. И., Диалектические свойства кристалла α - $\text{KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ в области сегнетоэлектрического фазового перехода // ФТТ, 1991, т.33, №3, Р.909-914.

- 49, Байса Д. Э., Барабаш А. И., Шанчук А. И., Шадчин Е. А., Особенности упорядочения протонной подсистемы в кристалле $\text{Bi}_2\text{IO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. // Кристаллография, 1991, т.36, №, с.1211-1219.
- 50, Барабаш А. И., Гаврилко Т. А., Петросян А. Н., Пучковская Г. А., Готин А. И., Структурные фазовые превращения в кристаллах $\text{Bi}_{1-x}\text{H}_x\text{IO}_3$ // Изв. АН СССР, сер. физическая, 1991, т.55, №3, с.515-521.
- 51, Barabash A. I., NQR in Hydrogen-bonded Iodate Crystals // J. Molec. Structure, 1992, v.270, P.517-522.
- 52, Байса Д. Э., Барабаш А. И., Шадчин Е. А., Спектры ЯНР и фазовые переходы в иодатах // Препринт ИФ АНУ, 1993, №7, 23с.

Барабаш А.И. Симметрия и динамика внутрискристаллических полей иодатов в области структурных фазовых переходов (рукопись).
 Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела, Киевский университет им. Тараса Шевченко, Киев, 1994.

Защита 52 научных работы. В работе показано, что на основе исследования спектров ЯНР и колебательных спектров кристаллов могут быть сделаны выводы о изменении симметрии и динамики решетки кристаллов в области структурных фазовых переходов. Изучены барические зависимости параметров спектров ЯНР и обнаружен эффект симметризации водородных связей, который для ряда кристаллов в основном определяет форму диаграммы состояния.

Barabash A.I. Symmetry and Dynamics of Internal Lattice Fields of Iodates in the Phase Transition Region.

The dissertation advanced for a degree of Doctor of Science (Physics and Mathematics) in the speciality of 01.04.07 – Physics of the Status Solid, Taras Shevchenko Kiev University, Kiev, 1994.

There are 52 scientific papers. It is shown that on the base of investigations of the NQR spectra and low frequency vibration spectra of crystals the conclusions about changes of the lattice symmetry and dynamics in the phase transition region may be done. The pressure dependencies of the NQR spectra parameters were investigated and the symmetrization effect of the hydrogen bonds was detected. It is shown that this effect for several crystals defines the state diagram form.

Ключові слова : ядерний квадрупольний резонанс, іодати, фазові переходи, водневі зв'язки, симетрія та динаміка ґратки, діаграма стану, домішкові кристали.

БАРАБАШ ОЛЕКСАНДР ІЛЛІЧ

**СИМЕТРИЯ ТА ДИНАМІКА ВНУТРІШНЬОКРИСТАЛІЧНИХ
ПОЛІВ ЙОДАТІВ В ОБЛАСТІ СТРУКТУРНИХ ФАЗОВИХ
ПЕРЕХОДІВ**

Підписано до друку 12.10.94 р. Формат папіру 60x84/16.
Офсетний друк. Папір 72 гр/кв м. Умовних друкарських
лістів 1/7. Об.-вид. лістів 1/1. Тираж 100. Замовлення 1/5
Безкоштовно.

Інститут фізики НАН України. ВНТІ.
252650. Київ - 22. ДСП. просп. Науки. 46.

45497

AB 31.156

AB 31.156

Безкоштовно