

ДИНАМІКА НЕСПІВМІРНОЇ НАДСТРУКТУРИ В КРИСТАЛАХ ІЗ СИМЕТРІЄЮ ТЕРМОДИНАМІЧНОГО ПОТЕНЦІАЛУ $n=4$

С. Свелеба, І. Катеринчук, І. Куньо, Я. Шмигельський, С. Вельгош,
Ю. Бухтій

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Ген. Тарнавського, 107, 79017 Львів, Україна
incomlviv@gmail.com*

В програмному середовищі Python виконано аналіз Фур'є спектрів, показників Ляпунова, карт динамічних режимів, хвильового вектора неспівмірної надструктури для системи диференціальних рівнянь другого порядку, де поява неспівмірної надструктури зумовлена інваріантом Ліфшиця, за умови $n=4$. Встановлено, що вплив поверхневої енергії на неспівмірну надструктуру в кристалах сімейства A_2BX_4 з $n=4$, спричиняє зміну величини анізотропної взаємодії. Як показують карти динамічних режимів стохастичний режим неспівмірної надструктури володіє співіснуванням співмірних довгоперіодичних фаз з неспівмірними фазами, які чергуються між собою. Дані співмірні довгоперіодичні фази мають різну періодичність. Існування даного режиму на картах динамічних режимів прослідковується при переході із хаотичного стану в співмірний стан. Виявлено, що в інтервалі $K=1.7\div 2.5$ простежується перерозподіл частотного спектру амплітудної функції неспівмірної надструктури. Згідно карт динамічних режимів, за умови $T=1$ можна припустити, що в даній системі проходить зміна режиму неспівмірної надструктури від синусоїдального до солітонного.

Ключові слова: карти динамічних режимів, неспівмірна надструктура, фазові перетворення, показники Ляпунова

Спроби з'ясувати природу виникнення неспівмірних фаз були неодноразовими; сьогодні це одна з гілок фізики конденсованого стану, що швидко розвивається, й охоплює чимало проблем, пов'язаних з усіма типами безладдя, у тім числі неспівмірними фазами в діелектриках, магнетиках і провідниках, природою хаосу тощо.

Багато авторів намагалося зрозуміти відмінності значень \bar{q}_δ і $\Delta T = T_i - T_c$ для неспівмірних фаз у різних кристалах A_2BX_4 . Наприклад, Ямада і Хамайя [1, 2] порівняли ці характеристики для двох груп кристалів: A_2ZnX_4 ($A = K, Co, NH_4$; і $X = Cl, Br$) і $(TMA)_2MeCl_4$ ($Me = Zn, Cu, Mn, Fe, Ni$). У першій групі область існування НС фази достатньо широка, значення \bar{q}_δ збільшується зі зниження температури і в T_c стрибком перетворюється в $\bar{q}_c = (1/3)c^*$. У другій групі область існування неспівмірної фази вузька і зникає під тиском, а \bar{q}_c може набувати значення 1/2, 2/5, 1/3. Як засвідчили результати попередніх модельних розрахунків, головна відмінність між цими групами, мабуть, полягає у відносних внесках сусідів першого, другого і третього порядків у вихідній структурі $G_1 = Pm\bar{c}n$ (див., наприклад [3]).

Однією з особливостей існування неспівмірних надструктур є локалізація хвильового вектору неспівмірності на співмірних значеннях вищого порядку. Природа такого явища є пінінг (закріплення) хвилі неспівмірності на дефектах і домішках [4]. За цих умов величина вектору неспівмірності є числом раціональним, яке можна записати як співвідношенням двох цілих чисел m/n , де m і n є цілі додатні числа. Слід зазначити, що число n характеризує симетрію термодинамічного потенціалу, і визначає величину анізотропної взаємодії, яка описується інваріантом Дзялошинського [5]. В безрозмірних змінних $\eta = (r/(2u))^{1/2} R$, $z = (\gamma/r)^{1/2} \xi$, функціонал вільної енергії для двокомпонентного параметра порядку в полярних координатах має вигляд:

$$\int d\xi \frac{r^2}{2u} \left(-R^2 + \frac{R^4}{2} + \frac{\omega r^2}{(2u)^{n-1}} R^n (1 + \cos n\phi) - \frac{\sigma}{r^2 \gamma^2} R^2 \phi' + (R')^2 + R^2 (\phi')^2 \right) + \quad (1.1)$$

$$\int d\xi \frac{r^2}{2u} \left\{ \frac{\beta r}{\gamma} \left[(R' - R\phi'^2)^2 + (2R'\phi' + R\phi''^2)^2 \right] \right\} - \frac{\alpha r}{4u} R^2$$

Варіація функціоналу вільної енергії (1.1) дає систему двох рівнянь для фазової та амплітудної функції (1.2), (1.3).

$$R'' - R^3 + (1 - \phi'^2 + T\phi')R - R^{n-1}K(\cos n\phi + 1) = 0, \quad (1.2)$$

$$\phi'' + 2\frac{R'}{R}(\phi' - \frac{T}{2}) + R^{n-2}K \sin n\phi = 0, \quad (1.3)$$

де $T = \frac{\sigma}{(\gamma r)^2}$, $K = 2 \frac{\omega}{r^2} n \omega u^{1-\frac{n}{2}}$ — безрозмірні параметри, n — ціле число, що характеризує симетрію потенціалу, та безрозмірні змінні $\eta = \left(\frac{r}{2u} \right)^{1/2} R$.

Дослідження Фур'є спектрів, ляпуновських коефіцієнтів, хвильового вектора неспівмірної надструктури та карт динамічних режимів даної динамічної систем, здійснимо в програмному середовищі Python з використання бібліотеки SciPy.

Кристали A_2BX_4 привернули велику увагу через їхні нелінійно-оптичні властивості. Ця родина кристалів також привертає увагу дослідників протягом багатьох десятиліть великою різноманітністю їх структурних фазових переходів [4]. $(NH_4)_2ZnCl_4$ належить до сімейства, що характеризується загальною формулою A_2BX_4 . Прототипом кристалічних структур цього сімейства є β - K_2SO_4 , який складається з ізольованих тетраедрів BX_4^{2-} і одновалентних катіонів A^+ , розміщених у двох нееквівалентних порожнинах. Кристали цієї родини демонструють ряд цікавих фазових переходів і можуть демонструвати фази з сегнетоелектричним або сегнетопружним упорядкуванням [6]. $(NH_4)_2ZnCl_4$ зазнає п'яти фазових переходів. Вище 406 К структура $(NH_4)_2ZnCl_4$ у вихідній фазі I. Фаза I, є ромбічною з просторовою групою $(Pnma)$ $a_0=9.274 \text{ \AA}$, $b_0=12.620 \text{ \AA}$, $c_0=7.211 \text{ \AA}$ [7]. При охолодженні відбувається фазовий перехід при 406 К у неспіврозмірну фазу, стабільну до 364 К. Структура у фазі III між 364 і 319 К є орторомбічною з просторовою групою $Pn21a$. Фаза кімнатної температури, це фаза IV, є антисегнетоелектриком з псевдоорто-

ромбічною моноклінною структурою та просторовою групою (Pa). Ця структура складається з тетраедрів NH_4^+ і ZnCl_4^{2-} , з'єднаних мережею водневих зв'язків. В елементарній комірці є два типи іонів NH_4^+ , які є нееквівалентними. Фаза V між 271 і 266 К характеризується співіснуванням кількох співрозмірних модульованих фаз з різними періодами модуляції.

Проведені нами дослідження були виконані для кристалів які при фазовому переході вихідна - неспівмірна фаза ($T_i=406$ К) характеризується появою неспівмірної надструктури з хвильовим вектором $q=(1/4+\delta)/c$. З пониженням температури, аж до переходу в співмірну сегнетоеластичну фазу ($T_c=364$ К), проходить процес збільшенням анізотропної взаємодії, яка описується інваріантом Дзялошинського і визначається параметром K .

На рис.1 наведено Фур'є спектри. Фур'є спектр граничного циклу при $T = 1.0$ і $K = 0 - 1.0$ є дискретним з чіткими піками при частотах, які відповідають основним гармонікам циклу. На відміну від граничного циклу, розподіл спектральної густини хаотичного атратора, який виникає при $T = 1.0$ і $K = 2.0$ (рис. 1) є неперервним, але в ньому збереглися всі піки, які умовно кажучи є "пам'яттю" про гармоніки зниклого граничного циклу. Вони чітко виділяються в неперервному Фур'є спектрі. Подальше збільшення параметра анізотропної взаємодії (K), що описується інваріантом Дзялошинського супроводжується зникненням хаотичного атратора, про що свідчать Фур'є спектри при $K = 3.5$. При даних значеннях K

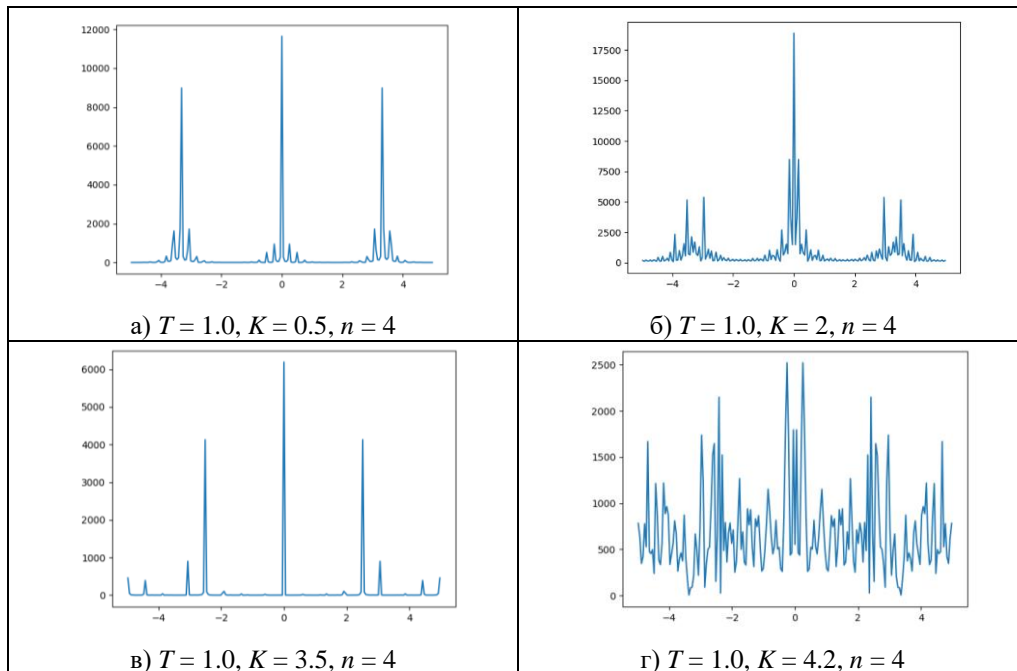


Рис.1. Фур'є спектри в залежності від параметрів T і K для $n = 4$.

Fig.1. Fourier spectra depending on T and K parameters for $n = 4$.

Фур'є спектр є дискретним з чіткими піками при частотах, які відповідають основним гармонікам циклу, при чому з ростом величини параметра K простежується зменшення кількості основних гармонік циклу. Однак слід зазначити, що кількість піків, які відповідають стану системи до хаосу і після нього є різною. При чому стан системи після хаосу характеризується більшою кількістю основних гармонік.

При $K > 3.7$ система переходить в хаотичний стан (рис. 1), а розподіл спектральної густини хаотичного атрактора є неперервним. Причому в його Фур'є спектрі практично повністю зникли окремі спектральні піки.

На рис.2 наведено залежність чотирьох показників Ляпунова розрахованих методом BDF. Згідно рис. 2. перший коефіцієнт Ляпунова є додатній, другий є від'ємний із незначним значенням його величини. Третій і четвертий показник є від'ємним. Слід зазначити, що вони проявляють сильно виражену аномальну поведінку в околі $K = 1.5 \div 2.5$ і $3.8 \div 5.0$. При $K < 1$ (за умови $T = 1.0$, тобто стійкості неспівмірної надструктури) дана система характеризується одним позитивним значенням показника Ляпунова і трьома від'ємними значеннями. Причому третій показник приймає від'ємне значення, яке по модулю значно перевищує інші показники. Отже, оскільки сума всіх показників Ляпунова є від'ємною, то система характеризується граничним циклом. Слід також зазначити, що третій показник Ляпунова носить аномальний характер при $K=1.5 \div 2.7$ і $K > 3.8$.

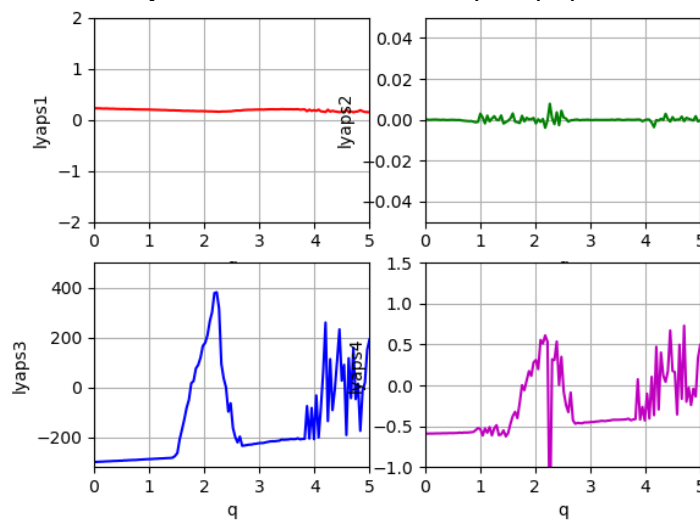


Рис.2 Залежність показників Ляпунова ($lyaps[i]$) від величини анізотропної взаємодії $q = K$, що описується інваріантом Дзялошинського за умови $T = 1.0$; $n = 4$; $R = 0.3$, розраховані методом BDF.

Fig.2 Dependence of Lyapunov exponents ($lyaps[i]$) on the value of the anisotropic interaction $q = K$, which is described by the Dzyaloshinsky invariant under the condition $T = 1.0$; $n = 4$; $R = 0.3$, calculated by the BDF method.

Для більш глибокого розуміння процесів що проходять в неспівмірній фазі розглянемо Фур'є спектри її амплітудної функції. Зокрема нас буде цікавити характер Фур'є

спектрів в різних режимах НС модуляції. На рис.3 наведено Фур'є спектри амплітудної функції для $n=4$. Процес збільшення величини анізотропної взаємодії супроводжується перерозподілом енергії між існуючими частотами на користь коливань із меншим періодом, що і приводить на думку авторів до переходу НС модуляції в солітонний режим. Розглядаючи залежність $S(\omega)$ від K слід відзначити, що в околі $K \sim 2.0$ проходить перерозподіл енергії, аж до зміни частоти коливання нульової гармоніки (Рис. 3). Така зміна спектру коливань НС модуляції супроводжується зміною нахилу залежності $q \sim f(K)$ (рис. 4).

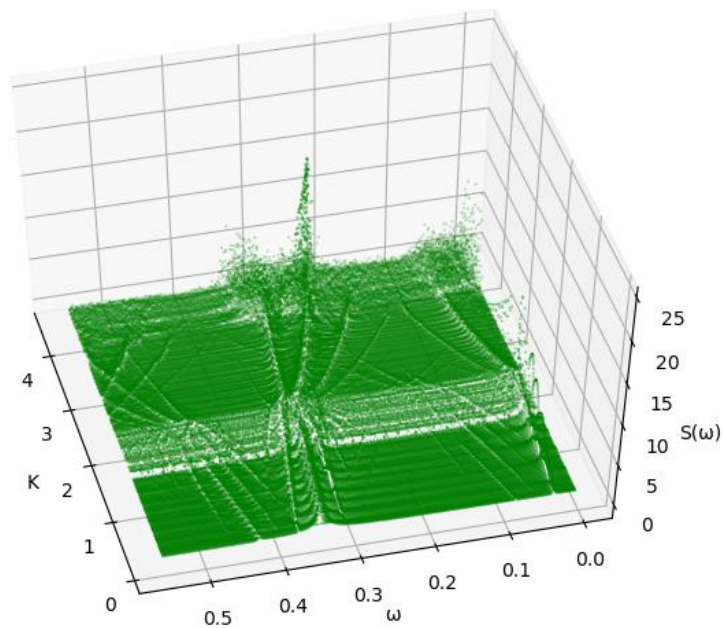


Рис.3. Фур'є спектр коливань амплітудної функції НС надструктури від величини анізотропної взаємодії, яка описується параметром K , для $n=4$.

Fig.3. Fourier spectrum of oscillations of the amplitude function of the IC superstructure depends on the magnitude of anisotropic interaction which is described by the parameter K for $n=4$.

Розглянемо залежність хвильового вектора (q) НС надструктури від параметрів T і K . Отримані залежності наведено на рис.5. З отриманих залежностей випливає, що зі збільшенням далекодіючої взаємодії (параметра T) величина хвильового вектора НС надструктури збільшується, а зі збільшенням величини анізотропної взаємодії (параметра K) – зменшується. Отримана фазова діаграма характеризується трьома інтервалами поведінки q . Просторова область ($T=0 \div 0.2$, $K=0 \div 1$ і $T=1.2 \div 1.4$, $K=0 \div 4$), на фазовій діаграмі (рис.5) де простежується хаотичний характер поведінки q . Область де q лінійно залежить від T і K ($T=0.2 \div 0.8$, $K=0 \div 2$), а також область де q нелінійно змінюється від параметрів T і K ($T=1 \div 1.4$, $K=2 \div 4$). Отже еволюція НС модуляції зазнає синусоїдального режиму (де q від T і K є лінійною функцією), солітонного режиму, (де q від T і K описується нелінійною функцією), і стохастичного режиму, (де q приймає хаотичні значення,

які притаманні існуванню хаотичної фази). Як зазначалось [8], в процесі утворення НС модуляції може виникати хаотичний стан, який є «недорозвинутим».

Відомо, що із зменшенням температури в НС фазі зростає величина анізотропної взаємодії, яка особливо себе проявляє в солітонному та стохастичному режимах. В нашому випадку зміна параметра K , який описує анізотропну взаємодію, що визначається інваріантом Дзялошинського, можна розглядати, як еквівалент зміні температури. Тобто зменшення температури супроводжується збільшенням величини анізотропної взаємодії. На рис.4 наведено поведінка q від K (тобто залежність q від температури) при сталому значенні T ($T=1.0$). Зі збільшенням величини параметра K спостерігається зменшення величини q . Дана залежність, як і на рис.5 характеризується наявністю трьох інтервалів. Перший, це від T_i до T_1 (тобто $K= 0 \div 2$), де залежність q від K є лінійною. При T_1 простежується аномальна зміна поведінки хвильового вектора НС модуляції, і проходить перехід до другого інтервалу ($K= 2 \div 3.8$). В даному інтервалі K швидкість зміни q від K збільшується, і дана залежність стає нелінійною. На даній залежності також прослідковуються ряд аномальних сходинчато подібних змін q від K .

Перехід до третьої ділянки супроводжується сповільненням зміни $q \sim f(K)$, та переходом до хаотичної поведінки ($T_2 \div T_c$, $K > 3.8$). Отримана залежність $q \sim f(K)$ є подібною до поведінки $q \sim f(T)$ для кристалів сімейства A_2BX_4 [4].

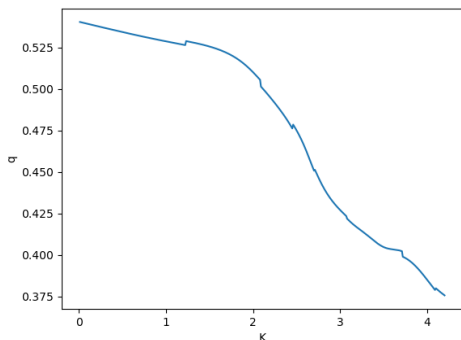


Рис.4. Еволюція хвильового вектора неспівмірної надструктури від величини анізотропної взаємодії K при сталому значенні $T=1.0$, за умови $n=4$. Де T_i - температура переходу в неспівмірну фазу; T_1 - перехід у солітонний режим НС надструктури; T_2 - перехід в стохастичний режим НС надструктури; T_c - фазовий перехід у співмірну фазу.

Fig.4. Evolution of a wave vector of an incommensurate superstructure depends on the magnitude of the anisotropic interaction K at a constant value of $T = 1.0$, under the condition $n=4$. Where T_i is the temperature of transition to incommensurate phase; T_1 is the transition to the soliton mode of the IC superstructure; T_2 is the transition to the stochastic mode of the IC superstructure; T_c is a phase transition to a commensu-

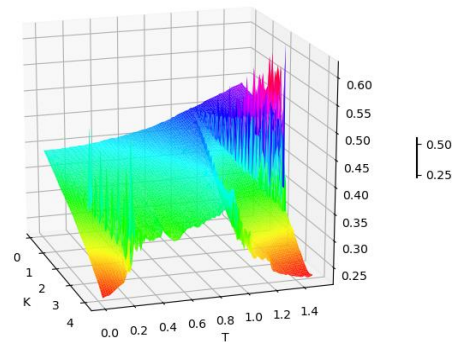


Рис.5. Залежність хвильового вектора (q) неспівмірної модуляції від величини далекодіючої взаємодії T , та анізотропної взаємодії K , що описується інваріантом Дзялошинського, при $n=4$.

Fig.5. Dependence of the wave vector (q) of incommensurate modulation on the magnitude of the long-range interaction T , and the anisotropic interaction K , which is described by the Dzyaloshinsky invariant, at $n = 4$.

rate phase.

Наочне й повне уявлення про поведінку динамічної системи надають карти динамічних режимів – діаграми на площині, де по осях координат відкладено два параметри й показано границі областей різних динамічних режимів. Побудовані карти динамічних режимів, співвідносяться з іншими способами представлення даної інформації, такими як карта показників Ляпунова або язиків Арнольда [9]. Обидва ці методи частіше всього дублюють інформацію, одержувану за допомогою карт динамічних режимів.

Двовимірні відображення також, як і одновимірні, задаються рекурентними співвідношеннями виду:

$$x_{n+1} = f(x_n, y_n), \quad y_{n+1} = g(x_n, y_n).$$

При побудові карт динамічних режимів в ролі функції $f(x_n, y_n)$ виступала функція, що описує поведінку амплітуди (R) хвилі неспівмірності або її зміну (R'). В ролі функції $g(x_n, y_n)$ виступала функція, що описує поведінку фази (φ) хвилі неспівмірності або її зміну (φ'). Побудоване таким чином двовимірне відображення залежить від значень параметрів $a=K$ і $b=T$. Вибір даних параметрів K і T в якості a і b обумовлено залежністю динаміки неспівмірної надструктури від параметра: T - параметр, який визначає величину далекодіючої взаємодії; K - параметр, який визначає величину анізотропної взаємодії.

В даному дослідженні розглянемо карти динамічних режимів для неспівмірної надструктури, яка виникає в кристалах групи $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$ з $n=4$, і поява її обумовлена наявністю інваріанта Лівшиця. Розгляд карт динамічних режимів почнемо розглядати, за умови, коли в якості рекурентних співвідношення будуть виступати амплітудна та фазова функція.

При побудові карт динамічних режимів, ми вибирали лише перші чотирнадцять можливих періодичностей (червоний (red) -1, помаранчевий (orange) -2, жовтий (yellow) -3, зелений (green) -4, блакитний (cyan) -5, блакитний (blue) -6, фіолетовий (violet) -7, і так далі; при $N>14$ чорний (black) - всі інші). Білим кольором відмічено відсутність будь-яких періодичностей. Періодичності з найменшим періодом (червоний (red)-1; помаранчевий (orange)-2; жовтий (yellow)-3; зелений (green)-4) є домінуючі на картах динамічних режимах (рис.6).

Наведені на рис.2 залежності ляпуновських коефіцієнтів (для $n=4$) демонструють аномальну поведінку. Таку залежність можна пояснити, виходячи із наявності на карті динамічних режимів двох хаотичних станів. Наявність аномальної поведінки ляпуновських коефіцієнтів в околі $K=a=2$, можливо засвідчує про перехід між двома неспівмірними фазами, з різною структурою. На це зокрема вказують і карти динамічних режимів наведених на рис.6, за умови $\varepsilon=0.01$. Згідно рис.6, дане значення величини ε є оптимальне для розділення існуючих періодичностей. За умови $T=b=1$ на карті динамічних режимів (рис.6), при зміні a , простежується існування двох інтервалів, що можна віднести до існування неспівмірних фаз (хаотичних станів). Дані фази розділені існуванням каскаду періодичностей, при чому, зі збільшенням анізотропної взаємодії ($K=a$) період їх зменшується.

Таким чином карта динамічних режимів, за умови $n=4$ засвідчує існування неспівмірної надструктури пов'язаної із модуляцією спонтанної поляризації, в діапазоні зміни $K=a=0\div 2$. Кристали сімейства A_2BX_4 характеризуються такою мультиплікацією елемен-

тарної комірки. Зокрема це кристали $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$. Кристали $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$ є сегнетоелектриками, а неспівмірна фаза характеризується просторовою модуляцією спонтанної поляризації.

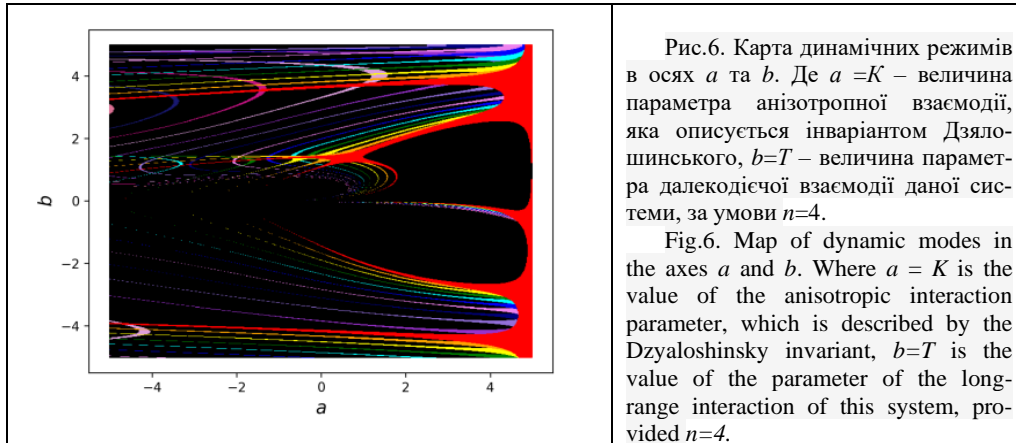
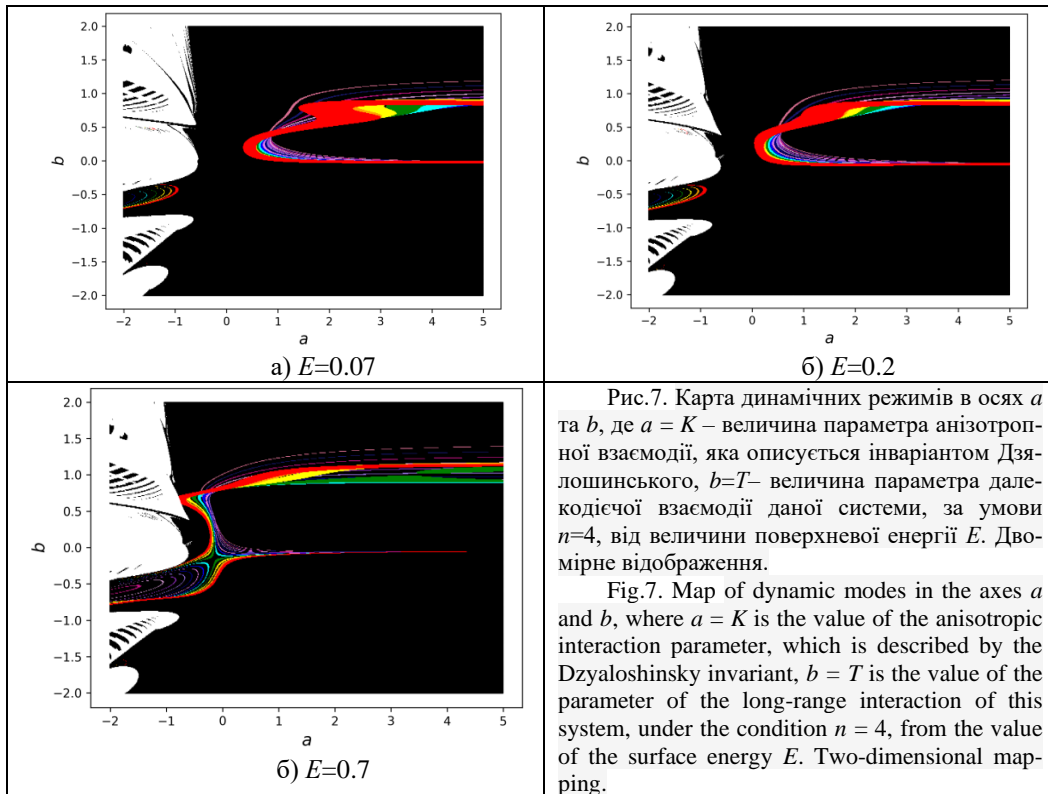


Рис.6. Карта динамічних режимів в осях a та b . Де $a = K$ – величина параметра анізотропної взаємодії, яка описується інваріантом Дзялошинського, $b = T$ – величина параметра далекодіючої взаємодії даної системи, за умови $n=4$.

Fig.6. Map of dynamic modes in the axes a and b . Where $a = K$ is the value of the anisotropic interaction parameter, which is described by the Dzyaloshinsky invariant, $b = T$ is the value of the parameter of the long-range interaction of this system, provided $n=4$.

На рис.7 наведено карти динамічних режимів за умови $n=4$ під впливом поверхневої енергії. Беручи до уваги інтервал зміни параметра T ($0 < T \leq 1$) і K ($0 < K < 5$), за умови коли поверхнева енергія є набагато меншою за величину енергії неспівмірної надструктури (рис.7,а), дана система може характеризуватись існуванням, як одного хаотичного стану, так і двох хаотичних станів, які розділені співмірним станом, який характеризується існуванням низкою періодичностей. Останній сценарій може реалізуватись за умови значної зміни параметра $T=b$. Тобто значного зменшення величини далекодіючої взаємодії при збільшенні анізотропної взаємодії. Наявні кристалічні структури, які належать до класу кристалів групи A_2BX_4 [4], за умови $n=4$, характеризуються існуванням однієї неспівмірної надструктури, яка при пониженні температури (збільшенні параметра K) переходить у співмірну сегнетоелектричну фазу. Отже в даних кристалічних сполуках [4], слід припустити, що параметр T є мало змінною величиною від параметра K . Тому будемо розглядати сценарій при якому спостерігається існування тільки єдиного хаотичного стану. При наближенні величини поверхневої енергії до величини енергії неспівмірної надструктури простежується звуження інтервалу існування хаотичного стану за рахунок зменшення величини анізотропної взаємодії (що описується параметром K) при якому проходить перехід в співмірну фазу (рис.7, б). При цьому також прослідковується, як звуження інтервалу існування кожної періодичності у співмірному стані, так і зсув їх в інтервал менших значень параметра K (рис.7, б-в). Подальше збільшення величини поверхневої енергії спричиняє зникнення хаотичного стану, та заміна його співмірним станом з широкою палітрою періодичностей. Отже при $n=4$ досліджувальна система під впливом поверхневої енергії, за умови мало змінної залежності параметра T від K , проявляє загальну відому закономірність зміщень станів (неспівмірних та співмірних фаз). Тобто під впливом поверхневої енергії проходить підвищення температури фазового переходу із неспівмірної фази в співмірну фазу, та звуження інтервалу існування неспівмірної фази.



Отже вплив поверхневої енергії на неспівмірну надструктуру в кристалах сімейства A_2BX_4 з $n=4$, спричиняє зміну величини анізотропної взаємодії. В неспівмірній фазі величина анізотропної взаємодії при віддаленні від температури фазового переходу вихідна-неспівмірна фаза зростає, спричиняючи зменшення величини далекодіючої взаємодії. Це приводить до переходу неспівмірної надструктури із синусоїдального до солітонного, а потім від солітонного до стохастичного стану.

Як показують карти динамічних режимів стохастичний режим неспівмірної надструктури володіє співіснуванням співмірних довгоперіодичних фаз з неспівмірними фазами, які чергуються між собою. Дані співмірні довгоперіодичні фази мають різну періодичність. Існування даного режиму на картах динамічних режимів прослідковується при переході із хаотичного стану в співмірний стан. Інтервали існування співмірних довгоперіодичних фаз є незначними в порівнянні з інтервалами, які притаманні їм в співмірних фазах.

Згідно діаграми Фур'є спектрів від величини анізотропної взаємодії в інтервалі $K=1.7 \div 2.5$ простежується перерозподіл частотного спектру амплітудної функції неспів-

мірної надструктури. Згідно карт динамічних режимів, за умови $T=1$ можна припустити, що в даній системі що описується параметром $n=4$ в неспівмірній фазі існує перехід від одного неспівмірного стану до іншого, які можливо є розділені областю локалізації хвильового вектора неспівмірності на співмірному значенні вищого порядку. Але авторам не відомі результати по дослідженню хвильового вектора неспівмірності в кристалах з $q=(1/4+\delta)/c$, та зокрема і для кристала $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$. Тому ми схильні припустити, що в інтервалі $K=1.7\div 2.5$ скоріш за все проходить зміна режиму неспівмірної надструктури від синусоїдального до солітонного.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Yamada Y., Hamaya N. A Unified View of Incommensurate-Commensurate Phase Transitions in A_2BX_4 Type Crystals // J. Phys. Soc. Japan. 1983. Vol. 52. N 10. – P. 3466–3474.
- [2] Yamada Y., Hamaya N. Symmetry-mode analysis of the ferroelectric phase in K_2SeO_4 // Ferroelectrics. – 1983. – Vol. 52. – P. 243–255.
- [3] G. J. De Bruin-Hordijk, W. J. A. M. Peterse, C. D. Laman, A. J. v.d. Berg, F. Tuinstra. Coexistence of a ferroelectric and a ferroelastic domainstructure: $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$ in its phase V // Ferroelectrics. 1993. V.140. – P. 281-286.
- [4] Cummins H.Z. Experimental Studies of structurally incommensurate crystal phases // Physics Reports. 1990. Vol. 185. N 5,6. – P. 211-409.
- [5] І.М. Куньо. Розмірні ефекти в діелектричних кристалах $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MeCl}_4$ (Me = Cu, Zn, Mn, Co) з неспівмірною фазою: монографія / І.М. Куньо, І.В. Карпа, С.А. Свелеба, І.М. Катеринчук. Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2019. – 220 с.
- [6] Hironori Matsunaga. X-Ray Structural Study of the Successive Phase Transitions in Ammonium Tetrachlorozincate, $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$. I. Crystal Structure Determination // J. Phys. Soc. Jpn. 1982. V.51. – P. 864-872. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.51.864>
- [7] Ae Ran Lim. Role of NH_4 ions in successive phase transitions of perovskite type $(\text{NH}_4)_2\text{ZnX}_4$ (X $\frac{1}{4}$ Cl, Br) by ^1H MAS NMR and ^{14}N NMR // RSC Adv. – 2018. – V.8. – P 11316-11323. <https://doi.org/10.1039/C8RA01315B>
- [8] Свелеба С. Особливості поведінки ляпуновських показників за умови існування просторових областей скорельованого руху тетраедричних груп /С. Свелеба, І. Катеринчук, І. Куньо, , І. Карпа, Я. Шмигельський , О. Семотюк // Електроніка та інформаційні технології. – 2020. – Вип. 13. – С. 108–117.
- [9] G. Benettin, L. Galgani, A. Giorgilli and J.-M. Strelcyn. Lyapunov Characteristic Exponents for smooth dynamical systems and for Hamiltonian systems; a method for computing all of them. / Meccanica. 1980. Vol. 15. – P. 9-20. DOI: [10.1007/BF02128236](https://doi.org/10.1007/BF02128236).

**DYNAMICS OF INCOMMENSURABLE SUPERSTRUCTURE IN CRYSTALS
WITH THERMODYNAMIC POTENTIAL SYMMETRY $n=4$** **S. Sveleba, I. Katerynychuk, I. Kuno, Ya. Shmygelsky, S. Velgosh, Yu. Bukhnii**

Ivan Franko National University of Lviv,
107 Gen. Tarnavskoho St., 79017 Lviv, Ukraine

In the Python software environment, Fourier spectra, Lyapunov exponents, maps of dynamic modes, wave vector of an incommensurate superstructure for a system of differential equations of the second order, where the appearance of an incommensurate superstructure is due to the Lifshitz invariant, under the condition $n = 4$ was performed.

The influence of surface energy on an incommensurate superstructure in crystals of the A_2BX_4 family with $n = 4$ causes a change in the magnitude of the anisotropic interaction. In the incommensurate phase, the magnitude of the anisotropic interaction increases at a distance from the temperature of the phase transition, causing a decrease in the magnitude of the long-range interaction. This leads to the transition of the incommensurate superstructure from the sinusoidal to the soliton, and then from the soliton to the stochastic state.

As the maps of dynamic regimes show, the stochastic regime of an incommensurate superstructure has the coexistence of commensurate long-period phases with incommensurate phases that alternate with each other. These commensurate long-period phases have different periodicity. The existence of this mode on the maps of dynamic modes can be traced during the transition from a chaotic state to a commensurate state. The intervals of existence of commensurate long-period phases are insignificant in comparison with the intervals inherent in them in commensurate phases.

According to the Fourier diagram of spectra from the magnitude of the anisotropic interaction in the interval $K=1.7\div 2.5$, a redistribution of the frequency spectrum of the amplitude function of an incommensurate superstructure can be traced. According to the maps of dynamic modes, under the condition $T = 1$, it can be assumed that in a given system described by the parameter $n = 4$ in the incommensurate phase there is a transition from one incommensurate state to another, which may be separated by the region of localization of the wave vector of incommensurability at a commensurate value of a higher order. However, the authors do not know the results of the study of the wave vector of incommensurability in crystals with $q=(1/4+\delta)/c$, and for the crystal $(NH_4)_2ZnCl_4$. Therefore, we are inclined to assume that in the interval $K=1.7\div 2.5$ there is most likely a change in the regime of the incommensurate superstructure from sinusoidal to soliton mode.

Keywords: maps of dynamic modes, incommensurate superstructure, phase transition, Lyapunov exponents

Стаття надійшла до редакції 03.06.2024

Прийнята до друку 15.06.2024