

## ДВОЙНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В НЕСИММЕТРИЧНЫХ СИСТЕМАХ

Ю.Я.Гуревич, Ю.И.Харкац

Предсказывается существование двойных фазовых переходов в несимметричных разупорядочивающихся системах. Получены условия реализации и температуры таких переходов.

Целью настоящего сообщения является указание на возможность реализации двойных фазовых переходов первого рода в несимметричных разупорядочивающихся системах. Частным примером системы, которая для определенности, будет рассматриваться ниже, служат суперионные кристаллы. Эти вещества переходят в состояние аномально высокой ионной проводимости (суперионное состояние) в результате разупорядочения одной из подрешеток. Несимметрия системы проявляется здесь в том, что число энергетически эквивалентных межузельных положений в кристалле  $N'$  не совпадает с числом узлов разупорядочивающейся (обычно катионной) подрешетки  $N$ .

В приближении среднего поля (Брэгга – Вильямса, Кюри – Вейсса) которое, как известно, достаточно эффективно для описания общего характера поведения системы [1 – 3], свободная энергия, связанная с эффектом разупорядочения, имеет вид

$$F(n) = wn - \frac{\lambda n^2}{2N} - T \ln \left\{ \frac{N!}{(N-n)!n!} \frac{N'^!}{(N'-n)!n!} \right\} - nT \ln \chi. \quad (1)$$

Здесь  $n$  – число катионов, переместившихся из своих узлов в межузлии (дефектов),  $w > 0$  – энергия образования одного дефекта,  $\lambda > 0$  – феноменологическая константа, описывающая эффективное взаимодействие (возможно не прямое) дефектов между собой. Третье слагаемое в (1) описывает вклад конфигурационной энтропии, а четвертое учитывает изменение характера колебаний катиона при переходе из узла в межузлие; в простейшем случае  $\chi$  не зависит от  $T$  и  $0 < \chi < \infty$  (см., например, [4]). Полагая для простоты  $N' \gg N$  и используя соотношение  $\ln z! \approx z \ln z - z$  из (1), получим:

$$\frac{1}{N} F(x) = wx - \frac{\lambda}{2} x^2 - T [x(1 + \ln \nu) - x \ln x^2 - (1-x) \ln(1-x)], \quad (2)$$

где  $x \equiv n/N$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) и  $\nu \equiv \chi N'/N$  ( $0 < \nu < \infty$ ).

Уравнение состояния следует из условия  $\partial F / \partial x = 0$ .

$$T = \frac{\lambda(\tilde{x} - x)}{\ln[\nu(1-x)/x^2]}, \quad (3)$$

где  $\tilde{x} \equiv w/\lambda$  ( $0 < \tilde{x} < \infty$ ). В определенных областях значений безразмерных параметров  $\nu$  и  $\tilde{x}$ , уравнение (3) имеет при некоторых  $T$  лишь одно, а при некоторых  $T$  — три решения ( $0 \leq x_1 \leq x_2 \leq x_3 \leq 1$ ), чему отвечает возможность существования фазовых переходов между  $x_1$  и  $x_3$  ( $x_2$  неустойчиво). Если параметр  $\nu$  равен некоторому критическому (зависящему от  $\tilde{x}$ ) значению, три решения сливаются в одно:  $x_1 = x_2 = x_3 = x_* = 2 - \sqrt{2}$  (при этом уравнение  $\partial^2 F / \partial x^2 = 0$  имеет единственный корень, а величина  $\lambda/T = \xi \equiv 3 + 2\sqrt{2}$ ). Указанная ситуация соответствует зарождению (или исчезновению) S-образного участка на кривой  $x(T)$ , являющейся решением уравнения состояния (3) — см. верхнюю кривую

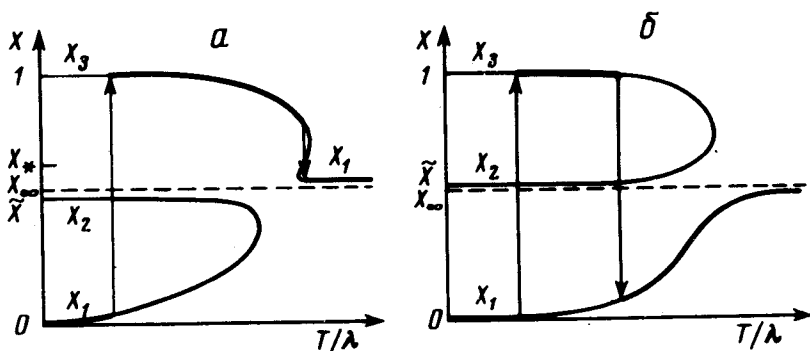


Рис. 1

рис. 1, а. На кривой  $F(T, x(T))$  этому отвечает зарождение (или исчезновение) самопересечения (см. рис. 2, левая кривая). В точке пересечения ( $T = T_{tr}$ ) очевидно,  $F(x_1) = F(x_3)$ , что соответствует фазовому переходу. С учетом сказанного, из (3) получаем

$$\nu_I(\tilde{x}) = \nu_* \exp \{ \xi(\tilde{x} - x_*) \}, \quad (4)$$

где  $\nu_* \equiv x_*^2 / (1 - x_*)$ . На плоскости параметров  $(\tilde{x}, \nu)$  — см. рис. 3 — критической кривой (4) соответствует возникновение или исчезновение в системе одного фазового перехода. Условие  $F(x_1) = F(x_3)$  может реализоваться также в результате касания двух ветвей функции  $F(T, x(T))$  (см. рис. 2). Существенно, что в этом случае в системе возникают два фазовых перехода. Уравнение соответствующей критической кривой  $\nu_{II}(\tilde{x})$  — рис. 3 — получается из условия касания:  $F(T, x_1(T)) = F(T, x_3(T))$ ;  $dF(T, x_1(T))/dT = dF(T, x_3(T))/dT$ . Из (2) и (3) находим тогда, что  $\nu_{II}(\tilde{x})$  определена в интервале  $1/2 \leq \tilde{x} \leq x_*$  и имеет вид:

$$\nu_{II}(\tilde{x}) = \begin{cases} \frac{1}{e} \left[ 1 - 4\left(\tilde{x} - \frac{1}{2}\right) \ln\left(\tilde{x} - \frac{1}{2}\right) \right], & 0 \leq \tilde{x} - \frac{1}{2} \ll 1 \\ \nu_* + 2\xi^{1/2}(\tilde{x} - x_*), & 0 \leq x_* - \tilde{x} \ll 1. \end{cases} \quad (5)$$

Переходы в системе могут быть двух типов: (1) не сопровождающиеся скачком через асимптотику  $x_\infty$  решения уравнения (3) при  $T \rightarrow \infty$  ( $x_\infty^2 / (1 - x_\infty) = \nu$ ) — см. рис. 1, а, правый переход — и (2) сопровождающиеся таким скачком — суперпереходы. (см. рис. 1, а, б).

Кривая  $\nu_{III}(\tilde{x})$ , определяемая уравнением  $\nu_{III}(\tilde{x}) = \tilde{x}^2/(1 - \tilde{x})$ , разделяет плоскость параметров  $(\tilde{x}, \nu)$  на две области: при переходе через  $\nu_{III}(\tilde{x})$  меняется тип перехода.

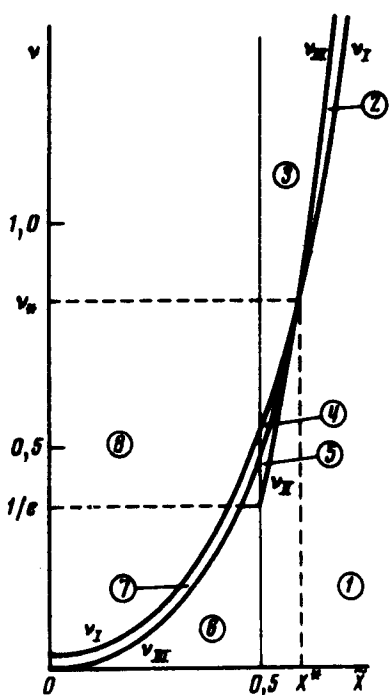


Рис. 2

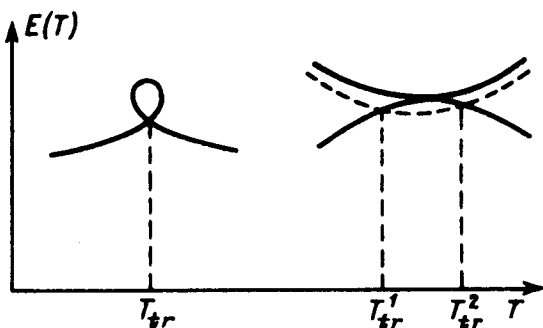


Рис. 3

Вертикаль  $\tilde{x} = 1/2$  разделяет плоскость  $(\tilde{x}, \nu)$  на две части, отвечающие двум существенно различным исходным состояниям системы. Как следует из (1), при  $\tilde{x} > 1/2$  и  $T \rightarrow 0$  система находится в состоянии  $x_1$ , при  $\tilde{x} < 1/2$  и  $T \rightarrow 0$  – в состоянии  $x_3$ .

Таким образом, плоскость параметров  $(\tilde{x}, \nu)$  оказывается разбита на восемь областей. Исследование показывает, что в области 1 переходы отсутствуют, а в областях 2 и 3 реализуется один переход ( $x_1 \rightarrow x_3$ ), причем в области 3 это суперпереход. Специфика несимметричной системы проявляется в областях 4 и 5. В область 4 попадаем из 3, пересекая кривую  $\nu_I(\tilde{x})$ , в результате чего в системе возникает второй переход на S-образном участке зависимости  $x(T)$  см. рис. 1, а.

Если левый переход удовлетворяет условию  $x_1 \ll 1$ ,  $1 - x_3 \ll 1$  ("сильный" переход), а правый —  $(x_3 - x_1) \ll 1$  ("слабый" переход), то соответствующие температуры переходов  $T_{tr}$ , находимые из (2) и (3) равны:

$$T_{tr}^{(s)} = \frac{\lambda(\tilde{x} - \frac{1}{2})}{1 + \ln \nu} ; \quad T_{tr}^{(w)} = \frac{\lambda(\tilde{x} - x_*)}{\ln \nu / \nu_*} . \quad (6)$$

Нетрудно убедиться, что (6) определяют с хорошей точностью температуры обоих переходов фактически во всей области 4. Переходя из области 1 в область 5 пересекаем критическую кривую  $\nu_{II}(\tilde{x})$ . Это сопровождается, как указывалось выше, зарождением в системе двух суперпереходов — см. рис. 1, в.

Если оба эти суперперехода "сильные", то температуры левого и правого переходов оказываются равны

$$T_{tr}^{(s, l)} = \frac{\lambda(\tilde{x} - \frac{1}{2})}{1 + \ln \nu} ; \quad T_{tr}^{(s, r)} = \frac{\lambda \tilde{x}}{2} \left( \ln \frac{2 \nu^{1/2}}{1 + \ln \nu} \right)^{-1} . \quad (7)$$

Для суперионных кристаллов, в частности в этой области суперионное состояние реализуется лишь в конечном интервале температур.

При  $0 < \tilde{x} < \frac{1}{2}$ , где исходным состоянием при  $T = 0$  является  $x_3 = 1$  картина следующая: в области 6 имеется один суперпереход ( $x_3 \rightarrow x_1$ ); в области 7 один переход, аналогичный правому переходу на рис. 1, а; в области 8 переходов нет.

Заметим, что предсказываемое в областях 6 и 7 скачкообразное уменьшение ионной проводимости с ростом температуры из-за "разбалтывания" взаимодействия, в известном смысле аналогично разрушению сверхпроводящего состояния.

В заключение подчеркнем, что в симметричных системах ( $N' = N$ ) аналогом точки  $x = x_*$  оказывается  $x = \frac{1}{2}$ ; интервал  $[\frac{1}{2}, x_*]$  стягивается в точку и двойные переходы отсутствуют.

Благодарим М.А.Воротынцева, Р.Р.Догонадзе и А.М.Кузнецова за обсуждение работы.

Институт электрохимии  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
15 января 1976 г.

### Литература

- [ 1 ] Р.Кубо. Статистическая механика. М., изд. Мир, 1967.
- [ 2 ] Р.Браут. Фазовые переходы, М., изд. Мир, 1967.
- [ 3 ] Я.Б.Зельдович. ЖЭТФ, 67, 2357, 1974.
- [ 4 ] Ю.Я.Гуревич. ДАН СССР, 222, 143, 1975.