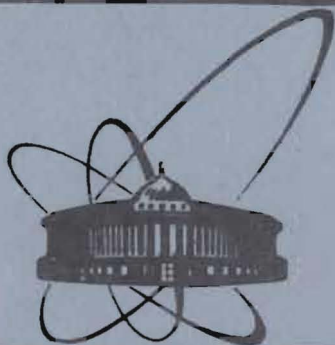


85-225



ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА

P17-85-225

Н.М.Плакида

СУПЕРИОННЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ  
В КРИСТАЛЛАХ С ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ

Направлено в журнал "phys. stat. sol."

1985

## ВВЕДЕНИЕ

В недавних экспериментах<sup>/1-3/</sup> был обнаружен новый класс протонных суперионных проводников среди кристаллов гидросульфатов и гидроселенатов с близкими температурами перехода: 414 K ( $\text{CsHSO}_4$ ), 412 K ( $\text{CsH}_{0,3}\text{D}_{0,7}\text{SO}_4$ ), 398 K ( $\text{CsHSeO}_4$ ), 417 K ( $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$ ), 446 K ( $\text{RbHSeO}_4$ ). Методами ЯМР и рассеяния нейтронов<sup>/3-6/</sup> было показано, что высокая ионная проводимость в них  $/ \sim 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} /$  обусловлена диффузией протонов. Учитывая близкий характер фазовых переходов в этих кристаллах<sup>/2/</sup>, можно предположить, что механизм их одинаков и обусловлен переходом типа порядок-беспорядок в системе протонов. Подобный тип фазового перехода обычно наблюдается в кристаллах с водородными связями /см., например, <sup>/7/</sup> /.

В настоящей работе рассмотрена статистическая теория суперионного фазового перехода в модели кристалла с водородными связями при учете короткодействующих корреляций протонов на связях. В этом отношении развитая теория существенно отличается от общепринятых феноменологических теорий суперионных переходов /см.<sup>/8/</sup> /.

В следующем разделе описана микроскопическая модель такого кристалла, в п.2 проведено вычисление свободной энергии в приближении четырехчастичного кластера, и в п.3 результаты расчета сопоставляются с экспериментальными данными для наиболее изученного кристалла  $\text{CsHSO}_4$ . Кратко результаты этой работы опубликованы в <sup>/9/</sup>.

## 1. МОДЕЛЬ

Структурные исследования кристаллов  $\text{CsHSO}_4$  (CHS)<sup>/5,10/</sup> и его дейтерированного аналога  $\text{CsDSO}_4$  (CDS)<sup>/5/</sup> показывают, что ниже температуры суперионного перехода он имеет моноклинную решетку с пространственной группой  $C_{2h}^2$  ( $P2_1/m$ ), в которой водородные связи образуют одномерные цепочки вдоль моноклинной оси  $b_m$ . Другая возможная цепочка водородных связей, соединяющая группы  $\text{SO}_4$  вдоль оси  $c_m$ , оказывается незаполненной /в отличие от аналогичного по структуре кристалла  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ /. Подобные же одномерные цепочки водородных связей наблюдаются и в других кристаллах этой группы. Как показывают оптические исследования в CHS<sup>/11/</sup> и в  $\text{CsHSeO}_4$ <sup>/12/</sup>, суперионный фазовый переход сопровождается ферроэластическим переходом  $C_{2h}^2 \rightarrow D_{4h}$  с большой величиной спонтанной деформации  $/ \sim 10^{-2} /$  в моноклинной фазе  $C_{2h}^2$ .

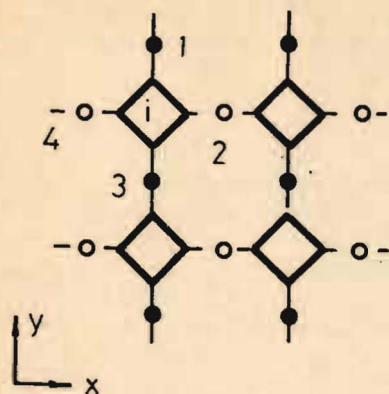


Рис. 1.

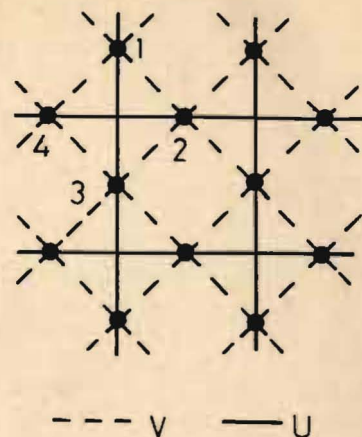


Рис. 2.

Учитывая эти данные, будем описывать суперионный переход в этих кристаллах как фазовый переход, связанный с разупорядочением протонов по двум возможным цепочкам водородных связей при линейной связи параметра порядка с соответствующей деформацией.

Для определенности рассмотрим кристалл CHS. Схематически сетка водородных связей в нем представлена на рис.1, где черные точки изображают заполненные в низкотемпературной фазе  $C_{2h}^2$  положения протонов на одномерной цепочке связей вдоль оси  $y || b_m$ , а светлые кружки - свободные узлы на цепочке связей вдоль оси  $x || a_m$ . Квадратики схематически изображают группы  $\text{SO}_4$ . Выше температуры суперионного перехода в фазе  $D_{4h}$  оба типа узлов вдоль тетрагональных осей  $a_t, b_t$  эквивалентны и заняты с равной вероятностью.

Рассмотрим далее короткодействующие корреляции протонов вблизи выделенного тетраэдра  $\text{SO}_4$ . Как показано на рис.1, протоны могут заполнять 4 ближайших узла  $\alpha = 1, 2, 3, 4$ . Вводя числа заполнения узлов  $n_\alpha = 0, 1$  согласно определению

$$n_{1,3} = \frac{1}{2} (1 + \sigma_{1,3}), \quad n_{2,4} = \frac{1}{2} (1 - \sigma_{2,4}), \quad /1/$$

где  $\sigma_\alpha = \pm 1$  - оператор псевдоспина, энергию всех возможных протонных конфигураций в четырехчастичном кластере в приближении парных сил мы можем представить в виде

$$H_0 = -V(\sigma_1 + \sigma_3)(\sigma_2 + \sigma_4) - U(\sigma_1\sigma_3 + \sigma_2\sigma_4). \quad /2/$$

Здесь введены константы взаимодействия ближайших соседей:  $U$  - вдоль осей  $x$  и  $y$ ,  $V$  - по диагонали в плоскости  $xy$ , которые показаны на рис.2 в виде сплошных и пунктирных линий соответствен-

но для эквивалентной решетки Изинга. Эти константы выражаются стандартным образом через энергии возбуждения четырехчастичного кластера /см.<sup>17/</sup> /:

$$2V = W - \frac{\epsilon}{2}, \quad 2U = -W + \epsilon, \quad /3/$$

где  $W$  - энергия возбуждения трехпротонной конфигурации ( $n_1 = n_2 = n_3 = 1, n_4 = 0$  и т.д.),  $\epsilon > 0$  - энергия возбуждения двухпротонной конфигурации ( $n_1 = n_2 = 1, n_3 = n_4 = 0$  и т.д.). В модели /2/ энергия четырехпротонной конфигурации ( $n_1 = n_2 = n_3 = n_4 = 1$  или 0/ связана с энергией  $W$  и  $\epsilon$  соотношением  $W_1 = 8V = 4W - 2\epsilon$ . В основном состоянии, принято за начало отсчета энергий возбуждения,  $n_1 = n_3 = 1$  и  $n_2 = n_4 = 0$  ( $\sigma_\alpha = +1$ ) или  $n_1 = n_3 = 0$  и  $n_2 = n_4 = 1$  ( $\sigma_\alpha = -1$ ).

Параметром порядка в этой модели, описывающим переход типа упорядочения, является среднее значение оператора псевдоспина

$$\sigma = \frac{1}{4} \sum_{\alpha} \langle \sigma_{\alpha} \rangle = n_y - n_x, \quad /4/$$

где  $n_y = \langle n_1 \rangle = \langle n_3 \rangle$ ,  $n_x = \langle n_2 \rangle = \langle n_4 \rangle$  - средние значения чисел заполнения для узлов на водородных связях вдоль осей  $y$  и  $x$  соответственно. При  $T > T_c$   $n_y = n_x = 1/2$  и  $\sigma = 0$ , а в основном состоянии  $n_y = 1, n_x = 0$  и  $\sigma = 1$  /либо  $n_y = 0, n_x = 1$  и  $\sigma = -1$ /. При этом, согласно /1/, условие сохранения среднего числа протонов автоматически выполняется:

$$n_x + n_y = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \langle n_{\alpha} \rangle = 1, \quad /5/$$

поскольку в силу симметрии гамильтониана /2/,  $\langle \sigma_1 \rangle + \langle \sigma_3 \rangle = \langle \sigma_2 \rangle + \langle \sigma_4 \rangle$ .

Рассмотрим теперь взаимодействие параметра порядка с деформацией кристалла. В симметричной фазе  $D_{4h}$  ( $T > T_c$ ) параметр порядка преобразуется по тому же неприводимому представлению  $V_{1g}$ , что и деформация  $e_1 = 1/2(\epsilon_{yy} - \epsilon_{xx})$ . Поэтому возможна их линейная связь в виде

$$F_{вз.} = -\lambda (n_y - n_x) \frac{1}{2} (\epsilon_{yy} - \epsilon_{xx}) = -\lambda \sigma e_1. \quad /6/$$

Соответствующий оператор взаимодействия псевдоспинов с деформацией /на 1 молекулу или 2 псевдоспина/ имеет вид

$$H_{вз.} = -\lambda e_1 \frac{1}{4} \sum_{\alpha} \sigma_{\alpha}. \quad /7/$$

Для упругой энергии /на молекулу/, связанной с деформацией типа  $e_1$ , в фазе  $D_{4h}$  имеем выражение:

$$F_{уп.} = \frac{1}{2} C_1 e_1^2, \quad /8/$$

где  $C_1 = 2(C_{11} - C_{12})v_0$ ,  $v_0$  - объем на 1 молекулу,  $C_{11}, C_{12}$  - коэффициенты жесткости кристалла в тетрагональной фазе  $D_{4h}$ . Взаимодействием деформации с более высокими степенями параметра порядка  $\sim \sigma^2$  и т.д. /можно пренебречь.

## 2. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ И ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД

Для вычисления свободной энергии воспользуемся приближением кластеров, которое позволяет учесть короткодействующие корреляции протонов на связях вблизи данной группы  $SO_4$  /см.<sup>17/</sup> /. В качестве основного выберем кластер четырех псевдоспинов /далее для краткости - спинов/, описываемый гамильтонианом /2/ /см. рис.1,2/. Взаимодействие с остальными спинами, не вошедшими в кластер, учтем с помощью среднего поля  $\phi$ , которое будет играть роль вариационного параметра. Дополнительно учитывая взаимодействие спинов кластеров с деформацией /7/ и с внешним полем  $E$ , сопряженным параметру порядка  $\sigma$ , гамильтониан четырехчастичного кластера запишем в виде

$$H_4 = -V(\sigma_1 + \sigma_3)(\sigma_2 + \sigma_4) - U(\sigma_1\sigma_3 + \sigma_2\sigma_4) - (pE + \frac{1}{2}\phi + \frac{1}{2}\lambda e_1)(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4). \quad /9/$$

Соответствующий эффективный одночастичный гамильтониан имеет вид

$$H_1 = -(pE + \phi + \frac{1}{2}\lambda e_1)\sigma_1. \quad /10/$$

В отличие от /6/ и /7/ взаимодействие с деформацией в /9/ и /10/ записано в расчете на 1 спин.

Вычислим далее внутреннюю энергию на 1 молекулу в соответствии с формулой /см.<sup>17/</sup> /:

$$U_1 = 2 \frac{n}{ms} \langle H_4 \rangle - 2 \frac{n-m}{m} \langle H_1 \rangle = \langle H_4 \rangle - 2 \langle H_1 \rangle, \quad /11/$$

где полное число связей для каждого спина  $n = 6$ , число связей, направленных внутрь кластера  $m = 3$  и  $s = 4$  - число спинов в кластере. Пользуясь далее соотношением  $U = (\partial/\partial\beta)\beta F$ ,  $\beta = \frac{1}{T}$ , находим выражение для свободной энергии с учетом /8/ в виде

$$F_1 = -T \ln Z_4 + 2T \ln Z_1 + \frac{1}{2} C_1 e_1^2, \quad /12/$$

$$\text{где } Z_4 = \text{Sp} e^{-\beta H_4} = 2(\text{ch} 2\beta a + K + 4L \text{ch} \beta a), \quad /13/$$

$$Z_1 = \text{Sp} e^{-\beta H_1} = 2 \text{ch} \beta u, \quad /14/$$

и введены обозначения:

$$a = 2pE + \lambda e_1 + \phi, \quad u = pE + \frac{1}{2} \lambda e_1 + \phi, \quad /15/$$

$$K = 2e^{-\beta\epsilon} + e^{-\beta W_1}, \quad L = e^{-\beta W}. \quad /16/$$

Среднее поле  $\phi$  в /15/ находится из условия минимума свободной энергии:  $\partial F / \partial \phi = 0$ . Выполняя дифференцирование /12/ с учетом /15/, находим условие самосогласования для поля  $\phi$  в виде

$$\text{th } \beta u = \frac{\text{sh } 2\beta a + 2L \text{ sh } \beta a}{\text{ch } 2\beta a + K + 4L \text{ ch } \beta a}. \quad /17/$$

Определим теперь средние значения напряжения  $X_1$  и "поляризации"  $P$  на 1 спин согласно равенствам

$$X_1 = \left( \frac{\partial F_1}{\partial e_1} \right)_E = C_1 e_1 - \lambda \text{ th } \beta u, \quad /18/$$

$$P = -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial F_1}{\partial E} \right)_e = p \text{ th } \beta u = p \sigma, \quad /19/$$

где было использовано условие самосогласования /17/. Учтывая /19/, уравнение /18/ при  $X_1 = 0$  можно записать в виде

$$e_1 = \frac{\lambda}{C_1} \sigma. \quad /18a/$$

Это соотношение непосредственно следует также из уравнений /6/ и /8/. Пользуясь им, удобно исключить равновесную деформацию из свободной энергии /12/

$$F_1 = -T \ln \{ 2(\text{ch } 2\beta a + K + 4L \text{ ch } \beta a) \} + 2T \ln (2 \text{ ch } \beta u) + \gamma \sigma^2, \quad /20/$$

где  $\gamma = \lambda^2 / 2C_1$ ,  $a = 2pE + 2\gamma\sigma + \phi$  и  $u = pE + \gamma\sigma + \phi$ . Подобное же выражение для свободной энергии /20/ было получено в модели Силсби-Юлинга - Шмидта при описании сегнетоэлектрического фазового перехода в  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  /см. /7/. В нашей модели константа дальнего действия  $\gamma$  определяется взаимодействием спинов с деформацией.

При достаточно больших значениях параметра  $W \gg \epsilon$  фазовый переход в модели оказывается переходом первого рода слэтеровского типа со скачком параметра порядка. Температура фазового перехода  $T_c$  в этом случае определяется из условия равенства свободных энергий двух фаз

$$F(T_c^+, \sigma = 0) = F(T_c^-, \sigma = 1)$$

и в пределе  $W \rightarrow \infty$  находится из уравнения

$$2e^{-\epsilon\beta_c} = 2e^{\gamma\beta_c} - 1, \quad /21/$$

где  $\beta_c = 1/T_c$ . Скачок энтропии при фазовом переходе определяется соотношением

$$\begin{aligned} 8S &= S(T_c^+) - S(T = 0) = \\ &= \ln \left[ \frac{1}{2} (1 + K_c + 4L_c) \right] + \beta \frac{\epsilon K_c + 4WL_c}{1 + K_c + 4L_c}, \end{aligned} \quad /22/$$

где  $K_c, L_c$  - значение функций в /16/ при  $T = T_c$ . В /22/ были опущены члены  $\sim \exp(-\beta_c W_1)$ .

При  $T > T_c$  восприимчивость по полю "свободного" кристалла /при постоянном напряжении  $X_1 = 0$ /:

$$\chi_{EE}^o = - \left( \frac{\partial^2 F}{\partial E^2} \right)_X = 2p \left( \frac{d\sigma}{dE} \right)_X = 2p^2 \left\{ \frac{K + 2L - 1}{2(1 + L)\beta} - \gamma \right\}^{-1} \quad /23/$$

подчиняется закону Кюри - Вейса с температурой Кюри  $T_0$ , определяемой из уравнения

$$K_0 + 2L_0 = 1 + 2\gamma\beta_0 (1 + L_0), \quad /24/$$

где  $K_0, L_0$  - функции /16/ при  $T = T_0$ . Восприимчивость "зажатого" кристалла /при постоянной деформации  $e_1$ /

$$\chi_{EE}^o = 2p \left( \frac{d\sigma}{dE} \right)_e = 2p^2 \frac{2(1 + L)\beta}{K + 2L + 1} \quad /25/$$

также имеет вид закона Кюри - Вейса с температурой Кюри  $T_0^o$ , незначительно отличающейся от  $T_0$  при  $\gamma \ll \epsilon$ :  $T_0 = T_0^o (1 + (\gamma/\epsilon) e^{\beta_0 \epsilon})$ .

Из-за линейной связи /6/ параметра порядка  $\sigma$  и деформации  $e_1$  фазовый переход можно рассматривать как псевдособственный ферроэластический переход с мягкой модой акустического типа. Действительно, для коэффициента жесткости "свободного" кристалла  $C_{1E}$  имеем соотношение

$$C_{1E} = \left( \frac{\partial X_1}{\partial e_1} \right)_E = \left( \frac{\partial X_1}{\partial e_1} \right)_\sigma \left[ \left( \frac{\partial \sigma}{\partial E} \right)_e / \left( \frac{\partial \sigma}{\partial E} \right)_X \right] = C_1 \frac{\chi_{EE}^o}{\chi_{EE}}. \quad /26/$$

Учтывая /23/, /25/ при  $T \rightarrow T_0$  получим

$$\frac{C_{1E}}{C_1} = \frac{\chi_{EE}^o}{\chi_{EE}} = 1 - 2\beta\gamma \frac{1 + L}{K + 2L - 1} = r \left\{ 1 + \frac{\epsilon}{\gamma} e^{-\beta_0 \epsilon} \right\}, \quad /27/$$

где  $r = (T/T_0 - 1)$ . Следовательно, при  $T \rightarrow T_0$  в тетрагональной фазе  $D_{4h}$  должна наблюдаться мягкая поперечная акустическая мода

$$\Omega_c^2 = \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12})_E k_c^2. \quad /28/$$

распространяющаяся в плоскости  $xy$  с волновым вектором  $\vec{k}_c = [1, 1, 0]$  и поляризацией  $e_c = (1/\sqrt{2})(-1, 1, 0)$ .

### 3. СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сопоставим полученные теоретические результаты с экспериментальными данными для наиболее изученного кристалла CHS /см. /1,2,4-6,10,11,13,14/.

Оценим параметры модели  $\epsilon$ ,  $\gamma$ ,  $W$ . Предполагая, что проводимость при  $T \ll T_c = 414$  К пропорциональна числу "дефектов" - трехпротонных конфигураций  $n \approx \exp(-2W/T)$ , получаем оценку:  $W \approx 1500$  К, принимая, согласно /1/,  $n \approx 10^{-5}$  при  $T \approx 300$  К. Учитывая /18а/, для константы дальнего действия  $\gamma$  находим:

$$\gamma = \frac{\lambda^2}{2C_1} = \frac{1}{2} C_1 (e_1^0)^2 \approx 25 \text{ К}, \quad /29/$$

где были приняты следующие значения для коэффициента жесткости  $C_1 = 2(C_{11} - C_{12})v_0 \approx 10^{11} (\text{дн}/\text{см}^2) \cdot 10^{-22} \text{ см}^3 \approx 6,5$  эВ и равновесной деформации  $e_1^0 \approx 2,7 \cdot 10^{-2} / \text{см.}^{1/5} /$ .

Для оценки  $\epsilon$  воспользуемся формулой /21/ для температуры перехода  $T_c$ :

$$T_c = \epsilon \{ \ln [2 / (2e^{\gamma\beta\epsilon} - 1)] \}^{-1}.$$

Подставляя  $T_c = 414$  К и  $\gamma = 25$  К определяем энергию возбужденной  $\epsilon \approx 250$  К.

При найденных параметрах модели фазовый переход действительно оказывается переходом 1-го рода слэтеровского типа со скачком параметра порядка  $\sigma(T_c^-) - \sigma(T_c^+) = 1$  и разностью температур  $T_c - T_0 \approx T_0 \cdot 5,5 \cdot 10^{-3} \approx 2,5^\circ$ . Для энтропии перехода, согласно /28/, получаем значение  $\delta S/R \approx 0,58$ , которое оказывается меньше наблюдаемого:  $\delta S/R \approx 1,32^{13}$ . Это несоответствие связано, по-видимому, с пренебрежением в рассматриваемой модели вкладом в энтропию других степеней свободы, в особенности вращательных перескоков групп  $SO_4$ . На существенное изменение динамики групп  $SO_4 - H$  при фазовом переходе указывает, например, изменение фононного спектра, наблюдаемое по неупругому некогерентному рассеянию нейтронов в CHS /4/. В работе /3/ также сообщается о быстрых реориентационных движениях групп  $SeO_4$  выше  $T_c$  в  $RbHSeO_4$ .

В целом предложенная теория разумно описывает характер фазового перехода в CHS и его дейтерированном аналоге CDS. Предложенный в работе механизм фазового перехода: разупорядочение протонов на связях, сопровождаемое ферроэластическим структурным переходом, должен приводить к небольшому изменению объема при

переходе и слабой зависимости температуры перехода от давления. Последний вывод подтвердился в недавних экспериментах /14/, где было получено  $dT_c/dp \approx 5 \pm 3$  град/ГПа и соответствующее этому изменение объема при суперионном переходе:  $\Delta v/v \approx 8 \cdot 10^{-4}$ .

Близкий характер суперионных фазовых переходов в протонных суперионных проводниках /2/ при небольшой вариации их температур перехода позволяет предположить, что указанный механизм реализуется и в других соединениях этой группы. В частности, в  $CsHSeO_4$  также наблюдается ферроэластический переход при температуре суперионного перехода с большой величиной спонтанной деформации  $e_1 = 7,9 \cdot 10^{-2} /^{12}$ , как и в CHS.

Следует подчеркнуть, что учет короткодействующих корреляций протонов на водородных связях, проведенный в работе в приближении четырехчастичного кластера, совершенно необходим для получения физически разумных результатов. Так, например, в приближении среднего поля в рассмотренной модели мы получили бы плавный переход 2-го рода с температурой перехода  $T_c^{мп} = 4V + 2U + \gamma = W + \gamma$ , что не имеет физического смысла при оценке  $W = 1500$  К.

Значительный интерес представляет дальнейшее исследование структурных суперионных фазовых переходов в этих соединениях и в первую очередь - определение структуры высокопроводящей фазы и изучение упругих аномалий при фазовом переходе. Сопоставление экспериментальных результатов в последнем случае с полученными в этой работе соотношениями /26/-/28/ позволило бы провести проверку развитой теории.

Вычисление проводимости в суперионной фазе и исследование ее частотной дисперсии также представляет большой интерес, так как позволит изучить характер протонных корреляций в проводящей фазе.

В заключение автор благодарит В.Г.Вакса и Л.А.Шувалова за обсуждение результатов работы.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Баранов А.И., Шувалов Л.А., Щагина Н.М. Письма в ЖЭТФ, 1982, 36, с.381.
2. Baranov A.I. et al. Ferroelectrics Letters, 1984, 2, p.25.
3. Москвич Ю.Н., Суховский А.А., Розанов О.В. ФТТ, 1984, 26, с.38.
4. Белушкин А.В. и др. ОИЯИ, P14-84-612, Дубна, 1984.
5. Балагуров А.М. и др. ОИЯИ, 14-84-536, Дубна, 1984.
6. Blinc R. et al. Phys.stat.sol. (b), 1984, 123, p. K83.
7. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. "Наука", М., 1973, § 24.
8. Гуревич Ю.Я., Харкац Ю.И. УФН. 1982, 136, с.693.
9. Плакида Н.М. Письма в ЖЭТФ, 1985, 41, с.96.

10. Iton K., Ozaki T., Nakamura E. Acta Cryst., 1981, B137, p.1908.
11. Баранов А.И., Шувалов Л.А., Цагина Н.М. Кристаллография, 1984, 29, с.1203.
12. Yokota S.J. Phys.Soc. Japan, 1982, 51, p.1884.
13. Komukae M. et al. J.Phys.Soc. Japan, 1981, 50, p.3187.
14. Понятовский Е.Г. и др. Письма в ЖЭТФ, 1985, 41, с.114.

Рукопись поступила в издательский отдел  
17 апреля 1985 года

Плакида Н.М.  
Суперионные фазовые переходы в кристаллах  
с водородными связями

P17-85-225

Предложена микроскопическая теория фазового перехода в протонных суперионных проводниках. При учете короткодействующих корреляций протонов на водородных связях получен фазовый переход порядок-беспорядок слэтеровского типа первого рода. Линейная связь параметра порядка с деформацией решетки приводит к ферроэластическому фазовому переходу с аномальным поведением коэффициента жесткости  $C_{11} - C_{12}$ .

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1985

Перевод О.С.Виноградовой

Plakida N.M.  
Superionic Phase Transition in  
Hydrogen Bonded Crystals

P17-85-225

A microscopic theory of phase transition in the protonic superionic conductors is proposed. By taking into account short-range proton correlations on hydrogen bonds the order-disorder Slater-type phase transition of the first order is obtained. Due to the linear coupling between the order parameter and lattice deformation the phase transition is ferroelastic with the elastic coefficient  $C_{11} - C_{12}$  being soft.

The investigation has been performed at the Laboratory of Theoretical Physics, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1985