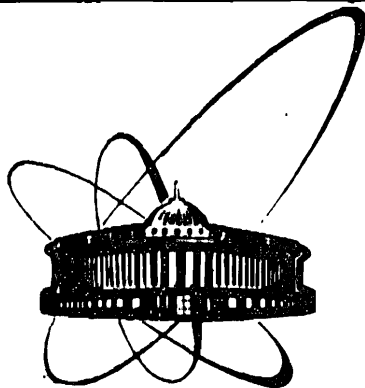


87-553



ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА

Д 40

P17-87-553

Н.А.Джавадов\*, Н.М.Плакида

**ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД  
В МОДЕЛИ ПРОТОННОГО  
СУПЕРИОННОГО КРИСТАЛЛА**

Направлено в журнал "Кристаллография"

\*Институт космических исследований  
природных ресурсов, Научно-производственное  
объединение космических исследований АзССР,  
Баку

**1987**

## ВВЕДЕНИЕ

В экспериментах /1-3/ обнаружен новый класс протонных суперionных проводников с общей формулой  $MeXRO_4$ , где  $Me = Cs, Rb$ ;  $X = H, D$ ;  $R = S, Se$ , и близкими температурами перехода в суперionную фазу  $T_c$ . Фазовый переход в кристаллах сопровождается скачком проводимости, которая, как непосредственно показано с помощью метода ЯМР, обусловлена диффузией протонов /3-4/. Большая энтропия перехода  $\Delta S/R = 1,32$  /5/ указывает на значительное разупорядочение при фазовом переходе. Оптические измерения /6,7/ приводят к выводу о том, что структурные переходы являются сегнетоэластическими с большой спонтанной деформацией / $10^{-2}$ / в низкосимметричной фазе.

В целом экспериментальные данные указывают на то, что суперionный фазовый переход в этих кристаллах обусловлен разупорядочением протонов в решетке выше  $T_c$ , который и приводит к структурному сегнетоэластическому переходу.

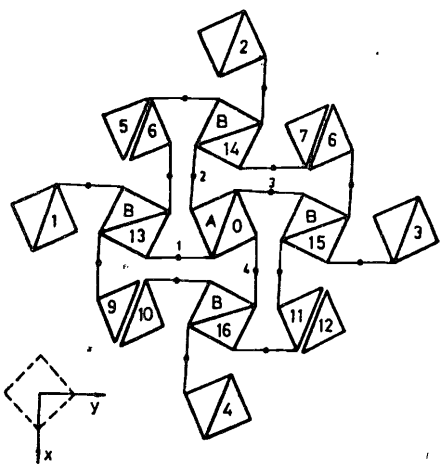
В работах /8,9/ по структурным исследованиям методами рассеяния нейтронов и рентгеновской дифракции показано, что в низкотемпературной фазе кристаллы  $CsHSO_4$ ,  $CsHSeO_4$ ,  $CsDSO_4$  имеют моноклинную ячейку, принадлежащую пространственной группе /пр.гр./  $C_{2h}^5$  при  $Z = 4$ , где  $Z$  - число формульных единиц. В недавних работах /10,12/ была определена структура кристалла  $CsHSO_4$ ,  $CsDSO_4$  в суперionной фазе. Кристалл имеет объемноцентрированную тетрагональную ячейку, пр.гр.  $D_{4h}^{19}$  при  $Z = 2$ . Таким образом, фазовый переход  $D_{4h}^{19} \rightarrow C_{2h}^5$  является несобственным сегнетоэластическим переходом, который идет с удвоением объема примитивной ячейки.

В работе /13/ была предложена микроскопическая теория фазового перехода при предположении о сохранении объема примитивной ячейки, что соответствовало собственному сегнетоэластическому переходу.

В настоящей работе, учитывая уточненные данные о структуре кристалла в суперionной фазе /11,12/, мы рассматриваем модель фазового перехода порядок - беспорядок в протонной подсистеме, который происходит с удвоением объема примитивной ячейки. Теория строится в приближении среднего поля, как и в теории упорядочения сплавов /14/.

## МОДЕЛЬ

Рассмотрим для определенности суперионный фазовый переход в кристалле  $\text{CsHSO}_4$ . Выше температуры перехода  $T_c = 414 \text{ K}$  кристалл имеет объемноцентрированную тетрагональную решетку с параметрами  $a = b = 5,718 \text{ \AA}$ ,  $c = 14,232 \text{ \AA}$  /пр.гр.  $D_{4h}^{19}$ /. Структура образована тетраэдрами  $\text{SO}_4$ , связанными между собой водородными связями. Согласно /12/ протоны расположены по  $/16f/$  позициям с заселенностью  $1/4$ . При этом тетраэдры  $\text{SO}_4$  могут занимать два положения, связанные с поворотом вокруг оси  $C$  на угол  $\pm 20^\circ$  относительно симметричного /неповернутого/ положения. Образование водородной связи между соседними тетраэдрами возможно только в том случае, если они повернуты в противоположных направлениях, когда расстояние между ближайшими атомами кислорода сокращается до  $2,78 \text{ \AA}$  по сравнению с  $3,4 \text{ \AA}$  для тетраэдров в симметричных положениях.



Проекция сетки водородных связей на плоскость XY.

На рисунке схематически показана проекция сетки водородных связей на плоскость XY при определенной ориентации всех тетраэдров. Квадратики условно изображают тетраэдры, а точки - возможные положения протонов на связях. Будем различать тетраэдры типа А, повернутые на угол  $+20^\circ$ , и тетраэдры типа В, повернутые на угол  $-20^\circ$ . Выбирая начало координат в центре тетраэдра  $A_0$ , положения центров остальных тетраэдров  $A_i$  определим с помощью векторов  $\vec{R}_i$ :

определим с помощью векторов  $\vec{R}_i$ :

$$\begin{aligned} \vec{R}_1 &= -\vec{a}_1 - \vec{a}_3 & (z_1 = 0) & \quad \vec{R}_7 = -\vec{a}_2 & (z_7 = -1/2) \\ \vec{R}_2 &= -\vec{a}_2 - \vec{a}_3 & (z_2 = 0) & \quad \vec{R}_8 = \vec{a}_1 & (z_8 = 1/2) \\ \vec{R}_3 &= \vec{a}_1 + \vec{a}_3 & (z_3 = 0) & \quad \vec{R}_9 = \vec{a}_2 & (z_9 = 1/2) \\ \vec{R}_4 &= \vec{a}_2 + \vec{a}_3 & (z_4 = 0) & \quad \vec{R}_{10} = -\vec{a}_1 & (z_{10} = -1/2) \\ \vec{R}_5 &= -\vec{a}_1 - \vec{a}_2 - \vec{a}_3 & (z_5 = -1/2) & \quad \vec{R}_{11} = \vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3 & (z_{11} = 1/2) \\ \vec{R}_6 &= -\vec{a}_3 & (z_6 = 1/2) & \quad \vec{R}_{12} = \vec{a}_3 & (z_{12} = -1/2), \end{aligned} \quad //1/$$

где  $\vec{a}_1 = (-r, r, r_z)$ ,  $\vec{a}_2 = (r, -r, r_z)$ ,  $\vec{a}_3 = (r, r, -r_z)$  и  $a = b = 2r$ ,  $c = 2r_z$ .  $z_i$  - проекция центра тетраэдра на ось Z. Значения  $z_i$  для тетраэдров типа  $B_i$

$$z_{13} = z_{15} = 1/4 \quad z_{14} = z_{16} = -1/4.$$

Для упрощения на рисунке изображены лишь половины тетраэдров  $A_5 - A_{12}$ .

Как показано на рисунке, максимальное число водородных связей, образующихся вблизи одного тетраэдра, равно 4. В разупорядоченном состоянии два протона, относящиеся к примитивной ячейке /которая состоит из двух тетраэдров - типа А и В/, занимают эти 4 связи с вероятностью  $1/2$ . Если центральный тетраэдр развернется на угол  $-20^\circ$  /и станет тетраэдром типа В/, то при соответствующем повороте всех и ближайших к нему тетраэдров могут образоваться 4 новые водородные связи, как это показано на рисунке для тетраэдров типа В. Экспериментально наблюдается статистически усредненная картина распределения протонов по 8 возможным водородным связям, что и приводит к средней заселенности  $1/4$ .

В низкотемпературной фазе при  $T < T_c$  кристалл  $\text{CsHSO}_4$  имеет моноклинную решетку с параметрами  $a = 7,789 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,146 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,726 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 110,87^\circ$  /пр.гр.  $C_{2h}^5$ /. Как показано в /8/, фазовый переход из тетрагональной фазы в моноклинную связан с небольшим смещением тяжелых атомов с сопутствующей спонтанной деформацией и упорядочением протонов на сетке водородных связей. При этом возникают одномерные цепочки водородных связей, которые могут быть ориентированы вдоль одного из 4 направлений /относительно исходной тетрагональной фазы/:  $[111]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}11]$  и  $[1\bar{1}\bar{1}]$ . Этим направлениям цепочек соответствует упорядочение протонов на узлах 1 - 2, 2 - 3, 3 - 4 и 4 - 1 для центрального тетраэдра  $A_0$  и эквивалентных им узлах в соседних ячейках.

Таким образом, для описания фазового перехода типа порядок - беспорядок для протонной подсистемы достаточно рассмотреть упорядочение протонов в одной примитивной ячейке /вблизи центрального тетраэдра  $A_0$ /, учитывая их взаимодействие с протонами в других ячейках. При этом будем считать, что протоны относятся к тетраэдрам типа А, а тетраэдры типа В не имеют протонов. Очевидно, эквивалентные положения узлов протонов, относящихся к тетраэдру  $A_0$ , получают трансляцией узла, относящегося к  $A_i$ , на соответствующий вектор  $\vec{R}_i$  согласно /1/.

Распределение протонов в кристалле будем описывать с помощью одночастичной функции  $n(\vec{r})$ , равной 1, если протон находится в узле  $\vec{r}$ , и нулю - если узел пустой. Взаимодействие протонов в модели запишем в виде:

$$N = 1/2 \sum_{i,j} \Phi(\vec{R}-\vec{R}') n_i(\vec{R}) n_j(\vec{R}') \equiv 1/2 \sum_{i,j} \Phi_{ij}(\vec{R}-\vec{R}') n_i(\vec{R}) n_j(\vec{R}'), \quad /2/$$

где  $n_i(\vec{R})$  - одночастичная функция заполнения узла  $i = 1, 2, 3, 4$  в примитивной ячейке с координатой  $\vec{R}$ , а  $\Phi(\vec{R}-\vec{R}')$  - потенциал взаимодействия.

### СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ МОДЕЛИ

Рассмотрим приближение среднего поля /ПСП/, полагая в гамильтониане /2/:  $n_i(\vec{R}) = \bar{n}_i(\vec{R}) + \delta n_i(\vec{R})$ .

Учитывая вклад химпотенциала  $-\mu N$ , получим

$$N \approx 1/2 \sum_{ij} \sum_{RR'} \Phi_{ij}(\vec{R}-\vec{R}') \bar{n}_i(\vec{R}) \bar{n}_j(\vec{R}') + \sum_{iR} (\epsilon_i(\vec{R}) - \mu) n_i(\vec{R}) \equiv N_{\text{ПСП}},$$

где  $\epsilon_i(\vec{R}) = \sum_{jR'} \Phi_{ij}(\vec{R}-\vec{R}') \bar{n}_j(\vec{R}')$  - энергия протона, занимающего  $i$ -й узел в среднем поле остальных ионов,  $\bar{n}_i(\vec{R})$  - среднее число заполнения в ячейке  $\vec{R}$ .

Выражение для свободной энергии в ПСП имеет вид

$$F = -T \ln \text{Sp} \ell^{-\beta N_{\text{ПСП}}} = -T \sum_{iR} \ln(1 + \ell^{-\beta(\epsilon_i(\vec{R}) - \mu)}) + 1/2 \sum_{RR'} \sum_{ij} \Phi_{ij}(\vec{R}-\vec{R}') \bar{n}_i(\vec{R}) \bar{n}_j(\vec{R}'). \quad /3/$$

Для энтропии можно записать:

$$S = \sum_{iR} \{ \bar{n}_i(\vec{R}) \ln \bar{n}_i(\vec{R}) + (1 - \bar{n}_i(\vec{R})) \ln(1 - \bar{n}_i(\vec{R})) \}. \quad /4/$$

Условия  $\partial F / \partial n_i = 0$  дают уравнения самосогласования для средних чисел заполнения

$$\bar{n}_i(\vec{R}) = (1 + \exp(\beta(\sum_j \Phi_{ij} \bar{n}_j(\vec{R}) - \mu)))^{-1}. \quad /5/$$

При  $T > T_c$   $\bar{n}_i(\vec{R}) = c$ . Используя это условие, из /5/ получим

$$\exp(-\beta\mu) = \frac{1-c}{c} \exp(-\beta V_0 c), \quad /6/$$

где  $V_0 = \sum_j \Phi_{ij}$ .

Для решения системы самосогласованных уравнений /5/ используем метод, предложенный в /14/, для описания упорядочения в кристаллических твердых растворах. В этом методе решение

ищется в виде суперпозиции статических концентрационных волн

$$\bar{n}_i(\vec{R}) = c + x_i(\vec{R}), \quad /7/$$

где  $x_i(\vec{R}) = 1/2 \sum_{\vec{K}_s} \{ Q(\vec{K}_s) \exp(i\vec{K}_s \vec{R}) + Q^*(\vec{K}_s) \exp(-i\vec{K}_s \vec{R}) \}$  описывает отклонение от среднего распределения протонов,  $c = 1/2$ . Здесь  $\exp(i\vec{K}_s \vec{R})$  есть статическая волна,  $\vec{K}_s$  - волновой вектор для луча  $s$  звезды волнового вектора  $\{ \vec{K}_s \}$ , определяющий фазовый переход,  $Q(\vec{K}_s)$  - амплитуда, соответствующая этому лучу статической волны.

Согласно /15/ переход  $D_{4h}^{19} \rightarrow C_{2h}^5$  идет по звезде волнового вектора  $\{ \vec{K}_{13} \}$ ,  $\vec{K}_{13} = (\vec{K}_1 \vec{K}_2)$ ,  $\vec{K}_1 = 1/2 \vec{b}_3$ ,  $\vec{K}_2 = 1/2 (\vec{b}_1 - \vec{b}_2)$ , где  $\vec{b}_1 = (0, \pi/\tau, \pi/\tau_z)$ ;  $\vec{b}_2 = (\pi/\tau, 0, \pi/\tau_z)$ ;  $\vec{b}_3 = (\pi/\tau, \pi/\tau, 0)$  - векторы обратной решетки. В связи с этим решение в /7/ запишем в виде

$$x_i(\vec{R}) = \sum_{\mu} \eta_i \gamma_{\mu} \exp(i\vec{K}_{\mu} \vec{R}), \quad /8/$$

где  $\mu = 1, 2$  нумерует луч звезды  $\vec{K}_{13}$ , и учтем, что  $e^{i\vec{K}_{\mu} \vec{R}} = e^{-i\vec{K}_{\mu} \vec{R}}$  и поэтому  $\gamma = \gamma^*$ .

Согласно /15/ переход возможен лишь по одному лучу, что позволяет написать /8/ в виде

$$x_i(\vec{R}) = \eta_i e^{i\vec{K}_{\mu} \vec{R}}, \quad /9/$$

где учтено, что  $|\gamma_{\mu}|^2 = 1$ .

Используя условие /6/ и разлагая /5/ относительно  $x_i(\vec{R})$ , получим линеаризованное уравнение

$$x_i(\vec{R}) = \frac{c(c-1)}{T} \sum_{iR} \Phi_{ij}(\vec{R}-\vec{R}') x_j(\vec{R}'). \quad /10/$$

Таким образом, для нахождения ненулевых решений  $x_i(\vec{R})$  задача сводится к нахождению собственных векторов матрицы взаимодействия  $\Phi_{ij}(\vec{R}-\vec{R}')$ . Подставляя /9/ в /10/, получим

$$\eta_i = \frac{c(c-1)}{T} \sum_i \Phi_{ij}(\vec{K}_{\mu}) \eta_j, \quad /11/$$

где  $\Phi_{ij}(\vec{K}_{\mu}) = \sum_{\vec{R}} \Phi_{ij}(\vec{R}) e^{i\vec{K}_{\mu} \vec{R}} = \Phi_{ij}(0) + J_{ij}(\vec{K}_{\mu})$ , а  $\Phi_i(0)$  - матрица взаимодействия протонов внутри одной примитивной ячейки /вблизи тетраэдра  $A_0$ /, которая определяется двумя константами:  $V = \Phi_{12} = \Phi_{14} = \Phi_{23} = \Phi_{34}$  и  $U = \Phi_{13} = \Phi_{24}$ , причем  $\Phi_{ij} = \Phi_{ji}$  и  $\Phi_{ii} = 0$ , а

$$J_{ij}(\vec{K}_\mu) = \sum_{R \neq 0} \Phi_{ij}(\vec{R}) e^{i\vec{K}_\mu \vec{R}}$$

описывает взаимодействие с другими ячейками.

Рассмотрим далее переход по лучу  $\vec{K}_1 = 1/2 \vec{b}_3$ . Учитывая, что взаимодействия протонов, относящихся к тетраэдрам  $B_{13} - B_{16}$ , описываются теми же константами  $V$  и  $U$ , для матрицы  $J(\vec{K}_1)$  имеем

$$J(\vec{K}_1) = \begin{vmatrix} \gamma & V+a & -U+\beta & -V+a \\ V+a & \gamma & -V+a & -U+\beta \\ -U+\beta & -V+a & \gamma & V+a \\ -V+a & -U+\beta & V+a & \gamma \end{vmatrix},$$

где  $\gamma, \alpha, \beta$  - константы дальнего действия. Будем считать, что  $|V| \gg \gamma, \alpha, \beta$ .

Таким образом, полная матрица взаимодействия принимает вид

$$\Phi(\vec{K}_1) = \begin{vmatrix} \gamma & a_1 & \beta & \alpha \\ a_1 & \gamma & \alpha & \beta \\ \beta & \alpha & \gamma & a_1 \\ \alpha & \beta & a_1 & \gamma \end{vmatrix}, \quad /12/$$

здесь  $a_1 = 2V + \alpha$ .

### ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД

Представленная на рисунке структура кристалла соответствует пр.гр.  $C_{4v}^{11}$ , являющейся подгруппой  $D_{4h}^{19}$ . Генератор пр.гр.  $D_{4h}^{19}$  есть элемент симметрии  $\{I/t\}$ , где  $I$  - инверсия,  $t = (0, r, r_z/2)$  - сопутствующая трансляция.  $\{I/t\}$  переводит тетраэдр  $A_0$  в тетраэдр  $B_{15}$ . Поэтому возможные типы упорядочения вблизи тетраэдра типа  $A_0$  на связях 1-4 представим в виде разложения по неприводимым пр.гр.  $C_{4v}^{11}$ . Ниже показано преобразование неэквивалентных позиций узлов 1-4 относительно элементов симметрии группы волнового вектора  $C_{\vec{K}_{13}}$ .

{E}	{C <sub>4</sub> <sup>2</sup> }	{σ <sub>xy</sub> /t}	{σ <sub>xy</sub> /t}
1	3	4(111)	2(111)
2	4	3	1(020)
3	1	2(111)	4(111)
4	2	1(020)	3

Здесь  $C_4^2$  - поворот вокруг оси  $Z$  на  $180^\circ$ ,  $\sigma_{\bar{x}y}$ ,  $\sigma_{xy}$  - отражение в плоскости  $(\bar{1}10)$  и  $(110)$  соответственно, в скобках указаны возвращающие трансляции.

Матрица взаимодействия  $\Phi(\vec{K}_1)$  имеет симметрию высокотемпературной фазы. Тогда из величин  $\eta_i$  можно образовать линейные комбинации, относящиеся к неприводимым представлениям группы волнового вектора  $G_{\vec{K}_{13}}$ . Для  $X$  - точки зоны Бриллюэна имеется одно двумерное неприводимое представление  $\tau/16/$ . Ниже даны базисные функции для перестановочного представления.

N	1	2	3	4
$\tau$	1		1	
		1		-1
			1	1
	1		-1	

/13/

Однако учет дальнего действия сводит задачу к рассмотрению перехода по одномерным представлениям.

Перейдем от  $\eta_i$  к новым переменным

$$y_i = \sum_j U_{ij} \eta_j \quad (\eta_i = \sum_j U_{ij}^{-1} y_j), \quad /14/$$

где  $U, U^{-1}$  - прямая и обратная матрицы унитарного преобразования;  $U = TP$ ,  $T$  - матрица, построенная по перестановочному представлению базисных функций /13/,  $P$  - унитарная матрица, диагонализующая матрицу взаимодействия. Матрица  $U, U^{-1}$  имеет вид

$$U = U^{-1} = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{vmatrix}. \quad /15/$$

В результате вместо системы /11/ получим систему уравнений

$$y_i = \frac{c(c-1)}{T} \sum_j \bar{\Phi}_{ij}(\vec{K}_1) y_j, \quad /16/$$

где  $\bar{\Phi}(\vec{K}_1) = U\Phi(\vec{K}_1)U^{-1}$  и имеет вид

$$\vec{\Phi}(\vec{K}_1) = \begin{vmatrix} V_0 & & & \\ & B_1 & & \\ & & A & \\ & & & B_2 \end{vmatrix} \quad /17/$$

Здесь  $V_0 = \gamma + 2V + 2a + \beta$ ,

$$B_1 = \gamma + 2V - \beta, \quad A = \gamma + \beta - 2V - 2a, \quad B_2 = \gamma - 2V - \beta, \quad /17a/$$

собственные значения матрицы  $\vec{\Phi}(\vec{K}_1)$ .

Собственное значение  $V_0$ , согласно /6/, соответствует однородному распределению /неупорядоченная фаза/. Остальным соответствует то или иное упорядочение, происходящее при соответствующей температуре  $T_c$ . согласно /16/:

$$T_c^{(\ell)} = \lambda_\ell (c - 1)c, \quad /18/$$

где  $\lambda_\ell$  - собственные значения, определяемые диагональными элементами матрицы  $\vec{\Phi}(\vec{K}_1)$ . Возможны следующие типы упорядочения для собственных значений  $B_1, A, B_2$  соответственно:

$$\bar{n}_1 = \bar{n}_2 = c + 1/2\gamma \quad \bar{n}_3 = \bar{n}_4 = c - 1/2\gamma, \quad /19a/$$

$$\bar{n}_1 = \bar{n}_3 = c + 1/2\gamma \quad \bar{n}_2 = \bar{n}_4 = c - 1/2\gamma, \quad /19б/$$

$$\bar{n}_1 = \bar{n}_4 = c + 1/2\gamma \quad \bar{n}_2 = \bar{n}_3 = c - 1/2\gamma. \quad /19в/$$

Температура, ниже которой возможны эти упорядочения, определяется из /18/, где  $c = 1/2$ . Таким образом, температура перехода в упорядоченные состояния типа /19а/ - /19б/ будет, соответственно, равна

$$T_c^{(1)} = 1/4(\beta - \gamma - 2V),$$

$$T_c^{(2)} = 1/4(2V + 2a - \gamma - \beta), \quad /20/$$

$$T_c^{(3)} = 1/4(\beta + 2V - \gamma).$$

Фазовый переход по второму лучу  $\vec{K}_2 = 1/2(\vec{b}_1 - \vec{b}_2)$  описывается той же системой уравнений /16/, но с матрицей  $\vec{\Phi}(\vec{K}_2)$ . Диагонализация ее описанным выше способом приводит к такому же виду, что и /17/, но с перестановкой  $\vec{\Phi}'_{22}(\vec{K}_2) = \vec{\Phi}'_{44}(\vec{K}_1) = B_2$  и  $\vec{\Phi}'_{44} = \vec{\Phi}'_{22} = B_1$ . Типы упорядочения для соответствующих собственных значений  $\vec{\Phi}'_{ii}$  такие же, как и для  $\vec{K}_1$ , а температуры перехода в упорядоченные состояния типа /19а/, /19б/, /19в/ будут, соответственно,  $T_c^{(1')} = T_c^{(3)}$ ,  $T_c^{(2')} = T_c^{(2)}$  и  $T_c^{(3')} = T_c^{(1)}$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ

Предложенная модель в ПСП дает возможные упорядочения протонов /19/ при фазовом переходе и соответствующие им температуры перехода /20/. Отметим, что из двух параметров короткодействия  $U$  и  $V$  при переходе с удвоением ячейки основную роль играет  $|V| \gg a, \beta, \gamma$ , а параметр  $U$  выпадает из уравнений. Из приведенного выше анализа видно, что переход по  $\vec{\Phi}'_{33}(\vec{K}_1)$  может идти по двум лучам, так как  $T_c^{(2')} = T_c^{(2)}$ , а переходы по  $\vec{\Phi}'_{22}(\vec{K}_1)$ ,  $\vec{\Phi}'_{44}(\vec{K}_1)$  идут по одному лучу, т.к. в значение  $T_c$  константа  $V$  входит с разными знаками для переходов по разным лучам. Предположим, что  $V < 0$  соответствует "притяжению" протонов на соседних узлах. При этом температура перехода  $T_c = T_c^{(1)} > 0$ . Возможные упорядочения протонов на связях направлены вдоль  $[\bar{1}11]$  и  $[111]$  для перехода по лучу  $\vec{K}_1$ , перпендикулярному этим направлениям, и вдоль  $[\bar{1}11]$ ,  $[111]$  для луча  $\vec{K}_2$ , что наблюдается в эксперименте.

Таким образом, при фазовом переходе возможно образование цепочек водородных связей в четырех направлениях /четыре доменов /7/. Отметим, что получаемое при фазовом переходе  $\Delta S/R = 1,38$  хорошо согласуется с экспериментом.

Получаемый фазовый переход в модели - второго рода, что обусловлено ПСП при вычислении свободной энергии /3/. Представляет интерес провести решение задачи с учетом короткодействующих корреляций, которые приводят к фазовому переходу первого рода слэтеровского типа /см. /13/. Вычисление свободной энергии с учетом слэтеровских конфигураций в данной модели предполагается провести в отдельной работе.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Баранов А.И., Шувалов Л.А., Шагина Н.М. - Письма в ЖЭТФ, 1982, т.36, № 11, с.381.
2. Baranov A.I. et al. - Ferroelectrics Lett., 1984, Vol.2, p.25.
3. Москвич Ю.Н., Сухевский А.А., Розанов О.В. - ФТТ, 1984, т.26, вып.1, с.38.
4. Blinc R. et al. - phys. stat.sol.(b), 1984, Vol.123, p.883.
5. Komukae M. et al. - Journ.Phys.Soc.Jap., 1981, Vol.50, No.10, p.3187.
6. Баранов А.И., Шувалов Л.А., Шагина Н.М. - Кристаллография, 1984, т.29, № 6, с.1203.
7. Yakota S. - Journ.Phys.Soc.Jap., 1982, Vol.51, No.6, p.1884.
8. Балагуров А.М. и др. Препринт ОИЯИ, Р14-84-536, Дубна, 1984.

9. Меринов Б.В. и др. - Кристаллография, 1986, т.31, вып.3, с.450.
10. Balagurov A.M. et al. - phys.stat.sol.(a), 1987, Vol.100, p.K3.
11. Меринов Б.В. и др. - Кристаллография, 1987, т.32, вып.1, с.86.
12. Балагуров А.М. и др. Препринт ОИЯИ, P14-87-353, Дубна, 1987.
13. Плакида Н.М. Препринт ОИЯИ, P17-84-760, Дубна, 1984; Письма в ЖЭТФ, 1985, т.41, вып.3, с.95.
14. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974.
15. Плакида Н.М., Шахматов В.С. - Известия АН СССР, сер.физ., 1987, т.50, № 7.
16. Ковалев О.В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. М.: Наука, 1986.

Рукопись поступила в издательский отдел  
16 июля 1987 года.

Джавадов Н.А., Плакида Н.М.

P17-87-553

Фазовый переход в модели протонного супер-  
ионного кристалла

Предложена модель фазового перехода порядок-беспорядок в протонной подсистеме суперионного проводника типа гидросульфата цезия. На основе метода концентрационных волн рассмотрены возможные типы упорядочения протонов при структурном переходе  $D_{4h}^{19} \rightarrow C_{2h}^5$  с удвоением объема примитивной ячейки.

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1987

Перевод О.С.Виноградовой

Javadov N.A., Plakida N.M.

P17-87-553

Phase Transition in the Model of Proton  
Superionic Crystal

A model for order-disorder phase transition for protons on hydrogen bonds in superionic conductor like cesium hydrogen sulphates is proposed. Possible types of proton ordering in the structural transition  $D_{4h}^{19} \rightarrow C_{2h}^5$  with doubling of the primitive cell volume are investigated by the concentration wave method.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1987