Второе уравнение в (4) имеет здесь три вещественных корня, однако только один из них удовлетворяет условию $\frac{\alpha_2}{\delta_1^2} \geq \frac{1}{4}$, т.е. $\gamma > 0$. Окончательно находим, что для данной системы

$$A > 0, \quad B < 0, \quad \delta_1 < 0,$$

$$\frac{\alpha_2}{\delta_1^2} = 0{,}365,$$

$$\alpha_3 = 9{,}242 \cdot 10^{-2}.$$

Таким образом, нами показан пример оценки коэффициентов модельного термодинамического потенциала Ландау по экспериментальным фазовым диаграммам (с мультикритическими точками), описывающимся этим потенциалом.

Список литературы

1. Ландау Л.Д. Собрание трудов. – М.: Наука, 1969. – Т. 1. – С. 234–252.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. – М.: Наука, 1976. – 584 с.
3. Гуфан Ю.М. Структурные фазовые переходы. – М.: Наука, 1982. – 304 с.
4. Toledano J.-C., Toledano P. The Landau Theory of Phase Transitions. – World Scientific, 1987. – 451 p.
5. Изюмов Ю.А., Сыромятников В.Н. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. – М.: Наука, 1984. – 248 с.
6. Сахненко В.П., Таланов В.М. // Физ. тв. тела. – 1979. – Т. 21, В. 8. – С. 2435–2444.
7. Kataoka M., Kanamori J. // J. Phys. Soc. Jpn. – 1972. – Vol. 32, №1. – P. 113–134.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ С СИММЕТРИЕЙ C_{3v}

Муковнин А.А., Таланов В.М.

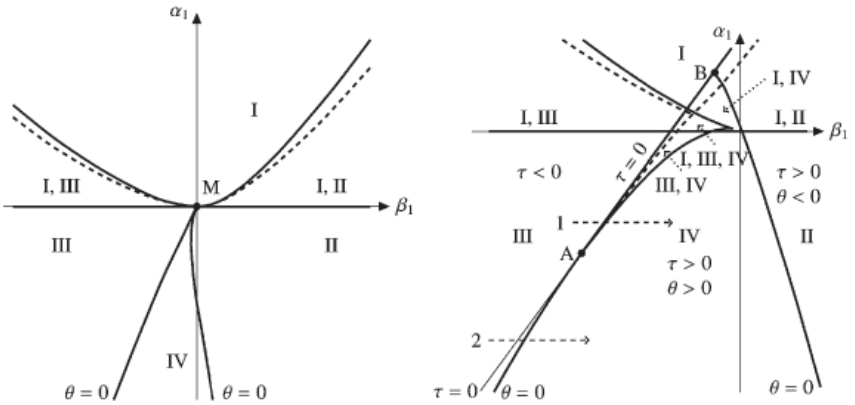
Южно-Российский государственный технический университет, Новочеркасский политехнический институт, Новочеркасск, e-mail: valtalanov@mail.ru

В рамках теории фазовых превращений второго рода прогнозируется существование на фазовых диаграммах особых «*N*-фазных точек» (в терминах классической термодинамики являющихся мультикритическими), в которых соприкасаются $N > 3$ фаз. Впервые двумерные фазовые диаграммы с такими точками были приведены Ландау [1, 2]. Эти результаты были позже воспроизведены при анализе различных типов термодинамических потенциалов [3–6].

Фазовые переходы второго рода выделяют в пределах одной фазы области, отличающиеся своими симметрийно-структурными характеристиками, но описываемые одним фундаментальным уравнением фазы. Для различения областей одной и той же фазы с различной симметрией вводится параметр порядка (в общем случае многокомпонентный), обладающий определёнными трансформационными (симметрийными) свойствами. Моделирование фазовых состояний, различающихся своими симметрийными свойствами, проводят с помощью феноменологического потенциала Ландау.

При нарушении строго определённых соотношений между коэффициентами модельного термодинамического потенциала Ландау мультикритические точки распадаются с образованием обычных, изучаемых классической термодинамикой, фазовых диаграмм. Поэтому мы полагаем, что диаграммы Ландау являются своеобразными метадиаграммами – «материнскими» диаграммами, – из которых проистекает все многообразие фазовых, «дочерних», диаграмм. Впервые явление распада мультикритической точки было отмечено при изучении термодинамического потенциала, инвариантного относительно группы преобразований $3m$ (C_{3v}) [6]. В [7] был разработан и применён, в том числе для потенциала с данной симметрией, метод построения фазовых диаграмм, позволяющий разделять симметрийно-обусловленные особенности и свойства, обусловленные модельными предположениями. Позже были предприняты и другие попытки развития и конкретизации полученных результатов [8].

В данном сообщении мы кратко опишем новые результаты полного анализа распада мультикритической точки для термодинамического потенциала Ф с указанной симметрией, описывающего фазовые превращения в интерметаллидах, пероксидах, шпинелях, гранатах и других классах веществ.



Фазовая диаграмма с мультикритической точкой M (слева) и диаграмма, реализующаяся в случае одного из типов распада (справа). Сплошными жирными линиями обозначены границы устойчивости фаз, пунктиром – линии фазовых переходов первого рода

Ограничим анализ феноменологическим потенциалом Ф шестой степени по компонентам параметра порядка:

$$\Phi = \alpha_1 I_1 + \alpha_2 I_1^2 + \alpha_3 I_1^3 + \beta_1 I_2 + I_2^2 + \delta_1 I_1 I_2,$$

где I_1 и I_2 – инварианты, составленные из двух компонент η_1 и η_2 параметра порядка:

$$I_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2;$$

$$I_2 = \eta_1^3 - 3\eta_1\eta_2^2.$$

Возможные типы фаз определяются типами решений системы ($\partial\Phi/\partial\eta_1 = 0$ и $\partial\Phi/\partial\eta_2 = 0$) необходимых условий минимума Ф как функции η_1 и η_2 [6]:

1. $\eta_1 = \eta_2 = 0$ – высокосимметричная, нульпараметрическая фаза (I).

2. $\eta_1 \neq 0,\ \eta_2 = 0$ – однопараметрические фазы, причём возможны два случая: $\eta_1 < 0$ (фаза II) и $\eta_1 > 0$ (фаза III).

3. $\eta_1 \neq 0,\ \eta_2 \neq 0$ – двухпараметрическая фаза (IV).

Эти решения, однако, должны удовлетворять также и достаточным условиям минимума Ф (условиям термодинамической устойчивости). Так, в случае фазы I они сводятся к неравенству $\alpha_1 > 0$. Для существования двухпараметрической фазы (фазы IV) необходимо и достаточно выполнения трёх условий:

$$I_1 > 0;$$

$$\tau \equiv \gamma^2 - 24\alpha_3\left(2\alpha_1 - \beta_1\delta_1\right) > 0;$$

$$\theta \equiv I_1^3 - I_2^2 > 0.$$

Соответственно, на фазовой диаграмме в координатах «α_1–β_1» имеется три линии, ограничивающие область существования двухпараметрической фазы:

1) прямая $I_1 = 0$;

2) прямая $\tau = 0$;

3) кривая $\theta = 0$ (вообще говоря, не непрерывная).

При $\beta_1 = 0$ две ветви кривой $\theta = 0$ сходятся в мультикритической точке M с координатами $\alpha_1 = \beta_1 = 0$ (рис. 1 слева) – в этой единственной точке касаются области устойчивости одно-, двух- и нульпараметрической фаз. Однако это возможно только при $\gamma \geq 0$. Если же $\gamma < 0$, то при $\alpha_3 < 0$ двухпараметрической фазы не существует, а при $\alpha_3 > 0$ линии $\theta = 0$ не сходятся в мультикритической точке – она распадается, и ветви кривой $\theta = 0$ обрываются на прямой $\tau = 0$. Итак, общими условиями распада мультикритической точки являются неравенства

$$\begin{cases} \gamma < 0, \\ \alpha_3 > 0. \end{cases}$$

Можно показать, что координаты точек обрыва даются уравнениями

$$a = 4\alpha_2 + \delta_1^2;\quad b = \sqrt{-\frac{4\gamma\delta_1^2}{3\alpha_3}}. \qquad (1)$$

где

$$\alpha_1 = \frac{\gamma}{48\alpha_3}(a \pm b);$$

$$\beta_1 = \frac{2}{\delta_1}\left(\alpha_1 - \frac{\gamma^2}{48\alpha_3}\right),$$

1. Если $|a| < b$, то в соответствии с (1) ордината одной из точек обрыва положительна, фаза IV оказывается устойчивой при $\alpha_1 > 0$ и, следовательно, сосуществует с фазой I. На рис. 1 справа представлена соответствующая фазовая диаграмма со схемой линий. При сильно отрицательных α_1 область устойчивости фазы IV с левой стороны ограничивается прямой $\tau = 0$ (при этом переход в эту фазу из однопараметрической – пунктирная линия 1 – будет переходом первого рода), а при положительных и малых по модулю отрицательных значениях α_1 – одной из ветвей кривой $\theta = 0$ (здесь аналогичное превращение – пунктирная линия 2 – будет переходом второго рода, т.к. оно не сопровождается скачком инвариантов и величины θ, которая для однопараметрических фаз всегда равна нулю). Таким образом, точка *A* на схеме, отвечающая в данном случае отрицательному значению α_1 в (1), – трикритическая, в ней род фазового перехода меняется с первого на второй. Здесь имеется трёхфазная область, и три линии фазового равновесия сходятся в тройной точке, где потенциалы фаз I, III и IV одинаковы. В зависимости от значений коэффициентов возможно появление ещё одной трёхфазной области – «I + II + IV» – с другой тройной точкой.

2. Если $a < b$, то оба корня в (1) отрицательны и распад мультикритической точки не сопровождается появлением области «I + IV».

3. Если $a < -b$, то оба корня положительны, и обе трикритические точки расположены в верхней полуплоскости диаграммы, так что всюду при $\alpha_1 < 0$ превращение из однопараметрической фазы в двухпараметрическую является переходом второго рода.

В случае $\delta_1 = 0$ распад мультикритической точки, условия которого принимают вид

$$\begin{cases} \alpha_2 < 0, \\ \alpha_3 > 0, \end{cases}$$

всегда сопровождается образованием области сосуществования фаз I и IV и двух трёхфазных областей «I + II + IV» и «I + III + IV». Если $0 < \alpha_3 < 1$, то на границах этих областей находятся две трикритические, а внутри – две тройные точки, симметрично расположенные относительно оси $\beta_1 = 0$.

В заключение укажем, что «материнская» диаграмма (рисунок, слева) реализуется в шпинельных твёрдых растворах $Fe_{1-x}Mn_xCr_2O_4$ [9], $Fe_{1+x}Cr_{2+x}O_4$ [10], $Cu_{1-x}Ni_xCr_2O_4$ [11–13], а «дочерние» диаграммы – в твёрдых растворах $Fe^{2+}Fe^{3+}_xCr_{2-x}O_4$ [14], $Fe_{1+x}V_{2-x}O_4$ [15], $MnTi_{2-x}V_xO_4$ [16] и биметаллических системах Sn – Zr [17], Nb – Pd [18].

Дальнейшее развитие излагаемой теории будет связано с теоретическим исследованием распада мультикритических точек фазовых диаграмм, отвечающих термодинамическим феноменологическим потенциалам с параметрами порядка другой симметрии.

Список литературы

1. Ландау Л.Д. Собрание трудов. – М.: Наука, 1969. – Т. 1. – С. 234–252.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. – М.: Наука, 1976. – 584 с.
3. Гуфан Ю.М. Структурные фазовые переходы. – М.: Наука, 1982. – 304 с.
4. Toledano J.-C., Toledano P. The Landau Theory of Phase Transitions. – World Scientific, 1987. – 451 p.
5. Изюмов Ю.А., Сыромятников В.Н. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. – М.: Наука, 1984. – 248 с.
6. Сахненко В.П., Таланов В.М. // Физ. тв. тела. – 1979. – Т. 21,В. 8. – С. 2435–2444.
7. Кутьин Е.И. Симметрийно обусловленные особенности фазовых диаграмм при фазовых переходах, описываемых многокомпонентным параметром порядка: дис. … канд. физ.-мат. наук. – Ростов-на-Дону: РГУ, 1988. – 150 с.
8. Гуфан А.Ю. Феноменологическая теория фазовых переходов с учётом изменения полносимметричной компоненты плотности вероятности распределения заряда: дис. … канд. физ.-мат. наук. – Ростов-на-Дону: РГУ, 2005. – 142 с.
9. Ohtani S., Watanabe Y., Saito M. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2010. – Vol. 22, № 17. – P. 176003.
10. Kose K., Iida S. // J. Appl. Phys. – 1984. – Vol. 55, № 6. – P. 2321–2323.
11. Kino Y., Miyahara S. // J. Phys. Soc. Japan. – 1966. – Vol. 21. – P. 2732.
12. Tovar M., Torabi R., Welker C. et al. // Physica B. – 2006. – Vol. 385–386. – Part 1. – P. 196–198.
13. Kataoka M., Kanamori J. // J. Phys. Soc. Jpn. – 1972. – Vol. 32, № 1. – P. 113–134.
14. Levinstein H.J., Robbins M., Capio. // Mat. Res. Bull. – 1972. – Vol. 7. – P. 27–34.
15. Riedel E., Kahler J., Pfeil N. // Z. Naturforsch. – 1989. – Vol. 44b. – s. 1427–1437.
16. Sonehara T., Kato K., Osaka K., Takata M., Katsufuji T. // Phys. Rev. – 2006. – Vol. 74. – P. 104424-1–104424-7.
17. Abriata J.P., Bolcich J.C., Arias D. // Bulletin of Alloy Phase Diagrams ASM International. – 1983. – Vol. 4, №. 2.
18. Chandrasekharaiah M.S. // Bulletin of Alloy Phase Diagrams ASM International. – 1988. – Vol. 9, №4.

СИММЕТРИЯ ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА Fd3m → $P2_13$ В ШПИНЕЛИ $LiZn_{0,5}Mn_{1,5}O_4$

[1]Таланов В.М., [2]Широков В.Б.

[1]Южно-Российский государственный технический университет;
[2]Южный научный центр Российской академии наук, Новочеркасск, e-mail: valtalanov@mail.ru

Одним из наиболее эффективных катодных материалов для литиевых источников тока является $LiCoO_2$, позволяющий получать напряжение 4 вольта. По сравнению с этим катодным материалом литий марганцевая шпинель $Li_xMn_2O_4$ представляется еще более привлекательной, так как этот материал более дешевый и нетоксичный [1]. Интеркаляция лития происходит при 3 В в интервале концентраций лития $1 \le x \le 2$, но при этом происходит значительное ухудшение циклируемости материала из-за структурных изменений (превращения кубической шпинели LiMn2O4 в тетрагональную $Li_2Mn_2O_4$ в процессах заряда и разряда), обусловленных кооперативным эффектом Яна-Теллера [2, 3]. Этот эффект наблюдается, в частности, в веществах, содержащих Mn(III). Тетрагональное искажение шпинели влияет на геометрию трехмерных путей движения ионов Li^+. Поэтому, искажение Яна-Теллера – одна из самых важных причин, обусловливающих исчезновение электрохимической активности шпинели $LiMn_2O_4$ [4].

Кубическая литий марганцевая шпинель позволяет получать и более высокое напряжение 4 В при содержании лития $0 \le x \le 1$, если она не претерпевает структурных изменений, оставаясь при циклировании в кубической фазе [1]. Поэтому предпринимались многочисленные попытки подавить фазовый переход и стабилизировать кубическую фазу, вводя различные добавки (например, M = Ni, Cu, Zn, Co, Cr, Al, Mn и др.) [1, 5-10 и др.]. Эти катионы могут занимать как тетраэдрические позиции в структуре шпинели (например, Zn, Mg), так и октаэдрические (например, Co, Cr). Для некоторых составов при определенных условиях синтеза замещение катионов сопровождается их упорядочением. Так, например, в шпинели $LiMg_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ рентгеноструктурным исследованием было установлено упорядочение катионов Mg и Mn в октаэдрических позициях, приводящее к понижению симметрии кристалла до $P4_332$ [11-13]. Такой же тип упорядочения катионов Ni и Mn в октаэдрических позициях отмечается и в шпинели $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$ [14]. Необычное упорядочение катионов предложено для $LiZn_{0,5}Mn_{1,5}O_4$ [14]. В этом веществе атомы Zn находятся в тетраэдрических узлах (круглые скобки), а Mn – в октаэдрических позициях (квадратные скобки); структурная формула имеет вид: $(Li_{0,5}Zn_{0,5})[Li_{0.5}Mn_{1,5}]O_4$.

Три схемы упорядочения катионов были предложены в предыдущих работах для шпинели $LiZn_{0,5}Mn_{1,5}O_4$ [1]. В зависимости от условий получения образцов неупорядоченная шпинельная фаза с пространственной симметрией Fd3m наблюдалась *в* материалах, полученных при 750 °C, упорядоченная структура с энантиоморфными пространственными группами $P4_332$ и $P4_132$ наблюдалась в материалах, полученных при 600 °C и структура с катионным порядком в тетраэдрических и октаэдрических позициях и пространственной группой $P2_13$ наблюдалась в медленно охлажденных материалах. Именно эта структура является равновесной и изучается в данной работе.