

ОДЕССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. И. И. МЕЧНИКОВА

На правах рукописи

БОНДАРЕВ ВИКТОР НИКОЛАЕВИЧ

ТЕОРИЯ КООПЕРАТИВНЫХ ЯВЛЕНИЙ
В КЛАССИЧЕСКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ
С КУЛОНОВСКИМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ
(СУПЕРИОННЫЕ ПРОВОДНИКИ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ)

Специальность 01.04.14 - Теплофизика и молекулярная физика

АВТОРЕЗЮМЕ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

ОДЕССА - 1993

Работа выполнена в Научно-исследовательском институте физики Одесского университета им. И.И.Мечникова.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Чалый Александр Васильевич

доктор физико-математических наук,
профессор Красный Юрий Петрович

доктор физико-математических наук,
профессор Габович Александр Маркович

Ведущая организация - Санкт-Петербургский государственный университет

Защита состоится "24" сентября 1993 года в 14
часов на заседании специализированного Совета Д 068.24.03 Одес-
ского государственного университета им. И.И.Мечникова (270100,
г. Одесса, ул. Пастера, 27, НИИФ ОГУ, БФД).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ОГУ.

Автореферат разослан "13" августа 1993 г.

Ученый секретарь специализированного Совета
кандидат физико-математических наук,
доцент

С.В.МАРГАЛУК

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00815206 (M)

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Теория классических конденсированных кулоновских систем развивалась по двум главным путям. Первый, благодаря идеям Дебая и Хюккеля, позволил дать статистическую формулировку теории жидких электролитов. Второй привел к построению теории ионных кристаллов, включая кристаллы с дефектами, плотность которых обычно предполагалась малой, в соответствии с реальным состоянием большинства известных кристаллов.

Между тем, известны кристаллические соединения, ионная проводимость σ которых достигает проводимости электролитических расплавов (пример - α -AgI с $\sigma \sim 1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $T > 420 \text{ K}$). В таких соединениях, называемых твердыми электролитами или суперионными проводниками (СИП), в проводимости участвует значительная часть ионов одной из подрешеток, так что последнюю можно считать полностью "дефектной".

В определенном смысле СИП совмещает в себе свойства твердого тела и ионной "жидкости" (в α -AgI каркас формируется ОЦК подрешеткой I^- , а Ag^+ разупорядочены по позициям число которых значительно больше числа самих катионов). Такое сочетание свойств особенно заманчиво в плане быстро расширяющихся технических приложений (использование твердых электролитов как гораздо более технологичных, чем жидкие, в электрохимических источниках тока, инжекционных ключах, электрохромных устройствах и т.п.). С другой стороны, СИП демонстрируют пример нетривиальной физики, фундаментальные проблемы которой (природа суперионного состояния и быстрого ионного переноса, кооперативные явления в системе решетка-ионная "жидкость" и т.д.) вызывают неослаб вающий интерес исследователей.

Однако до недавнего времени теоретический анализ этих проблем основывался, за редкими исключениями, на подходах, не позволявших последовательно учесть принципиальную черту СИП - кулоновское взаимодействие между дефектами. Что же касается работ по компьютерному моделированию термодинамических и транспортных свойств СИП, исходя из задания дальнедействующих межионных сил на микроскопическом уровне, то хотя их результаты могут рассматриваться как весьма достоверные, невозможность получения ответа в аналитической форме создает определенные неудобства при его интерпретации. Более того,

чисто технические трудности вычислительной работы нередко препятствуют построению адекватной "экспериментальной" картины явления.

В свете сказанного представлялось естественным конструирование такого подхода к описанию свойств СИП, который, с одной стороны, учитывал бы кулоновское взаимодействие как фундаментальную черту ионных систем, а с другой - был бы достаточно общим, позволяя анализировать широкий круг проблем. Существенно, что предложенный подход удалось распространить на случай ионных проводников, содержащих хиральные молекулы, так называемых гиротропных ионных проводников (ГИП). При этом открылась возможность построения физической картины биологических явлений, в которой свойство хиральности играло бы принципиальную роль.

Цель исследования как раз и состояла в разработке такой формулировки, в которой изучение различных проявлений кооперативных свойств конденсированных ион-проводящих систем можно было бы провести с наиболее общих теоретических позиций, что позволило бы осветить круг вопросов, не находивших последовательного объяснения, а также предсказать и проанализировать ряд новых явлений.

На этом пути главное внимание было уделено следующим вопросам:

- введению понятия об ионных волнах зарядовой плотности (ИВЗП) в СИП, а также их приповерхностного аналога, и построению теории явления, следствия которой допускают экспериментальную проверку;
- анализу экспериментально наблюдаемых особенностей оптических свойств СИП (спектры КРС, ИК поглощения, экситонов) с точки зрения теории кулоновских флуктуаций и "жидкости" ионных дефектов;
- построению теории суперионного перехода, естественным путем учитывающей корреляционные эффекты в "плазме" подвижных ионов, и распространению этой теории на ионные проводники с неосновными - электронными - носителями, а также с легирующими примесями;
- рассмотрению поверхностных неустойчивостей и приповерхностных суперионных переходов, возможность реализации которых обоснована в экспериментах с катион-проводящими твердыми электролитами;
- созданию количественной теории известного эффекта катионного замещения в бинарных суперионных стеклах, исходя из идеи о дальнедействующих флуктуациях концентрации "примесных" катионов как причине роста энергии активации проводимости составной системы;

- формулировке основных положений макроскопической теории неоднородных состояний ГИП, следствием которой является вывод о спонтанной поляризационной неустойчивости однородного распределения электролитической и хиральной компонент ГИП;

- демонстрации того, что в плоско-параллельном слое ГИП эта неустойчивость стабилизируется в виде квазидвумерной периодической структуры, имитирующей реальные биологические кристаллы, а в цилиндрическом случае - макромолекулы типа α -спиралей или ДНК;

- проведению численных оценок, показывающих, что параметры модельных структур согласуются экспериментально измеренными для реальных полинуклеотидов;

- микроскопическому обоснованию предложенной концепции спонтанной поляризационной неустойчивости однородного состояния ГИП.

Результаты, полученные автором в теории СИП, не только дают решение проблем общезначимого характера, но и допускают, в принципе, распространение на прикладные области. Сформулированная же концепция спонтанной поляризационной неустойчивости ГИП может рассматриваться как основа нового научного направления - физической теории неоднородных структур в электролитах, содержащих хиральные молекулы, с приложением к явлению биологической самоорганизации.

Научная новизна результатов состоит в следующем:

1. Впервые введено представление об ИВЗП, проанализированы фазовые переходы СИП в состояние с ИВЗП и указано на возможность экспериментального проявления ИВЗП в различных свойствах СИП.

2. Понятие ИВЗП распространено на квазидвумерный случай; температура перехода в состояние с приповерхностной ИВЗП должна лежать вне температурной области существования фазы с объемной ИВЗП.

3. Впервые построена адекватная эксперименту картина КРС на СИП в области центральной компоненты, исходя из рассмотрения случайных электрических полей, создаваемых подвижными ионами СИП. Специально выделен случай нецентросимметричных СИП, где проявление флуктуаций полей в центральном пике рассеяния должно быть особо заметным.

4. Показано, что экспериментально исследованные особенности оптических (экситонных, КРС, ИК) спектров кристаллов типа β -AgI при приближении к точке суперионного перехода могут быть естественно интерпретированы в рамках представлений о влиянии случайных куло-

новских полей ионных дефектов на элементарные возбуждения.

5. Впервые развита количественная теория суперионного перехода, основанная на явном учете корреляционной энергии "плазмы" ионных дефектов кристалла. Теория распространена на кристаллы с "несобственными" - электронными - носителями и с легирующими примесями.

6. Впервые, в рамках предложенного подхода, исследована возможность термодинамической неустойчивости поверхности СИП, а также построена теория суперионных переходов поверхностного типа.

7. Впервые разработана количественная, также базирующаяся на идее о заряженных флуктуациях, теория известного эффекта катионного замещения в бинарных суперионных стеклах.

8. Впервые рассмотрен вопрос о поперечных поляризационных модах электролита с хиральными молекулами и сформулирована концепция спонтанной неустойчивости однородного состояния ГИП, которая может иметь отношение к проблеме биологической самоорганизации.

9. Структуры, возникающие как результат такой неустойчивости, в простейшей геометрии демонстрируют возможность имитации реально существующих биологических кристаллов и α -спиралей.

Практическая значимость работы определяется, с одной стороны, возможностью применить ее результаты для последовательной, фактически без использования подгоночных параметров, интерпретации обширной совокупности экспериментальных данных по термодинамическим, оптическим, транспортным свойствам твердых электролитов. С другой стороны, построенная теория позволяет предсказать некоторые явления (например, поверхностные аналоги ИВЗП и суперионных фазовых переходов), доступные для экспериментальной проверки. Кроме того, предложенная в работе формулировка уравнений поляризационной динамики электролитов с хиральными молекулами и следующий из этих уравнений вывод о спонтанной неустойчивости однородного состояния ГИП могли бы составить основу последовательной физической теории биологической самоорганизации.

На защиту выносятся следующие основные положения:

1. Представления об ионных волнах зарядовой плотности и физических причинах их формирования, а также теория фазового перехода СИП в состояние с ИВЗП.

2. Теория ИВЗП приповерхностного типа.

3. Теоретическое описание экспериментов по рассеянию света на СИП (включая нецентросимметричные), исходя из общих идей о динамических кулоновских... флуктуациях в "жидкости" ионных дефектов.

4. Теория оптических явлений (спектры экситонов, КРС и ИК поглощения) в низкопроводящих фазах СИП с точки зрения представлений о дальнедействующих флуктуациях концентрации подвижных дефектов и их влиянии на элементарные возбуждения кристаллов.

5. Теория суперионных переходов, построенная с учетом корреляционных эффектов в "плазме" подвижных зарядов ионного проводника, включая случаи кристаллов с несобственными дефектами.

6. Теория неустойчивости поверхности СИП и приповерхностных суперионных переходов.

7. Теория эффекта катионного замещения как результата проявления кулоновских флуктуаций в суперионных стеклах и количественная интерпретация обширной совокупности экспериментальных данных.

8. Концепция спонтанной поляризационной неустойчивости однородного состояния ГИП и проблема биологической самоорганизации.

9. Теоретический анализ простейших упорядоченных структур в ГИП - аналогов биологических кристаллов и α -спиралей.

Апробация работы Результаты диссертации докладывались и обсуждались на: VII, IX Всесоюзных конференциях по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов (Свердловск, 1979, 1987); X Собрании по теории полупроводников (Новосибирск, 1980); XI Собрании по теории полупроводников (Ужгород, 1983); III Научном семинаре "Ионика твердого тела" (Вильнюс, 1983); 1-ом, 2-ом, 4-ом Всесоюзных симпозиумах "Неоднородные электронные состояния" (Новосибирск, 1984, 1987, 1991); VIII Всесоюзном симпозиуме по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Новосибирск, 1990), X Научном семинаре "Ионика твердого тела" (Рига, 1989); II Всесоюзном симпозиуме "Синергетика" (Звенигород, 1991), Международной конференции "150 лет фотографии" (Дрезден, 1989); X Всеобщей конференции по конденсированным средам (Лиссабон, 1990); 5 Конференции Европейского общества по коллоидам и границам раздела (Майнц, 1991); 8 Международной конференции по ионике твердого тела (Лейк-Луиз, 1991); 18 Международной конференции по статистической физике (Берлин, 1992).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 23 статьях, а также в тезисах указанных выше конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, двух частей, разделенных на 5 глав (23 параграфа), заключения, списка цитируемой литературы из 286 наименований. Объем основного текста - 280 страниц, включая 23 рисунка.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении дана история вопроса и намечены основные пути и задачи исследования. Сформулированы проблемы, касающиеся коллективных явлений в ион-проводящих системах и подвергаемые теоретическому анализу в диссертации.

В первой главе ЧАСТИ I рассматриваются вопросы, связанные с образованием ИВЗП в СИП. Структурная разупорядоченность одной из подрешеток (катионной, Ag^+ , в AgI , Ag_2S , $RbAg_4I_5$ и других) обуславливает аномально высокую ионную проводимость СИП. Однако представление о разупорядоченной подсистеме СИП как об ионной "жидкости" заведомо не полно, т.к. игнорирует наличие жесткого остова (анионная подрешетка в α - AgI , катионная в CaF_2 и т.д.), придающего сдвиговую упругость материалу.

Повтому следует ожидать, что в СИП может реализоваться особый тип упорядочения, сохраняющего, с одной стороны, периодичность (как в кристалле), а с другой - имеющего квазимакроскопический характер (благодаря сильным - как в жидкости - эффектам ангармоничности, приводящим к неоднородному перераспределению ионов разупорядоченной подсистемы по допустимым кристаллографическим позициям). Существенно, что состояние с неоднородным распределением плотности потенциально подвижных ионов должно сопровождаться возникновением локальных деформаций жесткой подрешетки, которые при определенных условиях могут обеспечить выигрыш в свободной энергии СИП, способный перекрыть ее рост за счет появления локально некомпенсированного заряда. Последний (в отсутствие внешних полей) должен образовать периодическую сверхрешетку так, чтобы соблюдалась суммарная электронейтральность СИП, что будет отвечать появлению в системе ИВЗП.

Следует, однако, подчеркнуть принципиальную разницу между ИВЗП

и волной зарядовой плотности в металлических проводниках типа квазидвумерных $TaSe_2$. Сугубо классический характер СИП, исключаящий заметную роль квантовых эффектов, делает постановку задачи об ИЗЗП существенно отличной от ее аналога в металлах.

Для математического описания пространственно-неоднородных состояний в СИП удобен макроскопический подход, близкий к примененному Андреевым и Лифшицем в теории квантовых кристаллов (с учетом, однако, упомянутой классичности СИП). В рамках подобного подхода, помимо локальной плотности электрического заряда ρ (в макроскопически однородном случае при равновесии $\rho=0$), следует ввести тензор деформаций u_{ik} , определяющий "акустические" смещения кристалла при появлении нескомпенсированных зарядов подвижной подсистемы.

С учетом инвариантов не выше второго порядка по u_{ik} , ρ и электрическому потенциалу φ полную свободную энергию изотропного СИП можно представить в виде [1]

$$\int \rho dV, \quad F = \rho(\varphi - \varphi_\infty) - \frac{\epsilon_\infty}{8\pi} (\nabla\varphi)^2 + \frac{\kappa}{2} u_{11}^2 + \mu \left(u_{1k} - \frac{1}{3} \delta_{1k} u_{11} \right)^2 + \frac{\chi}{2} \rho^2 + \frac{g}{2} (\nabla\rho)^2 - \nu \rho u_{11}, \quad (1)$$

где $\kappa > 0$, $\mu > 0$ - модули упругости; два первых члена в F - кулоновская энергия, обусловленная неоднородным перераспределением плотности подвижных зарядов, взаимодействие которых с деформациями описывается последним слагаемым в F ; φ_∞ - равновесный потенциал в объеме механически не напряженного СИП, ϵ_∞ - "фоновая" диэлектрическая проницаемость СИП, $\chi = 4\pi R_D^2 / \epsilon_\infty$, где R_D - ионный дебаевский радиус, $g \cdot a^4$, где a - величина порядка межатомного расстояния.

Слагаемое с параметром ν , впервые введенное в нашей работе [1], описывает эффект, близкий по природе к обнаруженному экспериментально (Гершштейн, Никулин, Чудновский, 1983) эффекту возникновения баро-в.д.с. в ячейке с СИП, находящейся в неоднородном поле механических напряжений. Оценка ν через коэффициент баро-в.д.с. α_B имеет вид $\nu = -\alpha_B (\kappa + 4\mu/3)$.

Варьирование полной свободной энергии СИП по φ и вектору смещения среды и приводит, соответственно, к уравнению Пуассона

$$\Delta\varphi = -4\pi\rho/\epsilon_\infty, \quad (2)$$

и к уравнению механического равновесия.

Для выяснения условий образования ИВЗП рассмотрим одномерные (вдоль направления, которое зададим осью z) флуктуации деформации $u_{xx}(z)$, плотности заряда $\rho(z)$ и потенциала $\phi(r)$. Записывая их в виде Фурье-разложений по одномерному вектору q и подставляя в (1); после интегрирования F по объему и исключения u_{xx} и ϕ находим для свободной энергии СИП, приходящейся на единицу площади перпендикулярно оси z , выражение

$$\frac{1}{2} \sum_q \left[\frac{4\pi}{\epsilon_\infty q^2} + 4p \left(\frac{\pi g}{\epsilon_\infty} \right)^{1/2} + gq^2 \right] |\rho_q|^2, \quad (3)$$

где ρ_q - Фурье-амплитуда $\rho(z)$,

$$p = \sqrt{\epsilon_\infty / 16\pi g} (\chi - \nu^2 / (K + 4\mu/3)). \quad (4)$$

Анализ функции (3) показывает, что при $p > -1$ система устойчива во всей области q . Поскольку $\chi \sim R_D^2$, то при низких температурах, когда плотность ионных дефектов в несуперинной фазе кристалла экспоненциально мала, $R_D \gg a$, и $p \gg 1$. Однако в суперинной фазе плотность дефектов может оказаться большой, а величина χ - малой, так что при температурах, соответствующих $p < -1$, СИП станет неустойчивым относительно флуктуаций с волновыми векторами $q_2 \leq q \leq q_1$,

$$q_{1,2} = q_0 [-p \pm (p^2 - 1)^{1/2}]^{1/2}, \quad q_0 = (4\pi / \epsilon_\infty g)^{1/4}. \quad (5)$$

Таким образом, взаимодействие флуктуаций заряда с деформациями, описываемое слагаемым, пропорциональным ν , при условии $p \leq -1$ делает энергетически выгодным неоднородное перераспределение заряда на фоне возникающих при этом деформаций СИП, что отвечает ИВЗП. Подстановка в (4) численных значений $\epsilon_\infty \sim 5$, $R_D \sim a \sim 5 \text{ \AA}$, $\alpha_B \sim 10^{-9} \text{ В/Па}$, $K \sim \mu \sim 2 \cdot 10^{11} \text{ эрг/см}^2$, характерных, например, для $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_8$, показывает, что условие $p < -1$ вполне может реализоваться в типичных СИП. Интересно отметить, что условие $p < -1$ может нарушаться и при высоких температурах - анализ температурной зависимости экспериментально измеренного коэффициента α_B говорит в пользу подобного заключения. В этом случае ИВЗП-фаза будет иметь две точки "входа", причем нижняя по температуре может совпадать с точкой суперинного перехода (как в $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$).

Анализ ситуации, связанной с образованием ИВЗП в СИП конкретной симметрии, следует проводить с учетом допустимых инвариантов в F , включая члены более высокой степени, чем в (1). Поскольку в F не

запрещено присутствие кубического ρ слагаемого, переход СИП в состояние с ИВЗП будет, вообще говоря, фазовым переходом I рода.

Появление ИВЗП должно сопровождаться особенностями оптических, акустических, поверхностных, транспортных характеристик СИП, исследуя которые можно получить полезную информацию о свойствах СИП в окрестности температуры перехода в пространственно-неоднородную фазу. В диссертации, на основании работ автора [1-5], подробно проанализированы вопросы, связанные с возможным проявлением ИВЗП в экспериментах по наблюдению упругих аномалий в α -AgI (Börjesson, Torell, 1987), особенностей теплоемкости в α -AgI и β -Ag₂S (Perrott, Fletcher, 1968-1970), рассеяния рентгеновских лучей на β -Ag₂S (Cava, McWhan, 1980) и нейтронов на β -Ag₂S (Grier, Shapiro, Cava, 1984) и β -эвкритите (Press, Renker, Schulz, Böhm, 1980).

Кроме того, переход СИП в состояние с ИВЗП можно было бы зафиксировать по особенностям показателей преломления. Последние, как показано в диссертации, при наличии ИВЗП должны содержать вклады, пропорциональные квадрату ее амплитуды, т.е. демонстрировать "аномальную" температурную зависимость. Еще одной экспериментально измеримой величиной является поверхностная емкость, которая также в точке ИВЗП-перехода должна проявлять особенность. Исследование подобных особенностей могло бы явиться важной составной частью целенаправленного поиска ИВЗП в СИП.

Переход СИП в состояние с объемной ИВЗП должен быть тесно связан с возможностью реализации поверхностного аналога подобной периодической сверхструктуры - приповерхностной ИВЗП, волновой вектор которой параллелен границе СИП. В [5] было показано, что еще при $\rho > -1$, т.е. в отсутствие объемной ИВЗП-фазы, вблизи поверхности СИП имеется область пространственного заряда с плотностью, спадающей вглубь СИП осциллирующим образом. В этом случае поверхность как "дефект" кристалла индуцирует прообраз той сверхструктуры, которая в виде термодинамически равновесной должна установиться в СИП в температурном интервале существования объемной ИВЗП-фазы.

В ситуации, когда ρ , φ и u_{1k} могут меняться в направлении вдоль плоской границы СИП-вакуум, выражение для свободной энергии системы может быть получено путем добавления к (1) вклада от пустого полупространства, а также поверхностного слагаемого [5,6]

$$\int d^2 r_{\parallel} \left\{ \rho_{\Sigma}(\mathbf{r}_{\parallel}) [\varphi(\mathbf{r}_{\parallel}, z=0) - \varphi_{\Sigma}] - b \rho_{\Sigma}(\mathbf{r}_{\parallel}) \rho(\mathbf{r}_{\parallel}, z=0) \right\}, \quad (6)$$

где \mathbf{r}_{\parallel} - двумерный радиус-вектор в плоскости поверхности, а координата z направлена в глубину СИП; $\rho_{\Sigma}(\mathbf{r}_{\parallel})$ - плотность поверхностного заряда (его неоднородная часть сама должна находиться из условия равновесия СИП), φ_{Σ} - однородная часть равновесного потенциала поверхности. Появление в (6) члена с постоянной b отражает учет в (1) слагаемого с пространственной дисперсией по ρ .

Из (1) и (6) следуют [5,6] уравнения: упругости при наличии "жидкости" подвижных ионов СИП

$$\mu \Delta u + (\kappa + \mu/3) \text{grad div} u - \nu \text{grad} \rho = 0, \quad z > 0, \quad (7)$$

Пуассона (2) - при $z > 0$ и Лапласа - при $z < 0$, а также постоянства электрохимического потенциала СИП

$$\varphi - \varphi_{\infty} - \nu \text{div} u + \chi \rho - g \Delta \rho = 0, \quad z > 0, \quad (8)$$

а, помимо обычных граничных условий, получаем и "дополнительное"

$$\left. \frac{\partial}{\partial z} (\Delta \varphi) \right|_{z=+0} = b \frac{4\pi}{\epsilon_{\infty} g} \rho_{\Sigma}(\mathbf{r}_{\parallel}). \quad (9)$$

Представляя искомые функции в виде разложения по двумерному волновому вектору \mathbf{k} и решая поставленную граничную задачу, можно получить следующий вид для вклада \mathbf{k} -ой гармоники $\rho_{\Sigma \mathbf{k}}$ плотности поверхностного заряда в свободную энергию системы [6]

$$\mathcal{F}_{\mathbf{k}} = \frac{N(\mathbf{k})}{\mathcal{D}(\mathbf{k})} |\rho_{\Sigma \mathbf{k}}|^2, \quad k = |\mathbf{k}|. \quad (10)$$

Явные выражения числителя $N(\mathbf{k})$ и знаменателя $\mathcal{D}(\mathbf{k})$, приведенные в диссертации, в общем случае достаточно громоздки. Однако их анализ в пределах как сильной ("большие" ν), так и слабой ("малые" ν) связи ионной жидкости с деформациями СИП показывает, что при $\rho \gg 1$ они положительны, т.е. флуктуации $\rho_{\Sigma \mathbf{k}}$ с любыми \mathbf{k} энергетически невыгодны. Характерным свойством функции $\mathcal{D}(\mathbf{k})$ является то, что она проходит через минимум, величина которого уменьшается с уменьшением ρ , так что при определенном $\rho_m > -1$ этот минимум, реализующийся в некоторой точке $k_m < q_0$, становится нулевым.

Существенно, что при этом числитель (10) уже заведомо отрицателен, и это означает, что еще в области $\rho \gg \rho_m$ СИП оказывается неустойчивым относительно появления приповерхностной ИВЗП, амплитуда которой спадает вглубь СИП по закону $\sim \exp(-k_m z)$. Другими словами,

если $T_{u>}$ - максимальная ("верхняя") температура существования объемной ИВЗП, то переход в состояние с приповерхностной ИВЗП произойдет при температуре $T'_{u>} > T_{u>}$, причем фаза с квазидвумерной периодичностью плотности заряда и деформаций будет наблюдаться в интервале от $T_{u>}$ до $T'_{u>}$. Аналогичное заключение можно сделать и относительно реализации приповерхностной ИВЗП при температурах ниже "нижней" точки существования объемной ИВЗП.

Отметим, что поиск приповерхностных ИВЗП следовало бы вести прежде всего в тех СИП, где обнаружена объемная модулированная фаза (β -Ag₃S, β -эвкрипит и, возможно, α -AgI).

Вторая глава посвящена анализу проявления кулоновских флуктуаций в оптических свойствах суперионных проводников. Характерной чертой КРС в СИП является "смазанность" фонных линий, а также наличие в спектрах мощного деполаризованного центрального максимума, ширина которого для типичных супериоников (как и для расплавов электролитов) составляет десятки см^{-1} . Предпринимались неоднократные попытки интерпретации спектров КРС в электролитах. Однако и в наиболее последовательных из опубликованных в литературе подходов (Paylthorpe, McQuarrie, 1977; Nemanich, Martin, Mikkelson, 1979) не удалось получить даже качественного согласия с экспериментальными данными, поскольку выбор за основу рассеяния флуктуаций скалярной величины - плотности заряда ρ - приводил к тому, что центральный пик КРС, в резком противоречии с экспериментом, получался "слабым" (в меру малости $Q^2 R_D^2$, где Q - величина волнового вектора света) и полностью поляризованным.

Между тем, в экспериментах было отмечено (Ushida, Delaney, 1979), что спектры КРС на СИП типа α -AgI и их расплавах, а также на расплавах AgBr и AgCl, удивительно похожи и непрерывно изменяются при переходе из твердого в жидкое состояние. Поскольку симметрия кристаллов AgBr и AgCl допускает лишь КРС второго порядка, то и КРС на расплавах, а также СИП типа α -AgI, должно быть обусловлено скорее двухмодовыми процессами. В пользу этого свидетельствует и большая (до 240 см^{-1}) протяженность спектра КРС на α -AgI (как и спектра гцк-фазы NaCl, полностью определяющего двухфонным рассеянием), а также отмеченная экспериментально доминирующая роль рассеяния второго порядка в β -AgI при высоких температурах.

Таким образом, представление флуктуаций диэлектрической проницаемости, обуславливающих КРС на СИП (или жидких электролитах), через локальные флуктуации плотности электрического заряда ($\delta\epsilon_{ij} - \rho\delta_{ij}$) явно недостаточно, т.к. соответствует учету члена с производными флуктуационного электрического поля $E: \rho = (\epsilon_\infty/4\pi)\text{div}E$. Между тем $\delta\epsilon_{ij}$ должно, прежде всего, содержать степени самого поля E , так что с учетом главных членов для изотропной среды

$$\delta\epsilon_{ij} = a_\circ \delta_{ij} E^2 + b_\circ (E_i E_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} E^2), \quad (11)$$

где a_\circ, b_\circ - электрооптические постоянные, имеющие динамическую природу, в соответствии с тем, что локальное поле в электролите должно вызывать ионный ток проводимости.

Для нахождения спектров рассеяния света электролитами использовалось общее выражение тензора КРС

$$I_{ijkl}(\mathbf{Q}, \omega) = \int dV \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i(\mathbf{Q}\mathbf{r} - \omega t)} \langle \delta\epsilon_{ij}(\mathbf{r}, t) \delta\epsilon_{kl}(\mathbf{r}=0, t=0) \rangle, \quad (12)$$

где \mathbf{Q} и ω - сдвиги волнового вектора и частоты света при рассеянии, а угловые скобки означают статистическое усреднение, выполнявшееся с помощью выражения для свободной энергии флуктуаций

$$\mathcal{F}_r = \int \left[\frac{\epsilon_\infty}{8\pi} E^2 + \frac{\chi}{2} \rho^2 \right] dV. \quad (13)$$

Усреднение "четверных" комбинаций в (12), благодаря "гауссовости" (13), было сведено к сумме произведений попарных средних, найденных путем решения уравнений релаксации флуктуационных переменных. В результате для тензора КРС при $\mathbf{Q} \approx 0$ мы получили [7,8]

$$I_{ijkl}(\omega) = 4 \left(\frac{4\pi}{\epsilon_\infty} \right)^{5/2} \frac{T^2}{\sigma \chi^{3/2}} \left[a_\circ^2 \delta_{ij} \delta_{kl} + \frac{1}{15} b_\circ^2 (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{jk} \delta_{il} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \delta_{kl}) \right] I'(\omega), \quad (14)$$

где

$$I'(\omega) = \int_0^\infty dx x^3 / \{ (1+x^2) [(\omega \epsilon_\infty / 8\pi \sigma)^2 + (1+x^2)^2] \}. \quad (15)$$

Формулы (14), (15) определяют интенсивность и поляризационные характеристики КРС в СИП с точностью до второго порядка по релаксационной моде, описывающей рассасывание заряженных флуктуаций за время $\approx \epsilon_\infty / 4\pi\sigma$. Присутствие слагаемого $-b_\circ^2$ является принципиальным и впервые позволяет объяснить основные черты наблюдаемых спектров

КРС на электролитах: наличие "мощной", широкой и деполаризованной центральной компоненты. При этом ширина центрального пика близка к $\omega \approx 8\pi\sigma/\epsilon_\infty$, а функция (15) убывает не "быстрее", чем $\omega^{-3/2}$ (ср. с замечанием о большой протяженности наблюдаемых спектров КРС на СИП). Выбирая значения $\epsilon_\infty \approx 5$, $\sigma \approx 1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, характерные для СИП и электролитических расплавов, находим $\omega \approx 25 \text{ см}^{-1}$, что близко к наблюдаемой ширине спектров КРС.

В КРС-спектре $\alpha\text{-AgI}$ также наблюдается размытое "плечо" при $\omega \approx 100 \text{ см}^{-1}$, соответствующем частоте оптических фононов упорядоченной β -фазы AgI . Наш подход позволяет интерпретировать подобное "плечо" как проявление КРС первого порядка по соответствующей оптической моде за счет ее гибридизации с релаксационной, обусловленной флуктуациями плотности заряда. Дополняя $\delta\epsilon_{ij}$ "перекрестными" слагаемыми по \mathbf{E} и фононной нормальной координате, записывая для последней колебательное уравнение и учитывая ее вклад в свободную энергию флуктуаций, после вычисления необходимых термодинамических средних находим дополнительные вклады в интенсивности скалярного и симметричного КРС.

На рис.1 показана экспериментальная (Ushioda, Delaney, 1979) частотная зависимость интенсивности КРС на $\alpha\text{-AgI}$ и результат нашего расчета [7].

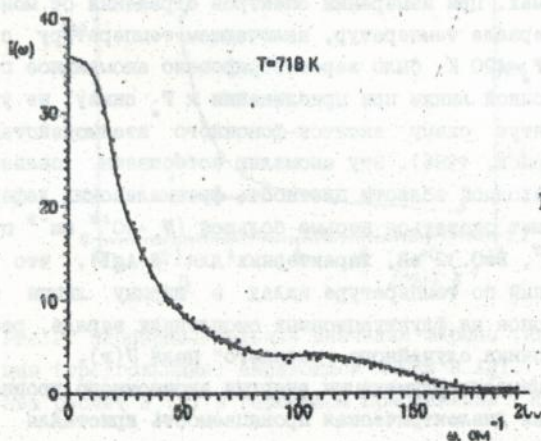


Рис. 1

Полученные результаты существенно использовали наличие центра инверсии у ионного проводника. Ситуация, однако, оказывается иной в случае нецентросимметричных СИП, например, β -эвкрипитита (группа симметрии $R\bar{6}_2 22$), проводимость которого σ_{\parallel} по Li^+ носит практически одномерный - вдоль гексагональной оси z - характер. Теперь в $\delta\epsilon_{ij}$ не запрещено присутствие линейных по E членов вида $\alpha_{ij,k} E_k$, где $\alpha_{ij,k} = \alpha_{j1,k} - \alpha_{1j,k}$ - пьезо-электрооптический тензор третьего ранга (для β -эвкрипитита отличен от нуля лишь $\alpha_{xy,y} = -\alpha_{yx,x} = \alpha$). Учет этих членов приводит к появлению существенного вклада в центральный пик от КРС первого порядка по релаксационной моде СИП. Для наиболее благоприятной ситуации интенсивность КРС имеет вид [9]

$$I \sim \frac{\alpha^2 \sigma_{\parallel}}{[(\epsilon_{\perp} + \epsilon_{\parallel})\omega/4\pi]^2 + \sigma_{\parallel}^2} \quad (16)$$

где ϵ_{\perp} и ϵ_{\parallel} - главные значения тензора диэлектрической проницаемости β -эвкрипитита. Описанные особенности КРС в β -эвкрипитите до появления нашей работы [9] не обсуждались, и их было бы интересно изучить экспериментально.

Важную информацию о структурном разупорядочении ионного проводника при температурах, предшествующих переходу в суперионную фазу, должны нести эксперименты по изучению свойств экситонных возбуждений в подобных системах. При измерении спектров отражения от монокристаллов AgI в интервале температур, включающем температуру суперионного перехода $T_{\perp} = 420$ К, было зарегистрировано anomalous поведение ширины экситонной линии при приближении к T_{\perp} снизу, не укладывающееся в принятую схему экситон-фононного взаимодействия (Новиков, Аюпян, Громов, 1986). Эту аномалию естественно связать с тем, что в предпереходной области плотность френкелевских дефектов $N_D = N_0 \exp(-D/T)$ может оказаться весьма большой ($N_D \sim 10^{18}$ см $^{-3}$ при значениях $N_0 \sim 10^{22}$ см $^{-3}$, $D \approx 0.32$ эВ, характерных для β - AgI), что и обусловит активационный по температуре вклад в ширину линии за счет рассеяния экситонов на флуктуационных скоплениях заряда, рассматриваемых как источник "внешнего" поля $U(r)$.

Последнее будет вызывать флуктуации энергии экситонного уровня, так что результирующая диэлектрическая проницаемость кристалла

$$\overline{\epsilon(\omega)} = \epsilon_{\infty} + A_{\omega} \langle [E_{\omega} - \hbar\omega + U(r) - i\delta]^{-1} \rangle \quad (17)$$

получится усреднением (угловые скобки) по всевозможным значениям $U(\mathbf{r})$ с помощью (13) ($A_{\alpha_{\text{ex}}} > 0$ - матричный элемент экситонного перехода, $\delta \rightarrow +0$, а $E_{\alpha_{\text{ex}}}$ - "затравочная" энергия экситона). Рассматривая экситон Ванье-Мотта в основном состоянии, записывая его энергию в поле кулоновских флуктуаций и вычисляя среднее в (17), получаем в пределе "тяжелых" дырок [10]

$$\overline{\epsilon(\omega)} = \epsilon_{\infty} + (A_{\alpha_{\text{ex}}}/|\alpha_{\alpha_{\text{ex}}}|)e^{-\Gamma^2} \left[\int_0^{\infty} e^{-y^2} dy + (\pi^{1/2}/2) \right], \quad (18)$$

$$\Omega = (E_{\alpha_{\text{ex}}} - \hbar\omega)/2|\alpha_{\alpha_{\text{ex}}}|, \quad \alpha_{\alpha_{\text{ex}}} = (e/8R_D)(13TR_0/\epsilon_{\infty})^{1/2}, \quad (19)$$

где e - заряд электрона, R_D - радиус экситона.

Поскольку в "плазме" дефектов $R_D = (\epsilon_{\infty} T/8\pi N_D e^2)^{1/2}$ (e^* - эффективный заряд дефекта), с учетом активационной зависимости N_D получаем для "аномального" вклада в ширину экситонной линии $|\alpha_{\alpha_{\text{ex}}}| = \exp(-D/2T)$. На рис.2 изображены экспериментальные значения ширины H_1 линии отражения A -экситона в AgI и наш расчет этой величины для

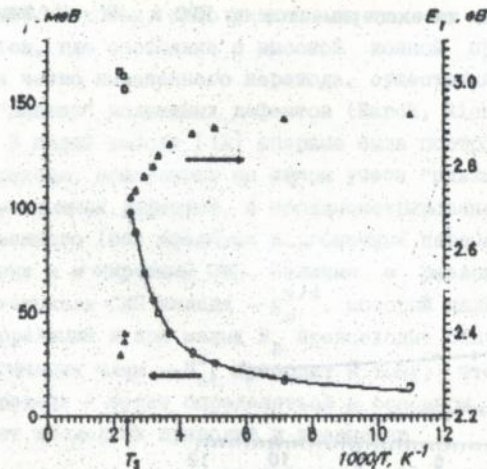


Рис.2. Экспериментальные значения ширины (квадратики) и положения (треугольники) экситонной линии в AgI . Сплошная кривая - наш расчет $H_1(T)$ в гауссовом приближении [10]

β -фазы по формуле, содержащей, помимо "аномального" слагаемого, и экситон-фононный вклад. Использованное при расчете значение $D \approx 0.3$ эВ оказалось весьма близким к экспериментальному (≈ 0.32 эВ).

Эффекты близости к точке суперинного перехода также ярко проявляются в аномальной температурной зависимости ширины фононных линий, восстанавливаемых из экспериментов по КРС и ИК поглощению в низкопроводящих фазах СИП. В β -AgI мода, наиболее сильно "чувствующая" структурную неупорядоченность, имеет сложную дисперсию, так что значение частоты ≈ 106 см^{-1} в центре зоны Бриллюэна повторяется при конечном значении волнового вектора. Роль заряженных флуктуаций в уширении подобной моды проявится в инициировании процессов рассеяния фонона из состояния в центре зоны Бриллюэна в состоянии с конечным значением волнового вектора. Решая кинетическое уравнение для фононной функции распределения, можно показать [11], что "аномальный" вклад в ширину фононной линии будет иметь форму $\sim \exp(-D/T)$. На рис.3 приведены значения ширины фононной моды ≈ 106 см^{-1} , восстановленные из экспериментов по КРС и ИК поглощению в

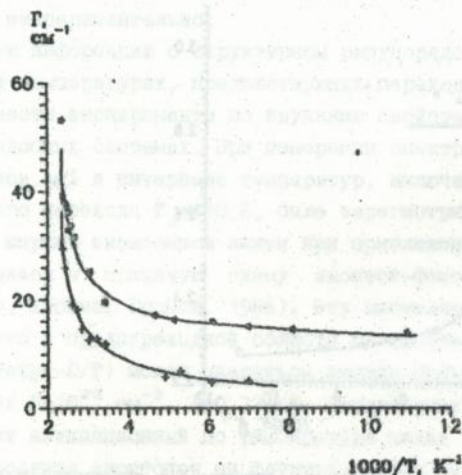


Рис.3. Температурные зависимости ширины линии 106 см^{-1} в β -AgI. Крестики - данные КРС, звездочки - данные ИК поглощения. Сплошные кривые - наш расчет [11].

β -AgI, а также результаты нашего расчета (где учтены также обычные вклады трех- и четырех-фононных процессов). Существенно, что и в этом случае эксперимент удается хорошо описать, используя значение $D=0.32$ эВ, полученное независимым путем.

В третьей главе приведены результаты построения теории супер-ионных переходов с учетом кулоновских эффектов. Первые теоретические модели суперионных переходов (Белослудов, Ефремова, Матизен, 1974; Huberman, 1974; Гуревич, Харкац, 1977 и др.) создавались по типу модели Брегга-Вильямса, и основная их черта состояла в том, что скачкообразное разупорядочение ионов одной из подрешеток по большому числу межузельных позиций может быть реализовано благодаря понижению свободной энергии системы за счет коллективного взаимодействия дефектов, например, через поле упругих деформаций кристалла (Rice, Strässler, Toombs, 1974). В дальнейшем была отмечена важная роль поляризационных эффектов, связанных с ионным разупорядочением при суперионном переходе (Лидоренко, Зильберварг, Траев, 1980). Наконец, было указано на то, что для кристаллов типа флюоритов, где состояние с высокой ионной проводимостью достигается без четко выраженного перехода, существенно кулоновские корреляции в "плазме" подвижных дефектов (March, Richardson, Tosi, 1980).

В нашей работе [12] впервые была построена теория суперионного перехода, основанная на явном учете "плазменных" корреляций в системе ионных дефектов, и продемонстрирована возможность его количественного (без введения подгоночных параметров) описания в применении к конкретным СИП. Наличие в разложении термодинамического потенциала СИП вклада $\sim N_D^{3/2}$, который является отражением подобных корреляций и при малых N_D превосходит обычно учитываемый феноменологически член $\sim N_D^2$, приводит к тому, что характер суперионного перехода Γ будет определяться в основном кулоновскими эффектами. Учет последних приводит к уравнению

$$\Delta + 2\theta \ln[n_D/(1-n_D)] - \chi/(1+\chi) = 0, \quad (20)$$

где введены безразмерные величины

$$n_D = N_D/N, \quad \Delta = 2D\epsilon_\infty a/e^{*2}, \quad \theta = T\epsilon_\infty a/e^{*2}, \quad \chi = a/R_D \quad (21)$$

и параметр вырождения межузлий положен равным 1. Наличие в (20) корреляционного слагаемого, вообще говоря, приводит к неоднознач-

ной зависимости $n_D(\theta)$ при физически оправданных значениях $\Delta \geq 1$. На рис.4 приведены результаты численного решения уравнения (20) при

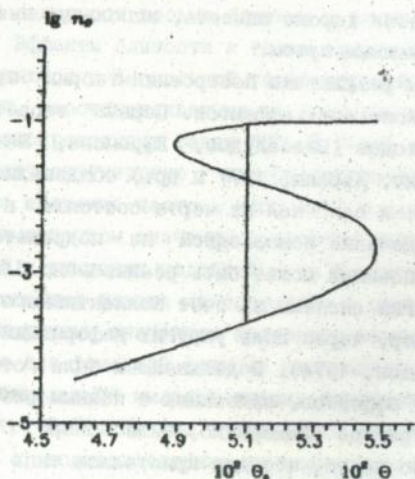


Рис.4. Зависимость $n_D(\theta)$ согласно уравнению (20) при $\Delta=1$.

$\Delta=1$. Значение $\theta_c = 0.051$ определяет точку фазового перехода первого рода, который сопровождается скачком числа дефектов примерно на три порядка и может интерпретироваться как суперионный переход.

S-образный характер зависимости $n_D(\theta)$ имеет место не при любом соотношении между параметрами. Можно убедиться в том, что при $\Delta \geq \Delta_c = 1.07$ решение (20) становится однозначным, а значению Δ_c соответствует безразмерная "критическая" плотность дефектов $n_{Dc} \approx 1/96 \ll 1$ в точке перегиба кривой $n_D(\theta)$ и безразмерная "критическая" температура $\theta_c \approx 1/16$, ограничивающая сверху область возможных температур суперионного фазового перехода первого рода ($T \leq 2D/16$).

Оценим по нашей формуле возможные границы T_c для AgI. На нижней границе ($\Delta=1$) имеем $\theta_c = 0.051$, и подстановка значения $2D$ дает $T_c^{(min)} = 380$ К. На верхней границе ($\Delta=1.07$) $\theta_c = \theta_{c0} = 0.0625$, и получается $T_c^{(max)} = 430$ К. Таким образом, экспериментально измеренная величина $T_c = 420$ К для кристалле AgI попадает в промежуток между минимальным и максимальным теоретическими значениями.

Построенная теория допускает распространение на случай твердых электролитов, содержащих "несобственные" носители. В качестве таковых могут выступать, например, электронно-дырочные возбуждения, порождаемые в кристалле внешней подсветкой. В этом случае корреляционный вклад в (26) получит добавку от электронно-дырочной плазмы, что приведет к дополнительному экранированию в подсистеме ионных дефектов, т.е. к облегчению активации френкелевских пар, а потому и к понижению температуры суперионного перехода [13, 14].

С другой стороны, несобственные эффекты появляются в твердых электролитах при их легировании, что позволяет поставить вопрос о направленном регулировании температуры суперионного перехода. Так, в системе $AgI:Od^{2+}$ или $AgI:Pb^{2+}$ имеются дополнительные вакансии (пусть $n_v = N_v/N$ - их безразмерная плотность), которые, наряду с собственными дефектами AgI , будут участвовать в экранировании. Это приведет к снижению T_c , определяемому производной $(dT_c/dn_v) = -1.45D$ [15], что для AgI составит величину ≈ -55 К/мол.%, близкую по порядку к полученной экспериментально (Shahi, Werpner, Rabenau, 1986).

Замена в AgI "собственного" катиона изовалентной неподвижной примесью, например, Cu^+ , не влечет появления дополнительных подвижных вакансий, уменьшая, однако, общее число потенциально подвижных ионов Ag^+ и число междоузлий, по которым происходит разупорядочение. При этом T_c может только повыситься. Количественная оценка [15] дает $(dT_c/dn_c) = 1.8$ К/мол.%, что находится в близком согласии с экспериментальным значением (≈ 2 К/мол.%) для $AgI:Cu$. Частичное же замещение в AgI анионов I^- анионами Br^- меньшего размера приводит к эффективному "разрежению" решетки, что эквивалентно появлению в кристалле дополнительных междоузлий, т.е., по сути, к облегчению перехода кристалла в суперионную фазу. Отсюда имеем оценку $(dT_c/dn_a) = -1$ К/мол.% (эксперимент дает ≈ -2 К/мол.%).

Возможность реализации суперионного состояния в объеме кристалла может обуславливать явления поверхностного разупорядочения. Так, при отжиге $Cu_{2-x}Se$ в суперионной фазе обнаружено увеличение поверхности образцов за счет роста пор и бугров (Абрикосов, Коржув, 1985). Подобный эффект поверхностной неустойчивости, в принципе, мог бы быть следствием появления в коэффициенте поверхностного натяжения СИП $\zeta = \zeta_0 + \Delta\zeta$ отрицательной составляющей $\Delta\zeta < 0$, имеющей

"электрическое" происхождение и способной компенсировать "затравочную" величину $\zeta_0 \sim 0.1 \text{ Дж/м}^2$, типичную для ионных кристаллов.

Такая компенсация возможна именно в суперионной фазе, где составляющая $\Delta\zeta$ определяется как сумма (1) и (6), приходящаяся на единицу поверхности СИП, в предположении об однородности ρ_g [16]

$$\Delta\zeta = - \frac{1}{4\pi} \epsilon_\infty Q_0 (\varphi_g - \varphi_\infty)^2 \frac{[(1+p)/2]^{1/2}}{2(1+p) - [b(\epsilon_\infty/4\pi g)^{1/2} - 1]^2}. \quad (22)$$

При низких температурах ($p \gg 1$) $\Delta\zeta$ сводится к относительно малой липпмановской поправке. С ростом T (уменьшением p), однако, знаменатель $\Delta\zeta$ будет уменьшаться и обратится в нуль при конечном $p = p_g > -1$. Но еще при $p > p_g$ произойдет обращение в нуль ζ , и СИП станет неустойчивым относительно увеличения своей поверхности [16], что, по-видимому, и наблюдалось в СИП Cu_{2-x}Se .

Принципиальный интерес представляет исследование возможности реализации суперионной фазы в приповерхностной области твердого электролита, объем которого является низкопроводящим. Актуальность подобной постановки задачи возросла после того, как в протонных СИП типа CeHSO_4 были обнаружены скачки поверхностного адмиттанса при температурах $T'_g < T_g$ (для CeHSO_4 $T_g - T'_g \approx 20 \text{ К}$ при $T_g = 414 \text{ К}$), что было истолковано как проявление приповерхностного суперионного перехода (Баранов, Синицын, Понятовский, Шувалов, 1986).

В нашей работе [17] было показано, что суперионный переход в приповерхностной области твердого электролита, где имеется пространственный заряд, должен осуществляться на участке неоднородности $n_D(\theta)$ при $\theta < \theta_g$ (рис.4). Такой переход будет проявляться в скачкообразном возрастании локальной плотности дефектов в слое конечной толщины, причем образующаяся граница раздела суперионная/нормальная фаза будет нести определенную энергию $\zeta_{12} > 0$ на единицу площади. Обозначая через R_{D2} дебаевский радиус в суперионной фазе, а через Q_g удельную скрытую гплоту объемного суперионного перехода, и вводя безразмерные величины

$$A_{12} = \frac{8\pi R_{D2} \zeta_{12}}{\epsilon_\infty (\varphi_g - \varphi_\infty)^2}, \quad \beta'_g = \frac{8\pi R_{D2} Q_g}{\epsilon_\infty (\varphi_g - \varphi_\infty)^2} \left(1 - \frac{T'_g}{T_g}\right), \quad (23)$$

имеем уравнение [17]

$$A_{12} - (1 - \beta'_g)^{1/2} + \beta'_g \text{arsh}(1/\beta'_g)^{1/2} = 0, \quad (24)$$

действительные решения которого $\delta' < 1$ существуют лишь при $A_{12} < 1$. Полагая $A_{12} \approx 0.5$ и используя численные значения величин, получаем, в результате решения (24), для разности $T_{\infty} - T'$ оценку, близкую к приведенному выше экспериментальному значению.

Возможна "предельная" ситуация, когда суперионный переход реализуется на собственно поверхности твердого электролита, в результате чего скачком появляется большое число чисто двумерных подвижных дефектов. Анализ условий осуществления подобного поверхностного суперионного перехода основывается на решении граничной задачи для "плазмы" твердого электролита с учетом двумерных корреляций дефектов на его поверхности [18]. Из уравнения, являющегося поверхностным аналогом (20), в простейшем случае $\varphi_{\infty} - \varphi_{\infty} = 0$ и в пренебрежении объемными дефектами следует, что, например, при безразмерной энергии активации поверхностных дефектов $D_{\infty}(\epsilon + 1)a/e^2 = 1.05$ температура поверхностного суперионного перехода $T'' \approx 0.15D_{\infty}$, а отношение поверхностных плотностей дефектов в высоко- и низкопроводящей фазах при $T = T''$ составляет ≈ 50 . Таким образом, поверхностный суперионный переход должен быть выражен гораздо слабее, чем объемный, что качественно соответствует результатам экспериментов на CaSO_4 .

Наш подход позволяет с естественных позиций описать еще одно, важное для практических приложений, явление - так называемый mixed alkali effect, или эффект катионного замещения (ЭКЗ). Он состоит в наличии выраженного минимума катионной проводимости $\sigma(x)$ СИП, например, $x\text{Na}_2\text{O} - (1-x)\text{K}_2\text{O}$ β -глинозема, при промежуточных x . Экспериментально установлено, что столь резкая зависимость $\sigma(x)$ обусловлена главным образом зависимостью от x энергии активации проводимости.

Фактически ни в одной из многократных попыток объяснения ЭКЗ не удалось получить аналитически зависимость $\sigma(x)$, адекватную эксперименту. В нашей работе [19] впервые количественно показано, что причиной ЭКЗ в суперионных стеклах являются кулоновские поля, создаваемые флуктуационными скоплениями дефектов и изменяющие высоту миграционных барьеров для подвижных катионов. Концентрационно-зависящая поправка $\delta D_0(x)$ к энергии активации проводимости стекла была получена как результат термодинамического усреднения его локального удельного сопротивления с учетом добавки от случайной

разности потенциалов в точках, отстоящих на половину длины прыжка ($-a$) катиона при миграции. Для разреженной "плазмы" ($x \ll 1$), плотность которой определяется, в основном, примесями, получено [19]

$$\delta D_{\sigma} = 4\pi N e^4 a x / (\epsilon_{\infty}^2 T). \quad (25)$$

Если ввести величину

$$\alpha(T) = -\partial \ln \sigma(x, T) / \partial x \Big|_{x \rightarrow 0} = 4\pi e^4 a N / (\epsilon_{\infty}^2 T^2), \quad (26)$$

то для данного материала при произвольных температурах T и T'

$$\alpha(T) / \alpha(T') = (T' / T)^2. \quad (27)$$

Экспериментальные значения отношения $\alpha(T) / \alpha(T')$ для различных стекол с двумя видами катионов представлены на рис.5 в зависимости $\alpha(T) / \alpha(T')$

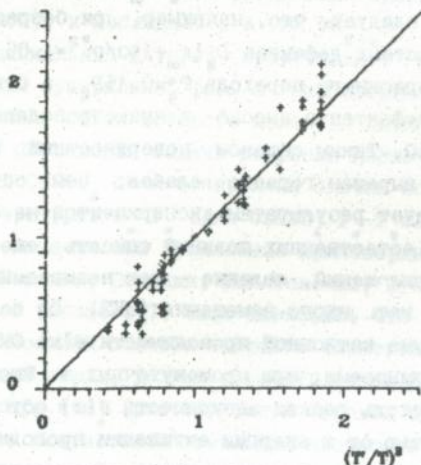


Рис.5. Результат обработки экспериментальных данных (крестики) по проводимости бинарных катион-проводящих стекол. Сплошная линия - степенная аппроксимация с $\lambda \approx 2.00$ (см. основной текст).

от $(T'/T)^2$. Элементарная численная аппроксимация полученной совокупности точек функцией $(T'/T)^\lambda$ дала для показателя λ значение, отличающееся от двойки в третьем знаке после запятой, что хорошо согласуется с формулой (27) и подтверждает применимость предложенного подхода к описанию ЭКЗ.

ЧАСТЬ II посвящена построению основ теории гиротропных ионных проводников - электролитов с хиральными молекулами - в связи с явлениями биологической природы. Свойство хиральности живых ор.анизмов, проявляющееся, например, в оптической активности составляющих их молекул, до последнего времени рассматривалось, по сути, лишь на уровне констатации факта. В моделях, обычно используемых для описания макромолекул типа ДНК, спиральность структуры как физическая характеристика вообще не фигурирует. Между тем очевидно, что для реализации биологических структур хиральная компонента (аминокислоты, сахара) оказывается не менее важной, чем электролитическая (растворы кислот, солей).

В четвертой главе рассмотрена "релаксационная катастрофа" в ГИП - неустойчивость поперечной компоненты вектора поляризации, создаваемой подвижными ионами на хиральных молекулах. Впервые представление о подобных "мягких" модах релаксации было введено в работе автора [20], где появление роторных комбинаций в плотности диссипативного тока обуславливалось наличием псевдоскаляра γ в ГИП как проводящей системе. Обсуждаемое свойство спонтанной поляризационной неустойчивости однородного состояния ГИП, как представляется, и должно лежать в основе явления биологической самоорганизации.

Упомянутые роторные комбинации дают вклад

$$\frac{1}{2} \gamma \text{rot} P + \frac{1}{2} b_{\perp} \gamma^2 (\text{rot} P)^2 \quad (28)$$

в плотность свободной энергии ГИП (безразмерный параметр $b_{\perp} > 0$). В результате получаем материальное уравнение [20,21]

$$P/\sigma = -\nabla\varphi + (4\pi R_D^2/\epsilon_{\infty}) \text{grad div} P - \gamma \text{rot} P - b_{\perp} \gamma^2 \text{rot rot} P, \quad (29)$$

определяющее, совместно с уравнением Максвелла

$$\text{div}(-\epsilon_{\infty} \nabla\varphi + 4\pi P) = 0, \quad (30)$$

как перед ϵ_{∞} продольную кулоновскую моду, так и поперечные, одна из которых оказывается нарастающей в целой полосе волновых векторов $0 < q < 1/(b_{\perp} |\gamma|)$, что свидетельствует о спонтанной неустойчивости однородного состояния ГИП относительно "сдвиговых" флуктуаций поля поляризации, обусловленной подвижными зарядами.

Результатом подобной неустойчивости линейного приближения и должно явиться образование упорядоченных структур. В диссертации

проанализировано явление упорядочения в простейшем случае плоско-параллельного сло. ГИП толщины l . Поиск периодических в плоскости слоя линейных решений Ψ и φ , определяемых неоднородной составляющей поверхностной плотности заряда $-\{ \cos(q_x x) + \cos(q_y y) \}$, приводит к тому, что свободная энергия системы как функция q_l терпит разрывы при значениях волнового числа $q_{lm} = (b_l^{-2} \gamma^{-2} - 4\pi^2 l^{-2} m^2)^{1/2}$, $m=1, 2, \dots, m_{max}$, где m_{max} - целая часть $l/(2\pi b_l |\gamma|)$. Стремление свободной энергии к $-\infty$ по одну сторону от точек разрыва и будет означать неустойчивость слоя ГИП относительно появления квазидвумерной сверхструктуры [21]. Полученная в приближении линейных уравнений, эта сверхструктура стабилизируется за счет нелинейных эффектов.

Подобное упорядочение слоя ГИП может рассматриваться в качестве модели так называемого биологического кристалла - регулярной "решетки" из биологических единиц (например, белковых молекул), существующей лишь в равновесии с электролитом.

Пятая глава содержит результаты применения уравнений (29), (30) к задаче о неустойчивых модах в цилиндре из ГИП радиуса R , находящемся в обычном электролите [1, 23]. Искомые решения как функции осевой z и азимутальной ψ координат представляются в виде $\Psi, \varphi \sim \exp(\pm i\Psi_{m,q})$, где фазы $\Psi_{m,q} = qz + m\psi$ классифицируются по волновому числу q и порядку оси $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, а радиальные части решений выражаются через обычные и модифицированные функции Бесселя. Вычисление "опасной" составляющей парциальной свободной энергии системы на полученных линейных решениях, определяемых парциальной амплитудой $\rho_{m,q}^{(s)}$ поверхностной плотности заряда, приводит к результату

$$\frac{1}{2} \pi R^2 L \frac{d}{W_{m,q}} [\rho_{m,q}^{(s)}]^2, \quad (31)$$

где $L \rightarrow \infty$ - длина цилиндра, а знаменатель

$$W_{m,q} = \pi \mathcal{J}_m(\mathcal{Y}) - \xi_0 (\mathcal{Y}_0 - \xi_0) \mathcal{J}_{m-1}(\mathcal{Y}) \quad (32)$$

выражается через функции Бесселя аргумента $\mathcal{Y} = \sqrt{\mathcal{Y}_0^2 - \xi_0^2}$; $\xi_0 = qR$, $\mathcal{Y}_0 = R/(b_l \gamma)$ (явное выражение числителя (31) здесь не потребуется).

Благодаря осциллирующему характеру функций Бесселя $W_{m,q}$ могут проходить через нуль при $\xi_0 \neq 0$, и тогда вклад (31) будет испытывать разрывы, что и будет означать неустойчивость системы относительно "конденсации" спиральных гармоник с "опасными" m . Анализ уравнения

$W_{m,q} = 0$ показывает, что первой по достижении параметром \mathcal{T}_0 порогового значения $\mathcal{T}_0^* = 3.112$ "сконденсируется" (при $\gamma > 0$) гармоника $m = -1$, причем сразу при конечном значении волнового числа $\xi_0^* = q^* R = 1.228$.

Это значит, что правозакрученная однократная спираль является выделенной среди остальных, и именно ее следует рассматривать как основной элемент модели биологической самоорганизации. Этот результат находит замечательное проявление в том, что первичные биологические структуры - α -спирали - обладают как раз таким типом симметрии. Теоретическая оценка периода спирали на "пороге" самоорганизации при использовании известного эффективного радиуса α -спирали $R_\alpha \approx 2.3 \text{ \AA}$ приводит к значению $2\pi R_\alpha / \xi_0^* \approx 12 \text{ \AA}$, близкому по порядку величины к экспериментально найденному периоду α -спирали.

Применение полученных соотношений к ГИП-цилиндру с радиусом реальной ДНК ($R_{\text{DNA}} \approx 10 \text{ \AA}$) дает для "пороговой" длины периода спирали $2\pi R_{\text{DNA}} / \xi_0^* \approx 50 \text{ \AA}$, что вполне коррелирует с известным периодом в реальных ДНК ($\lambda_{\text{DNA}} \approx 34 \text{ \AA}$). При удалении от "порога" в сторону увеличения \mathcal{T}_0 уравнение $W_{m,q} = 0$ дает два решения для ξ_0 . Так, при $\mathcal{T}_0 = 3.260$ большему из них $\xi_0^{(b)} = 1.884$ соответствует период $\approx 33 \text{ \AA}$, практически совпадающий с λ_{DNA} . В то же время меньшее решение $\xi_0^{(s)} = 0.716$ определяет *сверхпериод*, имеющий в данном случае длину $\approx 88 \text{ \AA}$, очень близкую к длине сверхпериода, зафиксированного на природных ДНК.

Хотя природная ДНК и представляет собой "двойную" спираль, важно отметить тот известный факт, что она, по сути, имеет поворотную ось не второго, а первого порядка, и потому может рассматриваться как результат интерференции обоим "заемных" однократных гармоник [22]. Возможность построения прообраза "двушнитоной" ДНК на основе гармоники $m = -1$ следует из того, что решение с фазой $\Psi_{-1,q} = qz - \psi$ на самом деле представляет собой лишь первое приближение. Поскольку в свободной энергии системы допустимо присутствие кубических по $\rho_{m,q}^{(s)}$ инвариантов, в следующих приближениях проявятся фазы, кратные $\Psi_{-1,q}$, прежде всего - удвоенная. При этом наложение гармоники с удвоенной фазой на "основную" $m = -1$ приводит к картине упорядочения в виде правозакрученной "двойной спирали", имеющей характерную для природных ДНК двушнитоковую структуру.

В последнем параграфе диссертации приведены соображения, касаю-

щиеся микроскопической природы слагаемых типа (2б), которые и определяют эффект спонтанной поляризационной неустойчивости однородного состояния электролита с хиральными молекулами. Подобные слагаемые поперечного типа по плотности дипольного момента будут содержаться в мультипольном разложении энергии ГИП, прежде всего, в члене диполь-квадрупольного взаимодействия индуцированных моментов хиральных молекул. При этом можно заметить некоторую аналогию с холестериками, где именно в результате флуктуационного диполь-квадрупольного взаимодействия хиральные молекулы упорядочиваются в спиральные структуры (Coovens, 1971). Рассматриваемая нами ситуация, однако, принципиально отличается от жидкокристаллической тем, что в ГИП основную роль играют не слабые дисперсионные взаимодействия типа ван-дер-ваальсовых, а взаимодействие мультипольных моментов, наводимых на хиральных молекулах кулоновскими полями свободных ионов электролита.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Впервые введено представление об ионных волнах зарядовой плотности, которые могут возникать в суперионной фазе кристалла при достаточно сильном взаимодействии флуктуаций плотности нескомпенсированного локального заряда с деформациями СИП. Развита автором теория применима к описанию экспериментально обнаруженных ИВЗП в СИП Ag_2S , β -эвкриптите, β -глиноземах.

2. Рассмотрено проявление ИВЗП в оптических, акустических и транспортных характеристиках СИП. Показано, что, например, аномалии в температурных зависимостях упругих модулей α - AgI находят естественное объяснение в модели ИВЗП.

3. Изучены поверхностные свойства СИП в окрестности температуры объемного перехода в состояние с ИВЗП. Предсказана возможность перехода СИП в состояние с поверхностной ИВЗП при температурах, когда в объеме ИВЗП отсутствует. Проанализированы экспериментальные ситуации, в которых следует ожидать проявления ИВЗП, в том числе их поверхностного аналога.

4. Впервые дана последовательная теоретическая интерпретация спектров КРС на СИП (и на жидких электролитах), в частности, широкой и мощной деполаризованной центральной компоненты. Продемонст-

рирован. Ее "двухмодовая" (по релаксационной моде) природа, и получено хорошее количественное согласие теории с экспериментами на СИП типа α -AgI. Изучен принципиально важный случай нецентросимметричного СИП (типа β -эвкритита), где следует ожидать "одномодового" (т.е. более сильного, чем в изотропных СИП) рассеяния света.

5. В непосредственной связи с экспериментом построена теория экситонных спектров кристаллов типа AgI. Основанная на естественных представлениях об определяющем влиянии кулоновских флуктуаций поля ионных дефектов на свойства экситонов, теория хорошо согласуется с экспериментом и не содержит подгоночных параметров. На основе аналогичных посылок дано количественное объяснение эксперимента. Оно наблюдаемому аномальному уширению линий КРС и ИК поглощения кристаллами при приближении к точке суперионного перехода.

6. Впервые построена теория суперионного перехода, в которой последовательно учтены кулоновские корреляции в "плазме" ионных дефектов. Будучи свободной от малообоснованных предположений, введенных другими авторами, теория дает возможность единообразного количественного описания суперионных переходов в реальных СИП с использованием лишь их фундаментальных параметров.

7. Результаты предложенного подхода распространены на случаи суперионных переходов в кристаллах с неосновными (электронными) носителями, а также с легирующими примесями. Показано, что в зависимости от типа примеси температура суперионного перехода может как понижаться, так и повышаться по отношению к ее значению в беспримесном кристалле. При этом также получено хорошее количественное согласие теории с большим числом экспериментальных данных.

8. Продемонстрирована возможность явления термодинамической неустойчивости поверхности СИП относительно ее искривления. Это явление может возникнуть при достаточно сильном взаимодействии флуктуаций заряда с упругими степенями свободы СИП. Аналог рассмотренной ситуации наблюдался в экспериментах с суперионным Cu_2Se .

9. В связи с обнаруженным экспериментально скачком поверхностного адмиттанса кристаллов гидросульфатов при температурах, более низких, чем соответствующие температуры объемных суперионных переходов, дано решение вопроса о возможности реализации приповерхностного суперионного перехода, генетически связанного с объемным.

Рассмотрен также чисто поверхностный аналог суперионного перехода. Полученные количественные оценки характеристик переходов поверхностного типа хорошо коррелируют с экспериментально измеренными.

10. Построена теория так называемого эффекта катионного замещения (или mixed alkali effect), не находившего последовательного объяснения вплоть до последнего времени. Результаты, полученные в рамках представления об определяющем влиянии кулоновских флуктуаций поля "примесных" дефектов на энергию активации проводимости системы с двумя видами подвижных катионов, впервые позволили дать полную количественную интерпретацию широкой совокупности экспериментальных данных для бинарных суперионных стекол.

11. Заложены основы нового научного направления - теории неоднородных состояний в электролитах, содержащих хиральные молекулы. Продемонстрирован эффект спонтанной неустойчивости ГИП относительно поперечных флуктуаций поляризации, возникающих в хиральных молекулах под влиянием полей подвижных ионов.

12. Этот эффект рассмотрен в применении к ГИП в виде плоско-параллельного слоя, где возникающая неустойчивость стабилизируется в форме квазидвумерной структуры. Последней можно поставить в соответствие реально существующие биологические кристаллы.

13. В цилиндрической геометрии упорядоченные состояния ГИП классифицируются по волновому числу вдоль оси цилиндра и порядку спирали. Анализ энергетических соображений в рассматриваемой ситуации демонстрирует особую роль однократных спиральных гармоник, "порог конденсации" которых оказывается наиболее низким при изменении параметров среды. Известный реальный прототип "односпирального" упорядочения - так называемая α -спираль.

14. Продемонстрирована возможность формирования "двойных" спиралей как интерференции исходных однократных, когда результирующая структура имеет "двухжелобковую" конфигурацию, являющуюся отличительной чертой ДНК. Теоретическая оценка периода спирали, полученная даже для "порога" самоорганизации, оказывается весьма близкой к значению периода реальных ДНК.

15. Представлены микроскопические соображения, обосновывающие теорию эффекта спонтанной поляризационной неустойчивости ГИП. Показано, что слагаемое "поперечной" природы в уравнении, описываю-

чем релаксацию вектора поляризации, появляется благодаря учету в энергии системы взаимодействия дипольных и квадрупольных моментов, индуцируемых подвижными ионами на хиральных молекулах ГИП. Сформулированы общие принципы, согласно которым явление спонтанной поляризационной неустойчивости ГИП может рассматриваться как физическая причина биологической самоорганизации.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Бондарев В.Н. О природе перехода в высокопроводящей фазе супер-ионных кристаллов// ФТТ.- 1981.- Т. 23, №8.- С. 2413-2415.
2. Бондарев В.И. Образование волн плотности заряда в супер-ионных кристаллах// УФЖ.- 1981.- Т. 26, №8.- С. 1358-1365.
3. Бондарев В.Н., Куклов А.Б. Особенности колебательного спектра супер-ионных кристаллов в окрестности температуры перехода в неоднородное состояние// УФЖ.- 1982.- Т. 27, №9.- С. 1386-1391.
4. Bondarev V.N., Kuklov A.B., Rublyov I.S. Nonlinear excitations in superionic crystals near the nonuniform state transition temperature// phys. stat. sol. (b).- 1982.- V. 114, №2.- P. 645-652.
5. Бондарев В.Н. Поверхностные свойства супер-ионных кристаллов - связь с объемным переходом в неоднородное состояние// ЖЭТФ.- 1982.- Т. 82, №6.- С. 2042-2052.
6. Бондарев В.Н., Куклов А.Б. Поверхностный фазовый переход в супер-ионных проводниках// ФТТ.- 1985.- Т. 27, №11.- С. 3332-3339.
7. Bondarev V.N., Kuklov A.B. Coulomb fluctuations and Raman scattering in solid electrolytes// Solid State Commun.- 1984.- V. 52, №12.- P. 945-948.
8. Бондарев В.Н., Куклов А.Б. К теории комбинационного рассеяния света в супер-ионных проводниках// УФЖ.- 1985.- Т. 30, №2.- С. 198-200.
9. Бондарев В.Н., Жуков В.М. Кулоновские эффекты и особенности комбинационного рассеяния света в твердых электролитах// ФТТ.- 1985.- Т. 27, №3.- С. 812-819.
10. Аюпян И.Х., Бондарев В.Н., Громов Д.Н., Куклов А.Б., Новиков Б.В. Проявление кулоновских флуктуаций: экситонных спектрах супер-ионных кристаллов типа AgI// ФТТ.- 1987.- Т. 29, №8.- С. 2263-2268.
11. Бондарев В.Н., Жуков В.М. Эффекты структурной разупорядоченно-

- сти и затухание оптических фононов в низкопроводящих фазах супер-ионных кристаллов// УФЖ.- 1988.- Т. 33, №8.- С. 1226-1232.
12. Бондарев В.Н., Костенко В.М. Кулоновские эффекты в теории супер-ионных фазовых переходов// ФТТ.- 1983.- Т. 25, №8.- С. 2449-2455.
13. Бондарев В.Н., Жуков В.М., Белоус В.М. Иницирование супер-ионного перехода фотоволлектронами// УФЖ.- 1989.- Т. 34, №7.- С. 1075-1079.
14. Бондарев В.Н., Жуков В.М. О фотостимулировании супер-ионного перехода. Фотоволлектроника. Республ. межвед. научн. сборник. Вып.3. Киев-Одесса, 1990. С. 30-36.
15. Бондарев В.Н., Жуков В.М., Белоус В.М. Супер-ионный переход в твердых электролитах с неосновными носителями// ФТТ.- 1990.- Т. 32, №4.- С. 1161-1167.
16. Бондарев В.Н., Куклов А.Б., Белоус В.М. О термодинамической устойчивости поверхности супер-ионика// ФТТ.- 1989.- Т. 31, №2.- С. 42-46.
17. Bondarev V.N., Kuklov A.B. Subsurface superionic transition in solid electrolytes// Solid State Ionics.- 1991.- V. 44, №3-4.- P. 145-150.
18. Бондарев В.Н., Куклов А.Б. Поверхностные супер-ионные переходы в твердых электролитах// Электрохимия.- 1990.- Т. 26, №11.- С. 1397-1405.
19. Бондарев В.Н., Жуков В.М. К теории эффекта катионного замещения в ионных проводниках// ФТТ.- 1991.- Т. 33, №3.- С. 846-853.
20. Бондарев В.Н. Сдвиговые неустойчивости в классических кулоновских системах// Письма в ЖЭТФ.- 1986.- Т. 43, №4.- С. 200-202.
21. Bondarev V.N. Natural ordering in gyrotropic electrolytes// Phys. Lett.- 1989.- V. 136 A, №3.- P. 139-144.
22. Бондарев В.Н., Волянская О.О. Явление упорядочения в гиротропных ионных проводниках как физическая основа формирования биологических структур// ДАН СССР.- 1991.- Т. 321, №6.- С. 1178-1182.
23. Bondarev V.N. Ordering phenomena in gyrotropic electrolytes// Progr. Colloid Polym. Sci.- 1992.- V. 89.- P. 132-134.

В. Бондарев

Подп. к печати 9.08.93г. Формат 60х84 I/16.
Объем 0.8уч. изд. л. 2. Оп. л. Заказ № 1464. Тираж 100 экз.
Гортипография Одесского управления по печати, цех №3.
Ленина 49.

AB27.873

AB 27.873