

ІНСТИТУТ  
ФІЗИКИ  
КОНДЕНСОВАНИХ  
СИСТЕМ

ICMP-02-09U

І.В.Стасюк, К.Д.Товстюк,\* О.Б.Гера, О.В.Величко

ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ  
В МОДЕЛІ ДИПОЛЬНОГО ГРАТКОВОГО ГАЗУ

\*Науково-технологічний центр Інституту проблем матеріалознавства  
НАН України, Львів, вул. Патона, 1

УДК: 538.9, 536.42, 537.226

PACS: 64.60.Cn, 71.20.T, 68.43.De, 77.22.-d

### Фазові переходи в моделі дипольного ґраткового газу

І.В.Стасюк, К.Д.Товстюк, О.Б.Гера, О.В.Величко

**Анотація.** Для опису інтеркаляції дипольних частинок у шаруватому кристалічному середовищі запропоновано ґраткову модель, яка є узагальненням псевдоспінової моделі Блюма-Емері-Гріфітса. При їх формулюванні враховано процеси динамічного перевертання (типу тунелювання) дипольних моментів частинок. У наближенні середнього поля побудовано фазові діаграми системи, що описують переходи між дипольно впорядкованими і неупорядкованими фазами та фазами з різною концентрацією частинок. Проаналізовано зміни у топології фазових діаграм залежно від співвідношення між константами взаємодії та параметром тунелювання.

### Phase transitions of dipole lattice gas model

I.V.Stasyuk, K.D.Tovstyuk, O.B.Gera, O.V.Velychko

**Abstract.** The lattice model, which is a generalization of the pseudospin Blume-Emery-Griffiths model, is proposed for the description of the dipole particle intercalation in the layered crystalline medium. The processes of the dynamical reorientation (of the tunnelling-type) of the dipole momenta of intercalated particles are taken into account at the formulation of the model. The phase diagrams of the system are built in the mean field approximation. The transitions between the dipole-ordered and disordered phases as well as the phases with the different particle concentrations are described. The changes in the phase diagram topology depending on the relations between the interaction constants and tunnelling parameters are analyzed.

Подається в Condensed Matter Physics  
Submitted to Condensed Matter Physics

## 1. Вступ

При описі процесів інтеркаляції домішковими атомами в шаруватих кристалічних структурах досить часто використовуються ґраткові моделі [ 1]. Ця можливість пов'язана з тим, що домішкові атоми можуть займати у Ван-дер-Ваальсовій щілині тільки певні позиції, утворені пустотами (октаедричними, тетраедричними і т.п.) між атомами ковалентно зв'язаних основних шарів. Згадані позиції складають свою періодичну ґратку, яка в межах Ван-дер-Ваальсової щілини є двовимірною. При інтеркаляції не більше одного моношару ґратка може розглядатись як одноплоскостна.

Інтеркаляція може бути пов'язана з входженням як окремих груп чи іонів, так і іонних груп [ 2]. В останньому випадку інтеркальовані домішки такі як, наприклад, групи  $\text{OH}^-$  можуть володіти власним дипольним моментом. Локальний дипольний момент виникає також при розміщенні частинок в проміжках, що характеризуються подвійними потенціальними ямами з ацентричним розташуванням мінімумів потенціалу. Структурні особливості та симетрійні міркування, а також і енергетична вигідність, визначають як найбільш імовірну орієнтацію диполів перпендикулярно до базових шарів. В такому випадку проекція диполя на цей напрям може бути як додатною, так і від'ємною.

Підхід, що базується на ґратковій моделі може бути використаний при описі процесу інтеркаляції дипольними частинками та рівноважних властивостей такої системи при узагальненні моделі шляхом внесення додаткових ступенів вільності, відповідальних за орієнтацію локальних дипольних моментів. Взаємодії, які при цьому слід враховувати, мають передовсім електростатистичне походження. Це в першу чергу диполь-дипольної взаємодії; можуть існувати також заряд-зарядові, які виникають коли інтеркальовані іонні групи мають некомпенсований електричний заряд (такими є групи  $\text{OH}^-$ , що володіють крім дипольного моменту зарядом  $q = -e$ ). Прямая взаємодія між однаковими частинками приводить у цьому випадку до появи сил відштовхування. Додатково до цього існує непряма (опосередкована) взаємодія, що передається через електронну підсистему у ковалентно зв'язаних шарах базового кристалу. Ця взаємодія, залежно від зонної структури і заповнення електронних станів, може мати характер притягання [ 3]. Помітну роль у формуванні ефективної взаємодії між інтеркальованими іонними групами відіграє і локальна деформація кристалічної ґратки, пов'язана із зміною ширини Ван-дер-Ваальсової щілини.

Предметом даної роботи є формулювання ґраткової моделі, що описує інтеркаляцію дипольних домішок, та дослідження на її основі рівноважних станів і термодинамічних властивостей підсистеми інтеркалянта. Для випадку переважаючої взаємодії притягання буде проаналізований вплив зовнішніх факторів (електричне поле, хімічний потенціал інтеркалянта в оточенні кристалу) на входження домішкових частинок у базовий кристал. У режимі фіксованої загальної концентрації інтеркальованих частинок будуть отримані умови фазового розшарування, яке пов'язане з появою областей з різною концентрацією інтеркалянта. Будуть також розраховані діелектричні характеристики (поляризація, діелектрична сприйнятливості) домішкової підсистеми та досліджена їх поведінка в області фазових переходів, пов'язаних з входженням інтеркалянта в матрицю кристалу та з впорядкуванням або перевпорядкуванням дипольних моментів частинок.

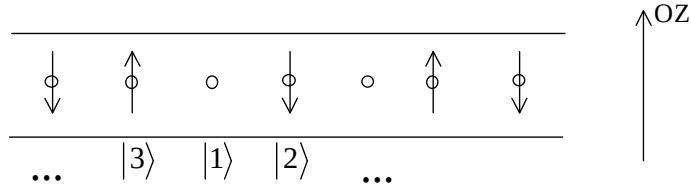
Зазначимо, що модель, покладена в основу дослідження, яке проводиться в даній роботі, є узагальненням ґраткової псевдоспінової ( $S = 1$ ) моделі Блюма-Емері-Гріфітса (БЕГ) [ 4], запропонованої для опису суміші  $\text{He}^3$ - $\text{He}^4$  з метою вивчення фазових розшарувань та явища надплинності. Модель БЕГ використовувалася також для опису трьохкомпонентних сумішей плиннів [ 5], метамагнетиків, магнітних рідин [ 6]. Дослідження термодинаміки та фазових переходів у цій моделі проводились найбільш повно в наближенні середнього поля [ 5, 7], а також при взаємодії з найближчими сусідами у наближенні двовузлого кластера [ 8, 9]. Як було встановлено, врахування кореляцій в рамках кластерного підходу приводить до певних кількісних змін у фазових діаграмах, не міняючи якісним чином їх вигляду.

Узагальнення моделі БЕГ, що розглядається в даній роботі, є наслідком врахування динамічних процесів перевороту дипольних моментів інтеркальованих частинок, або ж їх перескоків (пов'язаних з рухами тунельного типу) між локальними мінімумами у подвійних потенціальних ямах. У псевдоспіновому представленні їм відповідають переходи  $\Delta S_z = \pm 1$ , що описується у цьому випадку дією поперечного поля. Аналізуючи основні особливості картини фазових переходів у моделі, відтворимо та доповнимо для випадку  $\Omega = 0$  результати отримані раніше [ 5, 7] у наближенні середнього поля. Розглянемо, разом з тим, зміни у топології фазових діаграм, до яких приводить поява поперечного поля.

## 2. Модель

Систему інтеркальованих дипольних частинок, у яких дипольні моменти спрямовані перпендикулярно до шарів базового кристалу, опикуватимемо за допомогою ґраткової моделі, де кожен вузол може перебувати в трьох станах:

- |1⟩ – частинка на вузлі відсутня;
- |2⟩ – є частинка з дипольним моментом вздовж осі OZ рівним  $d_z = -d/2$ ;
- |3⟩ – є частинка з дипольним моментом  $d_z = +d/2$ .



Гамільтоніан моделі запишемо використовуючи формалізм операторів Хаббарда  $X_i^{pq} = |i, p\rangle\langle i, q|$ , що діють на базисі станів  $|1\rangle$ ,  $|2\rangle$ ,  $|3\rangle$  вузла  $i$  ґратки локальних позицій, в яких можуть розташовуватись інтеркальовані частинки. У цьому представленні гамільтоніан має вигляд

$$H = \sum_i H_i + H' \quad (2.1)$$

$$H_i = -\frac{h}{2}(X_i^{33} - X_i^{22}) + \frac{\Omega}{2}(X_i^{23} + X_i^{32}) + E_0(X_i^{33} + X_i^{22}) \quad (2.2)$$

$$H' = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \sigma_i^z \sigma_j^z - \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij} n_i n_j, \quad (2.3)$$

де

$$\sigma_i^z = \frac{1}{2}(X_i^{33} - X_i^{22}), \quad n_i = X_i^{33} + X_i^{22}, \quad E_0 = E_{loc} - \mu, \quad h = \mathcal{E}_0 d. \quad (2.4)$$

Тут  $\mathcal{E}_0$  – напруженість електричного поля, що діє перпендикулярно до інтеркальованих шарів;  $d$  – дипольний момент інтеркальованої частинки,  $E_{loc}$  – її енергія в локальній позиції,  $\mu$  – хімічний потенціал інтеркалянта.  $X_i^{pp}$  – оператор числа заповнення стану  $|p\rangle$  вузла  $i$ ;  $\sigma_i^z$ ,  $n_i$  – оператори дипольного моменту та числа частинок відповідно. Враховано можливість динамічної реорієнтації дипольних моментів

частинок в їх локальних позиціях (параметр  $\Omega$ ); у випадку подвійних потенціальних ям це відповідає тунельним перескокам частинок. Перший доданок у гамільтоніані  $H'$  описує пряму і посередню взаємодію між дипольними моментами інтеркальованих частинок (іонними групами), другий – ефективну взаємодію частинка-частинка. Надалі обмежимося при своєму розгляді випадком, коли обидві згадані взаємодії мають характер притягання ( $\sum_j V_{ij} \equiv V > 0$ ;  $\sum_j J_{ij} \equiv J > 0$ ).

При розгляді рівноважних станів підсистеми інтеркальованих частинок будемо мати на увазі дві ситуації: а) система перебуває в рівновазі з оточенням (з якого поступають інтеркальовані частинки), де існує заданий рівень хімічного потенціалу інтеркалянта (наприклад, груп  $\text{OH}^-$ ); б) система відлучена від насичуючого розчину і приходить до рівноважного стану при фіксованому числі інтеркальованих частинок. Вказані два режими ( $\mu = \text{const}$  і  $\bar{n} = \text{const}$ ) можна розглядати з єдиних позицій, виходячи з основних характеристичних функцій і базуючись на відповідних умовах термодинамічної рівноваги.

## 3. Наближення середнього поля

Взаємодію між інтеркальованими частинками, яка описується гамільтоніаном  $H'$ , врахуємо у наближенні середнього поля. У цьому випадку гамільтоніан системи запишеться у вигляді

$$H_{MF} = \frac{1}{2} J \eta^2 + \frac{1}{2} V \bar{n}^2 + \sum_i \tilde{H}_i, \quad (3.1)$$

де

$$\tilde{H}_i = H_i - J \eta \sigma_i^z - V \bar{n} n_i. \quad (3.2)$$

Параметри

$$\eta = \langle \sigma_i^z \rangle, \quad \bar{n} = \langle n_i \rangle, \quad (3.3)$$

що характеризують середній дипольний момент та середнє число заповнення позицій (середню концентрацію домішок), визначаються з рівнянь самоузгодження

$$\eta = \frac{2H}{[\Omega^2 + 4H^2]^{1/2}} \frac{e^{-\beta \bar{E}_0} \sinh \frac{\beta}{2} [\Omega^2 + 4H^2]^{1/2}}{1 + 2e^{-\beta \bar{E}_0} \cosh \frac{\beta}{2} [\Omega^2 + 4H^2]^{1/2}} \quad (3.4)$$

$$\bar{n} = \frac{2e^{-\beta \bar{E}_0} \cosh \frac{\beta}{2} [\Omega^2 + 4H^2]^{1/2}}{1 + 2e^{-\beta \bar{E}_0} \cosh \frac{\beta}{2} [\Omega^2 + 4H^2]^{1/2}} \quad (3.5)$$

де

$$\tilde{E}_0 = E_0 - V\bar{n}; \quad H = \frac{h}{2} + \frac{J\eta}{2} \quad (3.6)$$

Рівняння (3.4, 3.5) впливають з співвідношень

$$\eta = -\frac{\partial\Omega_0}{\partial h}; \quad \bar{n} = -\frac{\partial\Omega_0}{\partial\mu} = \frac{\partial\Omega_0}{\partial E_0} \quad (3.7)$$

причому великий термодинамічний потенціал домішкової підсистеми, розрахований на один вузол, дорівнює

$$\Omega_0 = \frac{1}{2}J\eta^2 + \frac{1}{2}V\bar{n}^2 - \theta \ln \left( 1 + 2e^{-\beta E_0} \cosh \frac{\beta}{2} [\Omega^2 + 4H^2]^{1/2} \right) \quad (3.8)$$

Зауважимо, що рівняння самоузгодження (3.4, 3.5) можуть бути отримані також з умов рівноваги

$$\frac{\partial\Omega_0}{\partial\eta} = 0; \quad \frac{\partial\Omega_0}{\partial\bar{n}} = 0 \quad (3.9)$$

В режимі  $\mu = \text{const}$  рівняння (3.5) визначає  $\bar{n}$  як функцію  $\mu$ , в той час як при  $\bar{n} = \text{const}$  з його допомогою може бути знайдено те значення хімічного потенціалу, яке відповідає фіксованій концентрації домішок. Подібний підхід був використаний раніше при розгляді псевдоспін-електронної моделі, яка застосовується для опису підсистеми ангармонічних іонів кисню у високотемпературних надпровідниках [10].

Подальший розгляд термодинаміки моделі проведемо у декілька етапів, розглядаючи окремо випадки  $J \neq 0, V = 0$  та  $J = 0, V \neq 0$  при  $\Omega = 0$  і  $\Omega \neq 0$ .

#### 4. Термодинаміка моделі з дипольною взаємодією ( $J \neq 0, V = 0, \Omega = 0$ )

##### 4.1. Режим $\mu = \text{const}$

Як показує дослідження рівнянь (3.4, 3.5) у випадку  $\Omega = 0$ , при  $T = 0$  система може перебувати у трьох станах

$$\begin{aligned} \eta = 0, \quad \bar{n} = 0 & \quad (\text{фаза } A) \\ \eta = 1/2, \quad \bar{n} = 1 & \quad (\text{фаза } B) \\ \eta = -1/2, \quad \bar{n} = 1 & \quad (\text{фаза } B') \end{aligned} \quad (4.1)$$

При зміні параметрів моделі або температури можуть відбуватись фазові переходи між цими станами. Переходи, що мають місце

при  $T = 0$ , проявляються на залежностях параметра дипольного впорядкування  $\eta$  та термодинамічного потенціалу  $\Omega_0$  від поля  $h$ . На рис. 1, 2 зображені три можливі типи таких залежностей відповідно до нерівностей  $E_0 < J/8$  (а),  $J/8 < E_0 < J/4$  (б),  $E_0 > J/4$  (с). Окремим гілкам кривих відповідають аналітичні вирази

$$\begin{aligned} \Omega_1(h) &= E_0 - \frac{J}{8} + \frac{h}{2} & \Omega_5(h) &= \frac{1}{2J}(2E_0 + h)^2 \\ \Omega_2(h) &= 0 & \Omega_4(h) &= \frac{1}{2J}(2E_0 - h)^2 \\ \Omega_3(h) &= E_0 - \frac{J}{8} - \frac{h}{2} \end{aligned} \quad (4.2)$$

Точки перетину  $\Omega_1 = \Omega_2$ ,  $\Omega_2 = \Omega_3$  та  $\Omega_1 = \Omega_3$  визначають криві співіснування при  $T=0$ . Відповідна фазова діаграма зображена на рис. 3. Лінії

$$\begin{aligned} h &= 2E_0 - \frac{J}{4} \\ h &= -2E_0 + \frac{J}{4} \\ h &= 0 \end{aligned} \quad (4.3)$$

розмежовують області існування різних фаз.

Подібним чином, виділяючи гілки термодинамічного потенціалу, що відповідають його найменшим значенням, можна побудувати фазові діаграми при  $T \neq 0$ . Результати отримані числовим способом, подані на рис. 4 ( $(E_0, h)$  – діаграми при різних температурах), рис. 5 ( $(h, T)$  – діаграми при різних  $E_0$ ), рис. 6 ( $(E_0, T)$  – діаграми при різних  $h$ ).

При  $h = 0$  і  $E_0 < J/8$  відбувається фазовий перехід з дипольно неупорядкованої фази у фазу з  $\eta \neq 0$ . Перехід другого роду настає при температурі, що визначається з рівняння

$$\frac{\beta J}{2} = e^{\beta E_0} + 2, \quad (4.4)$$

яке впливає з рівняння (3.4) при лінеризації відносно  $\eta$ .

З другого боку, точки, в яких розбігається сприйнятливність  $\chi = \partial\eta/\partial h$ , даються рівнянням

$$\frac{\beta J}{2} = \frac{(e^{\beta E_0} + 2 \cosh \beta H)^2}{e^{\beta E_0} \cosh \beta H + 2} \quad (4.5)$$

При  $h = 0$  це рівняння співпадає з (4.4), визначаючи з умови  $\eta = 0$  точки переходів 2-го роду. При  $h \neq 0$  воно є квадратним відносно  $x = \cosh \beta H$  і описує спінодалі. Умова, при якій дискримінант цього рівняння обертається в нуль, визначає при  $h \neq 0$  розташування критичних точок:

$$e^{2\beta E_0} = \frac{64}{16 - \beta J} \quad (4.6)$$

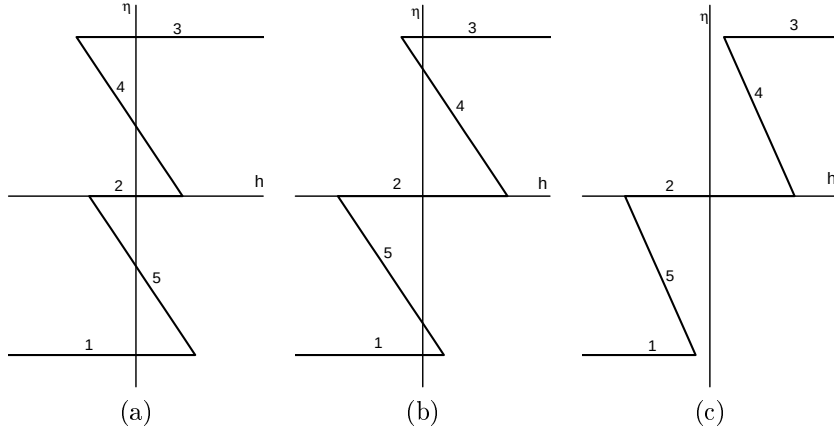


Рис. 1. Залежність параметра дипольного впорядкування  $\eta$  від поля при  $J \neq 0$ ,  $T = 0$ ,  $V = 0$ ,  $\Omega = 0$ : (a) –  $E_0 < J/8$ , (b) –  $J/8 < E_0 < J/4$ , (c) –  $E_0 > J/4$ .

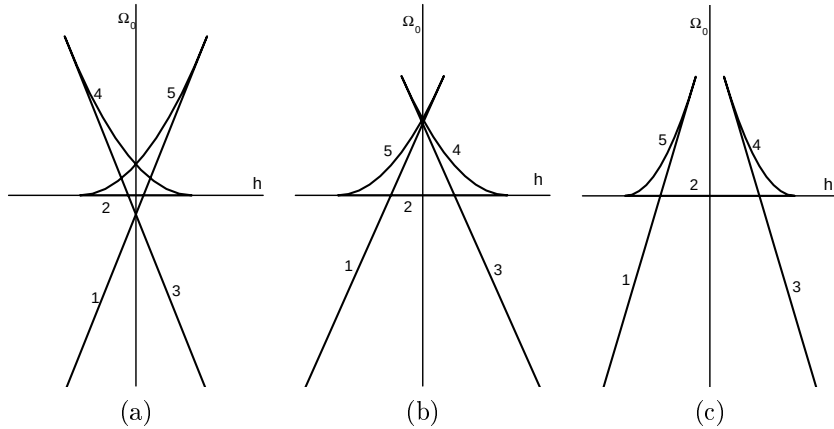


Рис. 2. Залежність термодинамічного потенціалу  $\Omega_0$  від поля при  $J \neq 0$ ,  $T = 0$ ,  $V = 0$ ,  $\Omega = 0$ : (a) –  $E_0 < J/8$ , (b) –  $J/8 < E_0 < J/4$ , (c) –  $E_0 > J/4$ .

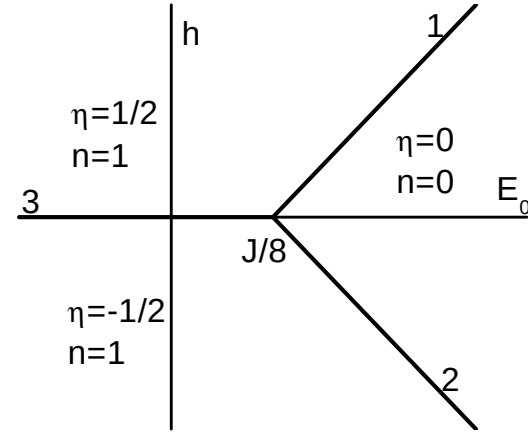


Рис. 3. Фазова діаграма у площині  $(E_0, h)$  при  $J \neq 0$ ,  $T = 0$ ,  $V = 0$ ,  $\Omega = 0$ .

При цьому

$$x_1 = x_2 = \frac{\beta J - 8}{16} e^{\beta E_0} \quad (4.7)$$

Лінії, що описуються рівняннями (4.4) і (4.6), сходяться в точці з координатами

$$\beta J = 12; \quad e^{\beta E_0} = 4; \quad h = 0, \quad (4.8)$$

у якій  $\eta = 0$ . Ця точка є трикритичною точкою ( $\theta_{tc} = J/12$ ;  $E_0^{tc} = \frac{J}{12} \ln 4$ ). Лінія фазових переходів 2-го роду, що відходить від неї, прямує до асимптоти  $\theta = J/4$  при  $E_0 \rightarrow -\infty$  ( $\mu \rightarrow +\infty$ ). Крива переходів 1-го роду, при яких стрибкоподібно міняються  $\eta$  і  $\bar{n}$ , існує в інтервалі  $E_0^{tc} < E_0 < J/8$ ; вона відходить від трикритичної точки і закінчується в точці  $\theta = 0$ ,  $E_0 = J/8$ . При  $E_0 > J/8$  переходи 1-го роду можливі тільки при  $h \neq 0$ . Відповідні поверхні фазових переходів представлені на рис. Д1 (див. Додаток). Лінії критичних точок, на яких закінчуються дані поверхні починаються з трикритичної точки, і мають при  $E_0 \rightarrow +\infty$  ( $\mu \rightarrow -\infty$ ) асимптоти  $\theta = J/16$ ; координати критичних точок є наступними

$$h_c = \pm \left[ \theta_c \ln \left( \frac{\beta_c J - 8 + \sqrt{\beta_c J (\beta_c J - 12)}}{\beta_c J - 8 - \sqrt{\beta_c J (\beta_c J - 12)}} \right) - \frac{J}{2} \sqrt{1 - \frac{12\theta_c}{J}} \right] \quad (4.9)$$

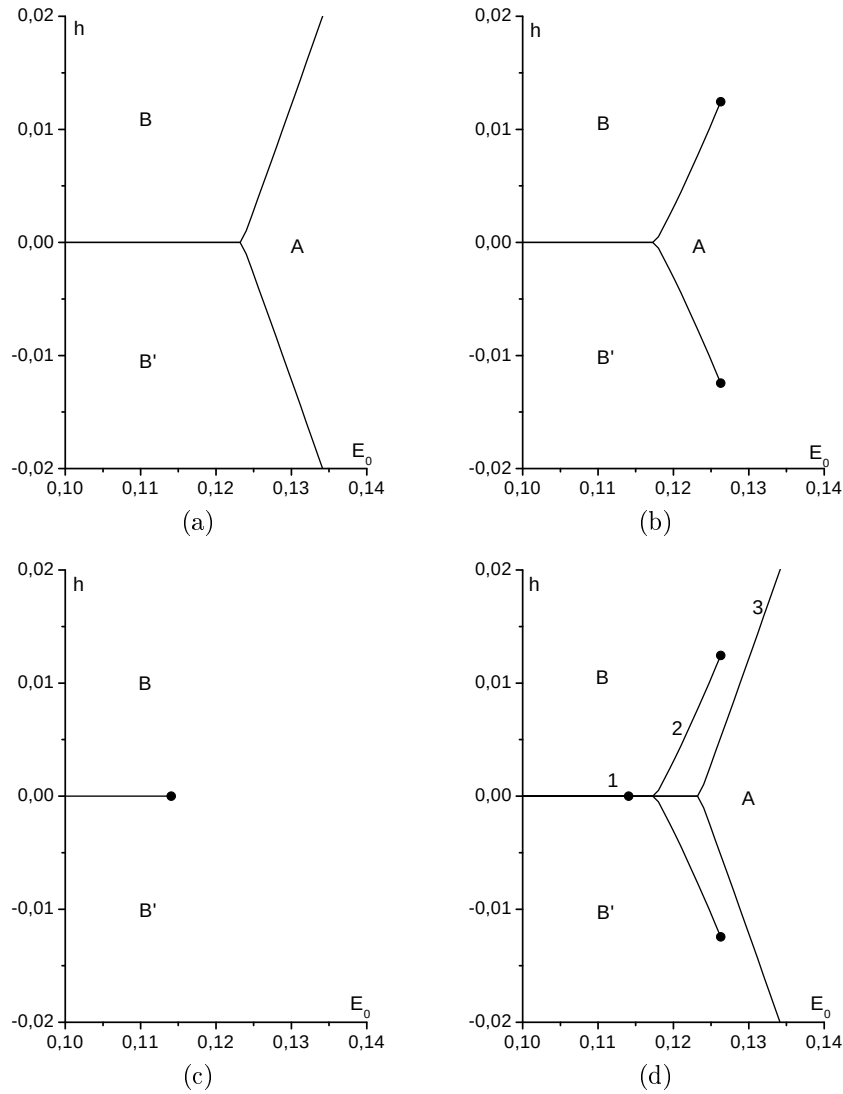


Рис. 4. Фазові діаграми у площині  $(E_0, h)$  при  $J = 1$ ,  $V = 0$ ,  $\Omega = 0$ : (a) –  $T = 0.04$ , (b) –  $T = 0.07$ , (c) –  $T = 0.09$ , (d) – порівняння фазових діаграм при різних температурах ((1) –  $T = 0.09$ , (2) –  $T = 0.07$ , (3) –  $T = 0.04$ ).

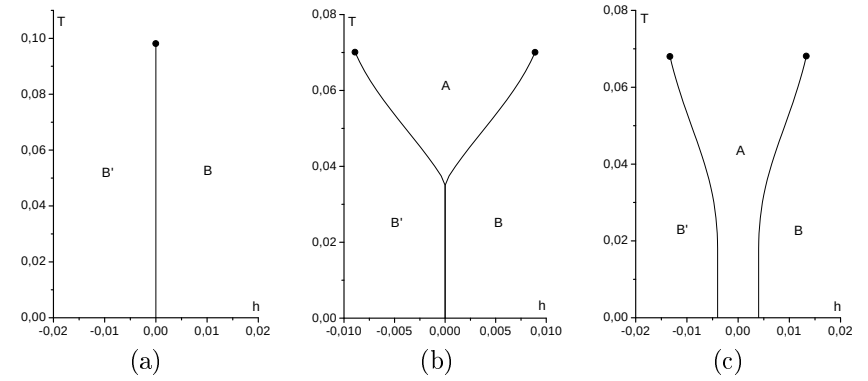


Рис. 5. Фазові діаграми у площині  $(h, T)$  при  $J = 1$ ,  $V = 0$ ,  $\Omega = 0$  та (a) –  $E_0 = 0.11$ , (b) –  $E_0 = 0.124$ , (c) –  $E_0 = 0.127$ .

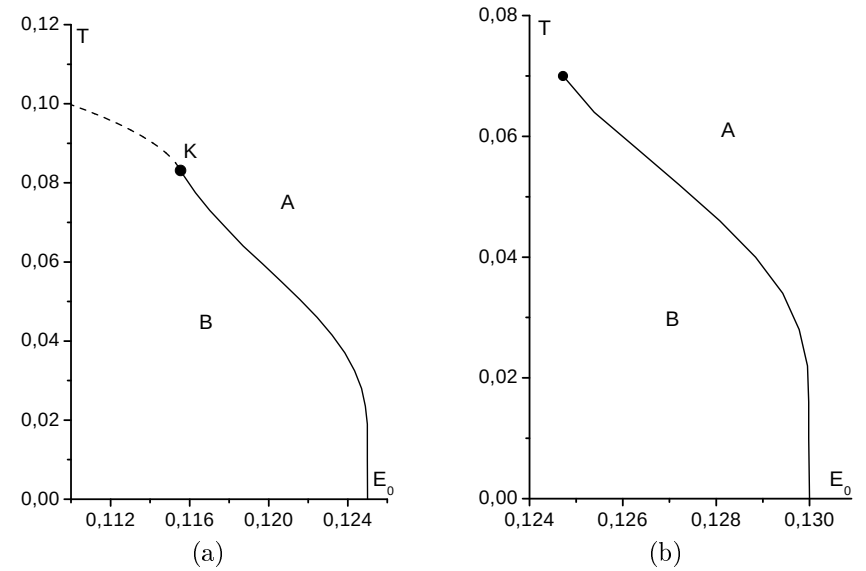


Рис. 6. Фазові діаграми у площині  $(E_0, T)$  при  $J = 1$ ,  $V = 0$ ,  $\Omega = 0$  та (a) –  $h = 0$  (K – трикритична точка), (b) –  $h = 0.01$ .

( $\theta_c$  є розв'язком рівняння (4.6)); при цьому

$$\eta_c = \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{12\theta_c}{J}} \quad (4.10)$$

Рівняння (3.5) дає можливість визначити середню концентрацію частинок у тій чи іншій фазі. Зокрема, в критичних точках

$$\bar{n} = 1 - \frac{8\theta_c}{J} \quad (4.11)$$

Зміни параметра порядку  $\eta$  і концентрації  $\bar{n}$  при проходженні через точки фазових переходів подані на рис. 7, 8, 9, 10. На рис. 7 проілюстровані переходи 1-го роду між фазами  $B$  і  $B'$  та  $B$ ,  $A$ ,  $B'$  відповідно, що мають місце при зміні поля  $h$ . Рис. 8 дають залежності  $\eta$  і  $\bar{n}$  від енергії  $E_0$  в області фазового переходу 1-го роду при  $T < T_c$ , та при відсутності такого переходу у випадку  $T > T_c$ . Окремо виділено (рис. 9) залежності  $\eta$  і  $\bar{n}$  від  $E_0$  при  $h = 0$  в області переходу 2-го роду ( $T > T_{tc}$ ) та 1-го роду ( $T < T_{tc}$ ). Для цього ж випадку нульового поля на рис. 10 подано залежності  $\eta$  і  $\bar{n}$  від температури.

Можна дослідити поведінку діелектричної сприйнятливості в області фазових переходів:

$$\chi = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\partial P}{\partial \mathcal{E}_0}. \quad (4.12)$$

Вектор поляризації в розглядуваній моделі

$$P = \frac{1}{v_c} \langle \hat{P} \rangle = \frac{1}{v_c} \langle d\sigma_i^z \rangle \equiv \frac{1}{v_c} d\eta \quad (4.13)$$

В результаті

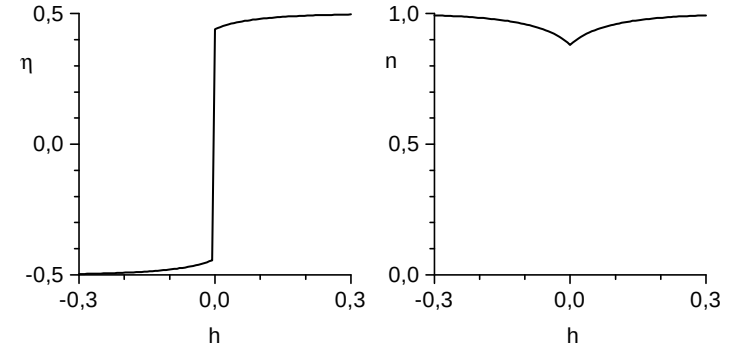
$$\chi = \frac{d^2}{\varepsilon_0 v_c J} \tilde{\chi}, \quad (4.14)$$

де запроваджена безрозмірна сприйнятливість

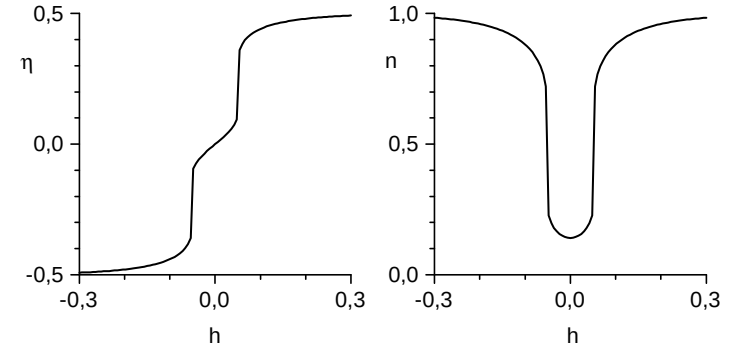
$$\tilde{\chi} = J \frac{\partial \eta}{\partial h}, \quad (4.15)$$

Залежності функції  $\tilde{\chi}$  від параметрів  $E_0$ ,  $T$  і  $h$  подані на рис. 11, 12, 13

Як і слід було сподіватись, в області фазових переходів має місце суттєве зростання  $\tilde{\chi}$  (в тому числі сприйнятливості розбігається в точках фазових переходів другого роду чи критичних точках).

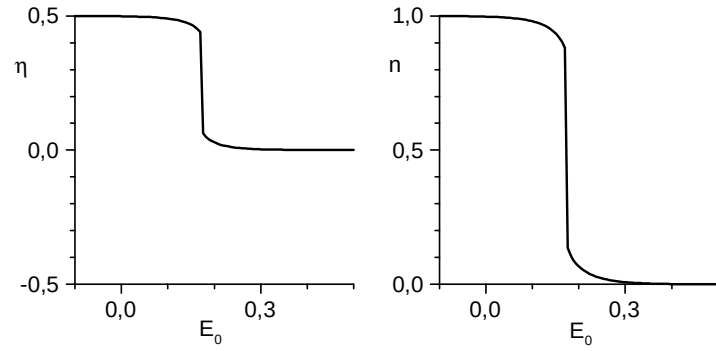


(a)

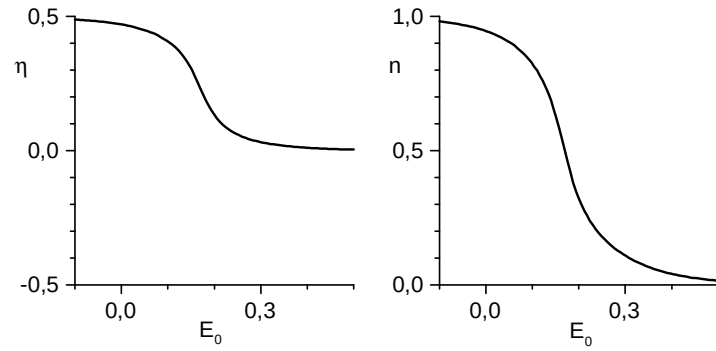


(b)

Рис. 7. Залежності параметра порядку  $\eta$  і концентрації  $n$  від поля  $h$  при  $J = 1$ ,  $V = 0$ ,  $\Omega = 0$ ,  $T = 0.06$ : (a) –  $E_0 = 0.1$  (один фазовий перехід першого роду), (b) –  $E_0 = 0.15$  (два фазові переходи першого роду).

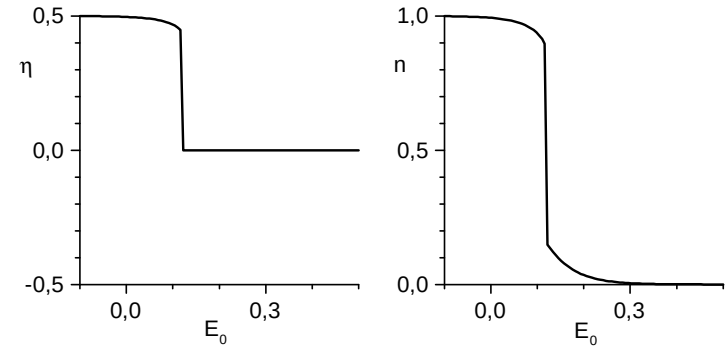


(a)

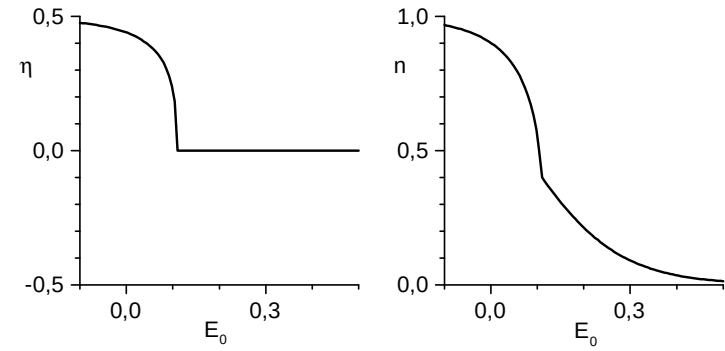


(b)

Рис. 8. Залежності параметра порядку  $\eta$  і концентрації  $n$  від  $E_0$  при  $J = 1$ ,  $V = 0$ ,  $\Omega = 0$ ,  $h = 0.1$ : (a) –  $T = 0.05$  ( $T < T_c$  – один фазовий перехід першого роду), (b) –  $T = 0.1$  ( $T > T_c$  – фазовий перехід відсутній).



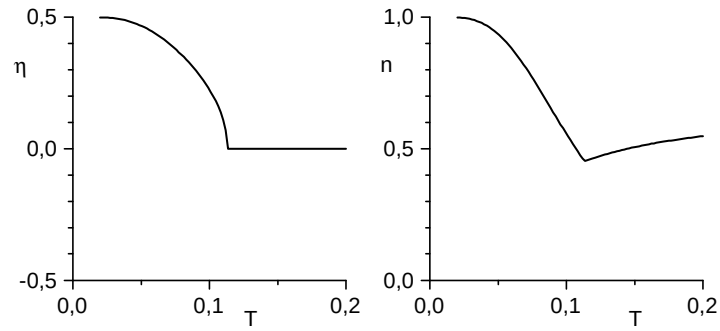
(a)



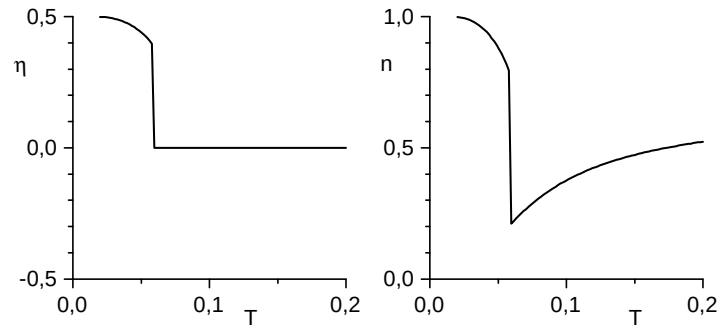
(b)

Рис. 9. Залежності параметра порядку  $\eta$  і концентрації  $n$  від  $E_0$  при  $J = 1$ ,  $V = 0$ ,  $\Omega = 0$ ,  $h = 0$ : (a) –  $T = 0.05$  ( $T < T_{tc}$  – один фазовий перехід першого роду), (b) –  $T = 0.1$  ( $T > T_{tc}$  – фазовий перехід другого роду).





(a)



(b)

Рис. 10. Залежності параметра порядку  $\eta$  і концентрації  $n$  від температури при  $J = 1$ ,  $V = 0$ ,  $\Omega = 0$ ,  $h = 0$ : (a) –  $E_0 = 0.1$  ( $E_0 < E_0^{tc}$  – фазовий перехід другого роду), (b) –  $E_0 = 0.12$  ( $E_0 > E_0^{tc}$  – один фазовий перехід першого роду).

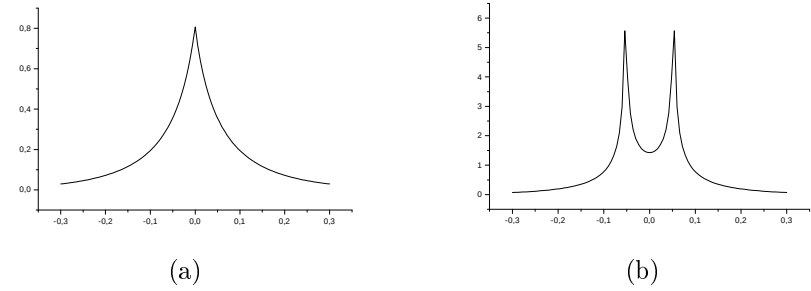


Рис. 11. Залежності сприйнятливості  $\chi$  від поля  $h$  при  $J = 1$ ,  $V = 0$ ,  $\Omega = 0$ ,  $T = 0.06$ : (a) –  $E_0 = 0.1$ , (b) –  $E_0 = 0.15$ .

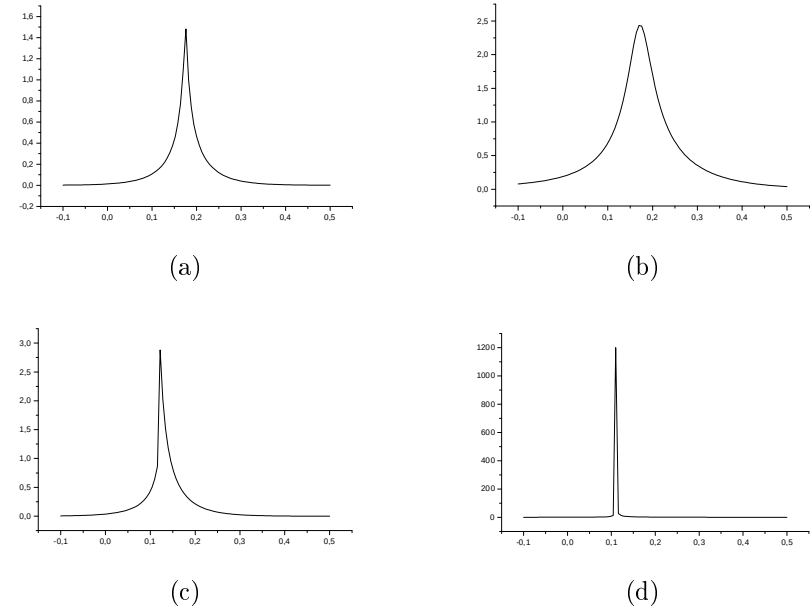


Рис. 12. Залежності сприйнятливості  $\chi$  від енергії  $E_0$  при  $J = 1$ ,  $V = 0$ ,  $\Omega = 0$ : (a) –  $h = 0.1$ ,  $T = 0.05$ , (b) –  $h = 0.1$ ,  $T = 0.1$ , (c) –  $h = 0$ ,  $T = 0.05$ , (d) –  $h = 0$ ,  $T = 0.1$ .

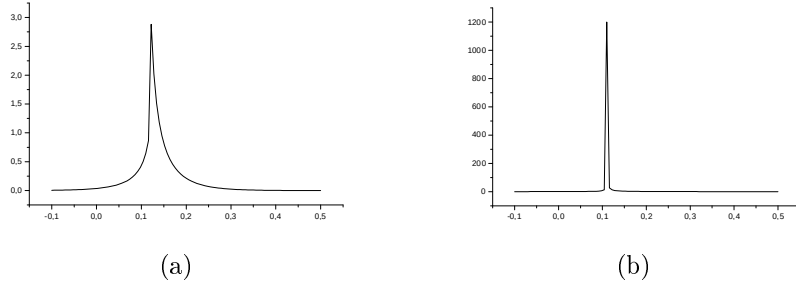


Рис. 13. Залежності сприйнятливості  $\chi$  від температури при  $J = 1$ ,  $V = 0$ ,  $\Omega = 0$ ,  $h = 0$ : (a) –  $E_0 = 0.1$ , (b) –  $E_0 = 0.12$ .

#### 4.2. Режим $\bar{n} = \text{const}$

В цьому випадку є система рівнянь для параметрів  $\eta$  і  $E_0$ :

$$\eta = \frac{e^{-\beta E_0} \sinh \beta H}{1 + 2e^{-\beta E_0} \cosh \beta H} \quad (4.16)$$

$$\bar{n} = \frac{2e^{-\beta E_0} \cosh \beta H}{1 + 2e^{-\beta E_0} \cosh \beta H} \quad (4.17)$$

Шляхом виключення поля  $H$  отримуємо співвідношення

$$\eta = \pm \frac{1}{2} \sqrt{\bar{n}^2 - 4(1 - \bar{n})^2 e^{-2\beta E_0}}, \quad (4.18)$$

що після підстановки в (3.5) дає

$$e^{\beta E_0} = \frac{2(1 - \bar{n})}{\bar{n}} \cosh \frac{\beta}{2} \left[ |h| + \frac{J}{2} \sqrt{\bar{n}^2 - 4(1 - \bar{n})^2 e^{-2\beta E_0}} \right] \quad (4.19)$$

і це є зв'язок між  $E_0$  (хімічним потенціалом) і  $\bar{n}$ . Отримана з (4.19) залежність  $E_0(\bar{n})$  може мати зворотній хід з додатнім знаком похідної  $\frac{dE_0(\bar{n})}{d\bar{n}}$ . Це можливе коли існують екстремуми функції  $E_0(\bar{n})$ . Рівняння на екстремуми, отримане диференціюванням цієї функції і наступним виключенням  $E_0$ , має вигляд

$$\tanh \beta H = \sqrt{\frac{\beta J \bar{n} - 4}{\beta J \bar{n}^2}}, \quad (4.20)$$

де

$$H = \frac{h}{2} + \frac{J}{4} \sqrt{\frac{\beta J \bar{n} - 4}{\beta J}}. \quad (4.21)$$

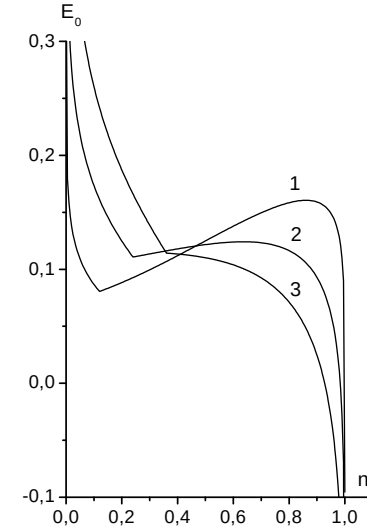


Рис. 14. Залежність  $E_0(n)$  при  $J = 1$ ,  $V = 0$ ,  $\Omega = 0$ ,  $h = 0$  ((1) –  $T = 0.03$ , (2) –  $T = 0.06$ , (3) –  $T = 0.09$ ).

Рівняння (4.20) може мати два розв'язки, один або жодного. При наявності двох коренів існує проміжна область з  $\frac{dE_0}{d\bar{n}} > 0$  ( $\frac{d\mu}{d\bar{n}} < 0$ ) і має місце розшарування на фази з різними значеннями  $\bar{n}$  (рис. 14). Випадок з одним розв'язком відповідає критичній точці; при цьому виконуються співвідношення (4.6), (4.9), (4.10), (4.11).

При нулі поля крім розшарування фаз існує однорідна фаза з спонтанним дипольним впорядкуванням. Це можна описати виключивши  $E_0$  з рівнянь самоузгодження (4.16) та (4.17), тоді отримується співвідношення між  $\eta$  і  $\bar{n}$ . Якщо поле  $h = 0$ :

$$\eta = \frac{\bar{n}}{2} \tanh \frac{\beta J \eta}{2}. \quad (4.22)$$

Рівняння (4.22) при  $\bar{n} \leq 4T/J$  має один корінь  $\eta = 0$ . Якщо  $\bar{n} > 4T/J$ , тоді термодинамічно стійкими буде два розв'язки  $\eta \neq 0$  з однаковим модулем і протележним знаком, тобто виникає спонтанне дипольне впорядкування. Отже вираз  $\bar{n} = 4T/J$  є рівнянням фазових переходів другого роду з неупорядкованої у впорядковану фазу.

Фазові діаграми, що ілюструють розшарування фаз в площині  $(T, \bar{n})$ , зображені на рис. 15. При  $h = 0$ , крім розшарування фаз, пунктирною лінією виділено ділянку з стійкою однорідною фазою і спонтанним впорядкуванням диполів.

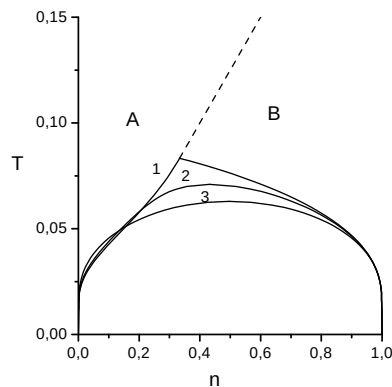


Рис. 15. Фазові діаграми  $(n, T)$  при  $J = 1$ ,  $V = 0$ ,  $\Omega = 0$  ((1) –  $h = 0$ , (2) –  $h = 0.01$ , (3) –  $h = 0.15$ ). При  $h = 0$  пунктирною лінією зображено фазовий перехід другого роду між однорідними фазами  $B$  (впорядкованою) і  $A$  (невпорядкованою)

## 5. Термодинаміка моделі з міжчастинковою взаємодією ( $J = 0$ , $V \neq 0$ , $\Omega = 0$ )

### 5.1. Режим $\mu = \text{const}$

В цьому випадку термодинамічний потенціал дається виразом:

$$\Omega_0 = \frac{1}{2}V\bar{n}^2 - \theta \ln \left( 1 + 2e^{-\beta\bar{E}_0} \cosh \frac{\beta h}{2} \right) \quad (5.1)$$

Рівняння самоузгодження мають вигляд:

$$\eta = \frac{e^{-\beta\bar{E}_0} \sinh \frac{\beta h}{2}}{1 + 2e^{-\beta\bar{E}_0} \cosh \frac{\beta h}{2}} \quad (5.2)$$

$$\bar{n} = \frac{2e^{-\beta\bar{E}_0} \cosh \frac{\beta h}{2}}{1 + 2e^{-\beta\bar{E}_0} \cosh \frac{\beta h}{2}} \quad (5.3)$$

Перше з цих рівнянь дає вираз для  $\eta$  при заданих  $E_0$  і  $h$  та  $\bar{n}$ , знайденому з другого рівняння. Введемо нові параметри:

$$\xi = \bar{n} - \frac{1}{2}; \quad \delta = \frac{V}{2} - E_0 + \theta \ln \left( 2 \cosh \frac{\beta h}{2} \right) \quad (5.4)$$

(останній – з умови  $2 \cosh \frac{\beta h}{2} e^{\beta(\frac{V}{2} - E_0)} \equiv e^{\beta\delta}$ ). Тоді рівняння (5.3) приймає форму

$$\xi = \frac{1}{2} \tanh \frac{\beta}{2} (\delta + V\xi) \quad (5.5)$$

і має вигляд рівняння середнього поля для моделі Ізінга з полем залежним від температури. Лінія фазових переходів визначається з умови  $\delta = 0$ , тобто

$$E_0 = \frac{V}{2} + \theta \ln \left( 2 \cosh \frac{\beta h}{2} \right). \quad (5.6)$$

При  $\theta = 0$  вона починається з точки  $E_0 = V/2 + |h|/2$ ; закінчується в критичній точці з температурою  $\theta_c = V/4$ ; їй відповідає

$$E_{0c} = \frac{V}{2} + \frac{V}{4} \ln \left( 2 \cosh \frac{2h}{V} \right). \quad (5.7)$$

В точках фазового переходу має місце стрибок  $\bar{n}$ , який визначається з рівняння (5.5) при  $\delta = 0$ :

$$\xi = \frac{1}{2} \tanh \frac{\beta}{2} (\delta + V\xi) \quad (5.8)$$

Фазові переходи відбуваються між фазами  $A$  і  $B$  при  $\eta > 0$  або  $A$  і  $B'$  при  $\eta < 0$

Відповідні фазові діаграми в площинах  $(E_0, h)$ ,  $(E_0, T)$ ,  $(h, T)$  наведені на рис. 16, 17, 18. Поверхня фазових переходів зображена на рис. Д2 в додатку. Фазові переходи відбуваються коли  $E_0 > V/2$ . Вигляд діаграм в площині  $(h, T)$  залежить від значення  $E_0$ . При  $E_0 > \frac{V}{2}(1 + \frac{\ln 2}{2})$  фазові переходи неможливі при  $h = 0$  (критичні точки визначаються координатами  $h_c = \pm \frac{V}{2} \text{Arch}[\frac{1}{2} \exp(\frac{4E_0}{V} - 2)]$ ;  $T_c = V/4$ ). Якщо  $\frac{V}{2} < E_0 < \frac{V}{2}(1 + \frac{\ln 2}{2})$ , максимальна температура фазового переходу (який є переходом 1-го роду) досягається при  $h = 0$  і рівна  $T_1 = (E_0 - V/2)/\ln 2$ .

### 5.2. Режим $\bar{n} = \text{const}$

Два термодинамічно стійкі розв'язки  $\xi = \pm \xi_0(T)$  рівняння (5.5), які співіснують при  $\delta = 0$ , визначають стрибок концентрації частинок  $\Delta \bar{n} = \bar{n}_2 - \bar{n}_1$ , де

$$\bar{n}_2 = \frac{1}{2} + \xi_0; \quad \bar{n}_1 = \frac{1}{2} - \xi_0. \quad (5.9)$$

Значення  $\bar{n}_1$  і  $\bar{n}_2$  разом з тим відповідають розшированим фазам при фіксації загального  $\bar{n}$ . Розширення настає при  $T < T_c = V/4$ .

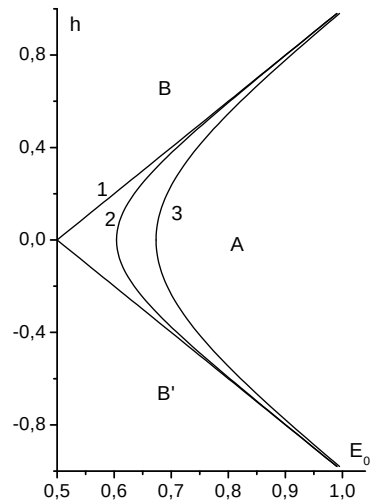


Рис. 16. Фазові діаграми у площині  $(E_0, h)$  при  $J = 0$ ,  $V = 1$ ,  $\Omega = 0$ : (1) –  $T = 0$ , (2) –  $T = 0.15$ , (3) –  $T = 0.25$ .

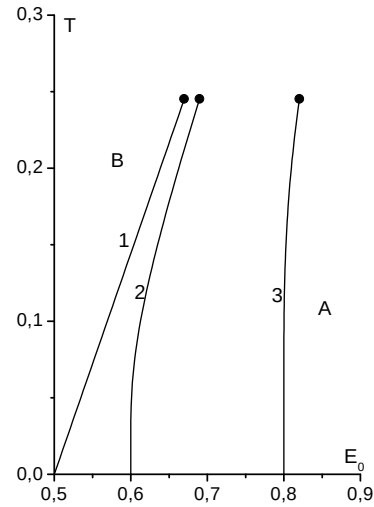


Рис. 17. Фазові діаграми у площині  $(E_0, T)$  при  $J = 0$ ,  $V = 1$ ,  $\Omega = 0$ : (1) –  $h = 0$ , (2) –  $h = 0.2$ , (3) –  $h = 0.6$ .

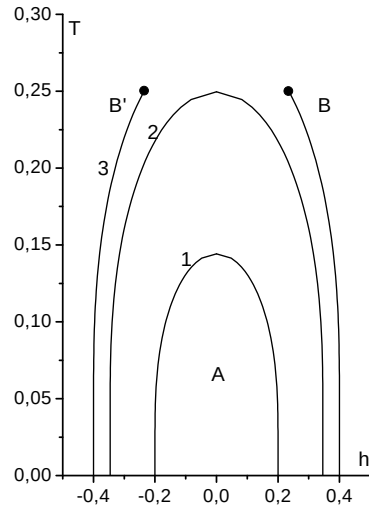


Рис. 18. Фазові діаграми у площині  $(h, T)$  при  $J = 0$ ,  $V = 1$ ,  $\Omega = 0$ : (1) –  $E_0 = 0.6$ , (2) –  $E_0 = 0.673$ , (3) –  $E_0 = 0.7$ .

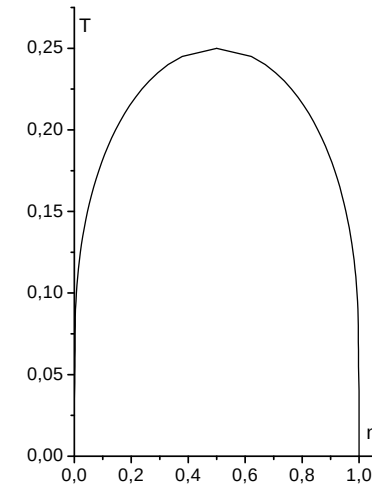


Рис. 19. Фазова діаграма  $(n, T)$   $J = 0$ ,  $V = 1$ ,  $\Omega = 0$ .

При  $T = 0$  система розширюється на фази  $A$  і  $B$  (при  $h > 0$ ) або на фази  $A$  і  $B'$  (при  $h < 0$ ). Область розширення на площині  $(T, \bar{n})$  симетрична відносно значення  $\bar{n} = 1/2$  (рис. 19).

## 6. Термодинаміка моделі при одночасному врахуванні двох взаємодій ( $J \neq 0, V \neq 0, \Omega = 0$ )

### 6.1. Режим $\mu = \text{const}$

У випадку з однією переважаючою взаємодією поведінка системи наближається до одного з граничних випадків ( $V = 0$  або  $J = 0$ ). При окремому врахуванні взаємодій  $V$  або  $J$ , отримуються фазові діаграми з різною можливою поведінкою системи. Так, при врахуванні тільки  $V$  збільшення температури приводить до фазового переходу з фази  $A$  у фазу  $B$ , а врахування тільки  $J$  дає перехід з  $B$  в  $A$ . У цих двох випадках фазові діаграми  $(E_0, h)$  зміщуються в різних напрямках при зміні температури. Тому при проміжному співвідношенні між параметрами  $V$  і  $J$  можлива нова поведінка системи.

Отже, розгляд системи при одночасному врахуванні двох взаємодій можна розділити на три частини:

- переважаюча дипольна взаємодія  $J$ ;
- переважаюча міжчастинкова взаємодія  $V$ ;

- проміжне співвідношення між взаємодіями  $V$  і  $J$ .

Разом з тим, незалежно від співвідношення між  $V$  і  $J$  можна розглянути деякі загальні властивості.

Виділяючи гілки термодинамічного потенціалу, що відповідають його найменшим значенням при  $T=0$ , отримаємо лінії, які розмежовують фази в основному стані:

$$\begin{aligned} h &= 2E_0 - \frac{J}{4} - \frac{V}{4}, \\ h &= -2E_0 + \frac{J}{4} - \frac{V}{4}, \\ h &= 0. \end{aligned} \quad (6.1)$$

Як у випадку дипольної взаємодії ( $V = 0$ ), з рівнянь самоузгодження можна виключити  $E_0$ . Виникає співвідношення між  $\eta$  і  $\bar{n}$ :

$$\eta = \frac{\bar{n}}{2} \tanh \beta \left( \frac{J\eta}{2} + \frac{h}{2} \right). \quad (6.2)$$

При ненульовому полі  $h$  з рівняння (6.2), врахувавши термодинамічну стійкість, отримується однозначна залежність між параметром дипольного впорядкування  $\eta$  і середньою концентрацією дипольних частинок  $\bar{n}$ . Отже при  $h \neq 0$  фазові переходи першого роду можливі лише з одночасним стрибком параметрів  $\eta$  і  $\bar{n}$ .

Якщо  $h = 0$ , то з рівняння (6.2) отримується граничне значення концентрації для існування ненульових розв'язків  $\eta$ :

$$\bar{n}_2 = \frac{4T}{J}. \quad (6.3)$$

При  $\bar{n} > \bar{n}_2$  існує спонтанне дипольне впорядкування, і виникає можливість фазового переходу першого роду з стрибком  $\eta$  (зміна знаку на протилежний) і незмінній концентрації  $\bar{n}$ . Оскільки при  $\bar{n} < \bar{n}_2$  параметр  $\eta = 0$ , виникає можливість фазових переходів з стрибком середньої концентрації  $\bar{n}$  без стрибка  $\eta$ .

Якщо  $J \neq 0$ , то загальною рисою є існування при нулі поля спонтанного дипольного впорядкування та фазового переходу з стрибком параметра порядку і без стрибка концентрації. Рівняння для критичної температури (точки фазового переходу другого роду) при  $h = 0$  є наступним:

$$E_0 = T \ln \left( \frac{\beta J}{2} - 2 \right) + \frac{4VT}{J}. \quad (6.4)$$

Воно отримується аналогічно до рівняння (4.4) (при  $V = 0$ ) шляхом заміни  $E_0 \rightarrow E_0 - V\bar{n}$ . Також необхідно врахувати, що неперервний перехід до спонтанного впорядкування диполів відбувається

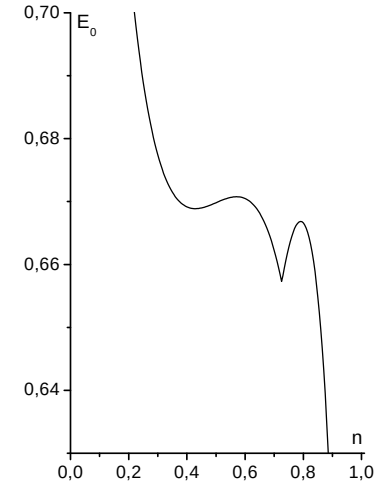


Рис. 20. Залежність  $E_0(n)$  при  $J = 1.35$ ,  $V = 1$ ,  $\Omega = 0$ ,  $h = 0$ ,  $T = 0.245$ .

при концентрації, яка визначається з (6.3):  $\bar{n} = \bar{n}_2$ . Лінія фазових переходів 2-го роду прямує до асимптоти  $T = J/4$  при  $E_0 \rightarrow -\infty$  ( $\mu \rightarrow +\infty$ ). Точка виникнення кривої фазових переходів другого роду визначається різними способами залежно від співвідношення між  $V$  і  $J$ .

Інші фазові переходи відбуваються з стрибком концентрації. Їх можна дослідити аналізуючи ділянки нестійкості на залежності  $E_0$  (хімічного потенціалу) від середньої концентрації  $\bar{n}$ . Виключивши параметр  $\eta$  з рівнянь самоузгодження (3.4), (3.5), отримаємо вираз аналогічний до (4.19):

$$e^{\beta(E_0 - V\bar{n})} = \frac{2(1-\bar{n})}{\bar{n}} \cosh \frac{\beta}{2} (|h| + J\eta^*), \quad (6.5)$$

$$\eta^* = \frac{1}{2} \sqrt{\bar{n}^2 - 4(1-\bar{n})^2 e^{-2\beta(E_0 - V\bar{n})}}.$$

Приклад залежності  $E_0(\bar{n})$  отриманої числовим способом наведено на рис. 20. Видно, що існує дві ділянки нестійкості ( $\frac{dE_0}{d\bar{n}} > 0$ ), які відповідають двом фазовим переходам при зміні  $E_0$  з стрибком концентрації  $\bar{n}$  при постійному полі і температурі (режим  $\mu = \text{const}$ ). Цей випадок відповідає проміжному співвідношенню між взаємодіями  $V$  і  $J$ .

Аналітично аналізувати залежність  $E_0(\bar{n})$  можна виразивши  $E_0$

з рівняння (3.5):

$$E_0 = V\bar{n} + T \ln \frac{1 - \bar{n}}{\bar{n}} + T \ln 2 \cosh \frac{\beta(h + J\eta)}{2}. \quad (6.6)$$

Лінії фазових переходів мають асимптоти при  $h \rightarrow \pm\infty$  ( $E_0 \rightarrow +\infty$ ). В граничних випадках  $T = 0$  або  $h \rightarrow \pm\infty$ , співвідношення (6.2), з врахуванням термодинамічної стійкості, переходить до наступного вигляду:

$$\eta = \frac{\bar{n}}{2} \operatorname{sign} h. \quad (6.7)$$

Аналізувати залежність (6.6) в границі  $h \rightarrow \pm\infty$  ( $E_0 \rightarrow +\infty$ ), з врахуванням (6.7), можна з допомогою правила Максвелла або аналогічно до випадку  $V \neq 0$ ,  $J = 0$ . В результаті отримуються лінії фазових переходів першого роду  $E_0 = V/2 + J/8 + |h|/2$  і значення критичної температури  $T_c = V/4 + J/16$ .

Дослідження залежностей (6.6), (6.2) при  $h = 0$  та фазових діаграм у площині  $(E_0, h)$  для проміжного співвідношення між взаємодіями  $V$  і  $J$  (рис. 21, 22, 23, Д3, Д4), показує механізм появи двох фазових переходів першого роду. Перший фазовий перехід, в околі концентрації  $\bar{n} = 1/2$ , формується лише міжчастинковою взаємодією  $V$ , і відбувається з стрибком концентрації  $\bar{n}$  при постійному  $\eta = 0$ . Цей фазовий перехід описується так як при  $J = 0$  (лінія фазових переходів:  $E_0 = V/2 + T \ln 2$ ; критична температура:  $T_c = V/4$ ). Другий фазовий перехід, в околі концентрації  $\bar{n}_2$ , виникає за рахунок дипольної взаємодії  $J$ . При цьому фазовому переході відбувається стрибок середньої концентрації  $\bar{n}$  і параметра  $\eta$  (виникає спонтанне дипольне впорядкування).

Отже, можливі три варіанти поведінки системи. При проміжному співвідношенні між  $V$  і  $J$  може бути два фазові переходи першого роду при фіксованій температурі і полі. Якщо взаємодія  $J$  недостатня для формування другого фазового переходу, реалізується випадок з переважаючим параметром  $V$  (послідовність фаз при рості температури  $A \rightarrow B$ ). В третьому варіанті, переважаюча взаємодія  $J$  буде формувати також один фазовий перехід першого роду (з послідовністю фаз при рості температури  $B \rightarrow A$ ).

Фазовий перехід зумовлений дипольною взаємодією закінчується при  $h = 0$  в трикритичній точці при концентрації  $\bar{n}_2$  (рис. 24). В цій точці сходяться крива фазових переходів другого роду (6.4) і дві лінії критичних точок ( $h \neq 0$ ). Температура трикритичної точки визначається з умови  $dE_0/d\bar{n} = 0$  при  $\bar{n} = \bar{n}_2$ . Якщо врахувати, що  $\eta \rightarrow 0$ , і зробити розклад в ряд залежностей (6.2), (6.6) за параметром  $\eta$ ,

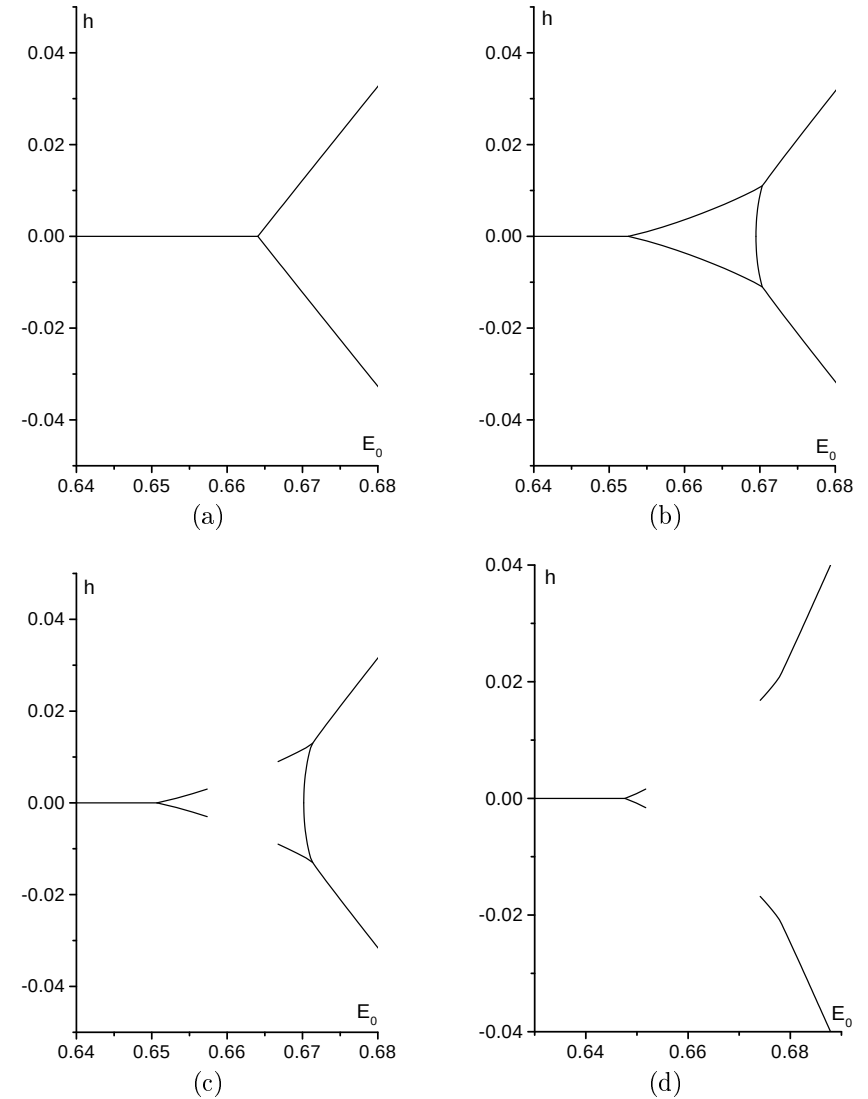


Рис. 21. Фазові діаграми у площині  $(E_0, h)$  при  $J = 1.3$ ,  $V = 1$ ,  $\Omega = 0$ : (a) –  $T = 0.23$ , (b) –  $T = 0.2445$ , (c) –  $T = 0.2455$ , (d) –  $T = 0.254$ .

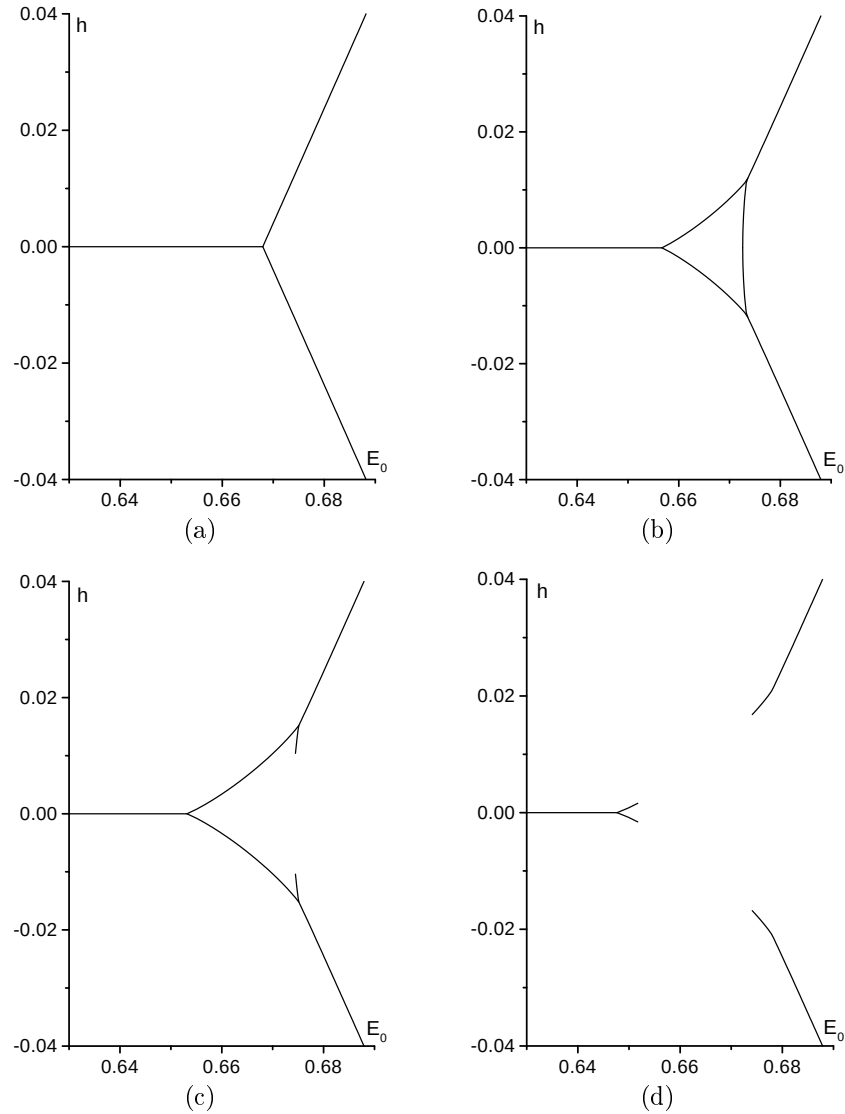


Рис. 22. Фазові діаграми у площині  $(E_0, h)$  при  $J = 1.35$ ,  $V = 1$ ,  $\Omega = 0$ : (a) –  $T = 0.235$ , (b) –  $T = 0.249$ , (c) –  $T = 0.251$ , (d) –  $T = 0.254$ .

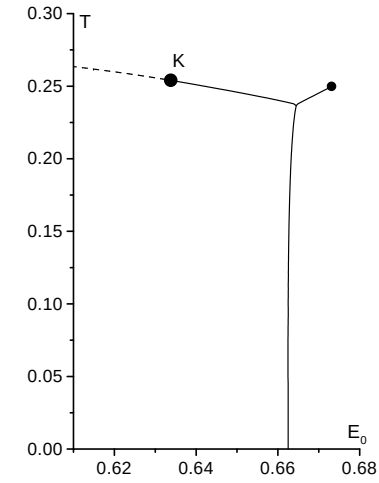


Рис. 23. Фазова діаграма у площині  $(E_0, T)$  при  $J = 1.3$ ,  $V = 1$ ,  $\Omega = 0$ ,  $h = 0$ .

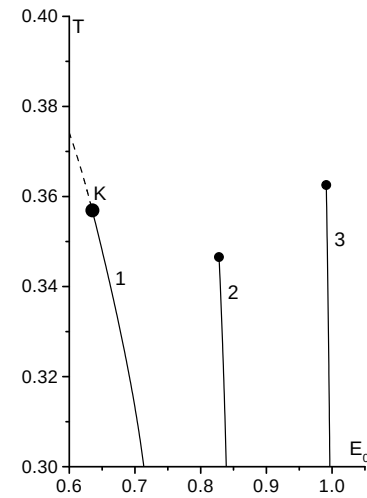


Рис. 24. Фазові діаграми у площині  $(E_0, T)$  при  $J = 2.0$ ,  $V = 1$ ,  $\Omega = 0$ : (1) –  $h = 0$ , (2) –  $h = 0.2$ , (3) –  $h = 0.5$ .

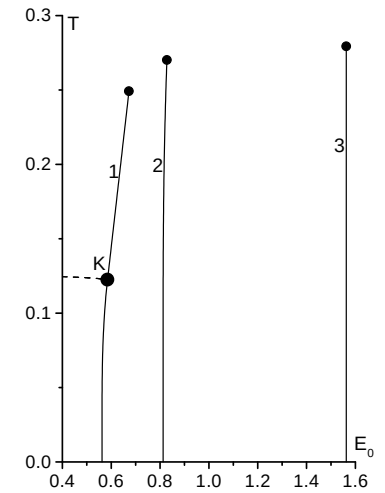


Рис. 25. Фазові діаграми у площині  $(E_0, T)$  при  $J = 0.5$ ,  $V = 1$ ,  $\Omega = 0$ : (1) –  $h = 0$ , (2) –  $h = 0.5$ , (3) –  $h = 2.0$ .

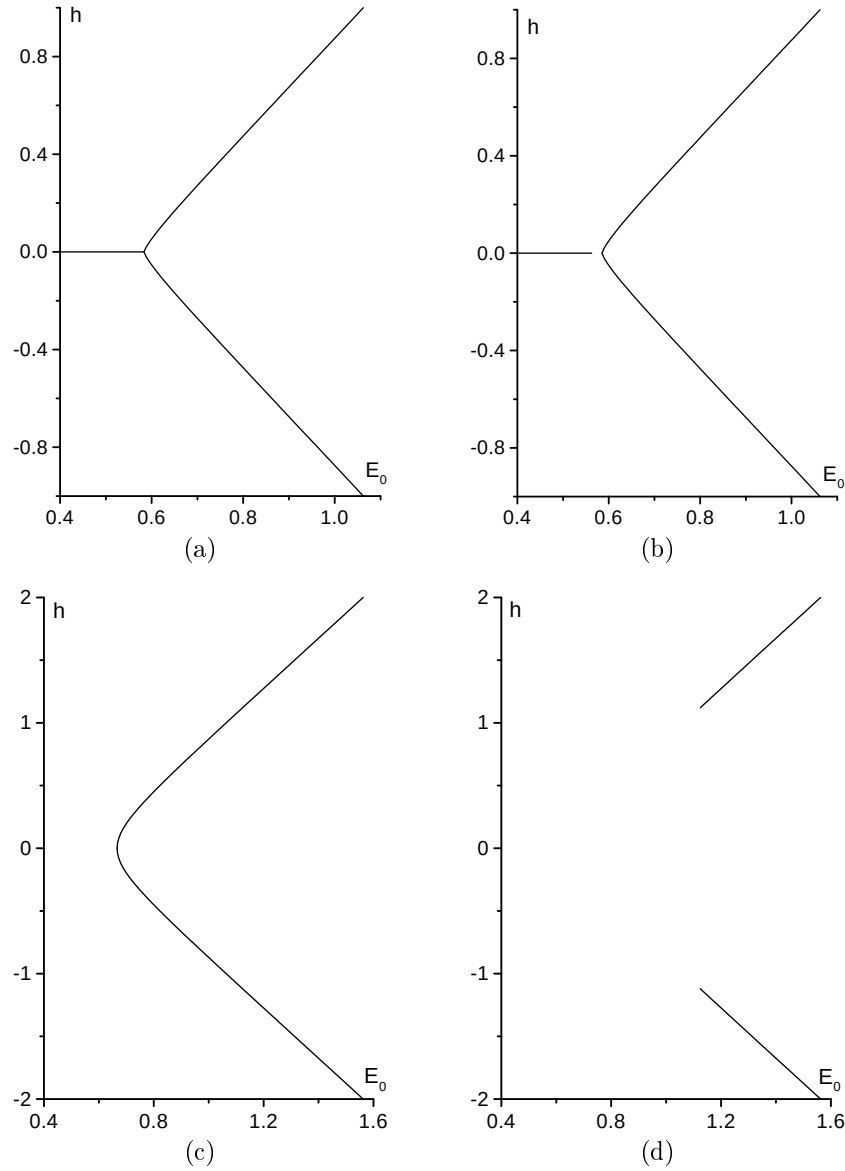


Рис. 26. Фазові діаграми у площині  $(E_0, h)$  при  $J = 0.5$ ,  $V = 1$ ,  $\Omega = 0$ :  
 (a) –  $T = 0.12$ , (b) –  $T = 0.123$ , (c) –  $T = 0.24$ , (d) –  $T = 0.28$ .

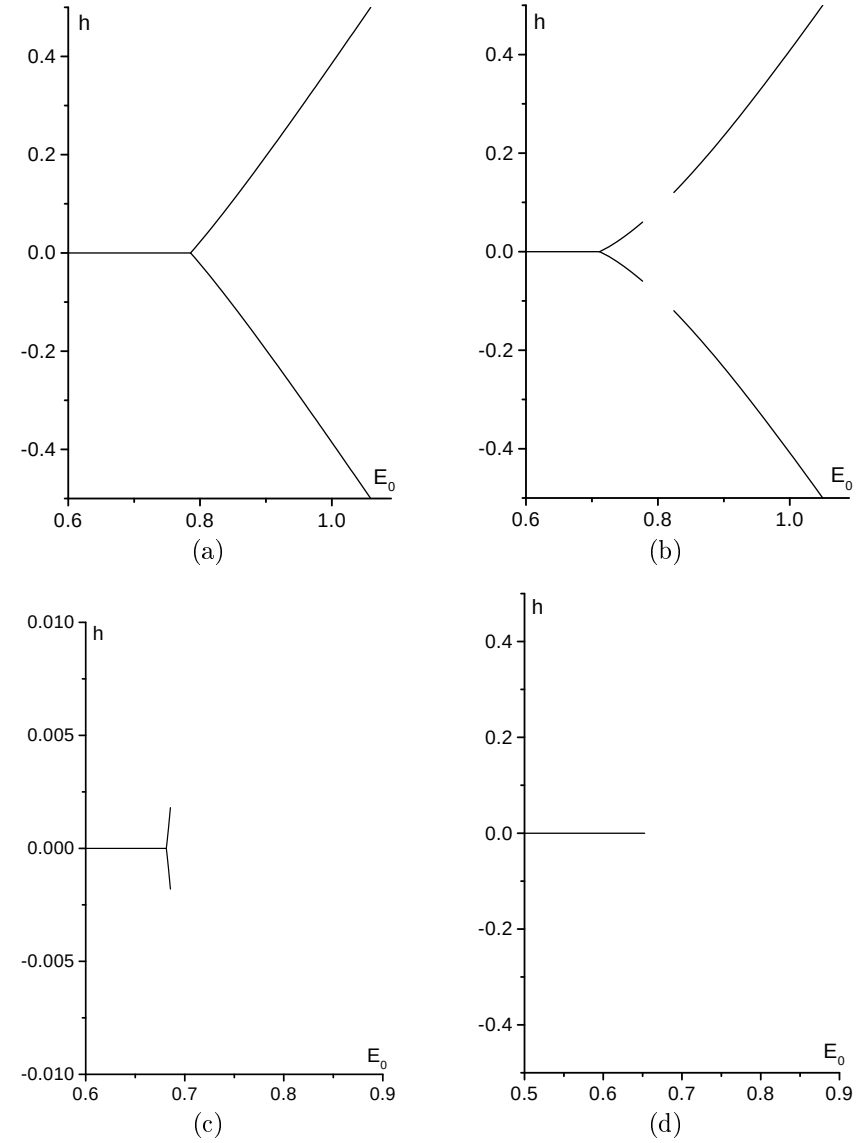


Рис. 27. Фазові діаграми у площині  $(E_0, h)$  при  $J = 2.5$ ,  $V = 1$ ,  $\Omega = 0$ :  
 (a) –  $T = 0.3$ , (b) –  $T = 0.385$ , (c) –  $T = 0.407$ , (d) –  $T = 0.425$ .



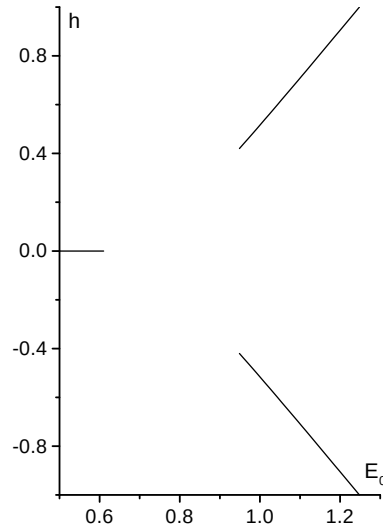


Рис. 28. Фазова діаграма у площині  $(E_0, h)$  при  $J = 2$ ,  $V = 1$ ,  $\Omega = 0$  і  $T = 0.36$ .

отримується вираз для похідних у трикритичній точці:

$$\frac{d(\eta^2)}{d\bar{n}} = \frac{12}{(\beta J)^2} \frac{1}{\bar{n}_2}, \quad (6.8)$$

$$\frac{dE_0}{d\bar{n}} = V + T \frac{1 - 3\bar{n}_2}{2\bar{n}_2(1 - \bar{n}_2)}. \quad (6.9)$$

Значення параметрів в трикритичній точці:

$$T_{tc} = \frac{J}{4} \frac{(8V + J)}{(8V + 3J)}, \quad (6.10)$$

$$E_0^{tc} = \frac{8V + J}{8V + 3J} \left( \frac{J}{4} \ln \frac{4J}{8V + J} + V \right). \quad (6.11)$$

Якщо  $V = 0$ , вирази (6.10), (6.11) перетворюються в  $T_{tc} = \frac{J}{12}$ ,  $E_0^{tc} = \frac{J}{12} \ln 4$ .

У випадку з переважуючою взаємодією  $V$  крива фазових переходів другого роду (6.4) починається не в трикритичній точці, а на поверхні фазових переходів першого роду (рис. 25, 26, Д5). Температура  $T^*$ , що відповідає початку цієї кривої визначається з умови

неперервного переходу до впорядкованої фази, тобто стан з концентрацією  $\bar{n}_2$  стає стійким. Фазовий перехід першого роду з стрибком концентрації буде описуватися як при  $J = 0$ , оскільки при цьому переході  $\eta = 0$ . Якщо підставити вираз для концентрації (6.3) в (5.5) при  $\delta = 0$ , отримується рівняння для температури  $T^*$ :

$$\left( \frac{8T^*}{J} - 1 \right) = \tanh \left[ \frac{V}{4T^*} \left( \frac{8T^*}{J} - 1 \right) \right]. \quad (6.12)$$

Оскільки (5.5) при  $\delta = 0$  має три корені, рівняння (6.12) має два побічних розв'язки  $+0$  і  $J/8$ . Шуканий розв'язок знаходиться в межах  $T^* \in (J/8, J/4)$ .

Як показують числові дослідження випадок з переважуючою взаємодією  $V$  реалізується при  $J < J_2 \approx 1.05V$ ; з переважуючою взаємодією  $J$  – при  $J > J_3 \approx 1.44V$ . При проміжних значеннях ( $J_2 < J < J_3$ ) конкуренція між взаємодіями приводить до появи додаткових поверхонь рівноваги фаз (рис. Д3, Д4), появи проміжних фаз і збільшення кількості фазових переходів.

Граничне значення  $J_2$ , що обмежує область існування трикритичної точки, знаходиться допомогою наступного рівняння:

$$\frac{8V - J_2}{8V + 3J_2} = \tanh \left( \frac{V}{J_2} \frac{(8V - J_2)}{(8V + J_2)} \right). \quad (6.13)$$

Фазові діаграми для переважуючої дипольної взаємодії  $J$  виглядають аналогічно випадку  $V = 0$ , але появляються нові властивості. Критична температура при збільшенні поля спочатку зменшується, як при  $V = 0$ , а потім зростає і виходить на асимптоту  $V/4 + J/16$  (рис. 24, Д6). Легко знайти граничне значення  $J$ , при якому трикритична точка при нулі поля зрівняється з критичною температурою на границі  $E_0 \rightarrow +\infty$ :  $J_4 = (2\sqrt{17} - 6)$ . Якщо  $J > J_4$ , поведінка фазових діаграм в площині  $(E_0, h)$  буде аналогічна випадку  $V = 0$ , але появляється проміжна температура, при якій виникає розрив лінії фазового переходу при ненульовому полі (рис. 27). Якщо  $J_3 < J < J_4$ , тоді буде можлива діаграма, зображена на рис. 28, замість фазової діаграми рис. 27(с).

## 6.2. Режим $\bar{n} = \text{const}$

Залежність від поля критичної температури, в якій закінчується область фазового розшарування, є така ж як в режимі фіксованого

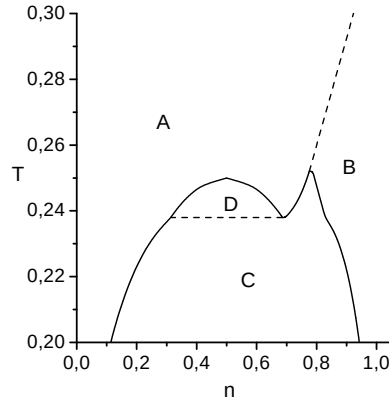


Рис. 29. Фазова діаграма  $(n, T)$  при  $h = 0$ ,  $J = 1.3$ ,  $V = 1$ ,  $\Omega = 0$  ( $A$  – однорідна неупорядкована фаза,  $B$  – однорідна фаза з спонтанним дипольним впорядкуванням,  $C$  – суміш впорядкованої та неупорядкованої фаз,  $D$  – суміш двох неупорядкованих фаз).

хімічного потенціалу. При нульовому полі крім фазового розшарування є фазовий перехід другого роду ( $\bar{n} = 4T/J$ ). У випадку переважаючої взаємодії  $J$  або проміжному співвідношенні між параметрами взаємодії крива фазових переходів другого роду починається в трикритичній точці. Коли  $J \neq 0$ ,  $V = 0$  і  $h = 0$  відбувається розшарування на впорядковану і неупорядковану фази. При врахування двох взаємодій можливе фазове розшарування на дві неупорядковані фази. При проміжному співвідношенні між параметрами взаємодії можливі дві ділянки фазового розшарування при заданій температурі (рис. 29)

## 7. Термодинаміка моделі при врахуванні $\Omega \neq 0$

### 7.1. Режим $\mu = \text{const}$

Розглянемо граничний перехід до  $T = 0$ . Як у випадку з  $\Omega = 0$  в нулі поля ( $h = 0$ ,  $E_0 < V/2 + J/8 + \Omega^2/(2J)$ ) можливий фазовий перехід з стрибком параметра  $\eta$  (зміна знаку на протилежний) і без стрибка концентрації частинок ( $\bar{n} = 1$ ). Цей фазовий перехід відбувається при умові  $J > 2\Omega$ . При цьому

$$|\eta| = \frac{1}{2J} \sqrt{J^2 - 4\Omega^2}. \quad (7.1)$$

Якщо  $J \leq 2\Omega$ , при  $h = 0$ ,  $T = 0$  фазовий перехід відбувається в точці  $E_0 = V/2 + \Omega/2$ .

При  $h \neq 0$  аналітичний вигляд фазових діаграм для  $T = 0$  не отримується. Проте асимптоти в границі  $h \rightarrow \pm\infty$  ( $E_0 \rightarrow +\infty$ ) залишаються як і при  $\Omega = 0$  (лінії фазових переходів першого роду  $E_0 = V/2 + J/8 + |h|/2$ ).

Можливість перевороту диполів ( $\Omega$ ) послаблює здатність дипольної взаємодії формувати фазовий перехід при малих значеннях поля. Проте при великих полях асимптота залишається без змін (лінії фазових переходів  $E_0 = V/2 + J/8 + |h|/2$ , критична температура  $T_c = V/4 + J/16$ ).

Тепер спонтанне впорядкування диполів при  $h = 0$  (фазовий перехід другого роду) можливе не при всіх значеннях дипольної взаємодії, а тільки при  $J > 2\Omega$ . Концентрацію, при якій відбувається фазовий перехід другого роду, можна визначити виключивши з рівнянь самоузгодження  $E_0$  з подальшою лінеризацією:

$$\bar{n}_2 = \frac{2\Omega}{J \tanh \frac{\beta\Omega}{2}}. \quad (7.2)$$

Тоді крива фазових переходів другого роду має наступний вигляд:

$$E_0 = T \ln \left( \frac{J}{\Omega} \sinh \frac{\beta\Omega}{2} - 2 \cosh \frac{\beta\Omega}{2} \right) + \frac{2\Omega V}{J \tanh \frac{\beta\Omega}{2}}. \quad (7.3)$$

Як і слід було очікувати, в границі  $E_0 \rightarrow -\infty$  температура фазових переходів другого роду менша за  $J/4$ :

$$T_{max} = \frac{\Omega}{\ln \frac{J+2\Omega}{J-2\Omega}}, \quad (7.4)$$

і прямує до нуля при  $\Omega \rightarrow J/2$ .

Фазові переходи з стрибком концентрації можна дослідити аналізуючи ділянки нестійкості на залежності  $E_0$  (хімічного потенціалу) від середньої концентрації  $\bar{n}$ . Виключивши параметр  $\eta$  з рівнянь самоузгодження (3.4), (3.5), отримаємо вираз аналогічний до (4.19), (6.5). Тут

$$\begin{aligned} e^{\beta(E_0 - V\bar{n})} &= \frac{2(1-\bar{n})}{\bar{n}} \cosh \frac{\beta}{2} (|h| + J\eta^*), \\ \eta^* &= \frac{\gamma}{2} \sqrt{1 - \frac{\Omega^2}{4\alpha^2}}, \\ \alpha &= T \ln \left[ \frac{\bar{n} + \gamma}{2(1-\bar{n})} \right] + E_0, \\ \gamma &= \sqrt{\bar{n}^2 - 4(1-\bar{n})^2 e^{-2\beta(E_0 - V\bar{n})}}. \end{aligned} \quad (7.5)$$

Для випадку з переважаючою взаємодією  $V$  початок кривої фазових переходів другого роду знаходиться аналогічно випадку  $\Omega = 0$ :

$$(2\bar{n}_2 - 1) = \tanh \frac{V}{4T} (2\bar{n}_2 - 1). \quad (7.6)$$

Розв'язок цього рівняння слід шукати в межах  $T \in (0, T_{max})$  при  $\Omega < J/4$  і  $T \in (\Omega / \ln \frac{J+4\Omega}{J-4\Omega}, T_{max})$  при  $\Omega > J/4$ . Коли існує трикритична температура, її можна знайти з допомогою наступного рівняння:

$$V - T \frac{1}{\bar{n}_2(1 - \bar{n}_2)} + \frac{J \sinh^2 \frac{\beta\Omega}{2}}{4 \cosh^2 \frac{\beta\Omega}{2} - \beta J \bar{n}_2} = 0. \quad (7.7)$$

Утворивши систему з рівнянь (7.6) і (7.7), отримуємо умову на граничне співвідношення між параметрами, при яких існує трикритична точка. У цьому випадку рівняння для трикритичної температури  $T'$  має наступний вигляд:

$$\frac{2T'}{2\bar{n}_2 - 1} \ln \frac{\bar{n}_2}{1 - \bar{n}_2} - T' \frac{1}{\bar{n}_2(1 - \bar{n}_2)} + \frac{J \sinh^2 \frac{\beta'\Omega}{2}}{4 \cosh^2 \frac{\beta'\Omega}{2} - \beta' J \bar{n}_2} = 0, \quad (7.8)$$

при цьому умовою існування трикритичної температури є нерівність:

$$V < \frac{2T'}{2\bar{n}_2 - 1} \ln \frac{\bar{n}_2}{1 - \bar{n}_2}, \quad (7.9)$$

де  $\bar{n}_2$  задається рівнянням (7.2) при температурі  $T = T'$ .

Якщо  $\Omega > J/2$ , то при  $h = 0$  немає спонтанного дипольного впорядкування. У цьому випадку отримана лінія фазових переходів першого роду:

$$E_0 = V/2 + T \ln 2 \cosh \frac{\beta\Omega}{2}, \quad (7.10)$$

яка закінчується в критичній точці при температурі  $T_c = V/4$ . Відповідні поверхні фазових переходів зображені на рис. Д7, Д8, Д9. В частковому випадку  $J = 0$  отримано аналітичне рівняння поверхні фазових переходів:

$$E_0 = V/2 + T \ln 2 \cosh \frac{\beta}{2} \sqrt{\Omega^2 + h^2}. \quad (7.11)$$

Критична температура не залежить від поля і рівна  $V/4$ .

Як показано, кожна з взаємодій (міжчастинкова або дипольна) може формувати фазовий перехід першого роду при  $h \neq 0$  з стрибком концентрації частинок та дипольного моменту (рис. Д1, Д2).

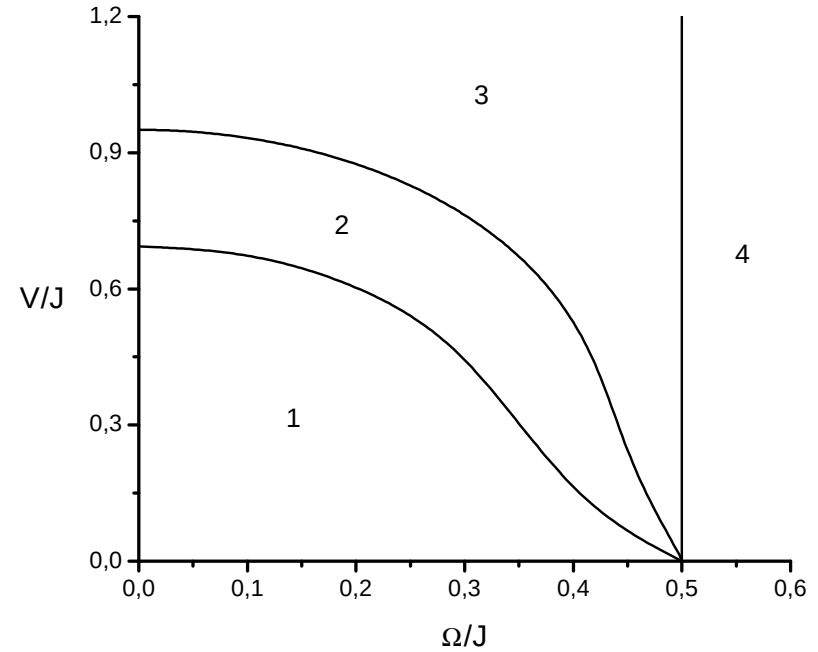


Рис. 30. Области існування різних топологічних типів фазових діаграм в залежності від співвідношень між параметрами взаємодії  $V$ ,  $J$  та параметром  $\Omega$ : (1) – діаграми з переважаючою взаємодією  $J$  (є трикритична точка і можливе спонтанне дипольне впорядкування), (2) – проміжне співвідношення між взаємодіями  $V$  і  $J$  (є трикритична точка, можливе спонтанне дипольне впорядкування, при зміні  $E_0$  можуть відбуватись два фазові переходи першого роду), (3) – діаграми з переважаючою взаємодією  $V$  (немає трикритичної точки, проте є спонтанне дипольне впорядкування), (4) – фазові діаграми без спонтанного дипольного впорядкування.

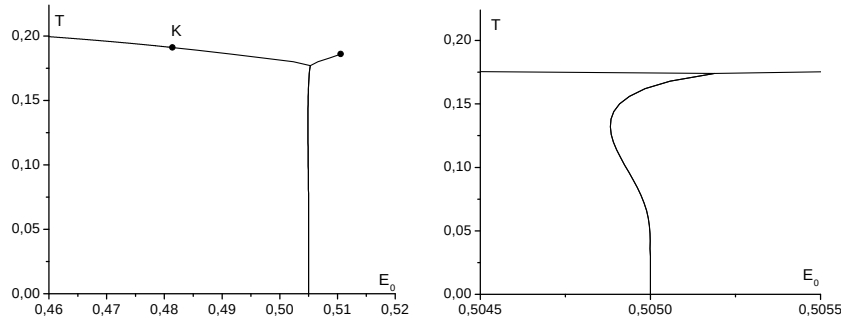


Рис. 31. Фазова діаграма у площині  $(E_0, T)$  при  $h = 0$ ,  $J = 1$ ,  $V = 0.75$ ,  $\Omega = 0.1$  (K – трикритична точка).

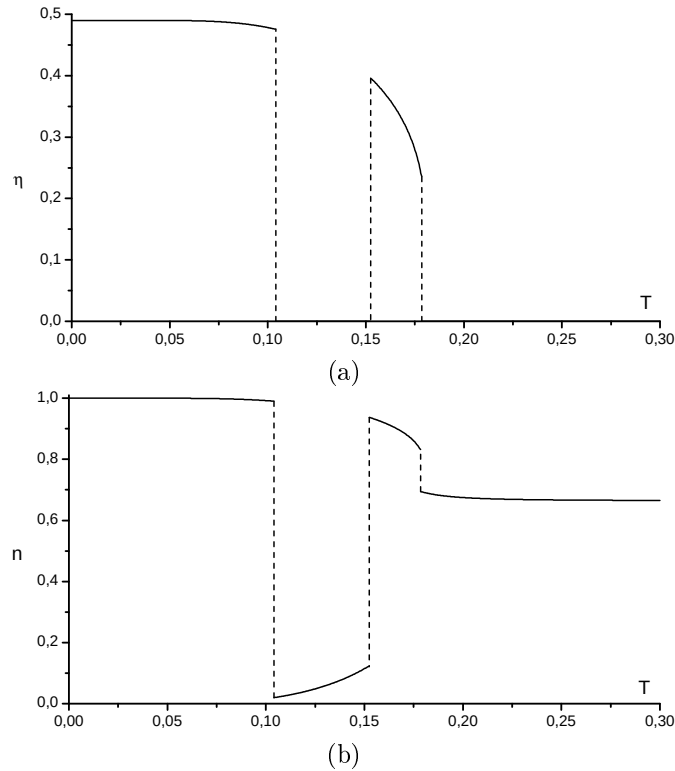


Рис. 32. Залежності параметрів порядку (а) –  $\eta$  і (б) –  $n$  від температури при  $J = 1$ ,  $V = 0.75$ ,  $\Omega = 0.1$ ,  $h = 0$ ,  $E_0 = 0.50492$  (пунктирною лінією зображено фазові переходи першого роду).

Також при  $h = 0$  можливе спонтанне дипольне впорядкування зумовлене дипольною взаємодією. При одночасному врахуванні двох взаємодій можна виділити чотири основні типи поведінки системи. Області існування різних топологічних типів фазових діаграм в залежності від співвідношень між параметрами взаємодії та параметром  $\Omega$  зображені на рис. 30. Лінія, яка розмежовує області 2 і 3, знаходиться з допомогою системи рівнянь (7.8), (7.9). Границя ділянок 1 і 2 отримана числовим способом.

Перший тип відповідає домінуючій дипольній взаємодії. В цьому випадку є трикритична точка. При невеликих значеннях міжчастинкової взаємодії  $V$  і  $\Omega = 0$  виникає немонотонна залежність критичної температури від поля (рис. Д6), така ж властивість є і при  $V = 0$ ,  $\Omega \neq 0$  (рис. Д10). Фазова діаграма першого типу при  $V \neq 0$ ,  $\Omega \neq 0$  зображена на рис. Д11.

При більших значеннях міжчастинкової взаємодії, кожна з взаємодій може формувати окремий фазовий перехід, це відповідає другому типу фазових діаграм (рис. Д3, Д4). В цьому випадку є трикритична точка та точка рівноваги чотирьох фаз. В цьому випадку можна виділити три підтипи фазових діаграм. Лінії критичних температур одного з фазових переходів закінчуються на поверхні фазової рівноваги (точки  $Q$  та  $Q'$ ). При проміжному співвідношенні між параметрами взаємодій точки  $Q$ ,  $Q'$  перетинають лінії критичних точок. Тоді в цих точках збігаються три лінії критичних точок. В роботі [5] було показано, що для випадку  $\Omega = 0$  це буде при  $J/V = 4/3$ .

Третій тип діаграм відповідає домінуючій міжчастинковій взаємодії. В цьому випадку крива фазових переходів другого роду при  $h = 0$  закінчується не в трикритичній точці, а на поверхні фазових переходів (рис. Д12).

В четвертому типі дипольна взаємодія занадто мала для формування спонтанного дипольного впорядкування при  $h = 0$ . При  $V = 0$ ,  $h = 0$  критична температура прямує до нуля (рис. Д7). При  $V \neq 0$ ,  $h = 0$  критична температура рівна  $V/4$ . (рис. Д2, Д8, Д9).

Врахування параметра  $\Omega$  приводить до деформації поверхонь фазових переходів, так що виникають додаткові фазові переходи при зміні температури (рис. 31). Відповідні залежності параметри дипольного впорядкування і концентрації частинок від температури зображені на рис. 32. Видно, що існує три фазові переходи першого роду і відповідно два проміжки температур з спонтанним дипольним впорядкуванням.

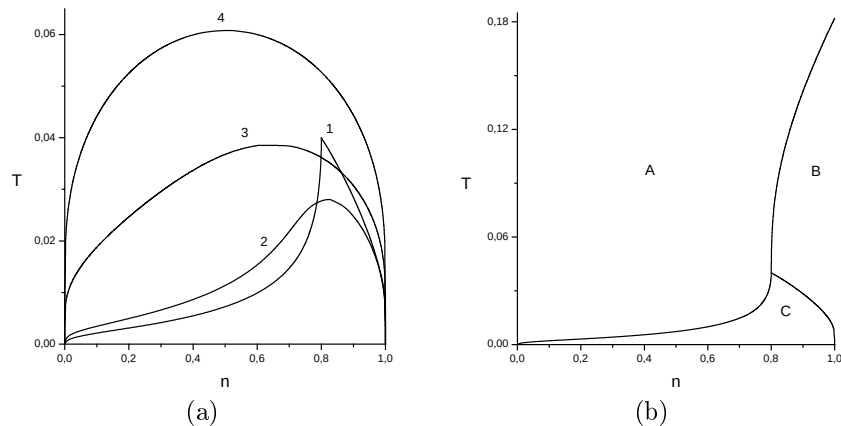


Рис. 33. Фазові діаграма  $(n, T)$  при  $J = 1$ ,  $V = 0$ ,  $\Omega = 0.4$ : (а) – ділянки фазового розшарування для різних значень поля (1) –  $h = 0$ , (2) –  $h = 0.01$ , (3) –  $h = 0.15$ , (4) –  $h = 2.0$ ; (б) – фазова діаграма при  $h = 0$  ( $A$  – однорідна неупорядкована фаза,  $B$  – однорідна фаза з спонтанним дипольним впорядкуванням,  $C$  – суміш впорядкованої та неупорядкованої фаз).

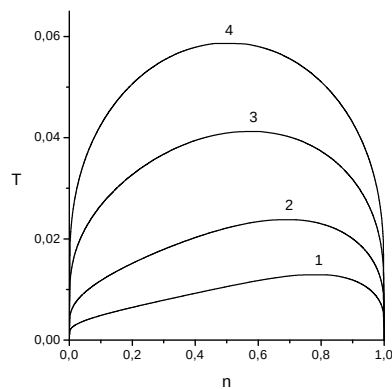


Рис. 34. Фазові діаграми  $(n, T)$  при  $J = 1$ ,  $V = 0$ ,  $\Omega = 0.6$  ((1) –  $h = 0.1$ , (2) –  $h = 0.2$ , (3) –  $h = 0.5$ , (4) –  $h = 2.0$ ).

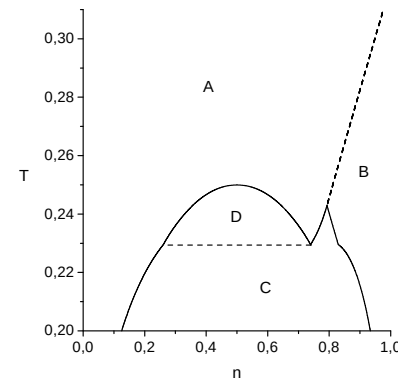


Рис. 35. Фазова діаграма  $(n, T)$  при  $h = 0$ ,  $J = 1.35$ ,  $V = 1$ ,  $\Omega = 0.27$  ( $A$  – однорідна неупорядкована фаза,  $B$  – однорідна фаза з спонтанним дипольним впорядкуванням,  $C$  – суміш впорядкованої та неупорядкованої фаз,  $D$  – суміш двох неупорядкованих фаз).

## 7.2. Режим $\bar{n} = \text{const}$

При нулі температури фазове розшарування завжди відбувається на дві фази з концентраціями 0 і 1.

Слід відзначити, що лінія фазових переходів другого роду не буде прямою (рис. 33), як при  $\Omega = 0$ , і описується виразом (7.2).

Навіть при  $V = 0$  спостерігається немонотонна залежність критичної температури від поля при  $\Omega < J/2$  (рис. 33). Якщо  $\Omega > J/2$ , критична температура при збільшенні поля зростає від нуля до асимптоти  $J/16$  (рис. 34). В цьому випадку немає спонтанного дипольного впорядкування.

Фазова діаграма для проміжного співвідношення між параметрами взаємодії зображена на рис. 35

## 8. Висновки

В системі дипольних інтеркальованих частинок, як показує дослідження термодинамічно стійких станів, можливими є різкі зміни концентрації інтеркальованих частинок при плавному зростанні або зменшенні хімічного потенціалу (енергії  $E_0$ ), поля  $h$  чи температури  $T$ . Ці зміни можуть мати характер фазового переходу. Побудовано відповідні фазові діаграми в змінних  $(T, E_0, h)$ , досліджено зміни в їх топології в залежності від співвідношення між константами ди-

польної ( $J$ ) та частинкової ( $V$ ) взаємодій та при різних значеннях параметра тунелювання  $\Omega$ , який описує динамічні перевороти дипольного моменту інтеркальованих частинок (їх переміщення у межах локальних позицій з подвійними потенціальними ямами).

Оскільки в області згаданих фазових переходів міняється суттєвим чином середній дипольний момент середовища, це вказує на можливість значного зростання дипольної сприйнятливості. Поява дипольного інтеркалянта супроводжується аномаліями поляризованості, що мають місце при певних  $E_0$ ,  $h$  і  $T$ .

Характерною особливістю, що відрізняє систему з частинковою взаємодією  $V$  від системи домішок, для яких переважають тільки дипольні взаємодії  $J$ , є інша послідовність фаз при зростанні температури. В області фазових переходів при низьких температурах термодинамічно стійким є стан з малою концентрацією частинок (неінтеркальована фаза  $A$ ), а інтеркаляція настає при високих температурах. При фазовому переході, зумовленому тільки дипольними взаємодіями, ситуація зворотня: при низьких температурах система є інтеркальованою, а підвищення  $T$  може зруйнувати інтеркальований стан.

Картина фазового розшарування, яке настає при фіксованій середній концентрації інтеркальованих частинок, залежить від співвідношення між параметрами взаємодії  $V$  і  $J$ . Для системи з переважаючою частинковою взаємодією  $V$  розшарування не залежить від поля  $h$  і визначається тільки температурою (необхідною умовою є лише нерівність  $\theta < V/4$ ).

На основі отриманих даних можна зробити висновки про найбільш оптимальні термодинамічні режими, при яких щілини в шаруватому середовищі заповнюються дипольними домішками, та про середні ефективні дипольні моменти в підсистемі інтеркалянта. Це в свою чергу дасть можливість провести розрахунки внесків дипольних інтеркальованих частинок (або ж інтеркальованих іонів у подвійних потенціальних ямах) до загальної діелектричної сприйнятливості шаруватих домішкових систем на прикладах конкретних матеріалів.

Робота виконана за часткового сприяння фонду НТЦУ (Проект № 818).

## Додаток

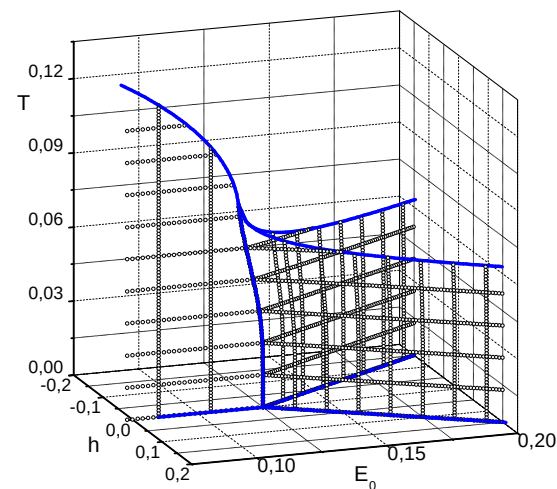


Рис. Д1. Фазова діаграма  $(h, E_0, T)$ :  $J = 1$ ,  $V = 0$ ,  $\Omega = 0$ .

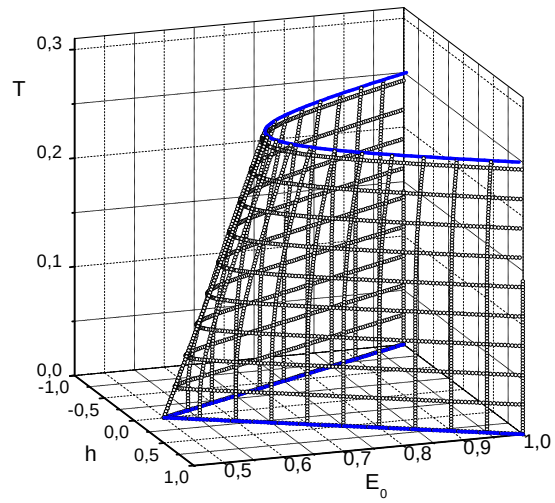
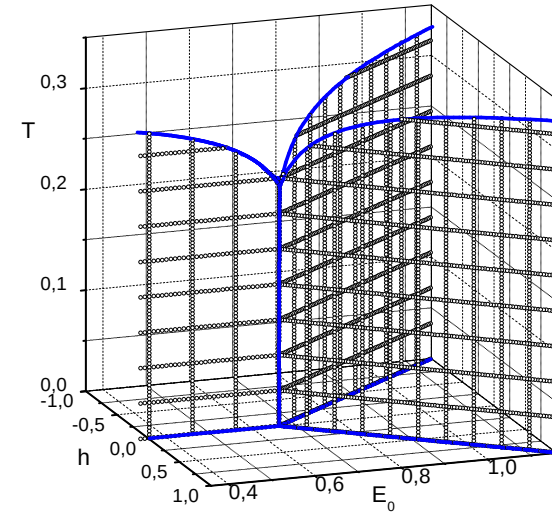
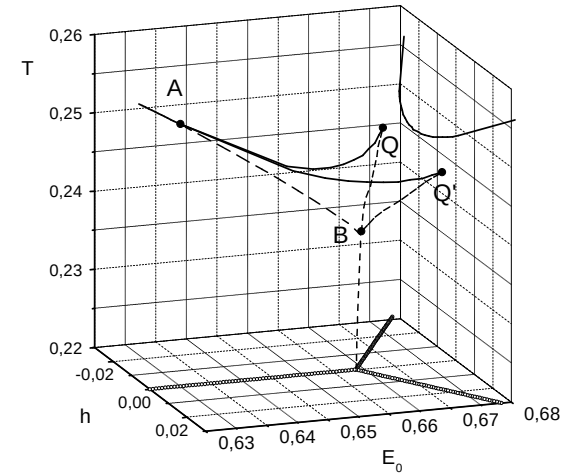


Рис. Д2. Фазова діаграма  $(h, E_0, T)$ :  $J = 0$ ,  $V = 1$ ,  $\Omega = 0$ .



(a)



(b)

Рис. Д3. Фазова діаграма  $(h, E_0, T)$ :  $J = 1.3$ ,  $V = 1$ ,  $\Omega = 0$ ; (a) – загальний вигляд, (b) – збільшений вигляд в околі перетину площин ФП. Пунктирною лінією зображено точки рівноваги трьох фаз, суцільна лінія – критичні точки,  $A$  – трикритична точка,  $Q$  та  $Q'$  – закінчення ліній критичних точок,  $B$  – точка рівноваги чотирьох фаз.

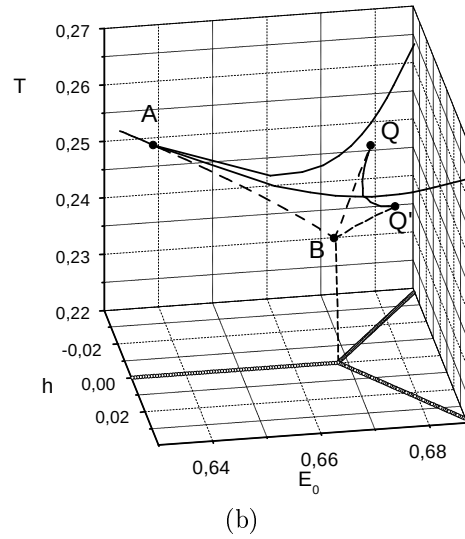
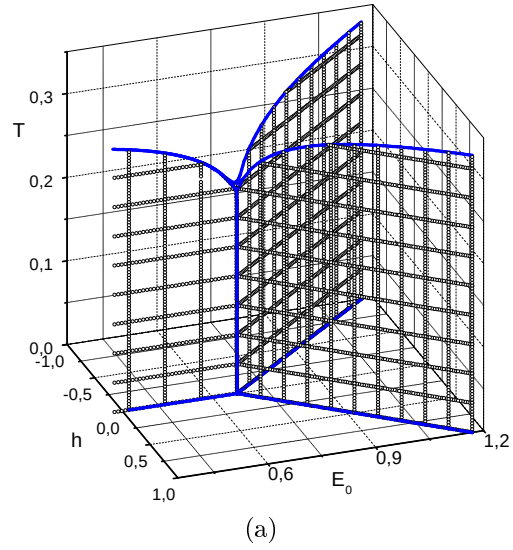


Рис. Д4. Фазова діаграма  $(h, E_0, T)$ :  $J = 1.35$ ,  $V = 1$ ,  $\Omega = 0$ ; (a) – загальний вигляд, (b) – збільшений вигляд в околі перетину площин ФП. Пунктирною лінією зображено точки рівноваги трьох фаз, суцільна лінія – критичні точки,  $A$  – трикритична точка,  $Q$  та  $Q'$  – закінчення ліній критичних точок,  $B$  – точка рівноваги чотирьох фаз.

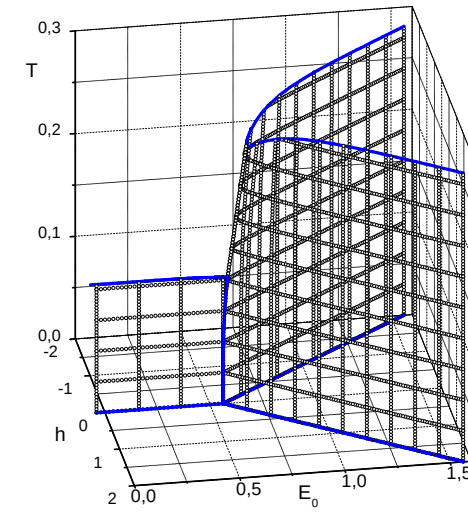


Рис. Д5. Фазова діаграма  $(h, E_0, T)$ :  $J = 0.5$ ,  $V = 1$ ,  $\Omega = 0$ .

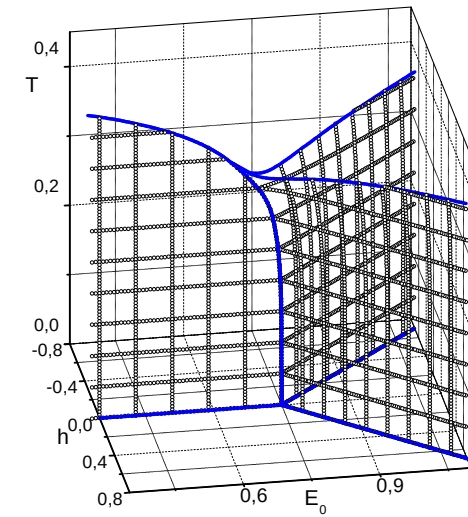


Рис. Д6. Фазова діаграма  $(h, E_0, T)$ :  $J = 2$ ,  $V = 1$ ,  $\Omega = 0$ .



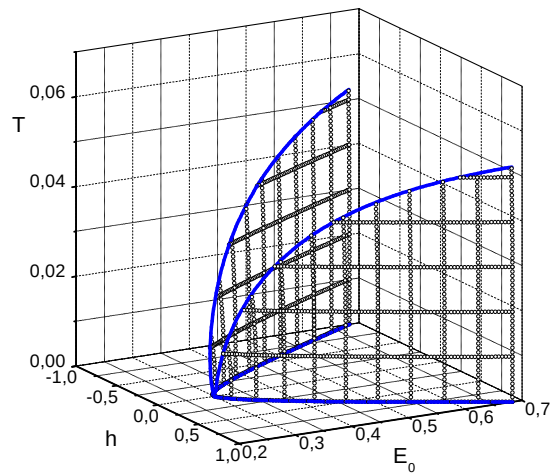


Рис. Д7. Фазова діаграма  $(h, E_0, T)$ :  $J = 1, V = 0, \Omega = 0.6$ .

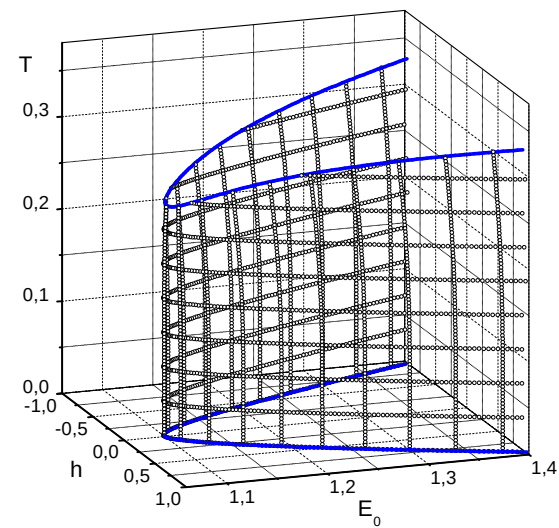


Рис. Д9. Фазова діаграма  $(h, E_0, T)$ :  $J = 2, V = 1, \Omega = 1.2$ .

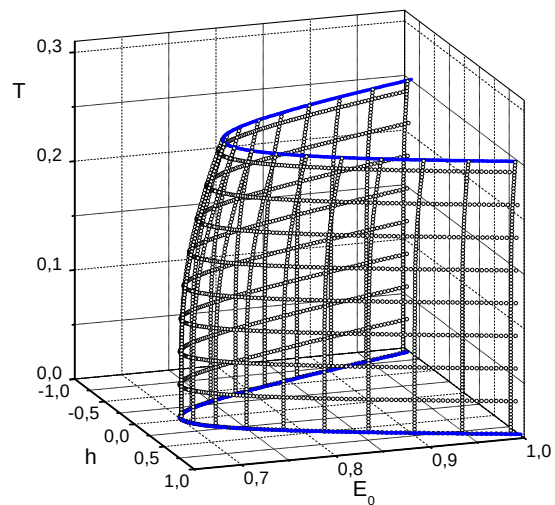


Рис. Д8. Фазова діаграма  $(h, E_0, T)$ :  $J = 0, V = 1, \Omega = 0.4$ .

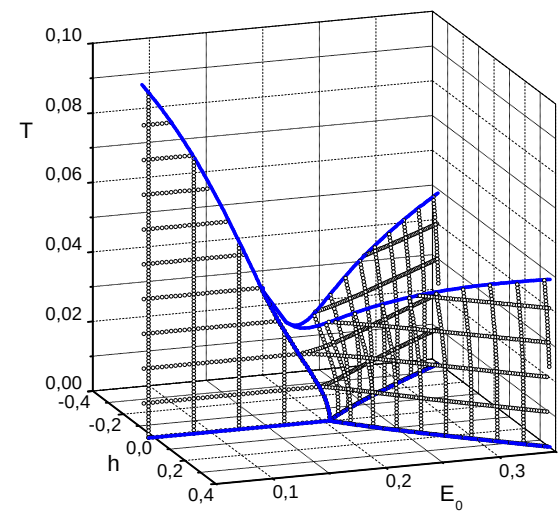


Рис. Д10. Фазова діаграма  $(h, E_0, T)$ :  $J = 1, V = 0, \Omega = 0.4$ .

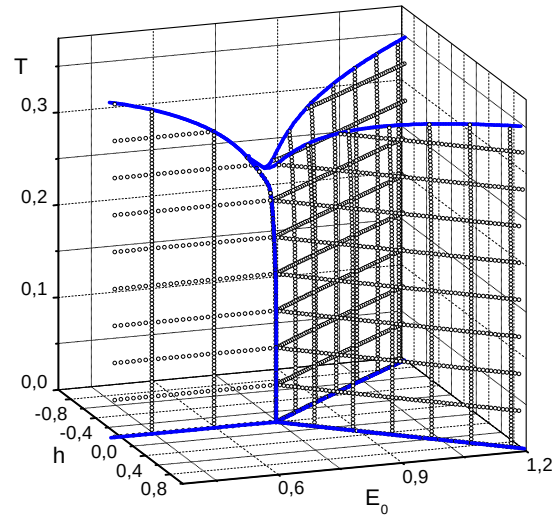


Рис. Д11. Фазова діаграма  $(h, E_0, T)$ :  $J = 1.7$ ,  $V = 1$ ,  $\Omega = 0.34$ .

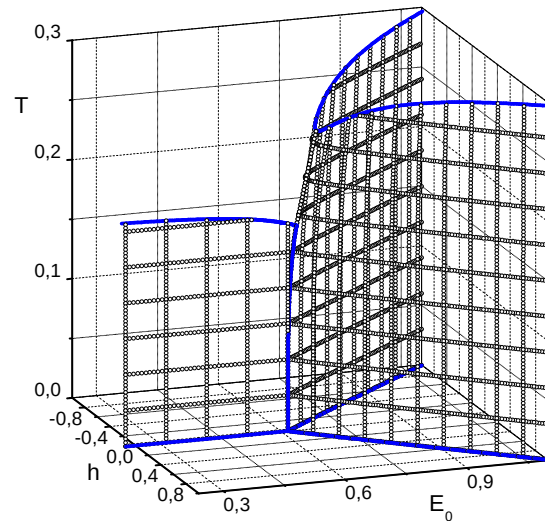


Рис. Д12. Фазова діаграма  $(h, E_0, T)$ :  $J = 0.8$ ,  $V = 1$ ,  $\Omega = 0.16$ .

## Література

1. Mahan G.D. // Phys. Rev. B, 1976, vol. 14, p. 780.
2. Colomban P., Novak A. Conductivity mechanisms and models in anhydrous protonic conductors. – In: Proton Diffusion Mechanisms. Ed. by P. Colomban, 1988, Paris, p. 457–473.
3. Stasyuk I.V., Shvaika A.M., Danyliv O.D. Dielectric instability and charge ordering in the local anharmonic model of the high  $T_c$  superconductors. // Molecular Physics Reports, 1995, vol. 9, P. 61–75.
4. Blume M., Emery V.J., Griffiths R.B. Ising model for the  $\lambda$  transition and the phase separation in the  $\text{He}^3\text{-He}^4$  mixtures. // Phys. Rev. A, 1971, vol. 4, No. 3, p. 1071–1077.
5. Mukamel D., Blume M. Ising model for tricritical points in ternary mixtures. // Phys. Rev. A, 1974, vol. 10, No. 2, p. 610–617.
6. Sokolovskii R.O. Effect of an external magnetic field on the gas liquid transition in the Ising spin fluid. // Phys. Rev. B, 2000, vol. 61, No. 1, p. 36–39.
7. Sivardiere J. Critical and multicritical points in fluids and magnets. – In: Lecture Notes in Physics. Ed by Pekalski A., vol. 206, 1984, p. 247–289.
8. Сороков С.І., Левицький Р.Р., Баран О.Р. Дослідження ізингівських моделей з довільним значенням спіна в наближенні дво-частинкового кластера. // Укр. фіз. журн., 1996, том 41, No. 4, с. 490–500.
9. Баран О.Р., Левицький Р.Р. Каскади фазових переходів вхід-вихід у моделі Блюма-Емері-Гріфітса на простій кубічній ґратці. Наближення дво-частинкового кластера. // Журнал фізичних досліджень, 2001, том 5, No. 2, с. 157–161.
10. Stasyuk I.V. Local anharmonic effects in high- $T_c$  superconductors. Pseudospin-electron model. // Condens. Matter Phys., 1999, vol. 2, No. 3(19), p. 435–446.

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Ігор Васильович Стасюк  
Корній Денисович Товстюк  
Орест Богданович Гера  
Олег Володимирович Величко

ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ В МОДЕЛІ ДИПОЛЬНОГО ГРАТКОВОГО ГАЗУ

Роботу отримано 17 липня 2002 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу квантової статистики

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені