



# Discontinuous Phase Transitions in Condensed Matter

Symmetry Breaking in Bulk  
Martensite, Quasiperiodic and  
Low-dimensional Nanostructures

**Vladimir Dmitriev**

 **World Scientific**



# Discontinuous Phase Transitions in Condensed Matter

Symmetry Breaking in Bulk  
Martensite, Quasiperiodic and  
Low-Dimensional Nanostructures





# Discontinuous Phase Transitions in Condensed Matter

Symmetry Breaking in Bulk  
Martensite, Quasiperiodic and  
Low-Dimensional Nanostructures

**Vladimir Dmitriev**

*ESRF, France*

 **World Scientific**

NEW JERSEY • LONDON • SINGAPORE • BEIJING • SHANGHAI • HONG KONG • TAIPEI • CHENNAI • TOKYO

*Published by*

World Scientific Publishing Europe Ltd.

57 Shelton Street, Covent Garden, London WC2H 9HE

*Head office:* 5 Toh Tuck Link, Singapore 596224

*USA office:* 27 Warren Street, Suite 401-402, Hackensack, NJ 07601

**Library of Congress Cataloging-in-Publication Data**

Names: Dmitriev, Vladimir P., 1949- author.

Title: Discontinuous phase transitions in condensed matter : symmetry breaking in bulk martensite, quasiperiodic and low-dimensional nanostructures / Vladimir Dmitriev, ESRF, France.

Description: New Jersey : World Scientific, [2023] | Includes bibliographical references and index.

Identifiers: LCCN 2022025782 | ISBN 9781800612914 (hardcover) |

ISBN 9781800612921 (ebook for institutions) | ISBN 9781800612938 (ebook for individuals)

Subjects: LCSH: Phase transformations (Statistical physics) | Condensed matter--Mathematical models.

Classification: LCC QC175.16.P5 D58 2023 | DDC 530.4/14--dc23/eng20220913

LC record available at <https://lccn.loc.gov/2022025782>

**British Library Cataloguing-in-Publication Data**

A catalogue record for this book is available from the British Library.

Copyright © 2023 by World Scientific Publishing Europe Ltd.

*All rights reserved. This book, or parts thereof, may not be reproduced in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying, recording or any information storage and retrieval system now known or to be invented, without written permission from the Publisher.*

For photocopying of material in this volume, please pay a copying fee through the Copyright Clearance Center, Inc., 222 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923, USA. In this case permission to photocopy is not required from the publisher.

For any available supplementary material, please visit

<https://www.worldscientific.com/worldscibooks/10.1142/Q0381#t=suppl>

Desk Editors: Balasubramanian Shanmugam/Adam Binnie/Shi Ying Koe

Typeset by Stallion Press

Email: [enquiries@stallionpress.com](mailto:enquiries@stallionpress.com)

Printed in Singapore

*Моей беспокойной семье –  
Бандилет - Дмитриевым - Фриман*

## Предисловие

Хотя многие из моих коллег считают меня теоретиком, сам я воспринимаю себя прежде всего экспериментатором. С одной стороны, я действительно опубликовал ряд не только экспериментальных, но и теоретических работ. Но, с другой стороны, и это главное, мой подход к теоретическим задачам является типичным прагматичным подходом экспериментатора, лишенным романтизма теоретической физики. Это станет понятно читателям, когда они увидят какие разделы теории фазовых переходов включены в книгу, а какие оставлены за рамками изложения. В нашей с Пьером Толедано монографии «Реконструктивные фазовые переходы» (P. Toledano and V. Dmitriev, *Reconstructive Phase Transitions*, World Scientific, 1996) мы рассмотрели ряд характерных структурных переходов сильного первого рода, наметив пути обобщения феноменологического подхода, первоначально предназначенного лишь для анализа непрерывных фазовых переходов. Двадцать пять лет спустя, используя результаты многих выполненных исследований, пришла пора объединить экспериментальные находки и теоретические гипотезы в единую феноменологическую теорию, в существенной степени опирающуюся на свойства симметрии систем, испытывающих фазовые переходы.

Данную книгу можно считать развитием монографии о реконструктивных фазовых переходах. Пьер Толедано по разным причинам не смог принять участие в её написании, но его вклад, на мой взгляд, остается существенным. Две первые главы настоящей книги, которые дают детальный обзор результатов классической

теории Ландау, фактически, являются первой главой нашей публикации двадцатипятилетней давности, и глава эта была написана главным образом Пьером. Материал был отобран и отредактирован мной в соответствии с новыми целями, но текст, написанный моим коллегой-теоретиком, устанавливает высокую планку для всех последующих глав новой книги.

Итак, первые две главы представляют собрание стандартных феноменологических моделей фазовых переходов, которыми может воспользоваться даже поверхностно знакомый с теорией читатель. Использование уравнений и готовых фазовых диаграмм требуют знаний в рамках обычного университетского курса термодинамики. Третья глава дополняет введение в теорию определениями стандартных терминов, используемых для характеристики фазовых переходов.

В главе 4 сформулированы основные положения обобщенной феноменологической теории фазовых переходов, начиная с описания формализма волн плотности вероятности и введения на этой основе трансцендентного параметра порядка и соответствующего многомерного функционального пространства. Последнее позволяет преодолеть многие из ограничений классической теории Ландау, в частности, учесть влияние фоновых некритических флуктуаций, что избавляет теорию от фундаментального ограничения реализуемости только моделей переходов, принадлежащих единственному (среднего поля) классу универсальности.

В главах 5 и 6 демонстрируется приложение феноменологической теории к описанию таких классических механизмов структурных превращений в металлах как деформации Бейна (ГЦК-ОЦК) и Бюргерса (ОЦК-ГПУ) с особым акцентом на их мартенситный характер. В деталях описываются те структурные аспекты превращений, что позволяют идентифицировать и адекватно учесть первичные и вторичные параметры порядка, то есть воссоздать интегральный механизм дестабилизации структур металлов.

Использование формализма волн плотности позволяет логично сформулировать безмодельную теорию кристаллизации, основанную на полном учете непрерывной симметрии исходного состояния (глава 7). В рамках единого обобщенного подхода рас-

смотрены как примеры «слабой кристаллизации» молекулярных жидкостей в жидкокристаллические мезофазы, так и реализуемую переходом сильного первого рода кристаллизацию металлов из расплава в обычные, полностью сегрегированные, кристаллы и в аperiодические квазикристаллические структуры. В заключение описано образование аperiодических замкнутых оболочек вирусов, характеризуемых некристаллографическими точечными группами симметрии.

Восьмая глава представляет собой введение в симметричную феноменологическую теорию фазовых переходов в низкоразмерных структурах. Показано, как можно оценивать и сравнивать устойчивость сверхструктур в поверхностных слоях кристаллов и моноатомных металлических пленках на поверхности монокристаллов. Типично для кристаллогеометрического феноменологического подхода теория позволяет предсказывать структуру устойчивых конфигураций, идентифицировать механизмы понижения симметрии кристаллических слоев, связывая их с изменениями электрических свойств наноструктур. На примере ориентационно-деформированного двухслойного графена показывается, как параметризация в терминах феноменологической теории позволяет безмодельным образом, не обращаясь к деталям межатомных взаимодействий, но в полной мере учитывая симметрию системы, установить связь между геометрическими параметрами деформации взаимного скручивания слоев и перестройкой зон Бриллюэна и электронных зон двухслойной структуры.

Симметричные методы давно зарекомендовали себя высокоэффективным инструментом теории твердого тела. Я надеюсь, что данная книга ещё раз продемонстрирует это самой широкой читательской аудитории, от студентов до уже сложившихся исследователей, специализирующихся в самых разных областях физики конденсированного состояния и материаловедения. Читатель сможет оценить простоту применения методов симметрии в таких разделах как физика мартенситных превращений, кристаллизация периодических и аperiодических структур, образование вирусных оболочек и мезофаз в комплексных жидкостях. И для решения задач

во всех этих направлениях вы найдете необходимые рецепты, подсказки и готовые термодинамические модели.

В заключение я хотел бы выразить мою глубочайшую признательность коллегам и друзьям, которые сподвигли меня на написание этой книги и щедро делились со мной своими знаниями: Александру Дмитриеву, Валентину Гордели, Ольге Коневцовой, Александру Корженевскому, Сергею Рошалю, Владимиру Широкову и Павлу Тимонину. Мне повезло сотрудничать с Еленой Болдыревой и Леонидом Дубровинским, которые помогли мне понять специфические проблемы физики и химии материалов при экстремальных условиях, за что я им в высшей степени признателен. Моя искренняя благодарность Вадиму Дядькину за его неоценимую помощь в подготовке рукописи.

Гренобль, декабрь 2021

Владимир Дмитриев

## Об Авторе



Доктор физико-математических наук Владимир Петрович Дмитриев является Почетным сотрудником Европейского центра синхротронных исследований (ESRF, Гренобль, Франция), в котором он в течение двадцати лет возглавлял одно из исследовательских подразделений. Его научные интересы лежат в области экспериментальной и теоретической физики твердого тела. Он защитил кандидатскую диссертацию по экспериментальной физике в 1979-ом году в Ростовском Государственном университете (сегодня – Южный Федеральный университет), а позже докторскую по теоретической физике в

Физико-техническом институте низких температур в Харькове (Украина). В конце 1990-х работал как профессор в Университете Санта-Катарины в Бразилии, продолжив затем свою карьеру в исследовательском центре, позволившем, по его мнению, максимально полно совместить его экспериментальные и теоретические интересы – в крупнейшем европейском синхротронном центре, находящемся во Франции. Его научные интересы распространяются на исследования материалов при экстремальных воздействиях методами рентгеновской дифракции и колебательной спектроскопии; построение моделей структурных фазовых переходов; изучение переходов сильного первого рода в кристаллах и квазикристаллах и переходов в комплексных жидкостях. Он опубликовал в соавторстве с П.Толедано монографию “Reconstructive Phase Transitions: in Crystals and Quasicrystals” (World Scientific Publishing, 1996).





## Глава 1

# Феноменологическая Теория Фазовых Переходов Первого Рода, Близких ко Второму Роду

### 1.1. Введение

Фазовые переходы, приводящие к перестройке структуры кристаллов, могут быть разделены на два основных класса. К первому отнесем те фазовые превращения, которые не сопровождаются разрывом химических связей между атомами и молекулами, образующими структуру, а лишь слегка изменяют их. Когда говорят о смещениях атомов при подобных фазовых переходах, имеют в виду подвижки величиной  $0,01 \div 0,1 \text{ \AA}$ . Экспериментально определяемыми характеристиками таких структурных переходов являются малая скрытая теплота (менее нескольких калорий на грамм вещества) и незначительные скачки физических параметров в точке перехода. Однако особенно важным является возможность установить, методами рентгеновской или нейтронной дифракции, подгрупповые соотношения для групп симметрии фаз, между которыми происходит переход. Переходы такого типа широко распространены в кристаллах диэлектриков, наблюдаются во многих сплавах и изредка в чистых металлах. В большинстве случаев для них характерны небольшие скачки физических параметров, то есть переходы являются переходами «слабого», но все же первого рода, хотя встречаются примеры и непрерывных переходов.

Ко второму классу структурных переходов относят большинство превращений между разными аллотропными модификациями элементов, а также большинство переходов в сплавах металлов и ряд превращений в диэлектриках. Характерной чертой этих

переходов, получивших название *реконструктивных*, является разрыв части химических связей исходной структуры, сопровождающий превращение, и значительные тепловые эффекты: температурный гистерезис и необходимость немалой скрытой энергии-энтальпии, то есть переходы являются сильно первородными. Смещения атомов при таких переходах могут достигать величин параметров кристаллической решетки и, что особенно важно, нарушается соотношение «группа-подгруппа» между группами симметрии фаз.

Простота симметричных и структурных соотношений в случае переходов, относящихся к первому классу, способствовала созданию, начиная с основополагающей работы Л.Ландау [1], феноменологических теорий, позволивших описать наиболее общие их черты. В первых двух главах мы рассмотрим общие принципы, лежащие в основе феноменологического подхода при рассмотрении структурных переходов между фазами, связанными подгрупповыми соотношениями, а также теоретические методы, используемые при анализе и интерпретации наиболее общих проявлений фазовых переходов, которые позволят нам рассматривать не только непрерывные, но и скачкообразные и даже реконструктивные превращения.

Основное внимание в этой и следующей главе уделено фазовым переходам первого рода. Причина не только в том, что теория таких переходов является основной темой всей книги, но и в том, что все усовершенствования классической теории Ландау, сформулированной для непрерывных переходов, и её обобщения направлены на описание скачкообразных превращений, превалирующих в реальных структурах. Но даже ограничившись только структурными переходами, мы находим заметное разнообразие типов превращений [2]. Становится очевидным, что простого включения превращений в классы переходов первого или второго рода совершенно недостаточно уже хотя бы потому, что среди переходов первого рода наблюдаются «близкие» ко второму роду, то есть сопровождающиеся слабыми аномалиями параметров, и реконструктивные, скачки при которых значительны и скрытая теплота велика. Должны же, тем не менее, существовать теоретические

возможности различать все эти случаи не только на основании количественных критериев. Одной из целей настоящей книги является демонстрация того, как учет *полной симметрии* параметра порядка, которая включает информацию о механизме перехода, то есть его *внутренней (скрытой) симметрии*, позволяет идентифицировать различные категории переходов первого рода.

Однако, прежде чем сосредоточиться на скачкообразных переходах, нам придется рассмотреть переходы непрерывные, так как на их примере легче объяснить основные положения классического феноменологического подхода Ландау и продемонстрировать различные теоретические приемы, которые позволяют адекватно описывать фазовые переходы.

## 1.2. Основные положения теории Ландау фазовых переходов

### 1.2.1. Цель теории Ландау

Теория Ландау — это теория *феноменологическая*. Она не ставит своей целью предсказание возможности или констатацию наличия фазового перехода в системе. То, что *фазовый переход произошел*, является экспериментально установленным фактом, который и служит отправной точкой теории. Сильной стороной феноменологической теории является её способность установить взаимосвязи между изменениями микроскопических характеристик перехода (изменение симметрии и структуры, аномалии фононных спектров и пр.) и поведением экспериментально измеряемых макроскопических параметров (тепловых, диэлектрических, оптических, механических и т.д.).

*Непрерывный* (второго рода) *характер* перехода играет важную роль в формулировании исходных положений теории Ландау. Но несмотря на то, что область применимости теории первоначально *ограничивалась непрерывными переходами*, она была успешно использована и для переходов первого рода, при которых сохранялось соотношение «группа-подгруппа» между граничащими фазами.

В теории Ландау определяются две основополагающих величины: свободная энергия перехода – *неравновесный потенциал Ландау* и *параметр порядка*. Зная симметрию этих двух величин, то есть их трансформационные свойства под действием элементов группы симметрии исходной высокосимметричной фазы, мы можем, во-первых, делать заключения о некоторых измеряемых симметричных характеристиках системы: о степени вырожденности «низкосимметричной» фазы (то есть о числе энергетически эквивалентных, но ориентационно отличающихся доменов этой фазы), или предсказать симметрию возможных «низкосимметричных» фаз при заданной «высокосимметричной». Во-вторых, мы получаем возможность классифицировать макроскопические характеристики кристалла по симметрии, определяя их функциональную зависимость от величины параметра порядка и приписывая различным классам в зависимости от типа их аномального поведения в процессе превращения (см. Главу 3).

Чтобы продемонстрировать метод, которым вводятся основополагающие понятия теории Ландау и то, как ими оперирует теория, рассмотрим для начала простейший пример структурного фазового перехода.

## 1.2.2. Вводный пример

### 1.2.2.1. Кристаллографическое описание и необходимые допущения

На рисунке 1.1 схематически изображена элементарная ячейка гипотетического кристалла с примитивной тетрагональной решеткой, в котором происходит фазовый переход. Положительно заряженные ионы занимают вершины тетрагональной ячейки, которая имеет параметры  $a=b \neq c$ . Отрицательно заряженный ион  $M^-$  находится в центре ячейки. Такая структура предполагается стабильной при температурах *выше* точки перехода  $T_C$ . Ниже этой температуры стабильной будем считать иную структуру, отличную от *исходной* тем, что  $M^-$  смещен из центра ячейки в произвольном

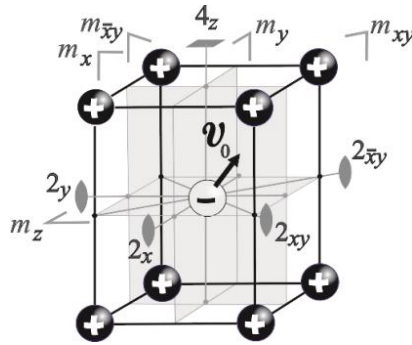


Рис.1.1. Элементарная ячейка тетрагональной симметрии  $4/mmm$ , рассматриваемая во вводном примере. Вектор  $v_0$  показывает смещение иона  $M^-$ .

направлении. Направление и величина смещения атома характеризуются вектором  $v_0 = (v_x^0, v_y^0, v_z^0)$ . При  $v_0 = 0$  стабильна высокотемпературная фаза.

Найдем теперь температурную зависимость смещения  $v_0$ , для чего воспользуемся *вариационным методом*. Рассмотрим *произвольное* смещение  $v$  иона  $M^-$ . Заданным температуре  $T$  и давлению  $P$  (или объему  $V$ ) и выбранному смещению  $v_0$  соответствует некоторое значение  $F(T, P, v_x, v_y, v_z)$  *свободной энергии* системы. Подчеркнем, что  $F$  это *вариационная свободная энергия*, а не равновесная энергия системы, поскольку она соответствует произвольной величине смещения. Равновесный вектор  $v_0(T, P)$  определяет смещение, которое минимизирует неравновесную энергию  $F$ . Таким образом, равновесная свободная энергия системы  $F_{eq}$  определяется равенством  $F_{eq}(T, P) = F(T, P, v_0)$ . Заметим, что, рассматривая  $F$  как функцию объема  $V$ , а не давления  $P$ , мы должны были бы оперировать вариационной функцией Гиббса  $F + PV$ , при определении условий существования равновесного состояния системы.

Следующим шагом должно стать уточнение формы функциональной зависимости вариационной свободной энергии от величин проекций вектора смещения  $v$ . Для этого в теории Ландау предполагается, в рамках определенных приближений, возмож-

ность использования простейшей функции для  $F(T, P, \mathbf{v}_0)$  в некотором интервале изменений ее аргументов. Основным предположением при этом является непрерывность фазового перехода. Имеется в виду, что, во-первых, равновесные значения компонент  $v_i^0(T, P)$  не испытывают скачков или разрывов при прохождении точки фазового перехода  $T_C$ . А во-вторых, предполагается, что  $F$  является непрерывной и дифференцируемой функцией параметров  $T, P, \mathbf{v}$ , которая может быть разложена в ряд Тейлора как функция этих аргументов. Особо подчеркнем, что поскольку величина  $|\mathbf{v}_0|$  мала по обе стороны точки перехода  $T_C$ , то и определение функциональной формы  $F(T, P, \mathbf{v})$  может быть ограничено малыми значениями ее аргументов  $(v_x, v_y, v_z)$  и  $|T - T_C|$ . То есть  $F$  будет аппроксимирована суммой первых не исчезающих членов разложения Тейлора по этим переменным.

Для последующих приложений теории важно отметить, что ограничение малыми величинами параметров (конкретно, смещений) обусловлено математическими аргументами и сделано для введения и последующего использования аналитической функции  $F$ , а не вследствие каких-либо кристаллогеометрических соображений.

#### 1.2.2.2. Симметрично-обусловленные ограничения: форма свободной энергии

Главной особенностью вариационной свободной энергии, той, что позволяет установить ее функциональный вид, является ее симметрия.  $F$  – это функция переменных  $(v_x, v_y, v_z)$ , инвариантная относительно действий преобразований симметрии высокотемпературной (исходной) равновесной структуры. Иными словами, произвольное смещение атома  $\mathbf{v}$  и смещение  $\mathbf{v}'$ , полученное из  $\mathbf{v}$  действием элемента симметрии кристалла, соответствуют одному и тому же значению свободной энергии. Это и понятно, поскольку в результате обеих смещений получаются конфигурации ионов с

одинаковыми меж-ионными расстояниями, а свободная энергия именно от них и зависит.

Группа симметрии структуры, представленной на Рис.1.1, кроме решеточных трансляций содержит оси вращения 4-го порядка вокруг направления  $Z$ , плоскости зеркального отражения  $(m_x, m_y, m_z)$ , а также произведения этих элементов. Набор осей вращения и зеркальных плоскостей образует группу  $G_0$  порядка 16, которая есть не что иное, как кристаллографическая точечная группа  $4/m\bar{m}m$ . Отметим, что ввиду инвариантности полной свободной энергии каждый из членов разложения  $F$  в ряд Тейлора оказывается инвариантен относительно группы симметрии исходной структуры. Это свойство является следствием линейности действия на компоненты  $\mathbf{v}$  геометрических преобразований из группы  $G_0$ . Таким образом, члены разложения  $F$  разных степеней не будут переходить друг в друга или смешиваться и должны образовывать однородные по степеням инварианты. В этом легко убедиться с помощью Рис.1.1, действуя последовательно плоскостями отражения  $m_x, m_y, m_z$  на компоненты вектора  $\mathbf{v}$  и получая, что никакая из их линейных комбинаций не является инвариантной относительно преобразований из группы  $G_0$ : каждый из рассматриваемых элементов меняет знак одной из компонент вектора, сохраняя знаки двух других. Таким образом, линейные члены в разложение включены не будут.

Относительно квадратичных членов разложения, те же преобразования симметрии запрещают существование билинейных произведений вида  $(v_x v_y)$ . В результате оказывается, что при наличии осей 4-го порядка наиболее общим видом квадратичной части вариационной свободной энергии является линейная комбинация  $v_z^2$  и  $v_x^2 + v_y^2$ . Следовательно, разложение  $F$  в ряд Тейлора, ограниченное низшими степенями по  $(v_x, v_y, v_z)$ , выглядит следующим образом:

$$F(T, P, v_x, v_y, v_z) = F_0(T, P) + \frac{\alpha_1(T, P)}{2} v_z^2 + \frac{\alpha_2(T, P)}{2} (v_x^2 + v_y^2). \quad (1.1)$$

### 1.2.2.3. Параметр порядка

Сформулируем теперь один из основных результатов теории Ландау: либо компонента вектора смещения  $v_z$ , либо пара компонент  $(v_x, v_y)$  станут ненулевыми ниже температуры  $T_C$  (но не все компоненты сразу). Доказательство базируется на том факте, что только один из коэффициентов  $\alpha_i$  в (1.1) проходит через ноль и меняет знак в точке  $T_C$ , а остальные коэффициенты остаются положительными в окрестности  $T_C$ . Действительно, в точке  $T_C$  равновесные значения  $v_i^0$  компонент вектора  $v_0$  равны нулю. Следовательно, значение вариационной свободной энергии (1.1) при этой температуре минимально при  $v_i=0$ . Вид (1.1) функции  $F$  указывает на то, что  $\alpha_i(T_C) \geq 0$  ( $i=1, 2$ ).

Неравенства не являются строгими одновременно для обоих коэффициентов  $\alpha_i$ , поскольку в противном случае они оставались бы положительными по обе стороны от  $T_C$  вблизи этой температуры. Таким образом, энергия  $F$  оставалась бы минимальной при  $v_i=0$  по обе стороны от точки перехода, в то время как мы потребовали, чтобы минимум достигался только при температурах *выше*  $T_C$ . Предположив обратное, то есть что равновесные значения  $v_i$  не равны нулю ниже  $T_C$ , приходим к заключению, что *по меньшей мере один из коэффициентов  $\alpha_i$  становится сначала нулевым при  $T_C$ , а затем принимает отрицательные значения ниже этой температуры*, как это показано на Рис.1.2а.

Два коэффициента  $\alpha_i$  *не могут одновременно обратиться в ноль ни при  $T_C$ , ни в ее окрестности*. Такое утверждение основывается на предположении, что два коэффициента являются *разными функциями* температуры и давления. Рисунок 1.2б показывает в плоскости  $(T, P)$  линии равенства нулю коэффициентов  $\alpha_i$ . Одновременное зануление коэффициентов происходит в единственной изолированной точке  $(T_0, P_0)$ . Рассмотрим подробнее ситуацию, представленную на Рис.1.2б. При давлениях  $P$  выше  $P_0$  понижение температуры приводит к обращению в ноль  $\alpha_1$  при  $T'_C$ , а  $\alpha_2$



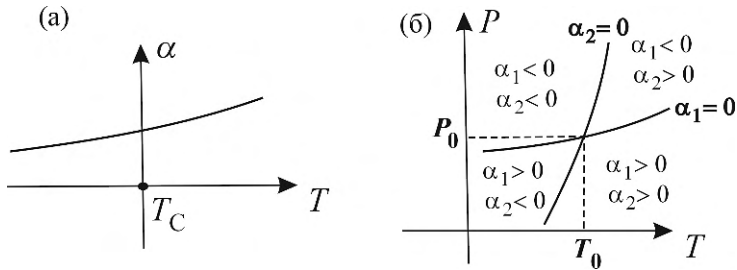


Рис.1.2. (а) Близкая к линейной зависимость  $\alpha(T-T_C)$ . (б) Области плоскости «давление-температура», соответствующие разным знакам коэффициентов  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ .

при этом остается положительным вблизи  $T_C$ . Следовательно, равновесные значения  $(v_x, v_y)$  остаются равными нулю выше и ниже  $T'_C$ . Фазовый переход при этой температуре приведет к возможным изменениям  $v_z^0$ . Аналогично, при  $P$  ниже  $P_0$  переход при  $T''_C$  скажется на  $(v_x^0, v_y^0)$ , а вот третья компонента  $v_z^0$  останется равной нулю и до, и после  $T''_C$ . Таким образом, даже бесконечно малые изменения давления (например, небольшие флуктуации атмосферного давления) от  $P > P_0$  к  $P < P_0$  будут изменять свойства фазового перехода качественно. Это, конечно же, уникальная ситуация, в природе не реализующаяся. Обычны случаи, когда давление принимает значения вдали от  $P_0$ , и малые его изменения не приводят к заметным изменениям направления смещения иона. В этом случае *только один из коэффициентов  $\alpha_i$  становится равным нулю и изменяет знак при температуре перехода*.

Если один из коэффициентов положителен, то минимум свободной энергии  $F$  относительно компонент  $v_i$ , при квадратах которых стоит этот коэффициент, достигается при их *нулевых равновесных значениях вблизи  $T_C$  выше и ниже этой температуры*. Таким образом, в зависимости от того, какой из коэффициентов  $\alpha_i$  остается положительным, либо члены, содержащие  $v_z$ , либо содержащие  $(v_x, v_y)$  могут не учитываться в разложении свободной энергии. *Оставленные и включенные в разложение компоненты образуют параметр порядка перехода*. На этой стадии рассмотрения параметр порядка понимается как набор степеней свободы,

коэффициенты при квадратах которых в  $F$  проходят через ноль и меняют знак в точке  $T_C$ . Число независимых компонент параметра порядка (один в случае  $v_z$ , два для  $v_x, v_y$ ) определяют его размерность. На Рис.1.1 это означает, что направление смещения иона  $M^-$  ниже  $T_C$  не может быть произвольным: вектор смещения либо будет лежать в плоскости  $(X,Y)$ , либо направлен перпендикулярно ей вдоль оси  $Z$ .

#### 1.2.2.4. Стабильное состояние ниже $T_C$ и аномалии физических параметров в точке $T_C$

Мы убедились в том, что либо только  $v_z$ , либо пара компонент  $(v_x, v_y)$  вектора  $\mathbf{v}$  образуют параметр порядка перехода и что свободную энергию следует разлагать в ряд как функцию его компонент. Ниже точки перехода соответствующий коэффициент в разложении становится отрицательным и для определения устойчивого состояния недостаточно ограничить это разложение членами второй степени – необходимо включить положительные члены более высокой степени. Для начала рассмотрим простейший одномерный случай, когда параметром порядка оказывается компонента  $v_z$ .

Те же аргументы, что были использованы для получения потенциала Ландау в виде (1.1), позволяют убедиться в отсутствии кубических членов  $v_z^3$  в разложении  $F$  по степеням  $v_z$  и убедиться в существовании членов четвертой степени. Если предположить, что такой простейшей формы разложения потенциала достаточно для нахождения устойчивых состояний системы, то окажется, что коэффициенты при членах четвертых степеней положительны вблизи  $T_C$ . Таким образом потенциал, ограниченный четвертой степенью, выглядит следующим образом:

$$F(T, P, v_z) = F_0(T, P) + \frac{\alpha(T-T_C)}{2} v_z^2 + \frac{\beta}{4} v_z^4. \quad (1.2)$$

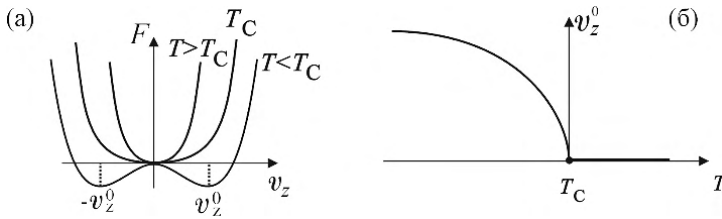


Рис.1.3. (а) Вид функции  $F(v_z) - F_0$  до, после и в точке перехода. (б) Температурная зависимость  $v_z^0$  в соответствие с уравнением (1.4).

В этом выражении коэффициент  $\alpha$ , будучи нечетной функцией  $(T - T_C)$ , сохранил только минимальную степень разложения с положительным коэффициентом  $\alpha$ . Точно так же в линейном члене разложения второго коэффициента  $\beta(T - T_C)$  константа  $\beta$  положительна в окрестности  $T_C$ . Функция  $F_0(T, P)$  – член нулевой степени разложения – представляет собой обычную равновесную часть свободной энергии. Она гладким образом меняется при переходе, поскольку не зависит от параметра порядка. На Рис.1.3 показаны графики функции  $F(v_z) - F_0$  для трех характеристических значений температуры: до, после и в точке перехода ( $T = T_C$ ).

Своего минимума, заданного условиями

$$\frac{\partial F}{\partial v_z} = 0, \quad \frac{\partial^2 F}{\partial v_z^2} > 0, \quad (1.3)$$

функция  $F$  достигает выше  $T_C$  при  $v_z^0 = 0$  в полном соответствии с нашими предположениями. При температуре  $T < T_C$

$$v_z^0 = \pm \left[ \frac{\alpha(T_C - T)}{\beta} \right]^{1/2}. \quad (1.4)$$

Полученный результат отражает общую закономерность: в рамках теории Ландау параметр порядка пропорционален корню квадратному температуры. Заметим, что имеются два минимума отвечающих одинаковым величинам свободной энергии, но соответствующих величинам смещений  $v_z^0$  с противоположными знаками. Обе

структуры, с отрицательным ионом  $M^-$ , смещенным вверх или вниз (Рис.1.1), являются разными состояниями системы, при этом оба эти состояния стабильны.

Вид полиномиальной формы свободной энергии (1.2) включает в себе еще одну особенность перехода: универсальными свойствами оказывается *отсутствие скрытой теплоты*, которая была бы связана с переходом, и аномальные температурные зависимости *удельной теплоемкости* и восприимчивости относительно вариаций параметра порядка.

Скрытая теплота выражается как  $L = T_C \Delta S$ , где  $\Delta S$  это разность энтропий двух фаз в точке перехода  $T_C$ . Выражение для энтропии  $S$  можно получить из равновесной свободной энергии  $F[T, P, v_z^0(T, P)]$ , используя стандартное ее определение  $S = - \left( \frac{\partial F_{eq}}{\partial T} \right)_{P=const}$ :

$$\frac{\partial F_{eq}}{\partial T} = \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{v_z} + \left( \frac{\partial F}{\partial v_z} \right)_T \left[ \frac{d(v_z)}{dT} \right]_{v_z^0}. \quad (1.5)$$

Если учесть, что  $F$  имеет минимум при  $v_z = v_z^0$ , то второй член в (1.5) обращается в ноль. Таким образом:

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{v_z^0} = - \frac{\alpha}{2} (v_z^0)^2 - \frac{\partial F_0(T, P)}{\partial T}. \quad (1.6)$$

Поскольку и  $v_z^0$ , и  $\frac{\partial F_0(T, P)}{\partial T}$  непрерывны в точке  $T_C$ , получаем, что скачек энтропии в  $T_C$  отсутствует ( $\Delta S = 0$ ) и, следовательно, *фазовый переход не нуждается в дополнительной скрытой энергии*.

Обычно, в зависимости от того, какой из варьируемых термодинамических параметров остается неизменным в ходе измерений, рассматривают разные теплоемкости системы. В рассмотренном выше примере смещения  $v_z$  отрицательно заряженного иона приводит к возникновению электрического диполя (или макроскопической поляризации  $P_z$ ). Параметр  $\varepsilon_z$ , термодинамически сопряжен  $v_z$  и вследствие этого пропорционален величине электрического поля (напомним, что под сопряженностью двух

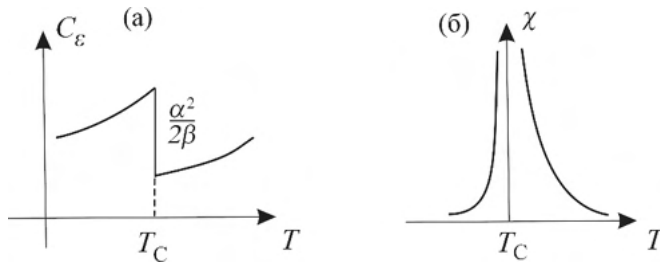


Рис.1.4. Критическое поведение (а) удельной теплоемкости, следуя уравнению (1.7) и (б) температурная зависимость восприимчивости, описываемая уравнением (1.9).

величин  $X$  и  $Y$  понимается то, что бесконечно малую работу, совершаемую в системе, можно выразить как  $YdX$ ). Покажем, что удельная теплоемкость при фиксированном электрическом поле испытывает характерную аномалию в окрестности перехода. Выражение для удельной теплоемкости имеет вид:  $C_\epsilon = T \cdot \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_\epsilon$ . Дифференцируя уравнение (1.6), получаем:

$$C_\epsilon^0 = -\frac{\partial^2 F_0(T,P)}{\partial T^2} \quad \text{при } T > T_c$$

и

$$C_\epsilon = -\frac{\partial^2 F_0(T,P)}{\partial T^2} - \frac{\alpha}{2} \cdot \frac{d(v_z^0)^2}{dT} = C_\epsilon^0 + \frac{\alpha^2}{2\beta} \quad \text{при } T < T_c. \quad (1.7)$$

Следовательно, выше и ниже  $T_c$  удельная теплоемкость выражается гладкими, но неидентичными функциями температуры, вид которых определяется видом функции равновесной свободной энергии  $F_0(T,P)$  и гладкой и непрерывной функции изменения коэффициента  $\beta$ . На рисунке 1.4а показана форма аномалии удельной теплоемкости, которая представляет собой скачкообразное ее увеличение в точке  $T_c$  при охлаждении.

Аномалия восприимчивости  $\chi$  в рассматриваемом примере определяется поведением диэлектрической восприимчивости материала, которая определена как  $\chi = \lim_{\epsilon_z \rightarrow 0} \left( \frac{\partial v_z}{\partial \epsilon_z} \right)_{v_z^0}$ . Для вычисле-

ния этой последней нам необходимо знать поведение системы в слабом («измерительном») поле  $\varepsilon$ , сопряженном параметру порядка. В таком случае подходящим термодинамическим потенциалом является не  $F$ , а  $G=F-v_z\varepsilon_z$ . Минимизируя  $G$  относительно  $v_z$ , получаем:

$$\varepsilon_z = v_z[\alpha(T - T_c) + \beta v_z^2]. \quad (1.8)$$

При малых значениях  $\varepsilon_z$  решение уравнения должно стремиться к равновесным величинам  $v_z^0$ . Дифференцируя их по  $\varepsilon_z$ , находим:

$$\chi(T > T_c) = \frac{1}{\alpha(T - T_c)}; \quad \chi(T < T_c) = \frac{1}{2\alpha(T - T_c)}, \quad (1.9)$$

то есть получаем, что восприимчивость стремится к бесконечности при  $T \rightarrow T_c$  с любой стороны от перехода (Рис. 1.4б).

Совокупность аномалий, описанных в этом разделе, представляет типичное влияние изменения температуры на параметры, затрагиваемые фазовым переходом. Они являются «каноническими» признаками перехода второго рода.

#### 1.2.2.5. Симметрия параметра порядка

В разделе 1.2.2.3 мы определили параметр порядка как совокупность степеней свободы (либо  $v_z$ , либо  $v_x$  и  $v_y$ ), квадрат которых входит в выражение свободной энергии, и коэффициент при которых имеет специфическую форму  $\alpha(T - T_c)$ . Вообще-то мы могли определить параметр порядка, используя его особые симметричные свойства. Чтобы воспользоваться таким методом, установим, как компоненты вектора  $(v_x, v_y, v_z)$  преобразуются при действии на кристалл всех 16 элементов симметрии точечной группы  $G_0=4/mmm$ . В Таблице 1.1 приведены результаты такой проверки.

Таблица 1.1. Преобразование компонент вектора смещений под действием элементов группы симметрии  $4/mmm$

$G_0$	4	$4_2=2$	$4_3$	$m_x$	$m_y$
$v_z$	$v_z$	$v_z$	$v_z$	$v_z$	$v_z$
$v_x$	$v_y$	$-v_x$	$-v_y$	$-v_x$	$v_x$
$v_y$	$-v_x$	$-v_y$	$v_x$	$v_y$	$-v_y$

$G_0$	$m_{xy}$	$m_{\bar{x}y}$	$I$	$\bar{4}_3$	$m_z$
$v_z$	$v_z$	$v_z$	$-v_z$	$-v_z$	$-v_z$
$v_x$	$v_y$	$-v_y$	$-v_x$	$-v_y$	$v_x$
$v_y$	$-v_x$	$v_x$	$-v_y$	$v_x$	$v_y$

$G_0$	$\bar{4}$	$2_x$	$2_y$	$2_{xy}$	$2_{\bar{x}y}$
$v_z$	$-v_z$	$-v_z$	$-v_z$	$-v_z$	$-v_z$
$v_x$	$v_y$	$v_x$	$-v_x$	$v_y$	$-v_y$
$v_y$	$-v_x$	$-v_y$	$v_y$	$v_x$	$-v_x$

Для начала обратим внимание на то, что  $v_z$  преобразуется либо в себя, либо в  $-v_z$ . Выбрав эту степень свободы (координату) базисным вектором одномерного векторного пространства, убеждаемся, что это пространство инвариантно относительно всех операций из группы  $G_0$  (напомним, что векторное пространство определяется как совокупность векторов, которые можно представить линейными комбинациями базисных). Такое пространство, не содержащее подпространств меньшей размерности, называется *неприводимым инвариантным пространством относительно группы  $G_0$* . В то же время, каждая из компонент ( $v_x, v_y$ ) не преобразуется в себя, подобно  $v_z$ , под действием всех элементов группы  $G_0$ . Половина из них преобразует  $v_x$  в  $\pm v_y$  и наоборот. Следовательно, ни вектор  $v_x$ , ни вектор  $v_y$  не являются базисными для каких-либо

одномерных неприводимых инвариантных пространств. Однако их совокупность образует двумерное пространство, которое демонстрирует инвариантность и неприводимость относительно всех элементов группы  $G_0$ . Отметим, что набор из трех компонент  $(v_x, v_y, v_z)$  определяет некое трехмерное векторное пространство, которое тоже инвариантно относительно  $G_0$ . Однако это векторное пространство содержит два инвариантных подпространства, определяемых независимыми базисными векторами  $v_z$  и  $(v_x, v_y)$ . Следовательно, оно является *приводимым*.

Суммируя, можем утверждать, что с симметрией точки зрения, параметр порядка фазового перехода – это набор степеней свободы, на котором может быть построено неприводимое векторное пространство (*неприводимое представление*), инвариантное относительно действий операций симметрии из группы  $G_0$ , которая является группой симметрии (точечной) высокосимметричной (исходной) фазы.

#### 1.2.2.6. Вырожденность низкосимметричной фазы

Мы уже не раз обращали внимание на тот факт, что стабильным состоянием системы выше температуры  $T_C$  является структура симметрии  $G_0$ . При  $v \neq 0$  новая, искаженная структура становится инвариантной относительно меньшего, чем в исходной фазе, числа элементов симметрии. Определим эти остающиеся элементы симметрии в каждом из состояний, устойчивых ниже  $T_C$ .

Когда параметр порядка совпадает с  $v_z$ , мы находим ниже  $T_C$  два устойчивых состояния с  $v_z^0 = \pm \left[ \frac{\alpha(T_C - T)}{\beta} \right]^{1/2}$ . Кристаллические структуры, соответствующие смещениям иона  $M^-$  параллельно оси  $Z$ , обе инвариантны относительно одного и того же набора из 8 преобразований симметрии. Он включает в себя группу вращений вокруг оси  $Z$ , порожденную осью 4-го порядка, и плоскостями зеркального отражения, в которых лежит эта ось. Такой набор элементов образует группу  $4mm$ , которая является *подгруппой*  $G_0$ . Очевидно, что *переход приводит к понижению симметрии системы*. Отметим также, что два состояния  $\pm v_z^0$  переводятся друг



в друга таким элементом симметрии как плоскость зеркального отражения  $m_z$ , «утраченной» ниже  $T_C$ , то есть после перехода. Два таких состояния характеризуются одинаковыми величинами свободной энергии и оба одинаково устойчивы. Действительно, действие  $m_z$  не изменяет энергию системы (которая, напомним, инвариантна относительно действия всех элементов группы  $G_0$ ), но преобразует состояние с  $+v_z^0$  в  $-v_z^0$ .

Повторяя подобные рассуждения в приложении к двумерному параметру порядка  $(v_x, v_y)$ , мы сначала получим выражение для свободной энергии:

$$F(T, P, v_x, v_y) = F_0(T, P) + \frac{\alpha \cdot (T - T_C)}{2} (v_x^2 + v_y^2) + \frac{\beta_1}{4} (v_x^4 + v_y^4) + \frac{\beta_1}{4} (v_x^2 v_y^2), \quad (1.10)$$

а затем и все устойчивые состояния системы ниже  $T_C$ :

$$\text{I) } v_x = \pm \left[ \frac{\alpha \cdot (T - T_C)}{\beta_1} \right]^{1/2}, \quad v_y = 0; \quad \text{II) } v_y = \pm \left[ \frac{\alpha \cdot (T - T_C)}{\beta_1} \right]^{1/2}, \quad v_x = 0;$$

$$\text{III, IV) } v_x = \pm v_y = \pm \left[ \frac{\alpha \cdot (T - T_C)}{\beta_1 + \beta_2} \right]^{1/2}.$$

Аналогично случаю с  $v_z$ , и здесь ниже  $T_C$  происходит понижение симметрии кристалла. В полученных фазах точечная симметрия оказывается следующей: I)  $G_1 = mm2_x$ , II)  $G'_1 = mm2_y$ , III)  $G_2 = mm2_{xy}$ , IV)  $G'_2 = mm2_{\bar{x}y}$ . Состояния I и II связаны между собой одним из преобразований из  $G_0$ , утраченным при переходе (например, поворотной осью 4-го порядка), а паре фаз III и IV соответствует одна и та же свободная энергия. Заметим, что группы симметрии, относящиеся к парам стабильных состояний, являются сопряженными относительно  $G_0 = 4/mmm$ , то есть удовлетворяют соотношению  $G'_i = g \cdot G_i \cdot g^{-1}$  ( $i=1,2$ ), где элемент  $g$  принадлежит группе  $G_0$ .

### 1.2.3. Обобщение рассмотренных примеров: теория Ландау

#### 1.2.3.1. Резюме Вводных Примеров

На примере моделей, рассмотренных в предыдущем разделе, мы показали, что параметром порядка (например,  $v_z$  или  $v_x, v_y$ ) может быть набор скалярных степеней свободы, который позволяет описать понижение симметрии и изменения физических характеристик, сопровождающие фазовый переход в кристалле. Равновесные значения  $n$ -компонентного параметра порядка все равны нулю при  $T \geq T_C$ , но хотя бы часть из них *отличны от нуля* при  $T < T_C$ . Компоненты параметра порядка, общим числом  $n$ , определяют *векторное пространство*  $\varepsilon_n$ , которое является неприводимым пространством, инвариантным относительно группы  $G_0$ , которая есть ни что иное, как группа кристаллической симметрии исходной высокосимметричной фазы. Неравновесная свободная энергия  $F$ , связанная с переходом, может быть разложена в ряд как функция компонент параметра порядка. Коэффициенты перед членами второй степени в таком разложении становятся равными нулю и меняют знак при температуре перехода  $T_C$ . Форма  $F$  определяется трансформационными свойствами параметра порядка, его симметрией, то есть тем, как его компоненты переходят друг в друга под действием операций симметрии группы  $G_0$ . От особенностей формы свободной энергии  $F$  зависит симметрия фаз, потенциально устойчивых ниже  $T_C$ , а также кратность вырождения этих фаз и температурные зависимости ряда физических величин.

В настоящем разделе кратко изложим в более общем виде аргументы, которые были использованы выше для обоснования феноменологической теории. Отчасти они базируются на свойствах неприводимых представлений группы. Рассмотрим представления группы  $G_0$  построенные, как на базисе, на наборе степеней свободы  $(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n)$  и обратим особое внимание на следующие их свойства:

(1) Если набор степеней свободы  $\{\eta_i\}$  является неприводимым и при этом не полносимметричным, то не существует линейных

комбинаций  $f_1(\eta_i) = a_1\eta_1 + \dots + a_n\eta_n$ , которые были бы *инвариантны* относительно всех элементов группы  $G_0$ .

(2) Если набор  $\{\eta_i\}$  неприводим, существует единственный однородный полином  $f_2(\eta_i) = \sum_{i=1}^n \eta_i^2$  второй степени, который инвариантен относительно  $G_0$ .

(3) Если  $g(\mathbf{r})$  есть произвольная функция пространственных координат, то ее всегда можно представить в виде

$$g(\mathbf{r}) = \sum_{\gamma} \sum_j \varphi_{j\gamma}(\mathbf{r}), \quad (1.11)$$

где каждая совокупность функций  $\varphi_{j\gamma}$  ( $j=1, 2, \dots, p$ ) задает неприводимое пространство, инвариантное относительно группы  $G_0$ , и соответствует неприводимому представлению  $\Gamma_{\gamma}$  этой группы.

### 1.2.3.2. Описание непрерывного фазового перехода

Чтобы действительно сделать общим рассмотрение фазового перехода в случае, проанализированном нами в разделе 1.2.2, следует сформулировать составные части метода так, чтобы они не зависели от конкретной структуры: дать определение вариационным степеням свободы, описать строгий метод построения свободной энергии и ее минимизации, нахождения и характеристики устойчивых состояний по обе стороны от температуры перехода  $T_c$ . Прежде всего договоримся описывать произвольную конфигурацию атомов в кристалле совокупностью плотностей  $\rho_i(\mathbf{r})$  распределения атомов типа  $i$ . Такая совокупность образует варьируемые степени свободы, которые будут использованы для построения вариационной (неравновесной) свободной энергии кристалла  $F[T, \rho_i(\mathbf{r})]$ . Устойчивое состояние кристалла задается набором функций  $\rho_i^{eq}(T, \mathbf{r})$ , который минимизирует свободную энергию.

Симметрия системы при данных температуре и давлении определяется совокупностью геометрических преобразований, которые не меняют  $\rho_i^{eq}$ . Набор таких операций образует группу. Фазовый переход второго рода (непрерывный) происходит в точке  $T_c$  при соблюдении двух условий:

(1) Функция  $\rho_i^{eq}(T, \mathbf{r})$  непрерывна в  $T_C$ .

(2) Группы симметрии системы непосредственно перед  $T_C$  и сразу же после нее не идентичны. Таким образом, фазовый переход сопровождается *непрерывным изменением пространственного распределения атомов, но скачкообразным изменением симметрии* (числа элементов группы).

### 1.2.3.3. Параметр порядка перехода

По сравнению с набором  $(v_x, v_y, v_z)$ , использованным в разделе 1.2.2, вариационная функция  $\rho_i(\mathbf{r})$  имеет тот недостаток, что не является *ни малой величиной, ни скалярной*, что сразу ставит под сомнение законности разложения свободной энергии. Не теряя общности рассмотрения, ограничимся единственным сортом частиц и, чтобы избежать сомнений, высказанных выше, запишем функцию плотности в виде

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) + \sum_Y \sum_j \eta_{Yj} \varphi_{Yj}(\mathbf{r}), \quad (1.12)$$

где  $\rho_0(\mathbf{r}) = \rho^{eq}(T_C, \mathbf{r})$  это равновесная плотность при  $T = T_C$ . Обозначим как  $G_0$  группу симметрии этой равновесной плотности. Второй член в выражении (1.12) – это приращение плотности, которое *мало в силу непрерывности перехода*. Приращение, в соответствие с уравнением (1.11), разложено по неприводимому набору функций симметрии  $G_0$ . К тому же, каждая из этих функций выражена как произведение нормированной функции  $\varphi$  и малого скалярного параметра  $\eta$ . Легко убедиться, что, в зависимости от необходимости, можно считать  $\varphi_j$  преобразующимися под действие элементов группы  $G_0$ , а  $\eta_j$  рассматривать фиксированными коэффициентами, или же наоборот –  $\eta_j$  переходящими друг в друга, а  $\varphi_j$  фиксированными. Мы следуем последнему выбору.

В термодинамике всякая система характеризуется в любой точке фазового пространства (то есть при некоторых термодинамических условиях) своей *свободной энергией*:

$$F = \langle E \rangle - TS = -k_B T \cdot \ln Z = -k_B T \cdot \ln \int \exp \left\{ -\frac{1}{T} E(q) \right\} d\Gamma,$$

здесь  $k_B$  – константа Больцмана,  $Z$  – статистическая сумма, а интегрирование проводится по всему фазовому пространству. При феноменологическом рассмотрении, предложенном Л.Д.Ландау [1], степени свободы  $q$  разделяются на две группы: (1) малое количество *критических* (неравновесных), ответственных за понижение симметрии системы, и (2) остальные, равновесные переменные, не вносящие сингулярностей в функцию энергии. Получаем в результате следующее выражение для свободной энергии:

$$F = -k_B T \cdot \ln \int \exp \left\{ -\frac{1}{T} [E_0(q) + E_1(q, \eta)] \right\} d\Gamma = F_0(P, T, \dots) + F_L(P, T, \eta).$$

$F_L$  – это вариационная, а не равновесная свободная энергия, поскольку определяется для произвольных значений *параметра порядка*  $\eta$ . Равновесной свободной энергией системы становится  $F_L^{eq}(P, T) = F(P, T, \eta_0)$ , в которой  $\eta_0$  получены путем минимизации  $\partial F_L(\eta)/\partial \eta = 0$ . Свободная энергия (потенциал) Ландау, таким образом, это частично проинтегрированный термодинамический потенциал.

Теперь мы можем записать неравновесную свободную энергию в виде  $F[T, \eta_{ij}, \varphi_{ij}(\mathbf{r})]$ . В каждой температурной точке характеристики системы удовлетворяют следующим условиям: (1) устойчивые состояния отвечают величинам  $\eta_{ij}^0$ , которые обеспечивают минимум свободной энергии. Такие значения  $\eta$  задаются уравнением (1.12) для равновесного распределения частиц в системе. (2) Симметрия системы характеризуется группой инвариантности равновесного распределения плотности. Отметим, что в  $(\rho - \rho_0)$  вкладом степеней свободы  $\eta_{ij}$ , преобразующихся по полносимметричному представлению, мы сразу можем пренебречь, поскольку их вклад, как легко показать, не меняет симметрию системы при переходе. Таким образом, он не связан критическим образом с изменением симметрии при фазовом переходе.

Следуя идеям и логике раздела 1.2.2, мы получили свободную энергию в виде разложения в ряд Тейлора по малому параметру  $\eta_{ij}$ . Каждый полиномиальный член этого разложения инвариантен относительно преобразований группы  $G_0$  и вся энергия  $F$ , будучи величиной скалярной, не изменяется при вращениях и отражениях структуры. Элементы симметрии, принадлежащие  $G_0$ , не изменяют и функцию плотности  $\rho$ , которая наряду с  $T$  и  $\eta_{ij}$ , является аргументом  $F$ .

Теоретико-групповые ограничения, с которыми мы столкнулись в разделе 1.2.3.1, привели к отсутствию линейных членов в разложении энергии. Более того, те же ограничения определяют вид квадратичных инвариантов. Таким образом получаем:

$$F[T, \eta_{ij}, \varphi_{ij}(\mathbf{r})] = F_0(T) + \sum_{\gamma} \alpha_{\gamma} (\sum_j \eta_{ij}^2). \quad (1.13)$$

В то же время изменение равновесной плотности при переходе имеет вид:

$$\delta \rho^{eq}(\mathbf{r}) = \rho^{eq}(\mathbf{r}) - \rho_0(\mathbf{r}) = \sum_{\gamma} \sum_j \eta_{ij}^0 \varphi_{ij}(\mathbf{r}). \quad (1.14)$$

Рассмотрим для начала систему при  $T=T_C$ . Равновесные значения всех компонент  $\eta_{ij}$  параметра порядка равны нулю. Тогда, как следует из уравнения (1.13), все  $\alpha_{\gamma}$  удовлетворяют условию  $\alpha_{\gamma} \geq 0$  (квадратичная часть разложения должна иметь минимум в начале координат). Заметим, однако, что *условие это не может быть строгим для всех  $\gamma$* . В противном случае равновесные значения  $\eta_j$  оставались бы равными нулю, и симметрия не изменилась бы. Следовательно, по меньшей мере *один из  $\alpha_{\gamma}$  должен стать равным нулю в  $T_C$ , а затем поменять знак*. Те же аргументы, что и ранее в 1.2.2, позволяют заключить, что *только один коэффициент  $\alpha_{\gamma}$  демонстрирует такое поведение*. Компоненты  $\eta_{ij}$ , соответствующие другим индексам  $\gamma$ , остаются нулевыми вблизи  $T_C$ , и поначалу ими можно пренебречь. В выражение (1.13) мы можем, таким образом, не включать те степени свободы, что не связаны с  $\alpha_{\gamma}$ , обращающимся в ноль при  $T=T_C$ . Этот-то набор  $\{\eta_{ij}\}$  ( $j=1, 2, \dots$ ,

$n$ ) и образует  $n$ -компонентный ( $n$ -размерный) параметр порядка рассматриваемого перехода. Так как он включает все степени свободы, которые формируют единый квадратичный инвариант в свободной энергии, то набор  $\{\eta_j\}$  обязательно образует базис неприводимого векторного пространства относительно  $G_0$ , что следует из теоретико-групповых правил, о которых мы упоминали ранее.

#### 1.2.3.4. Стабильные состояния и их симметрия вблизи $T_C$

Выше точки перехода  $T_C$  вследствие положительности коэффициента  $\alpha$  (мы опускаем индекс  $j$ ) равновесные значения  $\eta_j$  равны нулю, а симметрия системы характеризуется группой  $G_0$ , такой же, как и в самой точке  $T_C$ . Ниже  $T_C$ , когда  $\alpha$  становится отрицательным, минимум энергии  $F$  смещается из начала координат пространства компонент  $\eta_j$ . Группа симметрии системы ниже перехода содержит элементы, оставляющие инвариантными функции плотности:

$$\rho^{eq} = \rho_0 + \sum_j \eta_j^0 \varphi_j(\mathbf{r}). \quad (1.15)$$

Поскольку вклад равновесных компонент параметра порядка  $\eta_j^0$  мал, переход произойдет в одну из фаз симметрии, принадлежащей инвариантной группе плотности  $\rho_0$ . Пространство  $\{\eta_j\}$  связано с неединичным представлением этой группы, поэтому прирост плотности в (1.15) не может быть инвариантен относительно всех операций из  $G_0$ : группа симметрии системы ниже точки перехода  $T_C$  является подгруппой  $G$  группы  $G_0$ . Отметим, что обязательное выполнение соотношения «группа-подгруппа»  $G \subset G_0$  и требует малости  $\eta_j^0$ . Для «немалых» значений  $\eta_j^0$  уравнение (1.15) не приводит к столь строгому ограничению и инвариантные группы  $\rho^{eq}$  и  $\rho_0$  могут не удовлетворять этому соотношению (Рис.4.21).

Мы подчеркивали в разделе 1.2.2, что для нахождения минимумов функции  $F$  ниже  $T_C$ , необходимо сохранить в разло-

жении члены выше второй степени. Этому требованию отвечает свободная энергия в виде

$$F(T, P, \eta_j) = F_0(T, P, \rho_0) + \frac{\alpha(T-T_c)}{2} \cdot (\sum_j \eta_j^2) + f_3(\eta_j) + f_4(\eta_j) + \dots, \quad (1.16)$$

в которой мы ограничили разложение коэффициента при квадратичном члене низшей степенью по  $(T-T_c)$ . Можно показать, что наличие *кубического члена*  $f_3(\eta_j)$  зависит исключительно от характера представления  $\Gamma_n$ , по которому преобразуются компоненты параметра порядка. Если симметрия последнего такова, что не запрещено существование инварианта третьей степени, то переход обязательно будет скачкообразным, то есть первого рода. Такие симметрично-предсказанные переходы первого рода будут рассмотрены в разделе 2.2.

Члены 4-ой степени будут представлены в свободной энергии системы любой симметрии (по крайней мере, квадраты инвариантов 2-ой степени). На более высокие степени общие рассуждения не распространяются. В зависимости от формы разложения и коэффициентов при членах 4-ой степени, принимая во внимание и члены более высоких степеней (см. Раздел 1.3), возможными окажутся непрерывные (или скачкообразные) переходы в различные низкосимметричные фазы. Выражение для инварианта  $f_4(\eta_j)$  находится как наиболее общий полином 4-ой степени, инвариантный относительно преобразований из группы  $G_0$ .

#### 1.2.3.5. Кратко об основных этапах теории Ландау

Подводя итог феноменологического метода описания фазовых переходов в рамках теории Ландау, мы можем обозначить следующие основные действия:

(1) Установить в качестве отправной точки группу симметрии  $G_0$ , наивысшую среди анализируемых в окрестности перехода, и определить неприводимое представление  $\Gamma_n$  этой группы, связанное с параметром порядка.



- (2) Установить форму свободной энергии  $F$ , определяемой видом и составом полиномиальных инвариантов необходимой степени.
- (3) Найти абсолютные минимумы свободной энергии  $F$ , как функции коэффициентов ее разложения.
- (4) Для каждого из минимумов энергии определить группу инвариантности плотности  $\rho^{\text{eq}}$ , то есть установить «низкосимметричные» фазы системы.
- (5) Вычислить температурные зависимости величин, связанных с параметром порядка.

Следующим действием теории является учет взаимодействия параметра порядка с некритическими степенями свободы и вычисление температурных зависимостей таких «вторичных» (индуцированных) параметров порядка.

## 1.2.4. Вторичный параметр порядка

### 1.2.4.1. Первичный и вторичный параметры порядка

Рассматривая свободную энергию системы  $F$  в виде (1.13) и плотность вероятности распределения частиц  $\rho(\mathbf{r})$  в виде (1.14), мы ограничились вкладом единственного неприводимого набора степеней свободы -  $n$  компонентами параметра порядка  $\eta_j$ . Пренебрежение остальными степенями свободы, соответствующими другим неприводимым представлениям группы  $G_0$  (эквивалентным или неэквивалентным) оправдывалось видом разложения  $F$ , ограниченным членами 2-ой степени, и тем фактом, что только один из наборов  $\{\eta_j\}$  может принять ненулевые значения ниже  $T_c$ . Однако учет более высоких чем вторая степеней в разложении  $F$  делают такие ограничения отчасти некорректными.

В этом разделе проанализируем те общие условия, которым удовлетворяют ниже  $T_c$  ненулевые равновесные значения функций степеней свободы, не принадлежащих параметру порядка  $\eta_j$ . Такие некритические степени свободы принято называть *вторичными параметрами порядка* в отличие от *первичного параметра порядка*  $\eta_j$ . Определим вид членов разложения свободной энергии, содер-

жащие вторичные параметры порядка, и покажем, что симметричные характеристики системы (например, симметрия фаз, стабильных ниже  $T_c$ ) определяются исключительно первичным параметром порядка. Однако, прежде чем сформулировать результаты в общем виде (раздел 1.2.4.4), рассмотрим, как учет какого-либо из возможных вторичных параметров порядка повлияет на выводы, сделанные выше в разделе 1.2.2.

### 1.2.4.2. Возвращение к Вводному Примеру

Единственным набором степеней свободы, который мы, рассматривая в разделе 1.2.2 пример структурного перехода, идентифицировали как активный, были смещения  $\mathbf{v}$  отрицательно заряженного иона. Предположим теперь, что кристаллографический параметр  $c$ , равный расстоянию между положительными ионами (Рис.1.1), тоже может изменяться при изменении температуры и давления. Такие изменения соответствуют изменению размера ячейки вдоль  $Z$ , которое есть не что иное, как компонента тензора деформации  $e_{zz}$ . Так же как компоненты  $\mathbf{v}$ , равновесные значения  $e_{zz}$  могут быть найдены в результате минимизации вариационной свободной энергии  $F$ , предполагая ее функцией еще одной переменной  $F(T, P, \mathbf{v}, e_{zz})$ .

Вид членов разложения по новой переменной  $e_{zz}$ , которые следует добавить в  $F$ , определяется тем, что  $e_{zz}$  должна быть инвариантной относительно преобразований из группы  $G_0=4/mmm$ . Часть разложения  $F$  только по  $e_{zz}$  имеет вид:

$$\lambda_1 e_{zz} + \frac{\lambda_2}{2} e_{zz}^2 + \frac{\lambda_3}{3} e_{zz}^3 + \dots, \quad (1.17)$$

так как симметрия допускает наличие в  $F$  всех степеней  $e_{zz}$ . Более того, произведение  $e_{zz}$  в любой степени на полиномиальные инварианты, построенные из компонент  $\mathbf{v}$ , тоже будут инвариантами и могут быть включены в выражение для  $F$ . Смешанный инвариант *низшей степени* выглядит следующим образом:

$$e_{zz}[\delta_1(v_x^2 + v_y^2) + \delta_2 v_z^2]. \quad (1.18)$$

Чтобы уточнить, как повлияет наличие в свободной энергии членов, зависящих от  $e_{zz}$ , следует минимизировать  $F$  относительно новой переменной:

$$\lambda_1 + \lambda_2 e_{zz} + \lambda_3 e_{zz}^2 + \delta_1(v_x^2 + v_y^2) + \delta_2 v_z^2 = 0. \quad (1.19)$$

Поскольку от  $\lambda_1(T, P)$  в общем случае не требуется быть величиной исчезающе малой, то и на  $e_{zz}$  не накладывается такое ограничение. Коэффициент  $\lambda_1$ , как можно убедиться, связан с тепловым расширением кристаллической ячейки вдоль  $Z$  и к фазовому переходу отношения не имеет. Мы можем избавиться от этого эффекта заменой переменных  $e_{zz} = e_{zz}^0 + e_{zz}^c$ , где  $e_{zz}^0$  есть величина соответствующей деформации в точке  $T_c$  и определяется она следующим выражением:

$$\lambda_1 + \lambda_2 e_{zz}^0 + \lambda_3 (e_{zz}^0)^2 + \dots = 0,$$

а  $e_{zz}^c$  — это спонтанная деформация, индуцированная фазовым переходом. Так как и  $\lambda_1$ , и  $e_{zz}^0$  не испытывают аномалий при фазовом переходе, изменяясь гладко, можно преобразовать (1.19):

$$e_{zz}^c = -\frac{1}{C} [\delta_1(v_x^2 + v_y^2) + \delta_2 v_z^2], \quad (1.20)$$

здесь  $C$  — зависящий от  $e_{zz}^0$ , это эффективный коэффициент при квадратичном по  $e_{zz}^c$  члене в свободной энергии.

Если  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  становятся равными нулю в  $T_c$ , коэффициент  $C$  обязательно остается положительным в окрестности  $T_c$ . Мы получаем, таким образом, из (1.20), что  $e_{zz}^c$  равна нулю выше  $T_c$  и становится отличной от нуля ниже  $T_c$ . Следовательно, параметр порядка  $[v_z$  или  $(v_x, v_y)]$  не единственная величина, которая имеет ненулевые значения при  $T < T_c$  и нулевые при  $T > T_c$ . Величины, подобные  $e_{zz}^c$ , принято называть вторичными параметрами

порядка. От первичных параметров порядка их отличает то, что коэффициент  $\alpha_i$ , относящийся к последним, зануляется в точке  $T_C$ , а вот коэффициент  $C$  остается ненулевым и положительным вблизи  $T_C$ . Появление ненулевых значений  $e_{zz}^C$  обязано наличию взаимодействия между первичными и вторичными параметрами, учтенному включением в свободную энергию смешанных инвариантов. Из уравнения (1.20) видно, что при отсутствии таких взаимодействий, то есть если соответствующие коэффициенты ( $\delta_1$  или  $\delta_2$ ) равны нулю, величина  $e_{zz}^C$  остается нулевой и после перехода.

#### 1.2.4.3. Влияние вторичного параметра порядка на свойства системы

Предположив, что  $\alpha_1(T_C, P_C)=0$ , то есть что первичным параметром порядка является  $v_z$ , мы можем избавиться от  $e_{zz}^C$  в выражении для свободной энергии, используя уравнения (1.2) и (1.20), и получить разложение  $F$ , зависящее только от  $v_z$ :

$$F = F_0(T, P) + \frac{(\alpha_1 - e_{zz}^C \delta_2)}{2} \cdot v_z^2 + \frac{(\beta - 2\delta_2^2)}{4} \cdot v_z^4 = \\ F_0(T, P) + \frac{a_1}{2} \cdot v_z^2 + \frac{a_2}{4} \cdot v_z^4. \quad (1.21)$$

Из уравнения (1.21) легко видеть, что  $F$  имеет ту же функциональную форму, что и (1.2), но *иные коэффициенты*  $a_1 = (\alpha_1 - e_{zz}^C \delta_2)$  и  $a_2 = (\beta - 2\delta_2^2)$ . Таким образом наличие взаимодействия между первичным и вторичным параметрами порядка приводит к *поправкам в коэффициентах разложения свободной энергии по компонентам первичного параметра порядка*, величина которых пропорциональна силе взаимодействия, выражаемой через коэффициент  $\delta_2$ . Из уравнения (1.21) следует, что ни один из выводов, сформулированных в разделе 1.2.2, не изменяется: набор стабильных фаз и форма аномалий, связанных с переходом, которые зависят только от функциональной формы  $F$ , при учете взаимодействия остаются неизменными. Эффект сводится лишь к *сдвигу*

границ фаз и изменению амплитуд аномалий. Например, температура перехода, соответствующая обращению в ноль ( $\alpha_1 - 2e_{zz}\delta_2$ ) вместо  $\alpha_1$ , оказывается теперь  $(T_C + \frac{2e_{zz}^c\delta_2}{\alpha})$  вместо  $T_C$ . Более того, это не имеет особого значения, так как мы можем предположить, что уравнение (1.2) представляет свободную энергию, в которой взаимодействие с вторичными параметрами порядка, такими как  $e_{zz}^c$ , например, уже учтено и от соответствующих членов мы уже избавились, подобно тому, как это было сделано при получении выражения (1.21).

Подчеркнем также, что симметрия фаз, найденная в разделе 1.2.4, тоже *остается неизменной*, так как  $e_{zz}^c$  не меняет ни  $G_0$ , ни группы фаз, полученных при появлении  $v_z$ : *симметричные характеристики перехода, определяются исключительно первичным параметром порядка*.

#### 1.2.4.4. Аномалии физических величин, связанных с вторичным параметром порядка

Следуя той же логике, мы можем показать, что поведение именно первичного параметра порядка существенно влияет на аномалии в температурных зависимостях величин, относящихся к вторичному параметру порядка. А связано это с тем, что наличие взаимодействия первичного параметра порядка со вторичными степенями свободы является необходимым условием появления сингулярностей в поведении некритических параметров. Уравнение (1.20) поможет нам вывести температурную зависимость  $e_{zz}^c$ . Выше  $T_C$  деформация  $e_{zz}^c=0$ , а ниже  $T_C$  она пропорциональна  $(T_C - T)$ :

$$e_{zz}^c = -\frac{1}{c}(T_C - T), \quad (1.22)$$

то есть, как показано на Рис.1.5а, линейно зависит от температуры, чем отличается от первичного параметра, пропорционального корню квадратному из  $(T_C - T)$  (Рис. 1.3б).

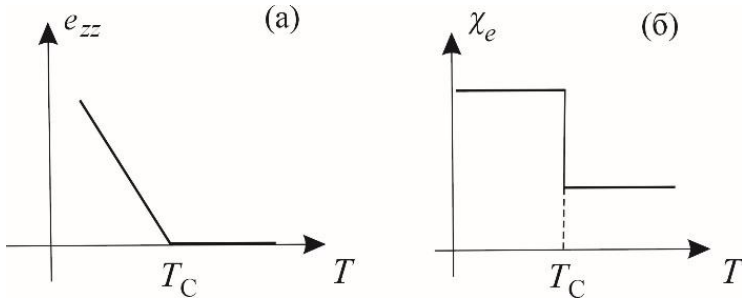


Рис.1.5. Температурная зависимость (а) вторичного параметра порядка  $e_{zz} \sim (T_C - T)$ ; (б) упругой податливости  $\chi_e$  согласно уравнению (1.28).

Величинами, термодинамически сопряженными  $e_{zz}^c$ , являются компоненты тензора напряжений  $\sigma_{zz}$ . Восприимчивость  $\chi_e$ , связывающая эти два тензора и определяемая как  $\chi_e = \lim_{\sigma_{zz} \rightarrow 0} \left( \frac{\partial e_{zz}^c}{\partial \sigma_{zz}} \right)$ , имеет смысл *упругой податливости*. Минимизируя термодинамический потенциал  $F - \sigma_{zz} e_{zz}$  как функцию  $\sigma_{zz}$  и подставляя в (1.22), получаем:

$$e_{zz}^c = \frac{\sigma_{zz}}{c} - \frac{\delta_2}{c} v_z^2. \quad (1.23)$$

Подобным образом вместо (1.21) получим и следующее уравнение:

$$F - \sigma_{zz} e_{zz} = \frac{1}{2} \left( \alpha_1 - 2\delta_2 e_{zz}^0 + \frac{\sigma_{zz} \delta_2}{c} \right) \cdot v_z^2 + \frac{1}{4} \left( \beta - \frac{2\delta_2^2}{c} \right) \cdot v_z^4. \quad (1.24)$$

Предположив, что упругая восприимчивость  $\chi_e$  определяется при нулевых приложенных напряжениях  $\sigma_{zz}$ , получаем уравнение минимума по  $v_z$  для (1.24)

$$v_z \cdot \left[ \left( \alpha_1 - 2\delta_2 e_{zz}^0 + \frac{\sigma_{zz} \delta_2}{c} \right) + \left( \beta - \frac{2\delta_2^2}{c} \right) \cdot v_z^2 \right] = 0. \quad (1.25)$$

Из (1.23) можем вывести выражение для  $\chi_e$ :

$$\chi_e = \frac{1}{c} \left[ 1 - \delta_2 \left( \frac{\partial v_z^2}{\partial \sigma_{zz}} \right) \right] \quad (1.26)$$

где  $\left( \frac{\partial v_z^2}{\partial \sigma_{zz}} \right)$  получено ниже  $T_C$  путем минимизации члена в квадратных скобках в (1.25) относительно  $\sigma_{zz}$ :

$$\frac{\partial v_z^2}{\partial \sigma_{zz}} = \frac{-\delta_2}{\beta c - 2\delta_2^2}. \quad (1.27)$$

Подставляя (1.27) в (1.26) получаем для восприимчивостей:

$$\chi_e = \frac{1}{c} \text{ при } T > T_C, \text{ и } \chi_e = \frac{1}{c} + \frac{\delta_2^2}{\beta c - 2\delta_2^2} \text{ при } T < T_C. \quad (1.28)$$

Температурная зависимость  $\chi_e$  показана на Рис.1.5б. Восприимчивость  $\chi_e$  испытывает *положительный скачкообразный* прирост при  $T_C$ . Заметим, что напряжения  $\sigma_{zz}$  изменяют коэффициент  $\alpha_1$ : температурная шкала линейно смещается при приложении напряжения  $\sigma_{zz}$ . Такой сдвиг, как и величина скачка  $\chi_e(T)$  в точке  $T_C$ , зависит от величины коэффициента  $\delta_2$ , характеризующего силу взаимодействия  $e_{zz}^c$  с *первичным* параметром порядка.

### 1.3. Угловая и радиальная задачи теории Ландау структурных фазовых переходов

#### 1.3.1. Введение

Рассмотрение общего плана, проведенное в предыдущих разделах, приложимо ко всем типам фазовых переходов, для групп симметрии фаз в которых выполняется соотношение «группа-подгруппа»: структурным переходам в кристаллах, магнитным переходам и переходам в сверхпроводящее состояние, переходам в жидких кристаллах и т.д. Каждый тип переходов требует учета всех особенностей симметрии систем и специфики вовлеченных степеней свободы, что, в свою очередь, может привести к необходимости

уточнения некоторых процедур при построении теории конкретно для них. Например, для описания магнитных систем необходимо использовать магнитные группы симметрии и их копредставления [3], следуя подходу, предложенному И.Дзялошинским [4], который разделяет в термодинамическом потенциале вклады от обменного и релятивистского взаимодействий. В случае переходов в сверхпроводящее состояние группы симметрии фаз включают в себя вращения в реальном и спиновом пространствах, калибровочную симметрию и операцию обращения времени [5]. Жидкокристаллические системы требуют рассмотрения непрерывных групп и их представлений [6].

Проанализируем отдельные составляющие теории Ландау в приложении к переходам между *кристаллическими* фазами. В этом случае группы инвариантности  $G_0$  или  $G$  совпадают с *кристаллографическими пространственными* группами. Напомним, что пространственные группы являются группами бесконечного порядка, каждый элемент которых может быть представлен в виде  $\{R|t\}$ , где  $R$  – это оператор точечной симметрии, а  $t$  – трансляция. Элементы симметрии  $R$  образуют точечную группу кристалла. Среди всех возможных трансляций  $t$  можно выделить группу  $T$  бесконечного порядка, состоящую из «примитивных» трансляций, генерирующих трехмерную решетку Браве кристалла.

$G_0$ , как группа бесконечного порядка, имеет бесконечное число неэквивалентных неприводимых представлений. Невозможно составить таблицы этих представлений, как это делается для групп конечного порядка, поэтому следует начинать с построения простейших представлений. Каждое неприводимое представление идентифицируется двойным индексом, один из которых – вектор обратного пространства  $k$ , принадлежащий первой зоне Бриллюэна. Этот вектор задает подгруппу  $G(k)$  группы  $G_0$ , в которую входят все элементы  $\{R|t\}$  из  $G_0$ , операторы  $R$  которых оставляют  $k$  неизменным или переводят его в эквивалентный, то есть отличающийся от  $k$  на величину, кратную базисному вектору обратного пространства. Для групп  $G(k)$  построены неприводимые представления  $\hat{t}_i(k)$  размерности  $n_i$ , таблицы которых легко найти в литературе [7-9]. Представления группы  $G_0$  будем обозначать как



$\Gamma_{k\gamma}$ . Они строятся из  $\hat{\tau}_i(\mathbf{k})$  в соответствие со стандартной теоретико-групповой процедурой. Размерность  $\Gamma_{k\gamma}$  равна  $n = n_i \times r$ , где  $r$  это число векторов-лучей, образующих звезду  $\mathbf{k}^*$  вектора  $\mathbf{k}$ . Звезда – это набор векторов, неэквивалентных  $\mathbf{k}$ , но имеющих такой же модуль, и полученных из него действием всех элементов  $R$  точечной группы.

Мы показали в разделе 1.2.3.3, что различие в структуре фаз до и после перехода можно характеризовать приростом равновесной плотности (1.12), которую можно, в свою очередь, представить в виде:

$$\delta\rho^{eq}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \rho_0(\mathbf{r}) = \sum_{kni} \eta_{kn}^i \varphi_{kn}^i(\mathbf{r}). \quad (1.29)$$

Симметрия приращения  $\delta\rho^{eq}(\mathbf{r})$  определяет вид неравновесной вариационной свободной энергии  $F(T, \eta_{kn}^i, \varphi_{kn}^i)$ . В разделе 1.2.3.3 мы обратили особое внимание на тот факт, что  $\eta_{kn}^i$  и  $\varphi_{kn}^i$  имеют идентичные симметричные свойства и поэтому мы можем считать  $F$  функцией только  $\eta_{kn}^i$ . Если переход происходит между строго периодическими структурами и связан с единственным неприводимым представлением, то индексы  $k$  и  $i$  можно опустить и тогда набор скалярных величин  $\{\eta_j\}$  ( $j=1 \div n$ ) оказывается компонентами параметра порядка. Равновесные значения  $\{\eta_j^e\}$  определяются условием минимума  $F$  как функции компонент параметра порядка:

$$\frac{\partial F}{\partial \eta_j} = 0 \quad (j=1 \div n) \quad (1.30)$$

и

$$\left\| \frac{\partial^2 F}{\partial \eta_j \partial \eta_k} \right\| \geq 0 \quad (j, k=1 \div n). \quad (1.31)$$

Уравнение (1.31) является условием положительности собственных значений матрицы  $n \times n$  вторых производных энергии  $F$  по компонентам параметра порядка.

В примере, обсуждавшимся в разделе 1.2.2, число компонент  $\{\eta_j\}$  было равно либо единице ( $v_z$ ), либо двум ( $v_x, v_y$ ), а разложение энергии  $F(T, \eta_j)$  ограничено четвертой степенью, что позволило осуществлять понижение симметрии в стабильные фазы переходом *второго рода*. При увеличении числа  $n$  компонент  $\eta_j$  (известно множество примеров структурных переходов с  $n=3, 4, 6, 8, \dots$ ) или добавлении в разложение  $F$  членов более высоких степеней (мы покажем, что это неизбежно при описании многих переходов первого рода или получения низкосимметричных структур) нахождение минимумов  $F$  становится серьезной математической задачей. Систематические исследования симметрии параметров порядка, вовлеченных в структурные фазовые переходы [10-12], а также усовершенствование теоретических методов, используемых теорией Ландау [11,13], позволили преодолеть большую часть подобных трудностей. Рассмотрение, проведенное главным образом Ю.М.Гуфаном и его соавторами, показало, что проблемы, возникающие при описании фазовых переходов, могут быть разделены на две категории, получившие название *угловой* и *радиальной* задач феноменологической теории.

К угловой задаче отнесено описание изменения симметрии системы при фазовом переходе, что определяется исключительно трансформационными свойствами (симметрией) соответствующего параметра порядка, но вовсе не особенностями вида термодинамического потенциала: перечисление и классификация решений уравнений состояния (1.30), перечисление возможных низкосимметричных фаз, нахождение числа доменов в каждой из фаз и т.п. Эта часть феноменологической теории является *безмодельной и геометрически точной* в решении кристаллогеометрических и симметричных задач. Введение упрощающих концепций  $\varepsilon$ -пространства и группы параметра порядка, целого рационального базиса инвариантов и пр. позволило получать геометрически точные решения задач, отнесенных к угловым.

Радиальные задачи направлены на нахождение *равновесных величин* параметра порядка и, соответственно, иных, индуцированных физических величин, а также аномалий, возникающих при

переходе и связанных с параметром порядка. Сюда же относится построение фазовых диаграмм, получение уравнений их границ, нахождение областей сосуществования фаз. В этой части теории невозможно решать задачи, не вводя модельные ограничения, то есть не уточнив конкретный вид термодинамического потенциала и не установив, какой степенью можно ограничить его разложение. Важную роль в этой области теории сыграло использование методов математической теории сингулярностей [14].

В настоящем разделе мы последовательно изложим основные результаты, полученные в ходе решения угловой (1.3.2) и радиальной (1.3.3) задач феноменологической теории фазовых переходов.

### 1.3.2. Угловая задача и методы ее решения

#### 1.3.2.1. Образ $G_0$ и представление параметра порядка

Рассмотрим набор матриц  $M(g_i)$ , образующих представление  $\Gamma$  группы  $G_0$  в некотором пространстве  $\mathcal{E}$  (неприводимом или приводимом). Матрицы набора не обязательно должны быть неэквивалентными. Например, в Таб.1.1 матрицы, соответствующие элементам группы  $4/m\bar{3}m$ , действуют либо в одномерном неприводимом подпространстве  $z$  и половина из них равна  $+1$ , а другая  $-1$ , либо в двумерном неприводимом подпространстве  $(x, y)$  матрице  $\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$  соответствуют два элемента –  $E$  и  $m_z$ . Представление  $\Gamma$  группы  $G_0$  называется *точным*, если все его матрицы различны. В таком случае установленные соответствия элементов  $g_i$  матрицам  $M(g_i)$  (отображение множества элементов на множество матриц) является однозначным и называется *изоморфным*. Если  $\Gamma$  не точное (два элемента  $E$  и  $m_z$  соответствуют единичной матрице, например), то отображение является неоднозначным, и мы имеем дело с *гомоморфизмом*.

Набор различных матриц  $M(g_i)$  образует *группу*, которую называют образом или группой-образом  $(I_0)$  гомоморфизма  $G_0$ . *Ядром*  $K$  гомоморфизма называется группа элементов  $g_i \in G_0$ , чьи

матрицы  $M(g_i)$  являются единичными на пространстве  $\varepsilon$ . Ядро  $K$  – это инвариантная подгруппа  $G_0$  (то есть  $g_i K = K g_i$  для любого  $g_i \in G_0$ ), поэтому  $G_0$  можно представить в виде суммы левых или правых смежных классов, связанных с  $K$ :

$$G_0 = K + g_2 K + g_3 K + \dots, \quad (1.32)$$

где элемент  $g_i$  не принадлежит группе  $K$ . Совокупность смежных классов образует фактор-группу группы  $G_0$  по  $K$ , которую обозначают как  $G_0/K$ . Эта группа изоморфна образу  $G_0$  и может быть записана как  $G_0 = I_0 \times K$ . Для конечной группы  $G_0$  порядки этих трех групп,  $G_0$ ,  $I_0$  и  $K$ , связаны равенством  $n_{G_0} = n_{I_0} \times n_K$ . Верно и то, что порядок  $I_0$  может быть конечным даже если группа  $G_0$  бесконечна.

Наше предыдущее рассмотрение обращалось к  $n$ -мерным неприводимым представлениям, по которым преобразуются  $n$ -компонентные параметры порядка. Совокупность неидентичных матриц неприводимого представления составляет группу  $I_0$ , являющуюся образом инвариантной группы  $G_0$  высокосимметричной фазы. Все матрицы, образующие  $I_0$ , ортогональны в силу своей действительности и унитарности. Действия этих матриц на компоненты  $\{\eta_j\}$  параметра порядка могут рассматриваться как геометрические преобразования в  $n$ -мерном пространстве  $\varepsilon_n$  параметра порядка, которые сохраняют положение начала координат и длину векторов. В 3-мерном пространстве такие преобразования включают в себя вращения вокруг осей, проходящих через начало координат, отражения в плоскостях, проходящих через эту же точку, и их произведения. Вращения – это ортогональные трансформации, определитель которых равен +1. Набор всех вращений вокруг осей, проходящих через одну точку, образует группу  $SO(3)$ , а группой всех ортогональных преобразований является  $O(3)$ . Вообще говоря, в  $n$ -мерном пространстве совокупность всех ортогональных преобразований с определителем  $\Delta = +1$  образует группу  $SO(n)$ , а все просто ортогональные преобразования – группу  $O(n)$ .

Образ  $I_0$  группы  $G_0$  в представлении параметра порядка изоморфен одной из подгрупп группы  $O(n)$ , поскольку состоит из ортогональных матриц размерности  $n \times n$ . Образ  $I_0$  имеет еще и особенность, порождаемую неприводимостью пространства параметра порядка относительно ее действия:  $I_0$  может быть только подгруппой группы  $O(n)$ , которая не содержит инвариантных подпространств в  $n$ -мерном пространстве. Подгруппы  $O(n)$ , обладающие таким свойством, называют *неприводимыми подгруппами группы  $O(n)$* . Это свойство можно выразить и в несколько иных терминах, базирующихся на том, что  $n$ -мерное пространство  $\varepsilon_n$  образовано компонентами вектора  $(\eta_1, \dots, \eta_n)$ . Теперь можно сказать, что  $\varepsilon_n$  есть не что иное как «*векторное представление*»  $n$ -мерного пространства. Следовательно, векторное представление группы  $I_0$  должно быть неприводимым. Например, в случае  $n=3$  группа  $4/m\bar{3}m$ , как это видно из Таб.1.1, оставляет инвариантными независимо направление  $\vec{z}$  и плоскость  $(x,y)$ . Соответствующая группа преобразований *не является* неприводимой подгруппой  $O(3)$ . А вот ограничение группы  $4/m\bar{3}m$  действиями только на  $\vec{z}$  или только на  $(x,y)$  приводит к неприводимым подгруппам  $O(1)$  и  $O(2)$  соответственно.

### 1.3.2.2. Группа образа в теории Ландау

Преобразования, которые совершает группа  $G_0$  в пространстве параметра порядка, определяются элементами ее образа  $I_0$ . Если известны симметрия параметра порядка и соответствующий образ  $I_0$ , уже на основе только лишь этой информации можно найти вид свободной энергии и установить группы симметрии всех низкосимметричных фаз.

Группы членов одной степени в разложении свободной энергии будут состоять из полиномов наиболее общего вида для данной степени по компонентам  $\eta_j$ , инвариантных относительно группы  $I_0$ . Так как  $I_0$  есть, вообще говоря, более простая группа, чем  $G_0$  (например, не бесконечная, а конечная), то, рассматривая  $I_0$ , мы упрощаем процесс нахождения членов свободной энергии Ландау.

Более того, пользуясь образами, можно показать, что нахождение вида свободной энергии для фазового перехода, описываемого  $n$ -компонентным параметром порядка, является математически определенной и разрешимой задачей. А решение этой задачи заключается в перечислении неприводимых подгрупп группы  $O(n)$  и отыскании (для каждой подгруппы) инвариантных полиномов степени  $P$ , построенных из набора  $\eta_i$  координат  $n$ -мерного пространства.

Подобным же образом упрощается определение групп  $G$  симметрии низкосимметричных фаз, которые являются подгруппами  $G_0$  и которые оставляют инвариантными соответствующие векторы в пространстве  $\varepsilon$  компонент параметра порядка. Если образ  $I_G$  известен, то  $G$  можно найти как его прообраз: если  $M(g_i)$  – элемент группы  $I_G$ , то все элементы  $g_i$  из  $K$  принадлежат группе  $G$ . Следовательно, чтобы найти  $G$ , достаточно определить более простую группу  $I_G$  и воспользоваться соотношением  $G=I_G \times K$ . Примеры применения такой процедуры даны в разделе 1.3.2.6.

Усилиями многих авторов были перечислены неприводимые подгруппы группы  $O(n)$  и обобщены в таблицах [12]. Таким образом, используя эти таблицы, мы имеем полную информацию о всех возможных по симметрии параметрах порядка вплоть до размерности  $n=24$ .

### 1.3.2.3. Целые рациональные базисы

В случае *конечной группы* любой инвариантный полином может быть образован в виде линейной комбинации определенных степеней ограниченного числа базисных полиномов, образующих *целый рациональный базис инвариантов* группы [11, 13, 15]. Такое математическое свойство полиномов породило метод конструирования целого рационального базиса для некоторых групп [16]. Приведем основные результаты применения метода.

Для двумерных групп  $n$  ( $C_n$ ) и  $nm$  ( $C_{nv}$ ) целые рациональные базисы имеют следующий вид.

$$\text{Для } n: \quad I_1 = \rho^2, \quad I_2 = \rho^n \cdot \cos(n\theta), \quad I_3 = \rho^n \cdot \sin(n\theta) \quad (1.33)$$

$$\text{и для } nm: \quad I_1 = \rho^2, \quad I_2 = \rho^n \cdot \cos(n\theta). \quad (1.34)$$

Например, при  $n=3$  базис состоит из двух инвариантов  $\rho^2$  и  $\rho^3 \cdot \cos(3\theta)$ , если группой образа является  $3m$ , но для группы  $3$  добавляется третий базисный инвариант  $\rho^3 \cdot \sin(3\theta)$ . Соответствующая свободная энергия для  $3m$  имеет вид:

$$F = a_1 I_1 + b_1 I_2 + a_2 I_1^2 + \gamma_{12} I_1 I_2 + \dots \quad (1.35)$$

Аналогичным образом получим для группы образа  $4mm$  инварианты  $\rho^2$  и  $\rho^4 \cdot \cos(4\theta)$  и свободную энергию:

$$F = a_1 I_1 + a_2 I_1^2 + b_1 I_2 + b_2 I_2^2 + \gamma_{12} I_1 I_2 + \dots \quad (1.36)$$

Неприводимые подгруппы трехмерной  $O(3)$  образуют бесконечный набор и, как и в случае  $n=2$ , мы можем идентифицировать подгруппы, сопряженные друг другу и представляющие эквивалентные физические процессы. Таким образом можно установить [16], что кроме  $SO(3)$ , существуют еще семь неприводимых подгрупп группы  $O(3)$ : три подгруппы  $SO(3)$ , обозначаемые как 23, 432 и 532, и три подгруппы  $O(3)$ :  $m\bar{3}$ ,  $m\bar{3}m$  и  $\bar{5}32/m$ , которые получены добавлением к первым элемента симметрии относительно центра. Седьмая группа,  $\bar{4}3m$ , получается при комбинировании 23 с плоскостями отражения, образующими тетраэдр.

Две непрерывные группы  $O(3)$  и  $SO(3)$  имеют свободную энергию вида (1.35-1.36), где  $\rho^2 = \eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2$ . В таблице 1.2 приведены целые рациональные базисы полиномиальных инвариантов пяти подгрупп конечного порядка: 23,  $m\bar{3}$ ,  $\bar{4}3m$ , 432 и  $m\bar{3}m$ . Базисы инвариантов для неприводимых групп 532 и  $\bar{5}32/m$  можно найти в [16].

Таблица 1.2. Целые рациональные базисы для инвариантных полиномов пяти неприводимых подгрупп группы  $O(3)$

23	$I_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2; I_2 = \eta_1\eta_2\eta_3;$ $I_3 = \eta_1^4 + \eta_2^4 + \eta_3^4;$ $I_4 = (\eta_1^2 - \eta_2^2)(\eta_2^2 - \eta_3^2)(\eta_3^2 - \eta_1^2)$
$m\bar{3}$	$I_1, I_3, I_4, I_5 = \eta_1^2\eta_2^2\eta_3^2$
$\bar{4}3m$	$I_1, I_2, I_3$
432	$I_1, I_3, I_5, I_2 \times I_4$
$m\bar{3}m$	$I_1, I_3, I_5$

#### 1.3.2.4. Группы изотропии и другие упрощающие математические концепции

Чтобы найти абсолютные минимумы свободной энергии Ландау, нам следует определить величины компонент параметра порядка, которые удовлетворяют уравнениям (1.30) и (1.31). Решение соответствующих уравнений не приводит к серьезным трудностям для низкоразмерных параметров порядка и для разложений свободной энергии до низших степеней  $\eta_j$ . В случаях многокомпонентных параметров порядка или разложений до высоких степеней могут, однако, возникнуть неразрешимые математические проблемы. В этом разделе мы приведем ряд методов, развитых с целью избежать подобных затруднений. Все они основаны на учете симметрии уравнений (1.30) и (1.31) и их решений  $\eta_j^{eq}$ .

##### а) Группы изотропии

В разделе 1.3.2.2 мы убедились, что пространство параметра порядка  $\varepsilon_n = (\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n)$  является неприводимым под действием группы образа  $I_0 \in O(n)$ . Не существует подпространства  $\varepsilon_n$  инвариантного относительно  $I_0$ . Однако направление каждого вект-



ора  $\eta$  в  $\varepsilon_n$  инвариантно относительно некоторой подгруппы  $I_\eta$  группы  $I_0$ . Группа  $I_\eta$ , которая представляет собой полный набор элементов группы  $I_0$ , оставляющих неизменным вектор  $\eta$ , называется *группой изотропии*  $\eta$  (или *малой группой*  $\eta$ ). Следуя той же логике, получим, что группа симметрии  $G$  фазы, стабильной ниже  $T_c$ , связана с группой изотропии  $I_{\eta^{eq}}$  вектора  $\eta^{eq} = (\eta_1^{eq}, \eta_2^{eq}, \dots, \eta_n^{eq})$ , соответствующего абсолютному минимуму свободной энергии, соотношением  $G = I_{\eta^{eq}} \times K$ , где  $K$  – ядро гомоморфизма  $G_0 \rightarrow I_0$ .

#### б) Орбита, страт

Поскольку  $\eta$  не инвариантен относительно действия всех элементов  $I_0$ , то элементы  $I_0$  генерируют из заданного вектора  $\eta$  набор различных векторов  $\eta(p)$ , который образует *орбиту* (или *звезду*) вектора  $\eta$ . Группы изотропии  $I_\eta^{(p)}$  и  $I_\eta^{(q)}$  любых двух векторов  $\eta(p)$  и  $\eta(q)$ , принадлежащих одной орбите, сопряжены в группе  $I_0$ . Этот вывод справедлив и в приложении к орбите  $\eta^{eq}$  абсолютного минимума функции  $F$ , следовательно, группы  $G^{(p)}$ , такие как  $G^{(p)}/K = I_\eta^{(q)}$ , сопряжены в  $G_0$ .

Два вектора, группы изотропии которых сопряжены в  $I_0$ , не обязательно принадлежат одной орбите. Если они принадлежат разным орбитам, то эти орбиты называются орбитами *одного типа*. Набор всех орбит данного типа (то есть характеризующихся группами изотропии, сопряженными в группе  $I_0$ ) называется *стратом*. Различные орбиты страта содержат одинаковое число векторов и соответствуют одинаковой кратности вырождения свободной энергии. Однако эти различные орбиты отвечают различным значениям свободной энергии.

#### в) Минимальные и Максимальные группы изотропии

Группа изотропии  $I_\eta$  вектора  $\eta$  может оставлять без изменения другие векторы пространства  $\varepsilon$ . Эти векторы (как и  $\eta$ ) образуют подпространство  $\varepsilon_\eta$  пространства  $\varepsilon$ , каждый вектор которого инвариантен относительно группы  $I_\eta$ . Это подпространство принято называть *многообразием изотропии* группы  $I_\eta$ . Если группа  $I_0$  конечна, то подпространство  $\varepsilon_\eta$  принадлежит страту вектора  $\eta$ . Группы изотропии  $I_\eta$  направлений всех векторов в  $\varepsilon$  имеют общую

подгруппу  $I_k$ , которая может состоять из одного тождественного преобразования. Группа  $I_k$  - инвариантная подгруппа группы  $I_0$  и всех групп  $I_\eta$ . Следовательно, она является группой изотропии всех векторов страта (так как она самосопряжена). Этот страт содержит непрерывный набор различных векторных направлений. Если вектор  $\eta \in \varepsilon$  не принадлежит данному страту, то он образует *симметричное направление* в  $\varepsilon$ : его группа изотропии содержит группу  $I_k$  как *прямую подгруппу*. Многообразие изотропии группы  $I_\eta$  называют *симметричным многообразием*.

Для групп изотропии  $I_\eta$  существует определенный порядок с точностью до сопряжения в группе  $I_0$ . Так, для двух направлений  $\eta$  и  $\eta'$  группы изотропии  $I_\eta$  и  $I_{\eta'}$  могут удовлетворять условию включения  $I_\eta \subset I_{\eta'}$  с точностью до сопряжения (то есть  $I_\eta$  принадлежат группе сопряжения  $I_{\eta'}$ ). Если направление  $\eta$  таково, что группа  $I_\eta$  не является подгруппой никакой группы изотропии, то группа  $I_\eta$  называется *максимальной группой изотропии* и  $\eta$  можно назвать *максимально симметричным направлением* в  $\varepsilon$ .

### 1.3.2.5. Иллюстрация предложенных понятий и методов

Построим, на основании сформулированных в разделе 1.2.2 достаточно абстрактных математических концепций, более понятную кристаллогеометрическую картину, применив их к случаю двумерного пространства параметра порядка  $\varepsilon_2 = (v_x, v_y) = (\eta_1, \eta_2)$  в группе  $G_0 = 4/mmm$ . Набор различных матриц представления параметра порядка  $(v_x, v_y) = (\eta_1, \eta_2)$  этой группы, которые описывают действия соответствующих элементов симметрии на компоненты параметра порядка, приведены в таблице 1.3. Они образуют векторное представление  $E_u$  группы  $4/mmm$ . Легко видеть, что совокупность элементов соответствует группе образа  $I_0 = 4mm$  (нижняя строка таблицы 1.3). Группы  $4/mmm$  и  $4mm$  имеют порядок 16 и 8, соответственно, и, следовательно, ядром гомоморфизма  $G_0 \rightarrow I_0$  является группа  $K$  порядка 2, состоящая из идентичного элемента  $E$  и плоскости отражения  $m_z$ . Группы изотропии

Таблица 1.3. Элементы симметрии группы  $4/mmm$ , соответствующие им матрицы преобразования и элементы группы  $I_0(4mm)$

$G_0=P4/mmm$ $m$	$E; m_z$	$4; \bar{4}$	$2; \bar{1}$	$4_3; \bar{4}_3$
$E_u$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$
$I_0(E_u)$	1	$4_1$	$4_2$	$4_3$

$G_0=P4/mmm$ $m$	$m_x; 2_y$	$m_y; 2_x$	$m_{xy}; 2_{\bar{xy}}$	$m_{\bar{xy}}; 2_{xy}$
$E_u$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$
$I_0(E_u)$	$m_x$	$m_y$	$m_{xy}$	$m_{\bar{xy}}$

различных направлений ( $\eta_1, \eta_2$ ), являющиеся подгруппами  $I_0$ , можно получить как фактор-группы ( $G/K$ ) с помощью простейшего геометрического анализа рисунка 1.6.

К сожалению, такой простой «графический» метод нахождения групп изотропии может быть реализован лишь для образов  $I_0$  в пространствах низкой размерности ( $d \leq 3$ ), но становится неприменимым в случае параметров порядка, преобразующихся по неприводимым представлениям более высоких размерностей. Именно поэтому нам следует воспользоваться более универсальным алгоритмом в пространстве  $n$ -мерного параметра порядка. Еще одним преимуществом такого метода является то, что все существующие компьютерные программы, используемые для нахождения групп изотропии (типичный пример – ISOTROPY [12, 17]), оперируют матричными формами элементов симметрии в многомерных пространствах, в которых образы  $I_0$  – их векторные представления.

Процедура начинается с нахождения  $n$ -мерных инвариантных векторов (в нашем случае  $n=2$ ) действием всех

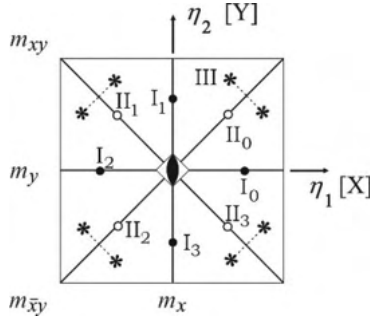


Рис.1.6. Орбиты трех типов, соответствующих группе образа  $4mm$ :  $[\pm(v_x, 0); \pm(0, v_x)]$  (орбита I),  $[\pm(v_x, \pm v_x)]$  (орбита II), and  $[\pm v_x, \pm v_y]$  (орбита III).

элементов симметрии (матриц) точечной группы в пространстве  $\mathcal{E}_2$ , то есть с нахождения орбит  $\eta$ :

$$E: \begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} \rightarrow \eta_1 = \eta_1 \rightarrow \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix};$$

$$4: \begin{pmatrix} & 1 \\ -1 & \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} \rightarrow -\eta_1 = \eta_2 \rightarrow \eta_1 = \eta_2 = 0 \rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix};$$

$$2: \begin{pmatrix} -1 & \\ & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} \rightarrow -\eta_1 = \eta_1 \rightarrow \eta_1 = \eta_2 = 0 \rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix};$$

$$4_3: \begin{pmatrix} & -1 \\ 1 & \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} \rightarrow -\eta_2 = \eta_1 \rightarrow \eta_1 = \eta_2 = 0 \rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix};$$

$$m_x: \begin{pmatrix} -1 & \\ & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} \rightarrow -\eta_1 = \eta_1 \rightarrow \begin{matrix} \eta_1 = 0 \\ \eta_2 = \eta \neq 0 \end{matrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ \eta \end{pmatrix} \text{ или } \begin{pmatrix} 0 \\ -\eta \end{pmatrix};$$

$$m_y: \begin{pmatrix} 1 & \\ & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} \rightarrow -\eta_2 = \eta_2 \rightarrow \begin{matrix} \eta_1 = \eta \neq 0 \\ \eta_2 = 0 \end{matrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \eta \\ 0 \end{pmatrix} \text{ или } \begin{pmatrix} -\eta \\ 0 \end{pmatrix};$$

$$m_{xy}: \begin{pmatrix} & -1 \\ -1 & \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{matrix} -\eta_2 = \eta_1 \\ -\eta_1 = \eta_2 \end{matrix} \rightarrow \eta_1 = -\eta_2 = \eta \neq 0 \rightarrow \begin{pmatrix} \eta \\ -\eta \end{pmatrix} \text{ или } \begin{pmatrix} -\eta \\ \eta \end{pmatrix};$$

$$m_{\bar{x}y}: \begin{pmatrix} & 1 \\ 1 & \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{matrix} \eta_2 = \eta_1 \\ \eta_1 = \eta_2 \end{matrix} \rightarrow \eta_1 = \eta_2 = \eta \neq 0 \rightarrow \begin{pmatrix} \eta \\ \eta \end{pmatrix} \text{ или } \begin{pmatrix} -\eta \\ -\eta \end{pmatrix}.$$

У рассматриваемой группы формируются три типа орбит (то есть три страта):

(I) Орбита векторов  $(\eta_1 \neq 0, \eta_2 = 0) = (\eta, 0) = (v_x, 0)$ , которая содержит еще три вектора:  $(-v_x, 0)$ ,  $(0, v_x)$  и  $(0, -v_x)$ . Ее группа изотропии с точностью до сопряжения есть группа порядка 2:  $I_1 = (E, m_y)$ . Многообразие изотропии группы  $I_1$  сводится к линии  $\pm(v_x, 0)$ , которая обладает *максимальной симметрией* в  $\mathcal{E}_2$ , то есть ее группа изотропии является *максимальной*.

(II) Орбита векторов  $(\eta_1 = \eta_2 \neq 0) = (\eta, \eta) = (v_x, v_x)$  включает векторы  $(v_x, -v_x)$ ,  $(-v_x, -v_x)$ , и  $(-v_x, v_x)$ . Их группа изотропии, тоже порядка 2,  $I_2 = (E, m_{\bar{x}y})$ . Опять многообразие изотропии оказывается линией высокой симметрии в  $\mathcal{E}_2$  – биссектрисой квадрата и соответствует *максимальной* группе изотропии.

(III) Орбита векторов  $(\eta_1 \neq \eta_2 \neq 0) = (\eta_1, \eta_2) = (v_x, v_y)$  с  $v_x \neq v_y \neq 0$ . В этой орбите восемь различных векторов:  $(\pm v_x, \pm v_y)$  and  $(\pm v_y, \pm v_x)$ . Группой изотропии любого из них является единичный элемент  $E$ . Такая группа изотропии получается для всех орбит векторов  $(v_x, v_y)$  «общего направления» в плоскости  $(v_x, v_y)$ . Страт, соответствующий этой группе изотропии состоит из всех направлений в плоскости за исключением направлений, соответствующих двум первым орбитам. Такое общее направление соответствует *минимальной группе изотропии*.

Очевидно, что вектор  $(0) = (\eta_1 = \eta_2 = 0) = (v_x = v_y = 0)$  соответствует исходному состоянию и его группа  $I_0 = 4mm$ .

В рассмотренном примере мы установили группы изотропии каждого из направлений в двумерном пространстве просто проверяя, какой из восьми элементов группы  $I_0 = 4mm$  оставляет направление соответствующего вектора неизменным.

Орбиты векторов (I) и (II) демонстрируют подобные свойства, а именно: векторы, входящие в них, преобразуются друг в друга, образуя две независимые звезды. Это означает, что группы-звезды векторов относятся к двум разным минимумам свободной энергии, то есть инвариантные векторы (I) и (II) определяют разные фазы

системы. Формирование  $m$ -лучевых звезд означает  $m$ -кратное вырождение энергии соответствующих низкосимметричных состояний, что, в свою очередь, предсказывает возникновение  $m$  эквивалентных доменов в этом состоянии.

Таким образом, рассматривая Вводный Пример в кристаллогеометрических терминах, приходим к выводу, что если в кристалле симметрии  $G_0 = P4/mmm$  компоненты параметра порядка преобразуются по двумерному неприводимому представлению  $E_u$ , то на его фазовой диаграмме могут появиться четыре фазы:

$$\begin{aligned} 0: & \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \text{I: } \begin{pmatrix} \eta \\ 0 \end{pmatrix}_0, \begin{pmatrix} 0 \\ \eta \end{pmatrix}_1, \begin{pmatrix} -\eta \\ 0 \end{pmatrix}_2, \begin{pmatrix} 0 \\ -\eta \end{pmatrix}_3; \\ \text{II: } & \begin{pmatrix} \eta \\ \eta \end{pmatrix}_0, \begin{pmatrix} -\eta \\ \eta \end{pmatrix}_1, \begin{pmatrix} -\eta \\ -\eta \end{pmatrix}_2, \begin{pmatrix} \eta \\ -\eta \end{pmatrix}_3; \quad \text{III: } \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Следует особо подчеркнуть, что предсказание сделано в результате безмодельного рассмотрения и никаких разложений свободной энергии для этого не проводилось.

### 1.3.2.6. Определение пространственных групп низкосимметричных фаз

Если ниже  $T_C$  абсолютному минимуму разложения функции свободной энергии по параметру порядка соответствует набор компонент параметра порядка  $(\eta_1^0, \eta_2^0, \dots, \eta_n^0)$ , то инвариантная группа симметрии  $G$  низкосимметричной фазы является максимальной подгруппой группы  $G_0$ , которая оставляет инвариантным вектор  $\boldsymbol{\eta}_0 = (\eta_1^0, \eta_2^0, \dots, \eta_n^0)$  в пространстве параметра порядка. При этом выполняется соотношение  $G = I_G \times K$ , в котором  $I_G$  это группа изотропии направления, определяемого вектором  $\boldsymbol{\eta}_0$ , а  $K$  - ядро гомоморфизма  $G_0 \rightarrow I_0$ . Для структурных фазовых переходов преимущество использования образа  $I_0$  при нахождении  $G$  очевидно:  $I_0$  это конечная группа, оперировать которой проще, чем группой  $G_0$  бесконечного порядка.  $G$  является одной из 230 простран-

ственных групп. Следовательно, определив вектор  $\eta_0$ , мы можем установить  $G$  в три действия: 1) Найти  $K$  и  $I_0$ ; 2) Найти группу изотропии; 3) Идентифицировать пространственную группу  $G$ . Последнее состоит из определения точечной группы  $\hat{G}$ , решетки Браве структуры симметрии  $G$  и, наконец, нахождения винтовых осей и плоскостей скользящего отражения, входящих в  $G$ .

В качестве иллюстрации процедуры рассмотрим неприводимое представление  $\Gamma_1(\mathbf{k}_8)$  [6] пространственной группы  $Fm\bar{3}m$ , характеризуемое вектором  $\mathbf{k}_8 = \frac{3}{4}\mathbf{a}^* + \frac{1}{2}\mathbf{b}^* + \frac{1}{4}\mathbf{c}^*$  обратного пространства, где  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$  и  $\mathbf{c}^*$  - базисные векторы гранецентрированной кубической (ГЦК) зоны Бриллюэна в этом пространстве.

а) Образ  $\Gamma_1(\mathbf{k}_8^*)$ .

Вектор  $\mathbf{k}_8$  направлен в точку W ГЦК зоны Бриллюэна. Так как  $G_0 = Fm\bar{3}m$  пространственная группа симорфная, малые неприводимые представления  $\hat{\tau}_i(\mathbf{k}_8)$  совпадают с обычными неприводимыми представлениями точечной группы  $\hat{G}(\mathbf{k}_8) = \bar{4}2m$  [6, 7]. Из пяти неприводимых представлений  $\hat{\tau}_i$  группы  $\bar{4}2m$  выберем полно-симметричное  $\hat{\tau}_1$ . Отношение порядков групп  $[G_0]=48$  и  $[\hat{G}(\mathbf{k}_8)]=8$  равно 6, следовательно, звезда  $\mathbf{k}_8^*$  имеет 6 лучей:  $\mathbf{k}_8^{(1)}$ ,  $\mathbf{k}_8^{(2)} = -\mathbf{k}_8^{(1)}$ ,  $\mathbf{k}_8^{(3)} = 3_1 \cdot \mathbf{k}_8^{(1)}$ ,  $\mathbf{k}_8^{(4)} = -\mathbf{k}_8^{(3)}$ ,  $\mathbf{k}_8^{(5)} = 3_2^2 \cdot \mathbf{k}_8^{(1)}$ ,  $\mathbf{k}_8^{(6)} = -\mathbf{k}_8^{(5)}$ . Таким образом, неприводимое представление, построенное из  $\hat{\tau}_1$ , будет шестимерным. В то же время  $G_0$  изоморфна произведению  $\hat{G}_0 \times T$ , где  $\hat{G}_0$  - точечная группа, соответствующая  $G_0$ , а  $T$  - группа примитивных трансляций. Тогда образ  $I_0$  группы  $G_0$  для представления  $\Gamma_1(\mathbf{k}_8^*)$  можно выразить как  $I_0 = I_T \times I_{\hat{G}_0}$ , где  $I_T$  это образ  $T$ , а  $I_{\hat{G}_0}$  - образ группы элементов симметрии  $\{R|0\}$ , изоморфной  $\hat{G}_0$ . Группа  $I_T$  имеет порядок 32 и генерируется тремя  $6 \times 6$  матрицами:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{a} &= \left[ \begin{array}{cc|cc|cc} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{array} \right], \quad \mathbf{b} = \left[ \begin{array}{cc|cc|cc} 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \end{array} \right], \\
 \mathbf{a+b+c} &= \left[ \begin{array}{cc|cc|cc} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{array} \right]. \tag{1.38}
 \end{aligned}$$

Группа  $I_{\hat{G}_0}$  имеет порядок 48, изоморфна  $\hat{G}_0 = m\bar{3}t$  и генерируется матрицами:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{A} &= \left[ \begin{array}{cc|cc|cc} 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ \hline 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{array} \right], \quad \mathbf{B} = \left[ \begin{array}{cc|cc|cc} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ \hline 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \end{array} \right], \\
 \mathbf{C} &= \left[ \begin{array}{cc|cc|cc} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ \hline 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{array} \right], \quad \mathbf{D} = \left[ \begin{array}{cc|cc|cc} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{array} \right]. \tag{1.39}
 \end{aligned}$$

Таким образом, группа образа  $I_0$  состоит из  $32 \times 48 = 1536$  элементов.

*б) Разложение по параметру порядка.*



Построим базис инвариантов, соответствующий образу  $I_0$ , для чего используем простой метод, учитывающий специфическую форму матриц  $I_0$ . Заметим, что все матрицы в (1.38) и (1.39) состоят из трех *диагональных* блоков, по отдельности действующих на три набора компонент параметра порядка  $(\eta_1, \eta_2)$ ,  $(\eta_3, \eta_4)$  и  $(\eta_5, \eta_6)$ , образующих шестимерное пространство  $\mathcal{E}_6$  представления  $\hat{\tau}_i(k_8)$ . Следовательно, искомые инвариантные полиномы можно получить как функции пар переменных  $(\eta_i, \eta_{i+1})$  ( $i=1, 3, 5$ ), инвариантные относительно действия набора матриц  $2 \times 2$ :

$$\begin{pmatrix} & 1 \\ -1 & \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & \\ & -1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -1 & \\ & -1 \end{pmatrix}.$$

Данные матрицы порождают группу, идентичную той, что приведена в Таб.1.3, то есть изоморфную  $4mm$ , базисными инвариантами которой являются  $\rho_i^2$  и  $\rho_i^4 \cdot \cos(4\theta_i)$  ( $\eta_i = \rho_i \cos \theta$ ,  $\eta_{i+1} = \rho_i \sin \theta$ ). Любая функция таких инвариантов будет инвариантна относительно любой подгруппы группы образа  $I_0$ . Нас интересуют полиномы степени  $n$ , которые также инвариантны относительно матриц (1.39). Легко видеть, что порожденный этими матрицами набор осуществляет перестановку инвариантов с индексом  $i$ . Следовательно, решением данной задачи являются полиномы по  $\rho_i^2$  и  $\rho_i^4 \cdot \cos(4\theta_i)$ , инвариантные относительно перестановки индексов  $i$ . Полиномов *третьей степени* не существует, а полиномы четвертой степени легко вычислить. В конечном итоге получаем разложение 4-ой степени по параметру порядка, соответствующее образу  $I_0$ :

$$\begin{aligned} F(T, \rho_i, \theta_i) = F_0(T) + \frac{\alpha}{2} \left( \sum_{i=1}^3 \rho_i^2 \right) + \frac{\beta_1}{2} \left( \sum_{i=1}^3 \rho_i^4 \right) \\ + \frac{\beta_2}{2} \left( \sum_{i=1, i \neq j}^3 \rho_i^2 \rho_j^2 \right) + \frac{\beta_3}{2} \left( \sum_{i=1}^3 \rho_i^4 \cos(4\theta_i) \right). \end{aligned} \quad (1.40)$$

в) Ядро гомоморфизма  $G_0 \rightarrow I_0$  и группа изотропии  $I_G$ .

Подчеркнем еще раз, что образ  $I_0$  имеет подгруппу  $I_{\hat{G}_0}$ , изоморфную группе  $\hat{G}_0$ . Тогда, поскольку  $G_0$  симорфна, ядро гомоморфизма  $G_0 \rightarrow I_0$  обязательно совпадает с подгруппой  $T$  трансляций группы  $G_0$ . Группа образа  $T$  имеет порядок 32, значит ядро  $K$  является подгруппой пониженного в 32 раза порядка группы  $T$ . Иными словами, элементарная ячейка группы трансляций бесконечного порядка  $T$  в 32 раза больше ячейки  $(a, b, c)$  ГЦК решетки, а ее базисными векторами являются

$$\begin{aligned} a_k &= 2(a-b+c) = 2a(100), \quad b_k = 2(a+b-c) = 2a(010), \\ c_k &= 2(-a+b+c) = 2a(001), \end{aligned} \quad (1.41)$$

где

$$a = \frac{a}{2}(110), \quad b = \frac{a}{2}(011), \quad c = \frac{a}{2}(101). \quad (1.42)$$

Легко убедиться, что  $(a_k \cdot (b_k \times c_k)) = 32(a \cdot (b \times c))$ .

Предположим, что в шестимерном пространстве, в котором действуют матрицы (1.38) и (1.39), при некоторых значениях коэффициентов разложения свободной энергии абсолютному минимуму соответствует направление  $(\eta - \eta \ 0 \ 0 \ 0 \ 0)$  в пространстве пара-метра порядка [в уравнениях (1.30) и (1.31) достаточно легко показать, что это имеет место при  $\beta_3 > 0$ ,  $\beta_2 > \beta_1 - \beta_3 > 0$ ]. Группа изотропии  $I_G$  содержит те элементы  $I_0$ , которые не перемещают многообразие  $(\eta_1, \eta_2)$  в пространстве параметра порядка и которые оставляют инвариантным верхний диагональный блок. Поскольку  $I_0$  действует на многообразие как группа  $4mm$ , то среди ее элементов только два ( $E$  и  $m_{xy}$ ) оставляют направление  $[11]$  неизменным, и они представлены  $2 \times 2$  матрицами  $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$  и  $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$  (см. Табл.1.3). Проверка матриц (1.38) и (1.39) показывает, что  $I_G$  генерируется матрицами, у которых верхним диагональным блоком является одна из этих двумерных матриц. Следовательно, только матрицы  $S$ -типа из (1.39) или  $C \times B$  и  $C \times D$  входят в  $I_G$ . Значит  $I_G$  порождена подгруппой  $I_0$  порядка 16, состоящей из матриц  $B$ ,  $C$ ,  $D$ , и подгруппами  $I_T$  порядка 8, у которых соответствующим диагональ-

ным блоком является  $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ ,  $I_G$  получается путем перемножения этих двух наборов; его порядок равен  $8 \times 16 = 128$ , то есть он в 12 раз ниже, чем у  $G_0$ .

г) Точечная группа  $\hat{G}$ . Решетка Браве  $G$ .

При изоморфном отображении группы, порожденной матрицами из (1.39), на группу  $m\bar{3}t$  возникает следующее соответствие элементов: А – ось вращения третьего порядка  $3_{xyz}$ , В – ось вращения четвертого порядка  $4_x$ , С – ось вращения второго порядка  $2_{\bar{y}z}$  и, наконец, D – инверсия  $I$ . Группа изотропии выбранного нами в пространстве пара-метра порядка направления содержит матрицы С,  $C \times B$  и  $C \times D$ . Следовательно, группа симметрии низкосимметричной фазы содержит соответствующие им элементы  $\{2_{\bar{y}z}|0\} \times K$ ,  $\{4_x|a+b+c\}$ , и  $\{\bar{1}|a+b+c\}$ . Поскольку  $K$  это группа примитивных трансляций (1.41), а отображаемые генераторы  $I_G$  тоже относятся к примитивным трансляциям в  $G_0$ , мы получаем, что точечная группа  $\hat{G}$  порождается элементами  $I$ ,  $4_x$  и  $2_{\bar{y}z}$ . Это кристаллографическая точечная группа  $4_x/m\bar{3}t$  порядка 16, поворотная ось четвертого порядка которой направлена параллельно оси  $X$ .

Группа  $4_x/m\bar{3}t$  относится к тетрагональному классу, а трансляционная группа кристалла  $T_G$  в низкосимметричной фазе пространственной симметрии  $G$  задает одну из тетрагональных решеток Браве (либо примитивную  $P$ , либо объёмно-центрированную  $I$ ) этого класса. Идентификация новой (по отношению ГЦК) решетки Браве состоит из двух операций:

(1) *Определение базисных трансляций  $T_G$* . Поскольку понижение порядка  $T_G$  по сравнению с  $T$  происходит в 4 раза ( $[G_0]/[G]=4$ ), базисные трансляции  $T_G$  должны описывать ячейку в 4 раза большего объема, чем  $(a,b,c)$ . Такому условию удовлетворяет базис

$$\begin{aligned} a'_G &= -a+b+c = a(001), & b'_G &= a+b-c = a(010), \\ c'_G &= a+c = a(1\frac{1}{2}\frac{1}{2}). \end{aligned} \quad (1.43)$$

(2) Сравнение базиса (1.43) с стандартными установками решеток Браве, представленными, например, в таблицах [7, 8]. Две решетки Браве тетрагональных классов задаются следующими базисными трансляциями (ось четвертого порядка  $4_x || X$ ):

$P$ -решетка :  $C(1\ 0\ 0)$ ,  $A(0\ 1\ 0)$ ,  $A(0\ 0\ 1)$ ,

$$I\text{-решетка} : \left(\frac{C}{2}\ \frac{A}{2}\ \frac{A}{2}\right), \left(-\frac{C}{2}\ \frac{A}{2}\ \frac{A}{2}\right), \left(\frac{C}{2}\ \frac{A}{2} - \frac{A}{2}\right). \quad (1.44)$$

Для идентификации решетки Браве, задаваемой трансляциями  $\mathbf{a}'_G, \mathbf{b}'_G, \mathbf{c}'_G$  из (1.43), следует построить ячейку, которая имеет тот же объем, что и ячейка  $(\mathbf{a}'_G \times \mathbf{b}'_G) \cdot \mathbf{c}'_G$ , и при этом соответствует геометрии одной из решеток (1.44). Легко видеть, что комбинации

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_G = \mathbf{c}'_G &= \left(a\ \frac{a}{2}\ \frac{a}{2}\right), \mathbf{b}_G = \mathbf{a}'_G + \mathbf{b}'_G - \mathbf{c}'_G = \left(-a\ \frac{a}{2}\ \frac{a}{2}\right), \\ \mathbf{c}_G &= \mathbf{b}'_G - \mathbf{c}'_G = \left(-a\ \frac{a}{2} - \frac{a}{2}\right) \end{aligned} \quad (1.45)$$

образуют стандартный набор трансляций, характерный для объёмно-центрированной решетки Браве  $I$  из (1.44). Таким образом, трансляции  $\mathbf{a}_G, \mathbf{b}_G, \mathbf{c}_G$  образуют объёмно-центрированную решетку  $I$  низкосимметричной фазы.

д) *Пространственная группа  $G$ .*

Итак, мы выяснили, что группа  $G$  содержит элементы  $\{2_{\bar{y}z}|0\}$ ,  $\{4_x|\mathbf{c}\} = \left\{4_x \left| \frac{C}{4}\ 0\ \frac{A}{2} \right.\right\}$ ,  $\{\bar{1}|\mathbf{c}\} = \left\{\bar{1} \left| \frac{C}{4}\ 0\ \frac{A}{2} \right.\right\}$  и их произведения. Для идентификации пространственной группы  $G$  (ее символа и номера), чьей фактор-группой является  $\hat{G}=4/mmm$ , необходимо выяснить характер оси четвертого порядка (простая или винтовая) и трех

плоскостей отражения  $m_x$ ,  $m_y$  и  $m_{yz}$  (простое или скользящее отражение). Определяем элементы

$$\left\{4_x \left| \frac{C}{4} \ 0 \ \frac{A}{2} \right. \right\}, \left\{m_x \left| \frac{C}{4} \ 0 \ \frac{A}{2} \right. \right\}, \{m_y | 0\}, \left\{m_{yz} \left| \frac{C}{4} \ 0 \ \frac{A}{2} \right. \right\},$$

которые образуют нестандартную кристаллографическую установку. Для приведения ее к табличной необходимо проделать перестановку осей ( $x \rightarrow z$ ,  $z \rightarrow y$ ,  $y \rightarrow x$ ):

$$\left\{4_z \left| \frac{A}{2} \ 0 \ \frac{C}{4} \right. \right\}, \left\{m_z \left| \frac{A}{2} \ 0 \ \frac{C}{4} \right. \right\}, \{m_x | 0\}, \left\{m_{xy} \left| \frac{A}{2} \ 0 \ \frac{C}{4} \right. \right\}.$$

Теперь легко видеть, что ось вращения четвертого порядка является *винтовой* с несобственной (частичной) трансляцией равной  $1/4$  периода  $C$ . Плоскость отражения  $m_z$  - плоскость скользящего отражения с несобственной трансляцией  $A/2$ ,  $m_x$  - простая зеркальная плоскость, а  $m_{xy}$  - скользящего отражения с несобственной трансляцией  $C/4$ . Используя таблицы [7-9], окончательно идентифицируем  $G=I4_1/amd$ .

### 1.3.3. Радиальная задача и ее решение

#### 1.3.3.1. Особая форма потенциала Ландау

Решив угловую задачу, мы нашли, не прибегая к модельным упрощениям, возможные низкосимметричные состояния системы, которые могут быть стабилизированы выбранным параметром порядка (неприводимым или приводимым), и установили структуру решений уравнений состояния, отвечающих минимумам свободной энергии, то есть указали число отличных от нуля компонент параметра порядка в каждом устойчивом состоянии и установили некоторые дополнительные функциональные соотношения между ними.

Решение радиальной задачи начинается с нахождения зависимостей равновесных значений компонент параметра порядка

( $\eta_j$ ) от феноменологических коэффициентов разложения свободной энергии (потенциала Ландау), которые, в свою очередь, зависят от внешних условий (температуры, давления, концентрации) [11]. Эти зависимости равновесных значений ( $\eta_j^{eq}$ ) позволяют оценить аномальность критического поведения различных физических параметров, затронутых фазовым переходом: восприимчивостей, теплоемкости и т.д. Полученная информация позволяет построить фазовую диаграмму в пространстве внешних параметров, которая содержит линии переходов-границ фаз, показывает форму и ширину областей сосуществования фаз (для переходов первого рода) и, во многих случаях, наличие и локализацию особых точек. Становится возможным сделать заключения о изменениях диаграммы во внешних (сопряженных) полях и влиянии поля на вид и величину аномалий, а также описать динамику параметра порядка, используя уравнения движения подобно тому, как выведены уравнения Ландау-Халатникова [18] и Ландау-Лифшица [19].

Хотя общая форма потенциала Ландау  $F(T, P, \eta_j)$ , как было показано в разделе 1.3.2, полностью определяется симметрией параметра порядка, зависимость равновесных компонент последнего от феноменологических коэффициентов во многом определяется видом специфических моделей, выбранных для  $F$ , а именно: (1) максимальной степенью компонент ( $\eta_j$ ), которой ограничено разложение  $F$ ; (2) знака-ми и функциональным видом зависимости внешних параметров, выбранных для феноменологических коэффициентов; (3) максимальной степенью членов, описывающих взаимодействие первичного и вторичного параметров порядка, которые, как было показано в разделе 1.2.4, ренормализуют коэффициенты разложения свободной энергии по первичному параметру порядка.

Обычно выбор модельного потенциала Ландау оказывается в определенной степени *произвольным* и в существенной степени обусловлен достаточно прагматичными соображениями: выбирают как *минимально «необходимые»* степени по  $\eta_j$ , так и степени членов, описывающих взаимодействие с вторичными параметрами порядка, позволяющие наиболее адекватно описать совокупность экспериментальных данных, таких как наблюдаемую последовательность

фаз и вид критических аномалий. В такой же прагматичной манере выбирается зависимость (линейная функция или константа) феноменологических коэффициентов от внешних термодинамических переменных. Такая процедура выглядит логичной для феноменологического подхода, так как «экономичные» модели с минимальным числом феноменологических переменных дают наиболее реалистичные предсказания. На примерах, рассматриваемых в данном разделе, мы продемонстрируем, как степень произвольности в выборе потенциала Ландау может быть сведена к минимуму, если следовать ряду простых правил.

Далее мы продемонстрируем основные результаты, полученные при решении радиальной задачи в приложении к типичным моделям, содержащим только инварианты четных степеней, то есть допускающим фазовые переходы второго рода. Модели с инвариантами нечетных степеней в свободной энергии будут рассмотрены в Главе 2. Поскольку специфические особенности моделей в существенной степени зависят от числа  $n$  компонент параметра порядка и от соответствующей группы образа, мы, так же, как ранее в разделах 1.3.2.1 и 1.3.2.2, последовательно будем усложнять задачу, увеличивая показатель степени  $n$ .

### 1.3.3.2. Решения радиальной задачи для разложений по степеням однокомпонентного параметра порядка

#### а) Каноническая модель перехода первого рода

В разделе 1.2.2.4 было показано, что простейшее разложение свободной энергии (1.2) с однокомпонентным параметром порядка, ограниченное четвертой степенью, описывает единственный переход второго рода при температуре  $T_c$  между высоко- и низкосимметричной фазами. Другим каноническим примером является разложение до шестой степени

$$F_L(P, T, \eta) = F_0(P, T) + a_1 \eta^2 + a_2 \eta^4 + a_3 \eta^6, \quad (1.46)$$

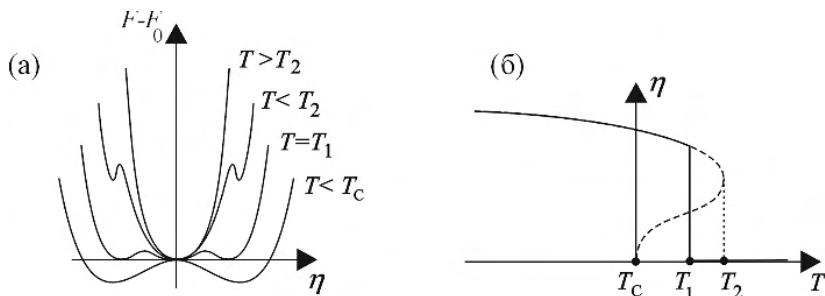


Рис.1.7. (а) Изменение формы неравновесного потенциала  $F-F_0$ , задаваемого уравнением (1.46), при изменении температуры. (б) Температурная зависимость параметра порядка  $\eta(T)$ .

которое описывает, в предположении  $a_1 = a_{10}(T-T_C)$ ,  $a_2 < 0$  и  $a_3 > 0$ , уже и переход первого рода между этими же фазами. Разложение (1.46) соответствует однокомпонентному параметру порядка, группой образа которого является  $I_0 = \bar{1}$ . Такое разложение свободной энергии позволяет, несмотря на простоту формы, рассматривать как непрерывные (второго рода) так и скачкообразные (первого рода) фазовые переходы.

Уравнения состояния и условия устойчивости, минимизирующие энергию  $F$ , имеют вид:

$$\frac{dF}{d\eta} = 2\eta(a_1 + 2a_2\eta^2 + 3a_3\eta^4) = 0, \quad (1.47)$$

$$\frac{d^2F}{d\eta^2} = a_1 + 6a_2\eta^2 + 12a_3\eta^4 \geq 0. \quad (1.48)$$

Результаты решения уравнений (1.47) и (1.48) графически представлены на Рис.1.7: при  $T > T_2 = T_C + a_2^2/3a_3$  стабильна единственная фаза, а именно исходная высокосимметричная (I), соответствующая  $\eta_I^{eq} = 0$ . При  $T = T_2$ , в фазе II, значение параметра порядка становится

$$\eta_{II}^2 = \frac{-a_2 \pm \sqrt{a_2^2 - 3a_1a_3}}{3a_3}, \quad (1.49)$$



но фаза еще метастабильна [то есть соответствует не абсолютному минимуму кривой  $(F(\eta)-F_0)$ ]. С ростом температуры фаза I становится все более стабильной. При выполнении дополнительного условия  $F(\eta)=F_0$ , то есть при

$$T_1=T_C + \frac{a_2^2}{4a_{10}a_3}, \quad (1.50)$$

фазы I и II устойчивы в равной мере. Ниже  $T_1$  фаза I становится менее стабильной, чем II и остается метастабильной до того момента, когда  $a_1$  меняет знак при  $T=T_C$ .

Из вышесказанного очевидны следующие отличительные черты переходов первого рода:

(1) Такие переходы характеризуются наличием *области сосуществования* двух фаз I и II шириной

$$\Delta T = T_2 - T_C = a_2^2/3a_3, \quad (1.51)$$

внутри которой первая фаза стабильна, а вторая метастабильна ( $T>T_1$ ), а потом наоборот ( $T<T_1$ ). Хотя переход может произойти при любой температуре внутри интервала  $\Delta T$ , наиболее вероятной для него является температура  $T_1$ , при которой обе фазы одинаково стабильны и имеют равные свободные энергии. Как следствие, обычно при переходах первого рода наблюдается *температурный гистерезис*, поскольку температуры переходов при нагревании и охлаждении будут разными.

(2) В точке перехода первого рода имеет место скачок функции  $\eta(T)$  пара-метра порядка:

$$\Delta\eta(T_1) = -a_2/6a_3. \quad (1.52)$$

Ниже  $T_1$  величина параметра порядка  $\eta$  растет при понижении температуры по закону, выражаемому уравнением (1.49).

(3) Для перехода первого рода характерно наличие скрытой теплоты  $L$ , которая появляется из-за скачка  $\eta(T)$  в точке перехода.

Скрытая теплота перехода равна изменению энтропии системы при температуре фазового перехода  $T_1$  (или  $T_C$  в случае непрерывного перехода) из фазы I в II:  $\Delta S = S_{II} - S_I$ ;  $L = T_1 \cdot \Delta S(T_1)$ . Энтропия каждой из фаз может быть представлена как

$$S = - \left( \frac{\partial F_{eq}}{\partial T} \right)_P = - \left( \frac{\partial F_0}{\partial T} \right)_P - \left( \frac{\partial F_L^{eq}}{\partial T} \right)_P = S_0 + S_L,$$

где величины  $F_0$  и  $S_0$  относятся к некритическим степеням свободы, то есть к равновесной энергии. Тогда прирост энтропии  $\Delta S_L$  выражается следующим образом:

$$S_L = - \frac{\partial F_L}{\partial T} = - \frac{\partial F_L}{\partial a_1} \cdot \frac{\partial a_1}{\partial T} = - \eta^2 \cdot \frac{\partial a_1}{\partial T} = - \alpha \eta^2.$$

Как принято в феноменологической теории, зависящим от температуры в разложении энергии (1.46) считается только коэффициент  $a_1$ . Из предшествующих уравнений следует, что при непрерывном переходе I-II ( $a_2 > 0$ ) скачок энтропии  $\Delta S_{I-II} = 0$ , следовательно для превращения фазы I в фазу II никакой дополнительной энергии не требуется.

Изменение знака при члене четвертой степени в (1.46) на отрицательный делает фазовый переход скачкообразным с  $L$  не равным нулю:

$$\Delta S_{I-II} = - \frac{a_{10} a_2}{6 a_3}.$$

Следует отметить, что обычное для феноменологического рассмотрение предположение, о единственном коэффициенте  $a_1$  в разложении свободной энергии зависящем от температуры, приводит к сильному утверждению о гармоническом характере скрытой теплоты как функции параметра порядка:  $S_L \sim \eta^2$ . Следовательно, верно и обратное: именно предположение о гармоническом харак-

тере  $S_L$  приводит к возможности ограничения числа зависящих от температуры коэффициентов потенциала Ландау единственным  $a_1(T)$ .

Теперь можем записать:

$$L = T_1 \cdot \Delta S_{I-II}(T_1) = a_{10} \cdot T_1 \cdot \eta^2(T_1) = T_1 \cdot \frac{a_{10} a_2}{6 a_3}. \quad (1.53)$$

Аналогично, скачкообразное поведение в точке  $T_1$  получается у всех физических величин, пропорциональных первым производным термодинамического потенциала, а именно, у объема, параметров решетки кристалла, индуцированных деформаций или поляризации и т.п.

(4) Таким образом, для переходов первого рода характерны специфические скачки физических параметров, связанных и со вторыми производными термодинамического потенциала. Например, если  $\xi$  это поле, сопряженное параметру порядка  $\eta$ , восприимчивость к которому определяется как  $\chi_\eta = \lim_{\xi \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \eta}{\partial \xi} \right)_{\eta^0}$ , то минимизацией полной энергии  $F(\eta) - \eta \xi$  относительно  $\eta$  и  $\xi$  получаем следующие выражения для обратных восприимчивостей относительно вариаций параметра порядка:

$$\chi_I^{-1} = 2a_1 \text{ при } T > T_1, \quad \chi_{II}^{-1} = -8(a_1 + a_2 \eta^2) \text{ при } T < T_1.$$

Вид функции  $\chi_\eta^{-1}$  показан на Рис.1.8. Он отличается от стандартного закона Кюри-Вейсса [Рис.1.4б и (1.9)], полученного для перехода второго рода, тем, что вместо расходимости  $\chi_\eta$  при  $T_1$  функция испытывает *конечный скачок*.

Функция теплоемкости  $c_P(T)$  в точке перехода  $T_1$  испытывает скачок вверх при охлаждении

$$c_P = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = -T \left( \frac{\partial^2 F_{eq}}{\partial T^2} \right)_P,$$

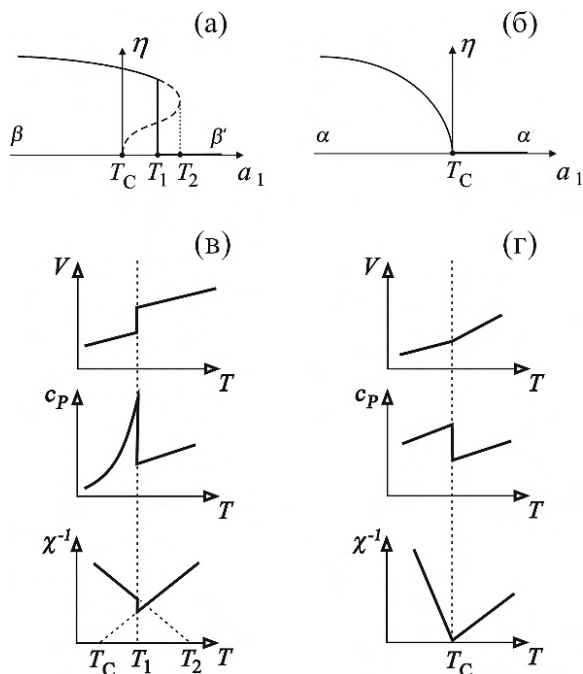


Рис.1.8. Температурные зависимости параметра порядка  $\eta$ , объема  $V$ , теплоемкости  $c_P$  и обратной восприимчивости  $\chi^{-1}$  при  $a_2 < 0$  (а,в) и  $a_2 > 0$  (б,г) для перехода первого рода в модели (1.46).

пропорциональный  $a_{10}^2/2a_2$ , как и в случае перехода второго рода [Рис.4а и (1.7)], но ниже точки перехода  $T_1$  вклад в  $c_P(T)$  дают еще и члены более высокого порядка в свободной энергии. В этой области температур  $c_P(T)$  меняется как

$$\Delta c_P(a_2 < 0) = \frac{\alpha^2}{a_2} \left( \frac{a_2^2}{4\alpha a_3} + T_C \right) \quad (1.54)$$

и, следовательно, спад функции  $c_P(T)$  ниже  $T_1$  будет резче при переходе первого рода, чем при переходе второго рода, как это видно на Рис.1.8. Таблица 1.4 и Рис.1.8 суммируют результаты нашего анализа.

Таблица 1.4. Скрытая теплота и теплоемкость при переходах между фазами на диаграмме Рис.1.8

Переход I-II	Температура перехода $T_I$	Скрытая теплота $L$	Скачок теплоемкости $\Delta c_p$	Ширина области сосуществования
$a_2 > 0$ (II род)	$T_c$	0	$T_c \cdot \frac{a_{10}^2}{a_2}$	0
$a_2 < 0$ (I род)	$T_c + \frac{a_2^2}{4a_{10}a_3}$	$-T_1 \cdot \frac{a_{10}a_2}{6a_3}$	$\frac{a_{10}^2}{a_2} \left( \frac{a_2^2}{4a_{10}a_3} + T_c \right)$	$a_1 = \frac{a_2^2}{3a_3}$

Только температура рассматривалась выше как внешний варьируемый параметр. Предположив, что два коэффициента  $a_1$  и  $a_2$  в (1.46) зависят от двух внешних переменных (например, температуры и давления), и зафиксировав величину коэффициента  $a_3$ , мы получим сечение фазовой диаграммы в плоскости  $(a_1, a_2)$ , показанное на Рис. 1.9. Можно видеть, что линия переходов первого рода:

$$a_1 = \frac{a_2^2}{4a_3} \quad (a_2 < 0) \quad (1.55)$$

переходит в линию переходов второго рода:

$$a_1 = 0 \quad (a_2 > 0) \quad (1.56)$$

в трикритической точке  $T_{tr}$ , находящейся в начале координат ( $a_1 = a_2 = 0$ ). Вблизи этой точки при  $a_2 < 0$  мы можем пренебречь  $a_2$  в уравнении (1.47) и получить функцию приближенных равновесных значений  $\eta$ :

$$\eta^{eq} = \left( \frac{a_1^2}{3a_3} \right)^{1/4}. \quad (1.57)$$

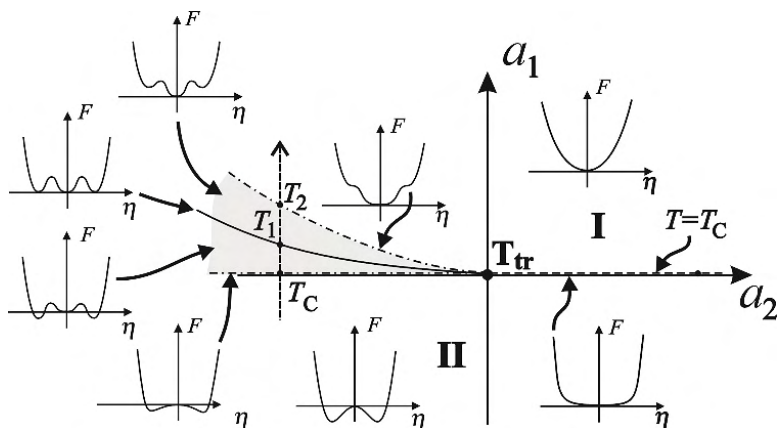


Рис.1.9. Фазовая диаграмма, соответствующая потенциалу (1.46). Трикритическая точка  $T_{tr}$  отделяет линию переходов II-го рода  $T=T_C$  от линии переходов I-го рода  $T=T_1$ . В некоторых характеристических областях фазовой диаграммы приведены кривые  $(F-F_0)(\eta)$ . Серым отмечена область сосуществования фаз.

При  $a_2 > 0$  вблизи трикритической точки вариацию  $a_2$  можно аппроксимировать степенным законом  $a_2 = a_{10} \cdot A^u$ , в котором  $a_{10}$  и  $A$  это положительные константы, а показатель степени варьируется в пределах  $0 \leq u \leq 1/2$ . Тогда вблизи линии фазового перехода второго рода изменение величины параметра порядка имеет функциональную форму

$$\eta^{eq} \cong \left( -\frac{a_1}{2a_2} \right)^{\frac{1}{2}} \cong \left( -\frac{a_1}{A} \right)^{\frac{1}{2}-u} \quad (1.58)$$

и при приближении термодинамического пути к трикритической точке критическая экспонента, связанная с изменением параметра порядка, изменяется в интервале  $\left[ \frac{1}{4}, \frac{1}{2} \right]$ .

б) *Общие особенности фазовых диаграмм, порождаемых однокомпонентным параметром порядка с группой образа  $I_0=\bar{1}$ .*

Наш анализ потенциала шестой степени (1.46), а ранее потенциала четвертой степени (1.2), может быть обобщен рассмотрением разложения до более высоких степеней однокомпонентного параметра порядка, содержащего члены только четных степеней по  $\eta$ :

$$F(T,P,\eta)=F_0(T,P)+a_1\eta^2+a_2\eta^4+a_3\eta^6+a_4\eta^8+\dots \quad (1.59)$$

В разделе 1.3.2.2 мы установили, что такой потенциал соответствует группе образа  $I_0=\bar{1}$ , имеющей единственный базисный инвариант ( $I=\eta^2$ ).

Уравнение состояния и условие устойчивости имеют вид

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = 2\eta(a_1 + 2a_2\eta^2 + 3a_3\eta^4 + 4a_4\eta^6 + \dots) = 0 \quad (1.60)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} = 2(a_1 + 2a_2\eta^2 + 3a_3\eta^4 + 4a_4\eta^6 + \dots) + 4\eta^2(2a_2 + 6a_3\eta^2 + 12a_4\eta^4 + \dots). \quad (1.61)$$

Если  $2m$  это максимальная степень, сохраненная в (1.59), то есть имеется  $m$  независимых и ненулевых коэффициентов  $a_i$ , то уравнение (1.60) имеет не более  $(m-1)$  положительных корней для  $\eta^2$ , которые соответствуют устойчивым низкотемпературным фазам, обладающим *идентичной симметрией*. Следовательно, если  $m$  четное, на фазовой диаграмме будут присутствовать максимально  $m/2$  изоструктурных переходов; а при  $m$  нечетном максимальное число таких переходов будет  $(m-1)/2$ . На рисунке 1.10 легко видеть, что при нечетном  $m$  *все переходы первого рода*, а при  $m$  четном *после первого непрерывного перехода следуют  $(m/2-1)$  переходов первого рода*. Рассмотрим более детально фазовые диаграммы и аномалии физических свойств, соответствующие модели с  $2m=8$ , подробно проанализированные в [11,20,21].

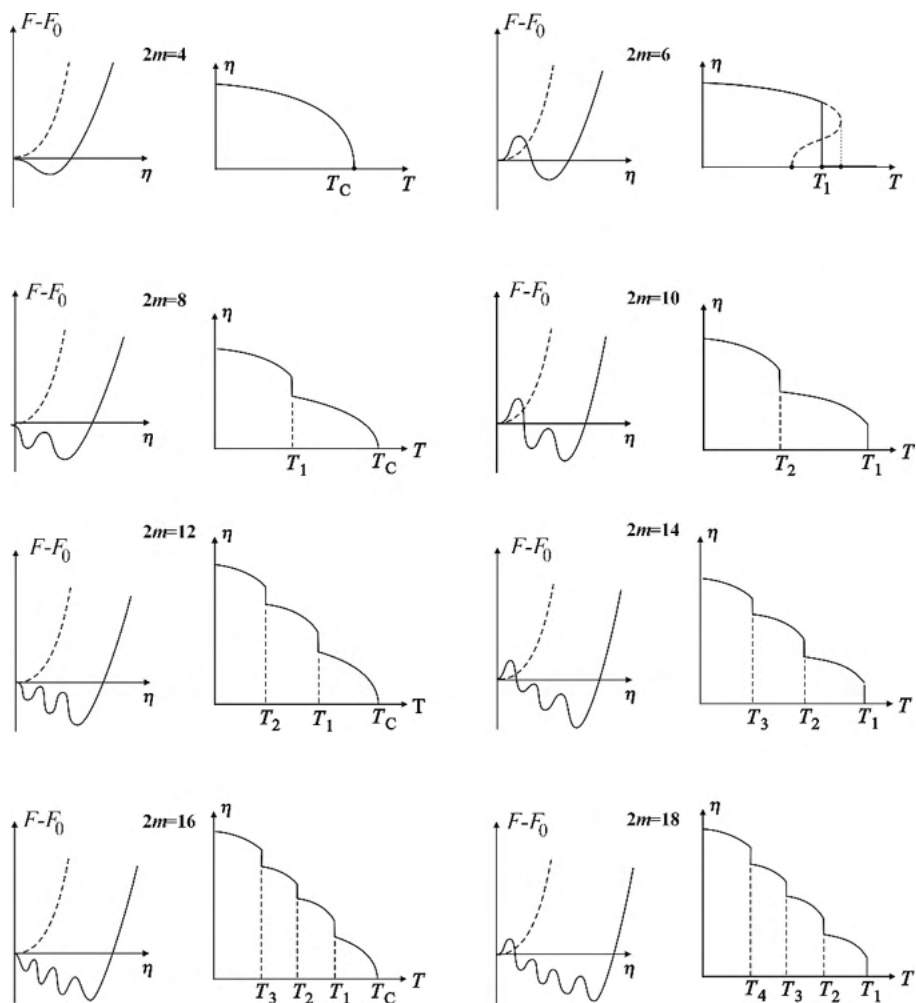


Рис.1.10. Зависимости неравновесного термодинамического потенциала  $F(\eta)-F_0$  как функции параметра порядка, и температурная зависимость параметра порядка  $\eta(T)$ , при разных максимальных степенях разложения  $2m$ . Рисунки в левой части соответствуют четным  $m$ , а справа – нечетным.



в) Фазовая диаграмма модели восьмой степени ( $2m=8$ ).

Из схем на Рис.1.10 легко видеть, что восьмая степень разложения является минимальной для учета стабильности *двух низкосимметричных* фаз. Эти фазы имеют одинаковую симметрию, но отличаются величиной параметра порядка  $\eta$ . Особенности фазовых диаграмм, которые содержат линию перехода второго рода и последующую линию переходов первого рода (или же только линию переходов первого рода), можно вывести, используя уравнение состояния

$$\eta \cdot (a_1 + 2a_2\eta^2 + 3a_3\eta^4 + 4a_4\eta^6) = 0 \quad (1.62)$$

и уравнения линий потери устойчивости фаз, одно из которых, для исходной фазы I, имеет вид  $a_1=0$ , получаемое при  $\eta=0$ , и еще два

$$\eta^2 \cdot (2a_2 + 6a_3\eta^2 + 12a_4\eta^4) = 0 \quad (1.63)$$

для фаз II и III. Описание методов решения уравнений (1.62) и (1.63) можно найти в [11]. Мы ограничимся здесь демонстрацией основных шагов процедуры.

Кроме тривиального решения  $\eta = 0$  уравнение (1.62) имеет, в зависимости от знака  $a_3$ , еще одно или три положительных решения для  $\eta^2$ . На трехмерной  $(a_1, a_2, a_3)$  фазовой диаграмме Рис.1.11 видно, при  $a_3 > 0$  имеется только одна устойчивая низкосимметричная фаза (как и в случае  $2m=6$ ), в то время как при  $a_3 < 0$  и  $a_4 > 0$  существуют две несовпадающие области существования низкосимметричной фазы. Зафиксировав эти условия на коэффициенты  $a_3$  и  $a_4$ , мы можем получить полный набор фаз для модели с  $2m=8$ , используя в качестве вариационных переменных коэффициенты  $a_1$  и  $a_2$ , которые, как обычно, будем считать линейными функциями внешних термодинамических параметров (например,  $T$  и  $P$ ). На рисунке 1.11б представлены линии переходов между различными фазами в плоскости  $(\tilde{a}_1, \tilde{a}_2)$ , где  $\tilde{a}_1 = a_1 - a_1^K$ ,  $\tilde{a}_2 = a_2 - a_2^K$ :

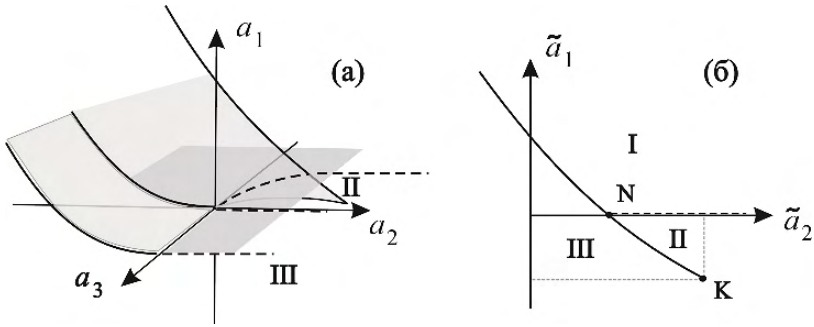


Рис.1.11. Топология фазовых диаграмм, соответствующих потенциалу восьмой степени (1.59): (а) в пространстве  $(a_1, a_2, a_3)$ , (б) в плоскости  $(\tilde{a}_1, \tilde{a}_2)$  при  $a_3 > 0$ . Сплошные и штриховые линии на рисунке (б) – линии переходов первого и второго рода, соответственно.

$$\tilde{a}_1 = a_1 - \frac{a_3^3}{16a_4^2}, \quad \tilde{a}_2 = a_1 - \frac{3a_3^2}{8a_4}.$$

Таким образом, линия изоструктурных переходов — II-III это отрезок (N-K) прямой линии:

$$\tilde{a}_1 = \frac{a_3}{2a_4} \tilde{a}_2 \quad (a_3 < 0), \quad (1.64)$$

на которой скачок величины параметра порядка при  $F(\eta_{II}) = F(\eta_{III})$  равен:

$$\Delta\eta_{II-III}^2 = \eta_{III}^2 - \eta_{II}^2 = -\frac{a_3}{2a_4}. \quad (1.65)$$

Отрезок (1.64) прямой линии фазовых переходов первого рода начинается в трехфазной точке N с координатами  $a_1^N = 0$ ,  $a_2^N = \frac{a_3^2}{4a_4}$ , в которой сходятся еще и линии переходов второго рода I-II  $\tilde{a}_1 = 0$  ( $a_2^N > \frac{a_3^2}{2a_4}$ ) и первого рода I-III, уравнение которой имеет вид:

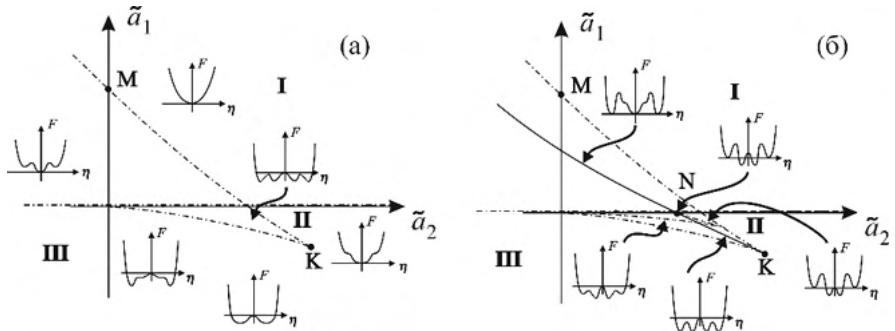


Рис.1.12. Фазовая диаграмма в плоскости  $(\tilde{a}_1, \tilde{a}_2)$ , соответствующая потенциалу восьмой степени с  $a_3 < 0$  и  $a_4 > 0$ . На рис.(а) штрих-пунктирными линиями показаны линии потери устойчивости фаз, а на рис.(б) показаны линии переходов первого рода (сплошные) и второго рода (пунктирные).

$$a_1^E = \frac{a_3}{a_4} a_2^E + \left( -\frac{2^2 (a_2^E)^2}{3^3 a_4} \right)^{1/2}, \quad (1.66)$$

где  $a_1^E = a_1 - \frac{a_3}{3^3 a_4^2}$ ,  $a_2^E = a_2 - \frac{a_3^2}{3 a_4}$ . Линия (1.66) касательна к линии переходов II-III в точке N. Скачок параметра порядка на линии переходов I-III  $[F(\eta_{II}) - F(\eta_{III}) = 0]$  равен:

$$(\eta_{III}^2)_{I-III} = \frac{1}{3a_4} \left( -a_3 + \sqrt{a_3^2 - 3a_2 a_4} \right). \quad (1.67)$$

В точке N величины скачков параметра порядка (1.65) и (1.67) становятся равными, и мы имеем:

$$(\eta_{III}^N)^2 - (\eta_{II}^N)^2 = -\frac{a_3}{2a_4} \quad (a_3 < 0). \quad (1.68)$$

Отрезок линии изоструктурных переходов II-III заканчивается критической точкой K с координатами:

$$a_1^K = \frac{a_3^3}{27a_4^2}, \quad a_2^K = \frac{a_3^2}{3a_4}, \quad (1.69)$$

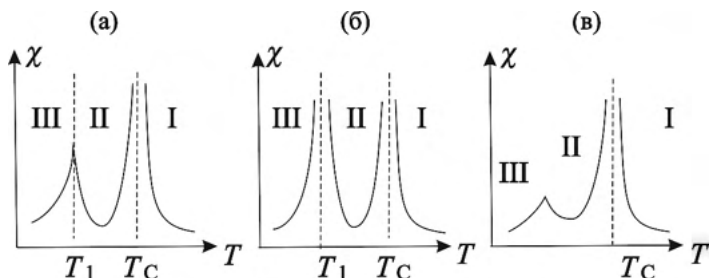


Рис.1.13. Температурная зависимость восприимчивости  $\chi_T$ , соответствующей параметру порядка, для последовательности переходов «второго рода + изоструктурный». (а)  $\frac{a_3^2}{4a_4} \leq \tilde{a}_2 \leq \frac{a_3^2}{3a_4}$ , (б)  $\tilde{a}_2 = \frac{a_3^2}{3a_4}$  (в критической точке К), (в)  $\tilde{a}_2 > \frac{a_3^2}{3a_4}$  вблизи точки К.

в которой становятся равными величины параметра порядка, характеризующих фазы II и III:

$$(\eta_{III}^K)^2 = (\eta_{II}^K)^2 = -\frac{a_3}{3a_4}. \quad (1.70)$$

Интересно отметить, что на термодинамическом пути, пересекающем линии переходов I-II и II-III и проходящем вблизи критической точки К, температурные зависимости параметра порядка описываются законом  $\eta \sim (T_C - T)^\beta$ , в котором  $\beta$  изменяется от  $\beta=1/2$  до  $\beta=1/3$  по мере приближения пути к точке К. На рисунке 1.12 показана форма неравновесного потенциала восьмой степени (1.59) в разных областях плоскости  $(\tilde{a}_1, \tilde{a}_2)$  (Рис.1.12а) и линия равенства энергий (Рис.1.12б).

Используя уравнения (1.64) и (1.70), можно описать аномалии физических параметров, которые будут наблюдаться при разных переходах, показанных на Рис.1.11 и Рис.1.12. При переходе второго рода между фазами I-II и переходе первого рода I-III аномалии имеют ту же форму, что и представленные на Рис.1.5 и Рис.1.8, соответственно. В области фазовой диаграммы при  $\frac{a_3^2}{4a_4} \leq \tilde{a}_2 \leq \frac{a_3^2}{3a_4}$  (проекция отрезка N-K) наблюдается интересная

последовательность аномалий восприимчивости  $\chi_\eta$ , которая представлена на Рис.1.13. А именно, в этом интервале значений коэффициентов закон Кюри-Вейсса (как на Рис.1.56) сменяется поведением, типичным для переходов первого рода (как на Рис.1.8а), в то время как вблизи критической точки К ( $\frac{a_3^2}{3a_4}$ ) наблюдается последовательность двух аномалий  $\chi_\eta$  типа расхожимости Кюри-Вейсса. Вблизи точки К ( $\tilde{a}_2 \geq \frac{a_3^2}{3a_4}$ ) скачок  $\Delta\chi$  прогрессивно уменьшается при росте величины  $\tilde{a}_2$ .

### 1.3.3.3. Фазовые диаграммы разложений потенциала с двухкомпонентными параметрами порядка. Группы образов $4mt$ и 4.

Группами образов двухкомпонентных неприводимых параметров порядка являются точечные группы  $mt$  или  $n$  с  $n=3, 4, 6, 8$  и  $12$  (см. раздел 1.3.2.3), их базисы инвариантов имеют вид (1.33)-(1.34), соответственно. Фазовые диаграммы таких групп, порожденных отражениями ( $3t, 4mt, 6mt$ ) или циклических групп (3, 4) были подробно описаны в [10,21,22], а затем проанализированы в более общем виде в неопубликованных диссертациях Е.Кузьмина [23] и В.Лормана [24]. В этом разделе мы приведем описание фазовых диаграмм групп образов  $4mt$  и 4, а позже обобщим их на случаи групп  $mtt$  и  $n$  (см. раздел 2.2.1.3).

Два инварианта образуют базис для группы образа  $4mt$ :

$$I_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2, \quad I_2 = \eta_1^2 \eta_2^2. \quad (1.71)$$

Следовательно, разложение по степеням параметра порядка, инвариантное относительно группы  $4mt$  и ограниченное четвертой степенью, содержит члены  $I_1, I_1 I_1^2$  и  $I_2$ . Можно использовать и эквивалентное разложение:

$$F(\eta_1, \eta_2) = a_1(\eta_1^2 + \eta_2^2) + b_1(\eta_1^4 + \eta_2^4) + b_2 \eta_1^2 \eta_2^2 \quad (1.72)$$

поскольку  $\eta_1^4 + \eta_2^4 = I_1^2 - 2I_2$  тоже инвариант группы  $4mm$ .  
Уравнения минимизации потенциала  $F(\eta_1, \eta_2)$  имеет вид:

$$2\eta_1(a_1 + 2b_1\eta_1^2 + b_2\eta_2^2) = 0, \quad 2\eta_2(a_1 + 2b_1\eta_2^2 + b_2\eta_1^2) = 0 \quad (1.73)$$

и:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \eta_1^2} \geq 0, \quad \frac{\partial^2 F}{\partial \eta_1^2} \cdot \frac{\partial^2 F}{\partial \eta_2^2} - \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \eta_1 \partial \eta_2} \right)^2 \geq 0, \quad (1.74)$$

где:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 F}{\partial \eta_1^2} &= 2(a_1 + 2b_1\eta_1^2 + b_2\eta_2^2) + 8b_1\eta_1^2, \\ \frac{\partial^2 F}{\partial \eta_2^2} &= 2(a_1 + 2b_1\eta_2^2 + b_2\eta_1^2) + 8b_1\eta_2^2, \\ \frac{\partial^2 F}{\partial \eta_1 \partial \eta_2} &= 4b_2\eta_1\eta_2. \end{aligned} \quad (1.75)$$

Простые вычисления показывают, что кроме тривиального решения (I)  $\eta_1^e = \eta_2^e = 0$ , соответствующего исходной фазе, которая стабильна при  $a_1 > 0$ , уравнения (1.73) и (1.74) имеют еще восемь решений, отвечающих минимумам свободной энергии:

$$(II_1, II_2) \quad \eta_1^e = 0, \quad \eta_2^e = \pm \sqrt{-a_1/2b_1};$$

$$(II_3, II_4) \quad \eta_2^e = 0, \quad \eta_1^e = \pm \sqrt{-a_1/2b_1};$$

$$(III_1, III_2, III_3, III_4) \quad \eta_1^e = \pm \eta_2^e = \pm \sqrt{-a_1/(2b_1 + b_2)}.$$

Все решения типа  $II_i$  ( $i=1 \div 4$ ) уравнений состояния имеют одну и ту же область стабильности

$$a_1 < 0, \quad b_1 > 0, \quad 2b_1 - b_2 < 0, \quad (1.76)$$

а решения типа  $III_i$  ( $i=1 \div 4$ ) стабильны при:

$$a_1 < 0, \quad b_1 > 0, \quad 2b_1 - b_2 > 0, \quad 2b_1 + b_2 > 0. \quad (1.77)$$

Следовательно, четыре состояния  $II_i$  и четыре  $III_i$  образуют по четыре разных домена каждой их фаз, соответственно. Этого можно

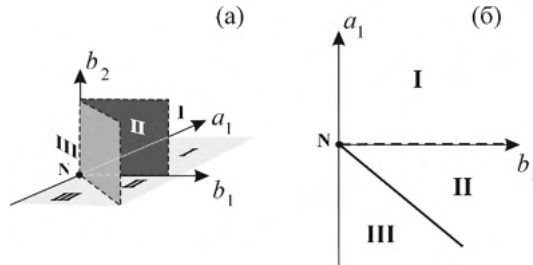


Рис.1.14. Фазовые диаграммы, соответствующие группе образа  $I_0=4mm$  и разложению (1.72) до четвертой степени по степеням параметра порядка. (а) Фазовая диаграмма в пространстве коэффициентов  $(a_1, b_1, b_2)$ . Вертикальные серые плоскости переходов первого и второго рода. (б) Фазовая диаграмма в плоскости  $(a_1, b_1)$  при  $b_2 > 0$ . Сплошная линия – линии переходов первого, штриховая – переходов второго рода.

было бы ожидать, обратив внимание на то, что уравнения (1.73) и (1.74) инвариантны относительно перестановок  $(\pm\eta_1) \leftrightarrow (\pm\eta_2)$ .

Уравнения (1.76) и (1.77) позволяют нам построить фазовые диаграммы, для модельного разложения (1.72). В уравнениях положим  $b_1 > 0$  и  $(4b_1^2 - b_2^2) > 0$ , это необходимо для гарантированной стабильности фаз II и III.

На Рис.1.14 приведены такие диаграммы в трехмерном пространстве коэффициентов  $(a_1, b_1, b_2)$  и в плоском ее сечении  $(a_1, b_1)$  при  $b_2 = \text{const} \neq 0$ . Из диаграмм видно, что переход I-II, имеющий место при  $a_1 = 0$ , всегда второго рода, в то время как переход II-III, происходящий на линии  $b_2 = 2b_1$  при  $a_1 > 0$ , первого рода и он сопровождается скачком величины параметра порядка

$$\eta_{II}^2 - \eta_{III}^2 = -\frac{a_1}{4b_1}. \quad (1.78)$$

Скачок этот сходит на нет при  $a_1 = 0$ , все три фазы соприкасаются в точке N:  $a_1 = 0, b_1 = 0$  на Рис.1.14б.

Приведенные результаты ясно показывают неполноту модели четвертой степени (1.72), которая не может, например, описать области сосуществования фаз II и III – линия потери устойчивости фаз совпадает с линией переходов первого рода. Не

предсказывает она и перехода первого рода из фазы I в фазу III. Разложение потенциала  $F(\eta_1, \eta_2)$  до шестой степени, которое учитывает два дополнительных инварианта

$$c_1(\eta_1^6 + \eta_2^6) \text{ and } c_2(\eta_1^4\eta_2^2 + \eta_1^2\eta_2^4) \quad (1.79)$$

приводит к уравнениям состояния

$$\begin{aligned} 2\eta_1(a_1 + 2b_1\eta_1^2 + b_2\eta_2^2 + 3c_1\eta_1^4 + 2c_2\eta_1^2\eta_2^2) &= 0, \\ 2\eta_2(a_1 + 2b_1\eta_2^2 + b_2\eta_1^2 + 3c_1\eta_2^4 + 2c_2\eta_1^2\eta_2^2) &= 0, \end{aligned} \quad (1.80)$$

имеющим в дополнение к решениям (1.73) еще и решение  $\eta_1^e \neq 0$ ,  $\eta_2^e \neq 0$ ,  $\eta_1^e \neq \eta_2^e$ , в котором для компонент параметра порядка выполняются условия

$$(\eta_1^e)^2 + (\eta_2^e)^2 = -\frac{2b_1 - b_2}{3c_1},$$

$$(\eta_1^e)^2 - (\eta_2^e)^2 = \pm \sqrt{\frac{1}{12c_1} \cdot \left[ \frac{(2b_1 - b_2)^2}{3c_1} - 4 \frac{3a_1 3c_1 - b_2(2b_1 - b_2)}{3c_1 - 2c_2} \right]}.$$

Новое решения (фаза IV), однако, оказывается неустойчивым, так как соответствует *максимуму* потенциала шестой степени. Область стабильности для фазы IV появляется только при учете в разложении инвариантов восьмой степени:

$$d_1(\eta_1^8 + \eta_2^8), \quad d_2(\eta_1^6\eta_2^2 + \eta_1^2\eta_2^6), \quad d_3\eta_1^4\eta_2^4. \quad (1.81)$$

Следовательно, для описания всех низкосимметричных фаз II, III и IV, разложение  $F(\eta_1, \eta_2)$  необходимо вести, как минимум, до восьмой степени.

Поскольку фаза IV уже соответствует произвольному, не выделенному по симметрии, направлению в пространстве параметра порядка  $\varepsilon_2$ , то никаких новых по симметрии фаз (никаких других орбит) в группе образа  $4mm$  не существует. Таким образом, общим правилом является утверждение, что *максимальной*



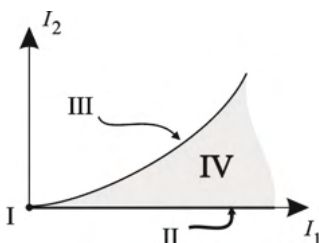


Рис.1.15. Фазовая диаграмма в пространстве орбит («многообразие орбит»), соответствующая группе образа  $I_0=4m\pi$ . Область устойчивости фазы IV ( $\eta_1 \neq \eta_2 \neq 0$ ) в плоскости  $(I_1, I_2)$  заключена между фазами II и III.

степенью, которой может ограничиваться разложение свободной энергии для описания всех разных по симметрии фаз, является  $2N$ , где  $N$  это наивысшая степень инвариантов, входящих в целый рациональный базис (то есть  $N=4$  для  $4m\pi$ ). Разложение до более низкой степени не позволит получить модель, которая в полной мере будет отражать свойства системы («структурно устойчивую модель») (см. [14]).

Простейший способ проверить модель на структурную устойчивость — это сравнить ее характеристические особенности с такими же на фазовой диаграмме, построенной в пространстве орбит, то есть в пространстве инвариантов. Рисунок 1.15 показывает диаграмму в пространстве орбит для группы образа  $4m\pi$ . Диаграмма строится с использованием выражений (1.71) для  $I_1$  и  $I_2$  с учетом равновесных соотношения между компонентами параметра порядка в каждой из фаз. На Рис.1.15 можно видеть, что область устойчивости фазы I совпадает с точкой начала координат пространства орбит  $(I_1, I_2)$ , так как соотношения ( $\eta_1 = \eta_2 = 0$ ) приводят к  $I_1 = I_2 = 0$ . Фазе II ( $\eta_1 \neq 0, \eta_2 = 0$ ) соответствует одна из осей ( $I_2 = 0, I_1 \neq 0$ ), а вот фазе III ( $\eta_1 = \eta_2 \neq 0$ ) - парабола  $I_2 = \frac{1}{4} I_1^2 = \eta^4$ . Область стабильности фазы IV ( $\eta_1 \neq \eta_2 \neq 0$ ) это часть плоскости  $(I_1, I_2)$ , заключенная между фазами (линиями на рисунке) II и III.

Фазовая диаграмма в пространстве орбит не только показывает все возможные стабильные фазы системы, но дает информацию о топологии соответствующей фазовой диаграммы в простран-

стве термодинамических переменных (например, температуры и давления). Из Рис.1.15 можно заключить, что фаза IV всегда будет располагаться *между* областями существования фаз II и III, и может граничить с фазой I только в изолированной точке на фазовой диаграмме (по крайней мере, если речь идет только о фазовых переходах второго рода).

Для исследования формы и свойств фазовой диаграммы, порождаемой свободной энергией  $F(\eta_1, \eta_2)$ , ограниченной восьмой степенью разложения, удобно использовать полярные координаты ( $\eta_1 = \rho \cdot \cos\theta$ ,  $\eta_2 = \rho \cdot \sin\theta$ ) в пространстве  $\mathcal{E}$  и соответствующий базис инвариантов:

$$I_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2 = \rho^2, \quad I'_2 = I_1^2 - 4I_2 = \rho^4 \cos 4\theta. \quad (1.82)$$

Тогда разложение по степеням параметра порядка  $F(\eta_1, \eta_2) = F'(\rho, \theta) = F''(I_1, I'_2)$  имеет вид:

$$F''(I_1, I'_2) = a_1 I_1 + a_2 I_1^2 + a_3 I_1^3 + a_4 I_1^4 + b_1 I'_2 + b_2 I'^2_2 + c_{12} I_1 I'_2 + c_{112} I_1^2 I'_2. \quad (1.83)$$

Обозначая  $\Phi_1 = \frac{\partial F''}{\partial I_1}$ ,  $\Phi_2 = \frac{\partial F''}{\partial I'_2}$ , получаем уравнения состояния:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F'}{\partial \rho} &= 2\rho(\Phi_1 + 2\rho^2 \Phi_2 \cos 4\theta) = 0, \\ \frac{\partial F'}{\partial \theta} &= -4\rho^4 \Phi_2 \sin 4\theta = 0. \end{aligned} \quad (1.84)$$

Равновесные значения компонент параметра порядка в полярных координатах:

$$\text{для фаз II и III: } \cos 4\theta = \pm 1 \text{ и } \Phi_1 \pm 2\rho^2 \Phi_2 = 0, \quad (1.85)$$

$$\text{для фазы IV: } \Phi_1 = 0, \quad \Phi_2 = 0. \quad (1.86)$$

Уравнения (1.85) в явном виде:

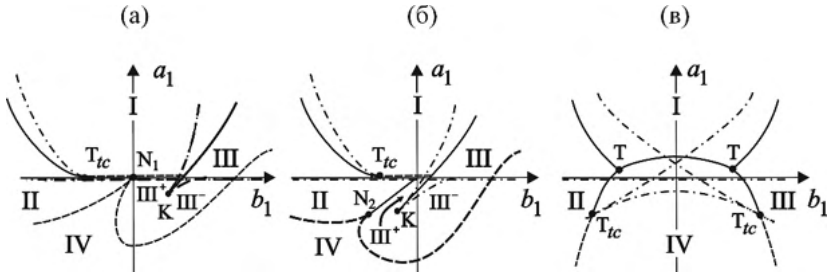


Рис.1.16. Фазовые диаграммы, соответствующие группе образа  $I_0=4mm$  и разложению до восьмой степени (1.83), при  $a_3=c_{112}=0$ . Диаграммы получены для следующих значений коэффициентов: (а)  $a_4 < 8b_2$ ,  $c_{12} > 0$ ,  $(c_{12}^2/4b_2) < a_2 < (c_{12}^2/32b_2)$ ; (б)  $0 < a_2 < (c_{12}^2/4b_2)$ ,  $c_{12} > 0$ ; (в)  $a_2 < 0$ ,  $4a_2b_2 < c_{12}^2$ . Штриховые, сплошные и штрих-пунктирные линии соответствуют переходам первого и второго рода и пределам стабильности фаз.

$$a_1 + 2(a_2 + b_1)\rho^2 + 3(a_3 \pm c_{12})\rho^4 + 4(a_4 + b_2 \pm c_{112})\rho^6 = 0. \quad (1.87)$$

Условия устойчивости  $\frac{\partial^2 F}{\partial \rho^2} \geq 0$ :

$$a_2 \pm b_1 + 3(a_3 \pm c_{12})\rho^2 + 6(a_4 + b_2 \pm c_{112})\rho^4 \geq 0. \quad (1.88)$$

С точностью до перенормировки коэффициентов уравнения (1.87) и неравенства (1.88), из которых получают условия стабильности фаз II и III, идентичны уравнениям, которые решались в разделе 1.3.3.2в для разложения потенциала по степеням однокомпонентного параметра порядка до восьмой степени. Используя соответствующие результаты и ограничившись условиями  $(c_{12}^2/4b_2) < a_2 < (c_{12}^2/32b_2)$  и  $a_4 < 8b_2$ , можно получить фазовые диаграммы, приведенные на Рис.1.16. Видно, что переходы I-II и I-III могут быть как первого, так и второго рода. Линия переходов первого рода I-II переходит в линию переходов второго рода в трикритической точке  $T_{tc}$ , а линия переходов первого рода I-III, которая при  $a_1 < 0$  разделяет две изоструктурные фазы  $III^+$  и  $III^-$ , заканчивается в критической точке К типа «жидкость-пар». Фаза IV контактирует с I, II и III в

четырёхфазной точке  $N_1$  и граничит с фазами II и III по линии переходов второго рода. Обратим внимание, что при больших значениях  $b_1$  линия переходов II-III пересекает ось  $b_1$  (Рис.1.16а), то есть фазовый переход второго рода II-III имеет место внутри области метастабильности фазы I.

Рисунок 1.16б представляет фазовую диаграмму, соответствующую условию  $0 < a_2 < (c_{12}^2/4b_2)$ . В этом случае в фазу IV невозможно перейти непосредственно из фазы I, а фазы II, III и IV контактируют в трехфазной точке  $N_2$ . Переход II-III может быть прямым, первого рода по линии N-0.

Выше, во всех наших расчетах предполагалась положительность коэффициента  $c_{12} > 0$ . При смене знака на  $c_{12} < 0$  правая и левая части фазовых диаграмм на Рис.1.16а и Рис.1.16б симметрично меняются местами, то есть критическая точка К оказывается в области стабильности фазы II. Линии переходов II-IV и III-IV сходятся в части диаграммы, ограничиваемой условиями  $a_1 < 0, b_1 > 0$ . В то же время, при  $a_2 < 0$  и  $4a_2b_2 - c_{12}^2 < 0$ , фазовая диаграмма имеет вид как на Рис.1.16в, и в фазу IV можно перейти непосредственно из I через линию переходов первого рода, переходы II-IV и III-IV могут быть как первого, так и второго рода, два режима, разделяемых трикритическими точками на линиях переходов. Точки T – трехфазные.

У группы образа 4 разложение по степеням параметра порядка включает в дополнение к инвариантам  $I_1, I_2'$  еще один инвариант  $I_3 = \rho^4 \sin 4\theta$ . Система уравнений состояния для потенциала, зависящего от трех таких инвариантов, имеет вид:

$$\begin{aligned} \rho[\Phi_1 + 4\rho^2(\Phi_2 \cos 4\theta + \Phi_3 \sin 4\theta)] &= 0, \\ 4\rho^4(-\Phi_2 \sin 4\theta + \Phi_3 \cos 4\theta) &= 0, \end{aligned} \quad (1.89)$$

где  $\Phi_i = \frac{\partial F}{\partial I_i}$  ( $i=1 \div 3$ ). Кроме тривиального решения  $\rho = 0$  (исходная фаза I) система уравнений (1.89) имеет еще и решение  $\rho \neq 0$ , а именно:  $\eta_1 \neq 0, \eta_2 \neq 0, (\eta_1 \neq \eta_2, \text{ фаза II})$ .

Между инвариантами, образующими базис группы образа 4, существует зависимость  $I_1^4 = I_2'^2 + I_3^2$ , вследствие которой в

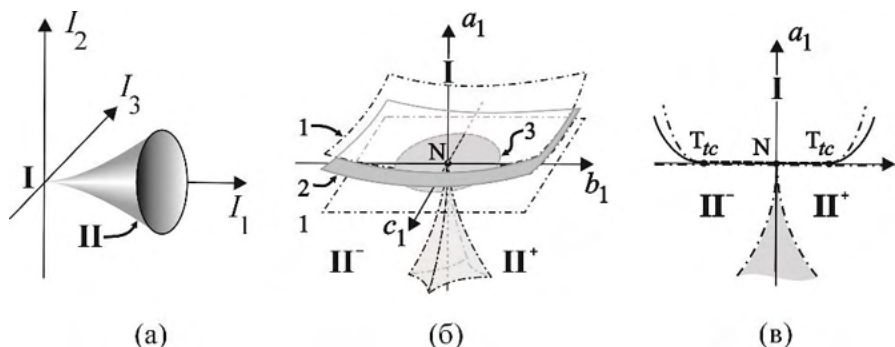


Рис.1.17. Фазовые диаграммы, соответствующие группе образа  $I_0=4$ . (а) Расположение фаз в пространстве орбит. (б) Трехмерная фазовая диаграмма, отвечающая разложению по параметру порядка, содержащему инварианты четвертой степени и единственный инвариант восьмой степени ( $I_2'^2$ ). 1 и 2 это поверхности потери устойчивости фаз и поверхность переходов первого рода, соответственно. Серый диск 3 в центре – поверхность переходов второго рода. (в) Сечение трехмерной диаграммы рис.(б) плоскостью параллельной осям  $a_1$  и  $b_1$ . Штрих-пунктирная, сплошная и штриховая линии – линии потери устойчивости, переходов первого и второго рода, соответственно. N трехфазная точка.

плоскости  $(I_2', I_3)$  выделяется круг радиуса  $I_1'^2$ . В пространстве орбит фазе II соответствует коническая поверхность, показанная на Рис. 1.17а, вершина которой совпадает с областью устойчивости (точкой) фазы I.

Мы уже подчеркивали при рассмотрении группы образа  $4mm$ , что для корректного рассмотрения ее фазовой диаграммы необходим учет инвариантов восьмой степени в разложении свободной энергии. Однако, вследствие крайней сложности полной модели, содержащей, как минимум, тринадцать инвариантов, до настоящего времени были проанализированы только упрощенные модели.

Наиболее адекватным следует считать анализ, проведенный авторами обзора [14]. Рассмотренный ими модельный потенциал содержал инвариант восьмой степени вида  $b_2 I_2'^2$ :

$$F(I_1, I'_2, I_3) = a_1 I_1 + a_2 I_1^2 + b_1 I'_2 + c_1 I_3 + b_2 I_2'^2. \quad (1.90)$$

Фазовая диаграмма в координатах феноменологических коэффициентов  $(a_1, b_1, c_1)$ , приведенная на Рис. 1.17б, соответствует этой модели. Можно видеть, что переход второго рода из фазы I в фазу II возможен через круговую область, лежащую в плоскости  $a_1=0$ , которая обрезает снизу изогнутую поверхность переходов первого рода I-II. При  $a_1<0$  имеется область метастабильности, в которой сосуществуют изоструктурные фазы  $\Pi^+$  и  $\Pi^-$ , разделенные плоскостями, соединяющими противоположные ребра пирамиды. Ребра — это линии критических точек типа «жидкость-пар». Упрощенный вариант фазовой диаграммы, который есть ни что иное как сечение диаграммы Рис.1.17б плоскостью параллельной  $(a_1, b_1)$ , представлен на Рис.1.17в.

#### 1.3.3.4. Многофазные точки на фазовой диаграмме: правило Гиббса

Для наших последующих рассмотрений полезно прояснить происхождение ограничений, накладываемых правилом Гиббса на структуру многофазных точек на фазовых диаграммах. Правило Гиббса определяет число степеней свободы (контролируемые переменные: давление, температура, концентрация и т.д.) возможных в системе, независимая вариация которых не будет нарушать равновесие системы. Правило Гиббса запрещает, в частности, сосуществование более трех фаз какого-либо материала в одной точке на  $P$ - $T$ -диаграмме.

Правило фаз происходит из чисто математических ограничений при рассмотрении системы, состоящей из  $\pi$  контактирующих фаз. Вообще, считается, что каждая фаза содержит все материальные компоненты, а все фазы независимы друг от друга: никаких закономерных связей между структурами не предполагается. Пусть число независимых компонент равно  $C$ . Тогда каждая из фаз описывается такими параметрами как давление, температура и химический потенциал  $\mu$ . В общем случае, если  $P$  и  $T$  являются общими, то есть характеризуют текущее состояние всей системы в

целом, то условием фазового равновесия будет требование равенства химических потенциалов:

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} = \dots = \mu_i^\pi \quad (i=1 \div C). \quad (1.91)$$

Каждый из химических потенциалов  $\mu_i^\pi$  является функцией  $(C+1)$  независимых переменных:  $P$ ,  $T$ , и  $(C-1)$  концентраций. Следовательно, имеем  $2 + \pi(C-1)$  неизвестных. Чтобы система имела решение, число уравнений в ней не должно быть больше числа неизвестных, то есть  $C(\pi-1) \leq 2 + \pi(C-1)$ , или  $\pi \leq C+2$ , последнее неравенство и называют *правилом фаз*. Набор переменных, которые можно варьировать независимым образом, называют набором *термодинамических степеней свободы* ( $f$ ) системы. Правило фаз можно записать в виде

$$f = C + 2 - \pi. \quad (1.92)$$

Таким образом, если мы рассматриваем однокомпонентную систему ( $C=1$ ), число независимых фаз  $\pi$ , которые могут находиться в контакте в какой-либо точке фазовой диаграммы не может превышать трех.

Правило фаз Гиббса справедливо, когда все фазы, находящиеся в контакте в тройной точке, являются *независимыми*, то есть ни исходная фаза для них, ни параметр порядка не определены. Феноменологический подход увеличивает число уравнений, добавляя уравнения состояния, минимизирующие свободную энергию [например, (1.94)]. Увеличение числа уравнений увеличивает, в свою очередь, число независимых переменных и позволяет, таким образом, существование  $N$ -фазных точек ( $N > 3$ ) на фазовой диаграмме.

1.3.3.5. *Фазовые диаграммы трехкомпонентных параметров порядка: группа образа  $I_0 = t\bar{3}t$*

В разделе 1.3.2.2 мы перечислили пять групп образов, соответствующих фазовым переходам с неприводимыми трехкомпонентными параметрами порядка. Все они являются кубическими точечными группами  $m\bar{3}m$ ,  $m\bar{3}$ ,  $432$ ,  $\bar{4}3m$  и  $23$ , чьи трехмерные векторные представления неприводимы. В таблице 1.2 были приведены их целые рациональные базисы инвариантов. Детальный анализ фазовых диаграмм этих групп образов можно найти в оригинальных работах Ю.М.Гуфана и его соавторов [11, 14, 23-26]. Приведем здесь основные результаты для группы образа  $I_0=m\bar{3}m$ .

Целый рациональный базис инвариантов группы образа  $m\bar{3}m$  состоит из трех инвариантов (см. таблицу 1.2):

$$I_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2, \quad I_2 = \eta_1^4 + \eta_2^4 + \eta_3^4, \quad I_3 = \eta_1^2 \eta_2^2 \eta_3^2. \quad (1.93)$$

Поскольку группа  $m\bar{3}m$  порождена отражениями, ее характерной особенностью является то, что число инвариантов в ее базисе (размерность пространства орбит)  $m$  равно размерности  $n$  пространства параметра порядка  $\varepsilon$ . Как было отмечено в предыдущем разделе, с таким параметром порядка можно ожидать на фазовой диаграмме  $2^n=8$  разных по симметрии фаз.

Используя обозначения:  $\Phi_i = \frac{\partial F'}{\partial I_i}$ ,  $\Phi_{ij} = \frac{\partial^2 F'}{\partial I_i \partial I_j}$  ( $i, j=1 \div 3$ ), где  $F' (I_1, I_2, I_3) = F(\eta_1, \eta_2, \eta_3)$ , можно записать уравнения состояния в виде:

$$\frac{\partial F}{\partial \eta_j} = 2\eta_j (\Phi_1 + 2\eta_i^2 \Phi_2 + \eta_j^2 \eta_k^2 \Phi_3) \quad (i, j, k=1 \div 3; j \neq k \neq i). \quad (1.94)$$

Вторые производные от (1.94) дадут условия устойчивости для фаз и

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 F}{\partial \eta_j^2} = & 2\Phi_1 + 12\eta_i^2 \Phi_2 + 2\eta_j^2 \eta_k^2 \Phi_3 + 2\eta_i \Phi_{11} + 4\eta_i^3 \Phi_{21} \\ & + 2\eta_i \eta_j^2 \eta_k^2 \Phi_{31} \end{aligned} \quad (1.95)$$



Таблица 1.5. Типичные особенности фазовых диаграмм группы образа  $m\bar{3}m$ . Для каждой из устойчивых фаз в колонках приведена следующая информация: (а) нумерация фаз, соответствующая тексту. (б) Равновесные значения («направления») параметра порядка в  $\varepsilon_3$ -пространстве. (в) Группы изотропии  $I_n$ . (г) Уравнения состояния. (д) Условия устойчивости. (е) Инварианты  $I_1, I_2, I_3$ .

(а)	(б)	(в)	(г)	(д)	(е)
I	0 0 0	$m\bar{3}m$	$\eta_1 = \eta_2 = \eta_3 = 0$	$a_1 > 0$	(0 0 0)
II	$\eta$ 0 0	$4mm$	$\Phi_1 + 2\eta^2 \Phi_2 = 0$	$\Phi_2 \geq 0, 2\Phi_2 + \Phi_1 \geq 0$	( $\eta^2$ 0 0)
III	$\eta$ $\eta$ $\eta$	$3mm$	$\Phi_1 + 2\eta^2 \Phi_2 + \eta^4 \Phi_3 = 0$	$2\Phi_2 + \Phi_{11} \geq 0,$ $4\Phi_2^2 + 4\Phi_2\Phi_{11} - 2\eta^2\Phi_2\Phi_{11} \geq 0$	( $3\eta^2$ $3\eta^4$ $\eta^6$ )
IV	$\eta$ $\eta$ 0	$mmm2$	$\Phi_1 + 2\eta^2 \Phi_2 = 0$	$\Phi_2 \geq 0, \Phi_{11} \geq 0$ $-2\Phi_2 + \eta^2 \Phi_3 \geq 0$	( $2\eta^2$ $\eta^4$ 0)
V	$\eta_1$ $\eta_1$ $\eta_3$	$m$	$\Phi_1 + 2\eta^2 \Phi_2 + \eta^4 \Phi_3 = 0$ $\Phi_1 + 2\eta^2 \Phi_2 + \eta^2 \eta^2 \Phi_3 = 0$	$\Phi_{11} \geq 0, (\eta_1^2 - \eta_3^2)\Phi_3 \geq 0$ $(\eta_3^2 - \eta_1^2) \geq 0$ $[\Phi_3\Phi_{11} + \eta_1^2\Phi_3^2 + \eta_3^2\Phi_3\Phi_{12} +$ $4(\eta_1^2 - \eta_3^2)] \cdot (\eta_3^2 - \eta_1^2) \geq 0$	( $2\eta_1^2 + \eta_3^2,$ $2\eta_4^2 + \eta_3^2, \eta_1^2\eta_3^4$ )
VI	$\eta_1$ $\eta_2$ 0	$m$	$\Phi_1 + 2\eta_1^2 \Phi_2 = 0$ $\Phi_1 + 2\eta_2^2 \Phi_2 = 0$	$\Phi_2 \geq 0, \Phi_{11} \geq 0$ $\Phi_{11}\Phi_{22} - \Phi_{12}^2 \geq 0$	( $\eta_1^2 + \eta_2^2,$ $\eta_1^4 + \eta_2^4, \eta_1^2\eta_2^2$ )
VII	$\eta_3$ $\eta_3$ $\eta_1$	$m$	$\Phi_1 + 2\eta_3^2 \Phi_2 + \Phi_1^4 \Phi_3 = 0$ $\Phi_1 + 2\eta_3^2 \Phi_2 + \eta_1^2 \eta_3^2 \Phi_3 = 0$	$\Phi_{11} \geq 0, (\eta_1^2 - \eta_3^2)\Phi_3 \geq 0$ $[\Phi_3\Phi_{11} + \eta_3^2\Phi_3^2 + \eta_1^2\Phi_3\Phi_{12} +$ $4(\eta_3^2 - \eta_1^2)] \cdot (\eta_3^2 - \eta_1^2) \geq 0$	( $\eta_1^2 + 2\eta_3^2,$ $\eta_1^4 + 2\eta_3^4, \eta_1^2\eta_3^4$ )
VIII	$\eta_1$ $\eta_2$ $\eta_3$	1	$\Phi_1 = \Phi_2 = \Phi_3 = 0$	Общие	( $I_1$ $I_2$ $I_3$ )

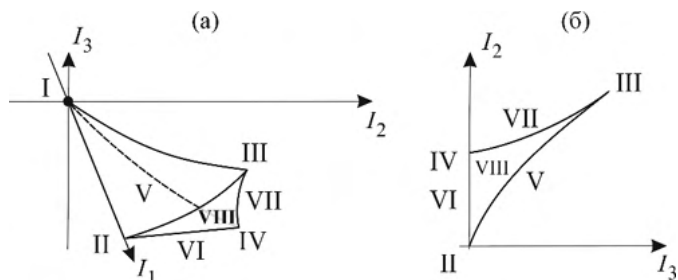


Рис.1.18. Топология фаз на фазовой диаграмме группы образа  $I_0=m\bar{3}m$  (а) в трехмерном пространстве орбит  $(I_1, I_2, I_3)$ , (б) в плоском сечении  $(I_2, I_3)$ . Позиции фаз получены с помощью столбца (е) из таблицы 1.5.

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \eta_i \partial \eta_j} = 2\eta_i \Phi_{ij} + 4\eta_i^3 \Phi_{jk} + 4\eta_i \eta_j \eta_k^2 \Phi_{jk} \quad (i, j, k=1\div 3; j \neq k \neq i). \quad (1.96)$$

В таблице 1.5 приведены соотношения между равновесными значениями компонент параметра порядка для восьми устойчивых фаз, которые имеют области существования на фазовой диаграмме группы образа  $m\bar{3}m$ , полученные из уравнений (1.94)–(1.96). В частности, данные из колонки (е) помогают построить диаграмму в пространстве орбит  $(I_1, I_2, I_3)$ , которая и приведена на Рис.1.18.

Максимальная степень инвариантов в базисе  $m\bar{3}m$  равна шести ( $I_3$ ), следовательно, структурно устойчивая модель, описывающая все фазы, должна быть двенадцатой степени по  $\eta_i$ . Для начала, однако, рассмотрим модель шестой степени:

$$F'(I_1, I_2, I_3) = a_1 I_1 + a_2 I_1^2 + a_3 I_1^3 + b_1 I_2 + d_1 I_3 + c_{12} I_1 I_2, \quad (1.97)$$

которая впервые обсуждалась Девонширом [27] при анализе фазовых переходов в  $BaTiO_3$ . В таком приближении, как это следует из данных столбца (е) Таб.1.5, только фазы II, III и IV стабильны (например, условие стабильности фазы VI приобретает вид  $-\Phi_{12}^2 > 0$ , а для фазы V получаются противоречащие друг другу условия

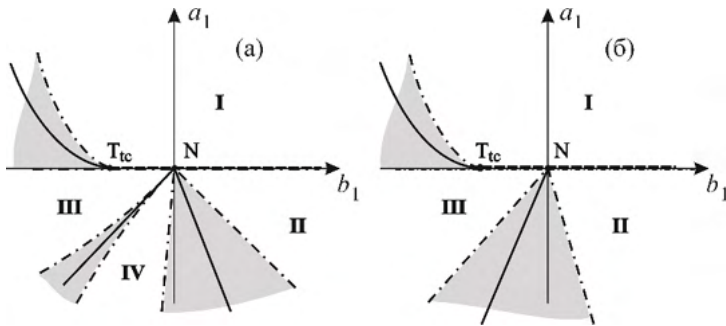


Рис.1.19. Фазовые диаграммы модели разложения до шестой степени (1.97) группы образа  $I_0 = m\bar{3}m$  в предположении  $a_2 > 0$ ,  $\Delta = 4a_2b_2 - c_{12}^2 < 0$  и (а)  $d_1 > 0$ , (б)  $d_1 < 0$ . Сплошные, штриховые и штрих-пунктирные линии – линии переходов первого и второго рода, а также линия потери устойчивости, соответственно. Серым цветом выделены области сосуществования фаз.

$\eta_1^2 > \eta_3^2$ ,  $\eta_1^2 < \eta_3^2$ ,  $\eta_1 \neq \eta_3$ ). В то же время, из условий на равновесные значения, приведенных в столбце (г) таблицы 1.5, получается, что исчезающе малые значения решения  $\eta$  могут иметь место только на линии  $\Phi_1(P, T, \eta)$ . Для фаз II и III условия устойчивости не запрещают переходы второго рода через эту линию. В отличие от этого, неравенства для фазы IV:

$$\Phi_{11} \geq 0, \Phi_2 \geq 0, \text{ и } 2\Phi_2 + \eta^2\Phi_3 \geq 0$$

не совместимы при конечных  $\Phi_2(\eta = 0)$  и малых  $\eta^2$ . Это означает, что переход второго рода I-II может иметь место только в изолированной точке фазовой диаграммы, определяемой уравнениями  $\Phi_1(P, T, \eta = 0) = \Phi_2(P, T, \eta = 0)$ . Достаточно простые вычисления [28] позволяют получить следующие дополнительные особенности модели шестой степени, которые показаны на Рис.1.19.

1) Переход второго рода I-II происходит на линии  $a_1 = 0$  при  $b_1 \geq 0$ . Фаза II устойчива при  $a_1 < 0$ , когда  $a_2 > 0$  и  $b_1 + a_2 > 0$ , или при  $a_1 < -(b_1 + a_2)^2/3(a_3 + c_{12})$ , когда  $b_1 + a_2 < 0$ . Переход I-III может быть и первого, и второго рода, линии соответствующих переходов разделяет трикритическая точка  $T_{tc}$ .

2) Решение IV существует только при  $d_1 > 0$  и всегда соответствующая фаза расположена между фазами II и III (Рис.1.19а). При  $d_1 > 0$  фаза IV устойчива и на диаграмме имеется линия прямого перехода первого рода II-III (Рис.1.19б).

3) При  $d_1 > 0$ , предел устойчивости фазы IV относительно фазы III находится на линии:

$$a_1 = \frac{2a_2b_1}{c_{12}}, \quad (1.98)$$

а относительно фазы II - на линии  $a_1 = 8a_2b_1/(4c_{12}-d_1)$ . Фаза II имеет границу области устойчивости внутри области фазы IV, ограниченной линией  $a_1 = 12a_2b_1/(6c_{12}-d_1)$ . Фазовый переход III-IV всегда первого рода. Это можно увидеть и из несовпадения равновесных значений компонент параметра порядка на границах всех трех фаз. Действительно:

$$\begin{aligned} \eta_{III}^2 &= -\frac{a_1}{2a_2} + \frac{a_1b_1}{2a_2} - \frac{3(a_3+c_{12})}{8a_2^3} a_1^2, \\ \eta_{II}^2 &= -\frac{a_1}{6a_2} + \frac{a_1b_1}{18a_2} - \frac{27(a_3+9c_{12}+d_1)}{(6a_2)^3} a_1^2, \\ \eta_{IV}^2 &= -\frac{a_1}{2a_2} + \frac{a_1b_1}{8a_2} - \frac{3(2a_3+c_{12})}{32a_2^3} a_1^2. \end{aligned} \quad (1.99)$$

Уравнения (1.99) позволяют вычислить равновесные значения потенциала (1.97) в каждой из фаз:

$$\begin{aligned} F(\eta_{III}) &= -\frac{a_1^2}{4a_2} + \frac{a_1^2b_1}{4a_2^2} - \frac{(a_3+c_{12})}{8a_2^3} a_1^3, \\ F(\eta_{II}) &= -\frac{a_1^2}{4a_2} + \frac{a_1^2b_1}{12a_2^2} - \frac{(27a_3+9c_{12}+d_1)}{(6a_2)^3} a_1^3, \\ F(\eta_{IV}) &= -\frac{a_1^2}{4a_2} + \frac{a_1^2b_1}{4a_2^2} - \frac{(2a_3+c_{12})}{16a_2^3} a_1^3, \end{aligned}$$

что дает уравнения линий переходов первого рода между фазами III и IV ( $F_{III} = F_{IV}$ ):

$$b_1 = \frac{c_{12}}{2a_2} a_1 \quad (1.100)$$

и между фазами II и IV ( $F_{II} = F_{IV}$ ):

$$b_1 = \left( c_{12} - \frac{2d_1}{9} \right) \frac{a_1}{2a_2}.$$

Сравнивая уравнения (1.98) и (1.100), видим, что *линия соприкосновения фаз II и IV совпадает с границами устойчивости этих фаз*, то есть область метастабильности между фазами отсутствует. Это и подтверждает недостаточность модели разложения до шестой степени для описания фазы IV. Очевидно, что рассматривать необходимо разложение восьмой степени:

$$F'(I_1, I_2, I_3) = a_1 I_1 + a_2 I_1^2 + a_3 I_1^3 + a_4 I_1^4 + b_1 I_2 + b_2 I_2^2 + d_1 I_3 + c_{12} I_1 I_2 + c_{112} I_1^2 I_2 + c_{13} I_1 I_3, \quad (1.101)$$

которое учитывает наличие еще и фаз V, VI и VII из таблицы 1.5.

Уравнения состояния для фаз V-VII [столбец (г) таблицы 1.5] имеют решения только в точке  $\Phi_1(P, T) = \Phi_2(P, T) = 0$ . Условия устойчивости фазы VI:

$$\Phi_{11} \geq 0, \quad \Phi_3 \geq 0, \quad \Phi_{11}\Phi_{22} - \Phi_{12}^2 \geq 0 \quad (1.102)$$

не содержат каких-либо ограничений на возможность перехода второго рода в указанной точке. Равновесные значения компонент параметра порядка в фазе VI задаются уравнениями

$$I_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2 = \frac{b_1 c_{12} - a_1 b_2}{\Delta} + \frac{d_1 c_{12} - 6a_3 b_2}{\Delta^3} (b_1 c_{12} - 2a_1 b_2)^2, \\ I_2 = \eta_1^4 + \eta_2^4 = \frac{a_1 c_{12} - 2a_2 b_1}{\Delta} + \frac{3a_3 c_{12} - 2a_2 d_1}{\Delta^3} (b_1 c_{12} - 2a_1 b_2)^2. \quad (1.103)$$

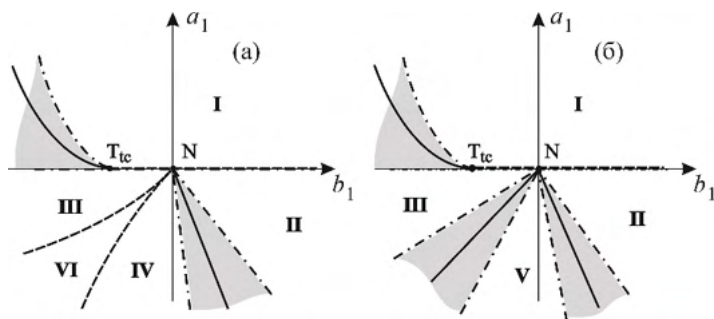


Рис.1.20. Фазовые диаграммы группы образа  $I_0=m\bar{3}t$  при условии разложения свободной энергии до восьмой степени (1.101): (а)  $a_2 > 0$ ,  $\Delta > 0$ ,  $d_1 > 0$ ; (б)  $a_2 < 0$ ,  $\Delta < 0$ ,  $d_1 < 0$ . Сплошные, штриховые и штрих-пунктирные линии – линии переходов первого и второго рода, а также линия потери устойчивости, соответственно. Серым цветом выделены области сосуществования фаз.

Для того, чтобы уравнения (1.103) имели действительные решения для  $\eta_1^2$  и  $\eta_2^2$ , необходимо выполнение условий (1.102). Это происходит в области, определяемой неравенствами:  $a_2 > 0$ ,  $\Delta > 0$ ,  $d_1 > 0$ , которые не затрагивают вид границ с другими низкосимметричными фазами. Границы области существования, выражаемые неравенствами (1.102), в точности совпадают с границами фаз III и IV в полном соответствии с диаграммой на Рис.1.18, на которой видно, что переход из фазы VI в фазы III или IV может быть переходом второго рода, как это и показано на Рис.1.20а.

Следует специально отметить картину фазовых равновесий вблизи начала координат ( $a_1 = 0$ ,  $b_1 = 0$ ), показанную на Рис.1.20. Номенклатура контактирующих фаз определяется двойным равенством  $\Phi_1(P, T) = \Phi_2(P, T) = 0$  и приводит к образованию *пяти-фазной* точки N, которую окружают фазы I-III-VI-IV-II. Существование точки, в которой сосуществуют пять устойчивых фаз, не противоречит, тем не менее, правилу Гиббса, которое, как мы видели в предыдущем разделе, запрещает сосуществование более трех фаз в одной точке (тройные точки) на плоскости внешних переменных. Напомним, что правило Гиббса в классической

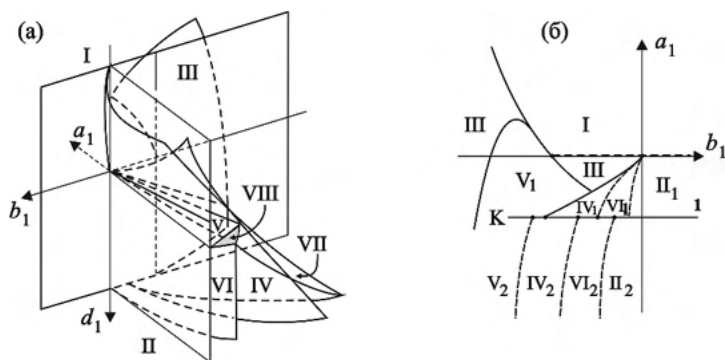


Рис.1.21. (а) Пространственное расположение восьми фаз, перечисленных в таблице 1.5, на диаграмме  $(a_1, b_1, d_1)$ , соответствующей группе образа  $I_0=m\bar{3}m$ . (б) Фазовая диаграмма группы образа  $I_0=m\bar{3}m$ , содержащая линии изоструктурных переходов (1), заканчивающиеся в критических точках типа «жидкость-пар».

формулировке введено для системы полностью независимых фаз, то есть их термодинамические потенциалы, которые равны в тройной точке, несвязанным образом зависят от этих внешних параметров (см. раздел 1.3.3.4).

Случай же, представленный на Рис.1.20а, отличается от «классического» тем, что термодинамические потенциалы фаз, разделенных переходами второго рода, соответствуют минимумам единого неравновесного потенциала, и условия их устойчивости и уравнения границ, следовательно, содержат одни и те же феноменологические коэффициенты.

Для фазы V (или фазы VI), которая расположена топологически близко к фазе III (см. Рис.1.18), вблизи линии  $\Phi_1(P, T)=0$  противоречивое условие стабильности  $\pm(\eta_1^2 - \eta_3^2)\Phi_3 > 0$ , действительное в случае малых  $(\eta_1, \eta_3)$ , снимается при учете членов более высоких по степеням  $\eta$ , то есть в области, где  $\eta_1^2 - \eta_3^2 \propto \eta^4$ . Таким образом, область существования фазы V, показанная на Рис. 1.20б, которая соответствует решениям уравнения состояния стремящимся к нулю при приближении к линии  $\Phi_1 = 0$ , уменьшает свою ширину пропорционально  $\eta^4$  по мере приближения к точке

$\Phi_1 = \Phi_2 = 0$ . Такая область может существовать вблизи границы области устойчивости фазы II, где потенциалы фаз II и V (или VII) отличаются на величину  $I_1^3$ . Более того, фаза V метастабильна относительно фазы IV, потенциал которой отличается от потенциала фазы II всего лишь на величину порядка  $I_1^2$ .

Решение VIII из таблицы 1.5 соответствует фазе с тремя независимыми компонентами параметрами порядка и обладающей наинизшей симметрией. Решая соответствующую систему уравнений состояния ( $\Phi_1 = \Phi_2 = \Phi_3 = 0$ ), можно убедиться, что непосредственный контакт этой фазы и фазы I возможен только по линии переходов первого рода. Модель, способная учитывать существование фазы VIII, должна содержать члены, как минимум, двенадцатой степени. В этом случае, проанализированном в [23] и представленном на Рис.1.21а, все восемь фаз имеют области устойчивости. В работе [24] было показано, что в моделях более высоких степеней могут появиться дополнительные изоструктурные переходы, как продемонстрировано на Рис. 1.21б.

#### *1.3.3.6. Переходы первого рода: основные результаты теории фазовых диаграмм*

Примеры решения радиальной задачи, рассмотренные в этой главе, позволяют сформулировать ряд правил и использовать их как критерии при выборе феноменологических моделей. Произвольность выбора, внутренне присущая модельному подходу, должна быть ограничена следующими требованиями:

- 1) Разложение свободной энергии по степеням параметра порядка для данной группы образа должно включать весь набор инвариантов ( $I_i$ ), образующих целый рациональный базис. Минимальной степенью разложения, которая гарантирует «структурную устойчивость» модели, то есть модели, позволяющей описать полный набор возможных фаз, является  $2N$ , где  $N$  это наивысшая степень в базисе инвариантов ( $I_i$ ). Для описания переходов не только второго, но и первого рода из исходной фазы, необходимо рассматривать разложение до  $(2N+2)$  степени по компонентам параметра порядка ( $\eta_i$ ), а для описания изоструктурных переходов на фазовой



диаграмме степень разложения должна быть еще выше. Структурно устойчивые модели не требуют, тем не менее, включения всех возможных произведений инвариантов  $I_i I_j$ ,  $I_i I_j I_k$  ( $i \neq j \neq k$ ) – их влияние на топологию фазовых диаграмм может быть несущественным. С другой стороны, можно получить полную фазовую диаграмму путем последовательных приближений, усложняя модель от «нулевого приближения» (разложения четвертой степени), которая позволяет корректно описать фазы, соответствующие максимальным подгруппам изотропии исходной фазы.

2) Анализ следует начинать с построения фазовой диаграммы в пространстве орбит, поскольку это дает представление о топологии областей устойчивости фаз, то есть их соседях и возможных контактах на реальных диаграммах, и такую фазовую диаграмму построить проще, чем диаграмму в пространстве феноменологических коэффициентов. Напомним, что когда размерность  $m$  базиса инвариантов (число инвариантов в базисе) равно размерности пространства параметра порядка  $n$ , число разных по симметрии фаз есть  $2^n$ , а при  $m > n$ , число фаз меньше  $2^n$ .

3) Установление соответствия между теоретической диаграммой в пространстве феноменологических коэффициентов и фазовой диаграммой в пространстве внешних переменных ( $X_e = T, P, x$ ) приводит к необходимости предполагать зависимыми от  $X_e$  *всех коэффициентов*  $a_1, b_1, c_1, \dots$ , относящихся к инвариантам  $I_i$ . Но коэффициенты перед степенями базисных инвариантов и их произведениями  $I_i^2, I_i^3, I_i I_j \dots$  могут считаться константами. Обычно такие зависимости  $a_1(X_e), b_1(X_e), c_1(X_e), \dots$  полагаются *линейными* и реальные диаграммы ( $T$ - $P$ ,  $T$ - $x$  и т.п.) могут быть получены из теоретических линейными преобразованиями, сохраняя таким образом геометрию расположения фаз. Однако вблизи сингулярностей (например,  $N$ -фазных точек) или при наличии сильно искривленных фазовых границ, может возникнуть необходимость рассматривать нелинейные зависимости  $a_1(X_e), b_1(X_e), c_1(X_e), \dots$ .

Можно выделить, таким образом, две основные категории переходов первого рода. Первую составляют переходы, чей скачкообразный характер определяется величинами коэффициен-

тов разложения свободной энергии по степеням параметра порядка, то есть зависимостью от величин внешних параметров и связанной с этим необходимостью выбора в разложении максимальной степени, которой можно ограничить рассмотрение. Однако, логично выделить еще одну категорию переходов и приписать к ней те, относительно которых предсказание их *обязательного первого рода может быть сделано на основании только симметричных соображений*. Такими, например, являются переходы между фазами, для групп симметрии которых не выполняется соотношение «группа-подгруппа». К таким же можно отнести изоструктурные переходы и переходы, для которых разложение свободной энергии содержит кубические инварианты. В следующей Главе мы сосредоточимся на детальном анализе фазовых переходов, скачкообразный характер которых предсказывается на основании только симметричного анализа.

## Литература

1. Л.Д.Ландау, *ЖЭТФ* **7** (1937) 19 и **7** (1937) 627.
2. P. Toledano and V. Dmitriev, *Reconstructive Phase Transitions in Crystals and Quasicrystals* (World Scientific, Singapore, 1996).
3. E. P. Wigner, *Group Theory and its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra* (Academic Press, New York, 1959).
4. И.Е.Дзялошинский, *ЖЭТФ* **46** (1964) 1420; **47** (1964) 1420; **47** (1964) 992.
5. Л.П.Питаевский, *ЖЭТФ* **39** (1960) 1450.
6. V. L. Indenbom, S. A. Pikin and E. B. Loginov, *Sov. Phys. Crystallogr.* **21** (1976) 632.
7. О.В.Ковалев, *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп* (Наука, Москва, 1986).
8. J. Zak, A. Casher, H. Glück and Y. Gur, *The Irreducible Representations of Space Groups* (Benjamin, New York, 1969).
9. S. C. Miller and N. V. Love, *Tables of Irreducible Representations of Space Groups and Magnetic Corepresentations of Magnetic Space Groups* (Pruett, Boulder, 1964).
10. (a) P. Toledano and J. C. Toledano, *Phys. Rev. B* **14** (1976) 3097.

- (b) P. Toledano and J. C. Toledano, *Phys. Rev. B* **16** (1977) 386.
- (c) J. C. Toledano and P. Toledano, *Phys. Rev. B* **21** (1980) 1139.
- (d) P. Toledano and J. C. Toledano, *Phys. Rev. B* **25** (1982) 1946.
- 11. Ю.М.Гуфан, Структурные фазовые переходы (Наука, Москва, 1982).
- 12. Н. Т. Stokes and D. M. Hatch, *Isotropy Subgroups of the 230 Crystallographic Space Groups* (World Scientific, Singapore, 1988).
- 13. Ю.А.Изюмов, В.Н.Сыромятников, *Фазовые переходы и симметрия кристаллов* (Наука, Москва, 1984).
- 14. Е.И.Кутьин, В.Л.Лорман, С.В.Павлов, *УФН* **161** (1991) 109.
- 15. L. Michel, in *Group Theoretical Methods in Physics*, ed. R. Sharp and B Kolman (Academic Press, New York, 1977), p. 75.
- 16. Ж.-К.Толедано, П.Толедано, *Теория Ландау фазовых переходов*. Пер. с англ. (Мир, Москва, 1994). Гл 3.
- 17. Н. Т. Stokes, D. M. Hatch, and B. J. Campbell, *ISOTROPY Software Suite* (<http://stokes.byu.edu/isotropy.html>).
- 18. Л.Д.Ландау, И.М.Халатников, *Доклады АН СССР* **96** (1954) 469.
- 19. L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Phys. Z. Sowjet.* **8** (1935) 153.
- 20. Ю.М.Гуфан, Е.С.Ларин, *Доклады АН СССР* **242** (1978) 1311.
- 21. Ю.М.Гуфан, Е.С.Ларин, *Изв. АН СССР (сер. физ.)* **43** (1979) 1567.
- 22. Ю.М.Гуфан, В.П.Сахненко, *ФТТ* **14** (1972) 1915.
- 23. Кутьин Е.И., *Симметрично-обусловленные особенности фазовых диаграмм при фазовых переходах, описываемых многокомпонентным параметром порядка*. (Диссертация... канд.физ.-мат. наук, Ростов-на-Дону, 1988).
- 24. Лорман В.Л. *Вопросы симметрии и нелинейности взаимодействия в теории изоструктурных фазовых переходов* (Диссертация... канд. физ.-мат. наук, Ростов-на-Дону, 1988).
- 25. Ю.М.Гуфан, В.П.Сахненко, *ЖЭТФ* **69** (1975), 1428.
- 26. Ю.М.Гуфан, Е.С.Ларин, *ФТТ* **20** (1978), 1725.
- 27. A. F. Devonshire, *Philos. Mag.* **40** (1949) 1040.
- 28. Ю.М.Гуфан, В.П.Сахненко, *ЖЭТФ* **63** (1972), 1909.

## Глава 2

### Фазовые Переходы Первого Рода, Обусловленного Симметрией

#### 2.1. Введение

Симметричные аргументы сами по себе способны предсказывать обязательный первый род для некоторых фазовых переходов. Такое возможно для переходов нескольких классов.

1) Наиболее очевидным является случай, когда переход происходит между фазами, группы симметрии которых не связаны соотношением «группа-подгруппа». Здесь, однако, можно выделить два подкласса, которые относятся к разным по природе явлениям:

(а) Переход между двумя фазами, структуры которых связаны с разными подгруппами группы *общей исходной фазы*, из которой они могут быть получены слабыми искажениями. Иными словами, две фазы, хотя и нарушают подгрупповые соотношения между собой, но при этом соответствуют разным равновесным значениям одного набора компонент параметра порядка, которые преобразуются по неприводимому представлению группы симметрии исходной фазы. Примеры переходов такого типа встречались в предыдущей главе при рассмотрении фазовых диаграмм, относящихся к группам образа с  $n \geq 2$ , таким как диаграммы групп  $4mm$  или  $m\bar{3}m$ . Множество примеров такого рода переходов легко найти в литературе, в частности, для сегнетоэлектрических и сегнетоэластических переходов [1a-d]. Классическим примером является переход между ромбической ( $mm2$ ) и ромбоэдрической ( $3m$ ) фазами, происходящий в титанате бария  $BaTiO_3$  при 183 К [2].

(б) Реконструктивные переходы, у которых соотношение «группа-под-группа» нарушается вследствие особых механизмов, для

которых характеристичным являются значительные смещения атомов или специфические виды их упорядочения [3]. В случае таких переходов, как правило, общей исходной структуры не существует.

2) Другой обширный класс переходов, скачкообразный характер которых определяется симметрией, легко найти на фазовых диаграммах многих соединений – это переходы, индуцируемые *более чем одним неприводимым (нарушающим симметрию) параметром порядка*, то есть параметром порядка, преобразующимся по *приводимому* представлению группы симметрии исходной фазы. Эта особенность проявляется и в достаточно низкой симметрии структур таких фаз, совокупность искажений которых не может быть описана симметричными функциями единственного неприводимого представления, и в их специфической доменной структуре, и в форме аномальных зависимостей физических параметров. Примеры таких переходов будут приведены в разделе 2.4.

3) *Изоструктурные и антиизоструктурные* фазовые переходы представляют собой легко идентифицируемый класс превращений первого рода – переход происходит между фазами, имеющими одинаковую симметрию, то есть идентичные пространственные группы. Некоторые примеры таких переходов были даны в разделе 1.3.3. Отмечалось, что характерной особенностью этих переходов является существование у них критической точки типа жидкость-пар. Антиизоструктурные переходы появляются при описании фазовой диаграммы группы образа  $3m$ . Внутренне присущие таким переходам особенности переходов первого рода мы рассмотрим в последующих разделах, предоставив дополнительные примеры превращений.

4) При наличии в разложении свободной энергии по степеням параметра порядка разрешенного симметрией *кубического инварианта* переход из исходной фазы в любую низкосимметричную обязательно будет переходом первого рода за исключением возможной на фазовой диаграмме изолированной точки фазового перехода второго рода (при обращении в ноль кубического члена разложения). Такое, но сформулированное *a contrario* условие

принято называть критерием Ландау [5,6] и мы продемонстрируем его в разделе 2.3 на примере фазовых диаграмм групп образов  $1, 3m, \bar{4}3m$  и 23. Для группы образа 3, имеющей два инварианта третьей степени в базисе, было показано, что фазовых переходов второго рода не может происходить даже в изолированной точке.

5) Переходы в запирающие (lock-in) фазы происходят в структурно-модулированных кристаллах из несоразмерной фазы в соразмерно-периодическую [4]. Переход может происходить непосредственно из исходной фазы и проходить при этом как переход первого рода. Подобные сценарии были описаны в рамках феноменологического подхода как взаимодействие двух типов нестабильностей, выражаемых в потенциале двумя типами инвариантов:

(а) Инвариантами, включающими пространственные производные компонент параметра порядка, которые выражают склонность системы к стабилизации несоразмерно модулированной структуры. Наличие таких инвариантов, так называемых «инвариантов Лифшица», можно предсказать, исходя из симметричных соображений, применяя критерий, введенный Е.М.Лифшицем [4].

(б) Инвариантами высоких степеней, которые обеспечивают появление и стабильность запирающих фаз.

Используя метод, применявшийся в предыдущих разделах, можно идентифицировать (и предсказать существование) запирающего перехода первого рода в случае, когда неприводимое представление, активное к переходу, допускает наличие инварианта Лифшица. Такого типа переходы мы рассмотрим в разделе 2.3.

## 2.2. Критерий Ландау

Вернемся к рассмотрению элементарных причин, запрещающих наличие члена третьего порядка в разложении свободной энергии при переходах второго рода, для чего обратимся к общей форме разложения (1.16), преобразующемуся по единственному  $n$ -мерному неприводимому представлению  $\Gamma$  пространственной группы  $G_0$ . В (1.16)  $f_3, f_4$  и т.д. это члены ряда Тейлора разложения потенциала  $F$  как функции компонент параметра порядка ( $\eta_i$ ). При

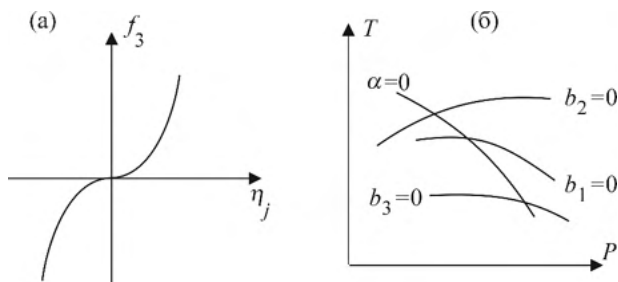


Рис.2.1. Схемы, показывающие, (а) что в точке  $\eta_i=0$  члену третьей степени  $f_3(\eta_i)$  соответствует седловая точка, а не минимум разложения по параметру порядка; (б) что при наличии более одного независимого инварианта третьей степени одновременное с  $\alpha(T, P)$  обращение в ноль соответствующих коэффициентов  $b_i(T, P)$  невозможно.

$T=T_C$  минимум функции  $F$  приходится на  $\eta_i=0$  для всех индексов  $j$ . Следовательно, при любом малом  $\eta_i$  разложение  $F-F_0$  должно быть положительным. Для малых величин достаточно рассмотреть члены только низших степеней, тогда разложение при  $T_C$  приобретает значение  $f_3(\eta_i)$ . Очевидно, что этот член не может быть положительным для любого набора малых  $\eta_i$ , поскольку если коэффициент  $f_3$  положителен для одного направления в пространстве параметра порядка, то набор  $(-\eta_i)$ , соответствующий противоположному направлению, должен сделать его отрицательным. Таким образом выясняется, что в присутствии члена третьего порядка величина  $\eta_i=0$  соответствует не минимуму разложения энергии по степеням параметра порядка, а седловой точке функции (Рис.2.1а). Следовательно, наличие перехода второго рода, для которого состояние с  $\eta_i=0$  с необходимостью является устойчивым, запрещает присутствие инвариантов третьей степени в разложении  $F$ .

Член  $f_3(\eta_i)$  может отсутствовать в разложении по симметрично обусловленным причинам, а именно, вследствие невозможности построить полином третьей степени, инвариантный относительно группы симметрии  $G_0$ . Другой, «случайной», причиной является зануление температурно-зависимого коэффициента у  $f_3(\eta_i)$  при температуре  $T_C$ . Представив этот член в виде  $f_3(\eta_i) =$

$b_1(T,P)P_1(\eta_j) + b_2(T,P)P_2(\eta_j) + \dots$ , где  $P_i$  это линейно-независимые полиномы третьего порядка, каждый из которых инвариантен относительно группы  $G_0$ , можно увидеть, что для протекания при  $(T_C, P_C)$  непрерывного фазового перехода необходимо не только обращение в ноль  $\alpha(T_C, P_C)=0$ , но и выполнение условия  $b_1(T_C, P_C)=b_2(T_C, P_C)=\dots=0$ . Таким образом точка перехода второго рода находится на пересечении линий  $\alpha(T_C, P_C)=0$  и  $b_i(T,P)=0$  (Рис.2.1б). Если имеется несколько независимых  $P_i(\eta_j)$ , одновременное обращение в ноль всех  $b_i$  в точке  $(T_C, P_C)$  становится невозможным и, следовательно, невозможен переход второго рода. Если же  $f_3(\eta_j)$  состоит из единственного  $P_1(\eta_j)$  с коэффициентом  $b(T,P)$ , непрерывный переход возможен в изолированной точке  $\alpha(T_C, P_C)=b(T_C, P_C)=0$ . Исключив из рассмотрения такой особый тип переходов, получим условие, что для возможности реализации фазового перехода второго рода необходимо отсутствие многочленов третьей степени, составленных из компонент параметра порядка и инвариантных относительно группы симметрии  $G_0$  (критерий Ландау [5, 6]).

Полиномы третьей степени  $P_i(\eta_j)$ , построенные из компонент параметра порядка, являются полиномами, преобразующимися по симметризованному кубу неприводимого представления  $\Gamma$  группы  $G_0$ . Следовательно, число независимых  $P_i$  равно числу полносимметричных неприводимых представлений  $\Gamma_1$ , содержащихся в  $[\Gamma^3]$ . Тогда необходимое и достаточное условие отсутствия членов третьей степени в разложении потенциала по компонентам параметра порядка может иметь вид:

$$\Gamma_1 \not\subset [\Gamma^3], \quad (2.1)$$

что и является теоретико-групповой формой критерия Ландау.

Инварианты третьей степени имеются у одномерной группы образа 1, двумерных 3 и  $3m$ , а также у трехмерных групп образов 23 и  $43m$ . Многочисленные примеры экспериментальных исследований фазовых переходов, описываемых активными неприводимыми представлениями, для которых не выполняется критерий



Ландау, подтверждают эффективность этого критерия в предсказании скачкообразного характера переходов [7]. Все наблюдавшиеся переходы действительно оказывались первого рода, хотя иногда и весьма слабого, что указывало на близость этих последних к критической «точке Ландау» изолированного непрерывного перехода, которая была обнаружена в ряде соединений. При собственных сегнетоэластических переходах, когда параметром порядка являются компоненты тензора спонтанных деформаций, коэффициент члена третьей степени соответствует комбинациям упругих модулей третьего порядка [7]. Для некоторых сегнетоэластических переходов между кубической и тетрагональной фазами соотношение  $c/a-1$ , отражающее степень тетрагонального искажения низкосимметричной структуры, просто совпадает с инвариантом третьей степени [8].

### ***2.2.1. Параметры порядка, не удовлетворяющие критерию Ландау***

#### *2.2.1.1. Разложения по однокомпонентному параметру порядка с полносимметричной группой образа. Изоструктурные фазовые переходы*

В одномерном пространстве параметров порядка (см. раздел 1.3.2.2) группа  $O(1)$  сводится либо к полносимметричной, либо к простой инверсии. Таким образом, имеются два варианта группы симметрии при  $n=1$ . Первый это группа  $O(1)=\bar{1}$ , которую мы рассмотрели в разделе 1.3.3.2. Второй – группа идентичности. Она преобразует функции как полносимметричное представление любой из 230-ти пространственных групп (в точке Г зоны Бриллюэна) и соответствующее разложение энергии содержит все степени (четные и нечетные) параметра порядка  $\eta$ . Соответствующий базис инвариантов сводится к линейному моному  $I=\eta$ , а разложение свободной энергии имеет вид:

$$F=a_0\eta + a_1\eta^2 + b_1\eta^3 + a_2\eta^4 + b_2\eta^5 + \dots \quad (2.2)$$

Из уравнения состояния и условия устойчивости для потенциала (2.2):

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = a_0 + \eta(2a_1 + 3b_1\eta + 4a_2\eta^2 + 5b_2\eta^3 + \dots) = 0, \quad (2.3)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} = a_1 + \eta(3b_1 + 6a_2\eta + 10b_2\eta^2 + \dots) \geq 0 \quad (2.4)$$

ясно видно, что устойчивое состояние с  $\eta=0$  невозможно без того, чтобы коэффициент при линейном члене в (2.2) обратился в ноль. Вывод связан с тем, что полносимметричное представление пространственной группы не может индуцировать изменение симметрии, а  $\eta$  и есть величина, не нарушающая симметрию. Иными словами, потенциал (2.2) описывает переход (или серию переходов, в зависимости от максимальной степени разложения потенциала) между изоструктурными фазами без идентификации, которая из них является исходной.

Свободная энергия в простейшей модели изоструктурного фазового перехода имеет вид:

$$F(\eta) = a_0\eta + a_1\eta^2 + a_2\eta^3 + \eta^4, \quad (2.5)$$

где  $\eta = v_1 - v_2$  это полносимметричный (не нарушающий симметрии) параметр порядка, а  $a_i$  - феноменологические параметры. Напомним, что именно малая разность двух немалых величин  $v_i$  (объема, валентности и пр.) соответствует классическому определению параметра порядка. Замена переменных  $\eta = \tilde{a}_0\tilde{\eta} - a_2/4$  и избавление от равновесной части энергии приводят уравнение (2.5) к нормальной форме [9]:

$$F(\tilde{\eta}) = \tilde{a}_0\tilde{\eta} + \tilde{a}_1\tilde{\eta}^2 + \tilde{\eta}^4 \quad (2.6)$$

где  $\tilde{a}_0 = a_0 - a_1a_2/2 + a_2^3/8$  и  $\tilde{a}_1 = a_1 - 3a_2^2/8$ . Минимизация потенциала  $F(\tilde{\eta})$  относительно параметра порядка  $\tilde{\eta}$  дает уравнение состояния:

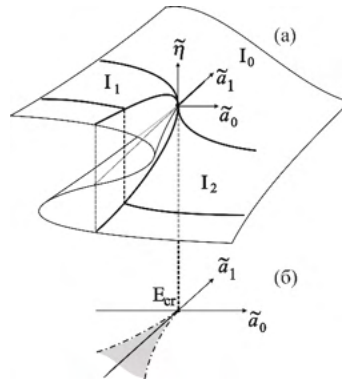


Рис.2.2. (а) Поверхность равновесных значений параметра порядка в соответствие с уравнением (2.7). (б) Проекция поверхности на плоскость  $(\tilde{a}_0, \tilde{a}_1)$ . Штрих-пунктирные линии соответствуют границам устойчивости, сплошная – линия изоструктурного перехода первого рода.  $E_{cr}$  – концевая критическая точка. Серым выделена область сосуществования фаз.

$$\frac{\partial F}{\partial \tilde{\eta}} = \tilde{a}_0 + 2\tilde{a}_1\tilde{\eta} + 4\tilde{\eta}^3. \quad (2.7)$$

Такая модель широко представлена в математической литературе, так как форма потенциала Ландау (2.6) совпадает с одной из семи элементарных катастроф («катастрофа сборки») и, соответственно, подробно описана в рамках математической теории катастроф [10]. Равновесные значения параметра порядка получаются как решения уравнения состояния (2.7), последнее является уравнением третьей степени и, следовательно, имеет либо одно, либо три действительных решения, имеющих физический смысл. Число корней уравнения определяется детерминантом  $D = 8\tilde{a}_1^3 + 27\tilde{a}_0^2$ . Если  $D \leq 0$ , то существуют три корня:

$$\begin{aligned} \tilde{\eta}_1 &= -2\rho \cos \frac{\varphi}{3}, \quad \tilde{\eta}_{2,3} = 2\rho \cos \frac{\pi \pm \varphi}{3}; \\ \rho &= \text{sgn}\{\tilde{a}_0 \sqrt{|\tilde{a}_1/6|}\}, \quad \cos \varphi = \tilde{a}_0/8\rho^3, \end{aligned} \quad (2.8)$$

два из которых,  $\tilde{\eta}_{2,3}$ , соответствуют минимумам потенциала Ландау, а один  $\tilde{\eta}_1$  – максимуму, или же существует один корень ( $\tilde{\eta}_1$ ). На рисунках 2.2а-б приведены трехмерная диаграмма равновесных значений параметра порядка (Рис.2.2а) и ее двумерная проекция на плоскость феноменологических коэффициентов ( $\tilde{a}_0, \tilde{a}_1$ ) (Рис.2.2б). Легко видеть, что непрерывные изменения коэффициентов  $\tilde{a}_0$  и  $\tilde{a}_1$  практически везде приводят к гладким изменениям  $\tilde{\eta}$ . Исключением является область, в которой система пересекает линию равенства энергий (изоструктурного перехода первого рода)  $F(\tilde{\eta}_2) = F(\tilde{\eta}_3)$ , то есть  $\tilde{a}_0 = 0$ . В точке пересечения линии величина параметра порядка испытывает скачок, перемещаясь с одного листа поверхности на другой, соответствующий другому минимуму ( $\tilde{\eta}_2 \leftrightarrow \tilde{\eta}_3$ ), следовательно, скачкообразно меняется  $\tilde{\eta}$ . Проекция краев складок поверхности равновесных значений на плоскость ( $\tilde{a}_0, \tilde{a}_1$ ) ( $D = 0$ ,  $\tilde{a}_1 = \tilde{a}_0^{2/3}/2$ ) и есть линии потери устойчивости (спинодали) (Рис.2.2б). Характер поведения  $\tilde{\eta}$  от гладкого к скачкообразному можно изменять непрерывным образом, меняя параметр  $\tilde{a}_1$  с отрицательного на положительный. Изменение режима происходит при  $\tilde{a}_1 = 0$ , то есть в критической точке  $E_{cr}$  типа «жидкость-пар» (Рис.2.2).

На рисунке 2.3 приведена фазовая диаграмма, соответствующая потенциалу (2.5). Следует особо подчеркнуть, что гладкое изменение величины  $\eta$  в области за критической точкой  $E_{cr}$  ( $\tilde{a}_1 > 0$ ) является кроссовером от одной ненулевой величины к другой, тоже ненулевой величины параметра порядка, не нарушающего симметрию. Такой процесс, однако, ни в каком приближении нельзя считать переходом второго рода (непрерывным).

Поскольку изоструктурные переходы достаточно редко наблюдаются в реальных системах, а соответствующие феноменологические модели нетривиальны (см. раздел 2.2.2), фазовые диаграммы потенциалов, содержащих члены нечетных степеней, не были подробно исследованы, за исключением следующего ограниченного потенциала:

$$F(T, P, \eta) = F_0(T, P) + a_1 \eta^2 + b_1 \eta^3 + a_2 \eta^4, \quad (2.9)$$

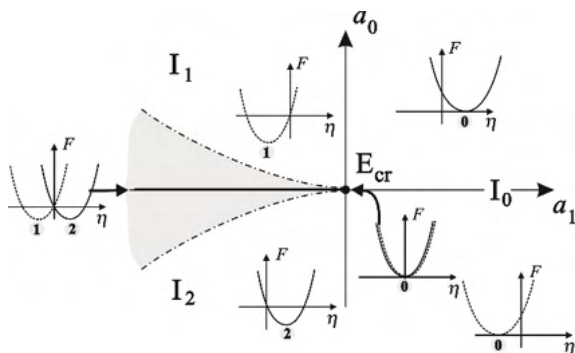


Рис.2.3. Фазовая диаграмма потенциала (2.5).  $E_{cr}$  – концевая критическая точка. Штрих-пунктирные линии соответствуют границам устойчивости, сплошная – линия изоструктурного перехода первого рода. Серым выделена область сосуществования фаз.

который способен описать единственный фазовый переход первого рода. Следует, однако, особо подчеркнуть, что потенциал (2.9) не соответствует ни одной из групп образов, но, как будет показано в следующих главах (см. также раздел 2.2.1.2 настоящей главы), в некоторых случаях представляет собой эффективный потенциал для многокомпонентных разложений, а именно, при подстановке в исходный неравновесный потенциал равновесных значений компонент параметра порядка.

Уравнения, минимизирующие потенциал (2.9):

$$a_1 + 3b_1\eta + 6a_2\eta^2 \geq 0. \quad (2.11)$$

Предположим  $b_1 < 0$ ,  $a_2 > 0$ ,  $a_1 = a_{10}(T - T_C)$  и получим соответствующие кривые на Рис.2.4а. При  $T_1 = T_C + b_1^2/4a_2a_{10}$  появляется минимум, соответствующий низкосимметричной фазе, но она пока метастабильна. При температуре  $T_2 = T_C + b_1^2/2a_2a_{10}$  исходная и низкосимметричная фазы становятся одинаково устойчивыми – их энергии в минимумах становятся равными.  $T_2$  совпадает с температурой, при которой происходит переход первого рода, а параметр

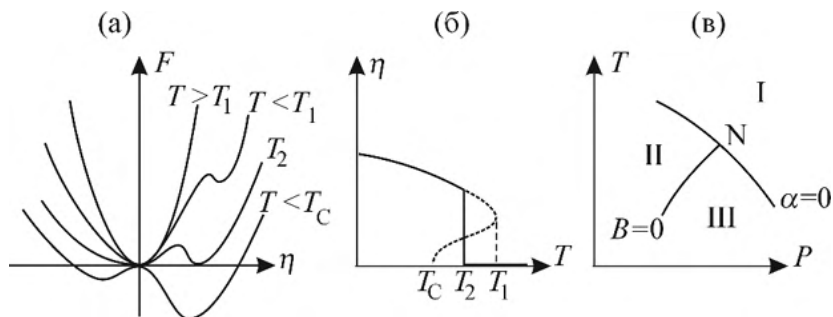


Рис.2.4. (а) Зависимость вида потенциала (2.9) как функции параметра порядка при  $b_1 < 0$  для разных температур. (б) Температурная зависимость параметра порядка, задаваемая уравнением (2.12) при  $T < T_2$ . (в) Окрестности критической точки Ландау N. Сплошные линии – линии переходов первого рода.

порядка скачком достигает значения  $\eta(T_2) = -b_1/2a_2$ , затем он возрастает по закону:

$$\eta(T) = \frac{-3b_1 + \sqrt{9b_1^2 - 32a_1a_2}}{8a_2}, \quad (2.12)$$

который и приведен на Рис.2.4б. Выбрав противоположный знак для коэффициента  $b_1 > 0$ , мы не изменим результат, а всего лишь симметрично поменяем местами левую и правую части Рис.2.4а.

Наше рассмотрение напоминает то, что мы вели при исследовании потенциала (1.46) и большинство особенностей, характерных для переходов первого рода и описанных в разделе 1.3.3.2а, найдены и в этом примере: наличие области сосуществования высоко- и низкотемпературной фаз, скачок параметра порядка, температурный гистерезис, наличие скрытой теплоты перехода и т.д. Однако, фазовая диаграмма, соответствующая потенциалу (2.9), содержит только линии переходов первого рода и на ней не представлена трикритическая точка. И все это из-за наличия инварианта третьей степени. Еще в работе Ландау [5] подчеркивалось, что обращение в ноль инварианта третьей степени на линии переходов первого рода  $a_1(T_2, P) = 0$  приводит к образо-

ванию трехфазной точки N (так называемой точки Ландау), координаты которой заданы равенствами:

$$a_1(T_2, P) = 0 \quad \text{и} \quad b_1(T_2, P) = 0. \quad (2.13)$$

Как видно из Рис.2.4в, N это изолированная точка непрерывного перехода, заканчивающая линию переходов первого рода  $b_1(T, P)$ , которая разделяет две антиизоструктурные фазы II и III, то есть фазы одинаковой симметрии, соответствующие значениям параметра порядка противоположного знака:

$$\eta_{II,III} = \pm \sqrt{\frac{-a_1}{2a_2}}. \quad (2.14)$$

Как было показано в работе Ландау [4], скрытая теплота на линии антиизоструктурного перехода II-III равна:

$$L = \frac{2}{3} T \frac{\partial b_1}{\partial T} (\Delta\eta)_{II-III}^3. \quad (2.15)$$

Здесь  $(\Delta\eta)_{II-III} = 2\sqrt{-a_1/2a_2}$  это скачок величины параметра порядка на линии  $b_1(T, P) = 0$ . Таким образом видно, что  $L$  возрастает по мере роста «расстояния»  $(-a_1/2a_2)$  от точки N по степенному закону с показателем степени  $3/2$ .

#### 2.2.1.2. Фазовые диаграммы, связанные с группами образов $3m$ и $3$ .

Фазовые диаграммы, относящиеся к группе образа  $3m$  были исследованы подробно в силу простоты своего целого рационального базиса, включающего всего два инварианта:

$$I_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2 = \rho^2, \quad I_2 = \eta_1^3 - 3\eta_1\eta_2^2 = \rho^3 \cos 3\theta. \quad (2.16)$$

Максимальная степень равна  $N=3$ , то есть структурно устойчивые модели могли быть ограничены всего лишь шестой ( $2N$ ) степенью и соответствующие уравнения были вполне решаемыми.

Начнем с того, что покажем, вслед за [10], недостаточность модели четвертой степени для такой группы. Потенциал, порождаемый группой образа  $I_0=3m$ , ограниченный четвертой степенью, имеет вид:

$$F(\rho, \theta) = F'(I_1, I_2) = a_1 I_1 + b_1 I_2 + a_2 I_1^2, \quad (2.17)$$

которому соответствуют уравнения состояния:

$$\frac{\partial F}{\partial \rho} = \rho(2a_1 + 3b_1 \rho \cos 3\theta + 4a_2 \rho^2) = 0 \quad (2.18)$$

и

$$\frac{\partial F}{\partial \theta} = -3b_1 \rho^3 \sin 3\theta = 0. \quad (2.19)$$

Уравнение (2.19) в дополнение к решению, соответствующему исходной фазе I ( $\rho=0$ ,  $\eta_1=\eta_2=0$ ), имеет два решения, отвечающих низкосимметричным фазам с идентичной пространственной симметрией:  $\cos 3\theta = +1$  (фаза II) и  $\cos 3\theta = -1$  (фаза III). Две низкосимметричные фазы определяются величинами параметра порядка противоположного знака:  $\eta_1=\eta \neq 0$ ,  $\eta_2=0$  (фаза II) и  $\eta_1 = -\eta \neq 0$ ,  $\eta_2 = 0$  (фаза III), то есть фазы II и III являются антиизоструктурными.

На фазовых диаграммах Рис.2.5 видно, что кроме наличия переходов первого рода I-II и I-III, происходит схлопывание области сосуществования фаз II и III, вследствие чего получается линия антиизоструктурных переходов первого рода II-III. Иными словами, имеет место парадоксальная ситуация, при которой компонента параметра порядка  $\eta$  испытывает конечный скачок на линии переходов II-III, но линии потери устойчивости этих фаз совпадают, как при переходе второго рода. Еще одно несоответствие в модели четвертой степени можно увидеть, анализируя топологию фаз в пространстве орбит (Рис.2.6). Инварианты  $I_1$  и  $I_2$  в фазах II и III



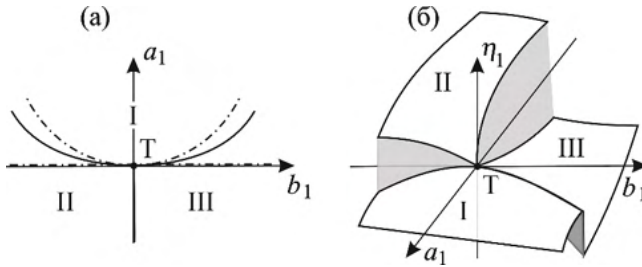


Рис.2.5. Фазовые диаграммы, соответствующие термодинамическому потенциалу (2.17): (а) в плоскости  $(a_1, b_1)$ ; штрих-пунктирные линии соответствуют границам устойчивости, сплошные – линии переходов первого рода. Т – трехфазная точка. (б) Диаграмма в пространстве  $(\eta_1, a_1, b_1)$ . Заштрихованные поверхности представляют скачок параметра порядка  $(\eta_1, 0)$  при переходе.

связаны соотношениями:  $I_2 = \eta_{III}^3 = I_1^{3/2}$  и  $I_2 = -\eta_{III}^3 = -I_1^{3/2}$ , то есть в плоскости  $(I_2, I_1)$  они находятся в контакте только в начале координат (фаза I), а при  $\eta_1 \neq 0$  разделены областью существования дополнительной фазы (IV), определяемой неравенством  $-I_1^{3/2} < I_2 < I_1^{3/2}$  или, эквивалентно,  $-1 < \cos 3\theta < +1$ . Построение фазовой диаграммы в модели шестой степени:

$$F'(I_1, I_2) = a_1 I_1 + b_1 I_2 + a_2 I_1^2 + b_2 I_2^2 \quad (2.20)$$

помогает лучше понять, откуда происходят ограничения модели четвертой степени. Уравнение состояния (2.19) теперь имеет вид:

$$\frac{\partial F}{\partial \theta} = -3b_1 \rho^3 \sin 3\theta \cdot (b_1 + 2b_2 \cos 3\theta) = 0 \quad (2.21)$$

и существует дополнительное решение:  $(b_1 + 2b_2 \cos 3\theta) = 0$ , соответствующее устойчивой фазе IV:  $(\eta_1, \eta_2)$  с  $\eta_1 \neq 0$ ,  $\eta_2 \neq 0$ ,  $\eta_1 \neq \eta_2$ . Группа симметрии фазы IV является максимальной общей подгруппой групп симметрии фаз II и III. Фазовая диаграмма, отвечающая разложению (2.20), показана на Рис. 2.7. Теперь фазы II и III разделены двумя линиями переходов второго рода, ограничи-

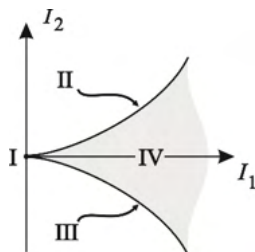


Рис.2.6. Топология фаз, соответствующая группе образа  $3m$  в пространстве орбит  $(I_2, I_1)$ .

вающими фазу IV. Все эти фазы сходятся к I в четырехфазной точке N типа точки Ландау (см. Рис.2.4), поскольку эта точка оказывается изолированной точкой перехода второго рода на линиях переходов первого рода.

Несмотря на то, что модель (2.20) уже структурно устойчива, она все же не полностью отражает особенности, присущие диаграмме группы образа  $3m$ . Полную информацию о диаграмме дает учет всех инвариантов до шестой степени в разложении потенциала по степеням параметра порядка:

$$F'(I_1, I_2) = a_1 I_1 + a_2 I_1^2 + a_3 I_1^3 + b_1 I_2 + b_2 I_2^2 + c_{12} I_1 I_2. \quad (2.22)$$

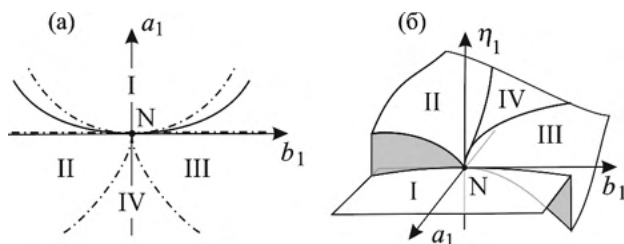


Рис.2.7. Фазовые диаграммы модели (2.20): (а) в плоскости  $(a_1, b_1)$ . Штриховые, сплошные и штрих-пунктирные линии это линии переходов второго, первого рода и границы устойчивости фаз, соответственно. N – четырехфазная точка «типа Ландау». (б) Диаграмма в пространстве  $(\eta_1, a_1, b_1)$ .

Рассмотрение такой модели было проведено в [9]. Уравнения состояния становятся:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial \rho} &= 2\rho(a_1 + a_2 I_1 + a_3 I_1^2 + c_{12} I_2) \\ &+ 3\rho^2 \cos 3\theta (b_1 + 2b_2 I_2 + c_{12} I_1) = 0, \end{aligned} \quad (2.23)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \theta} = -3\rho^3 \sin 3\theta \cdot (b_1 + 2b_2 I_2 + c_{12} I_1) = 0. \quad (2.24)$$

В фазе II ( $\rho \neq 0, \cos 3\theta = +1$ ) равновесное значение  $\rho$  получается из уравнения:

$$2a_1 + 3b_1\rho + 4a_2\rho^2 + 5c_{12}\rho^3 + 6(a_3 + b_2)\rho^4 = 0,$$

а уравнения устойчивости имеют вид:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \rho^2} = \rho[3b_1 + 8a_2\rho + 15c_{12}\rho^2 + 24(a_3 + b_2)\rho^3] \geq 0 \quad (2.25)$$

и

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2} = -9\rho^3(-b_1 + c_{12}\rho^2 + 2b_2\rho^3) = 0. \quad (2.26)$$

Пределы устойчивости фазы II относительно фазы I можно записать в параметрическом виде:

$$a_1 - 2a_2\rho^2 - 10c_{12}\rho^3 - 18(a_3 + b_2)\rho^4 = 0,$$

$$b_1 - \frac{8}{3}a_2\rho + 5c_{12}\rho^2 + 8(a_3 + b_2)\rho^3 = 0,$$

которые и дают нам уравнения линий устойчивости II-I:

$$a_1 = \frac{9}{2^5 a_2} b_1^2 + \frac{3}{2^{10} a_2^3} b_1^3 - \frac{3^6}{2^{17} a_2^5} \left[ \frac{2^5 a_2}{3} (a_3 + b_2) - 5^2 c_{12}^2 \right] b_1^4. \quad (2.27)$$

Уравнение линии переходов первого рода I-II задается условием равенства потенциалов этих фаз:  $F(\rho_I=0)=F(\rho_{II})$ , а именно:

$$\rho^2[a_1 + b_1\rho + a_2\rho^2 + c_{12}\rho^3 + 9(a_3 + b_2)\rho^4] = 0,$$

в котором  $\rho$  определено уравнением (2.23):

$$a_1 = \frac{1}{2^2 a_2} b_1^2 + \frac{c_{12}}{2^3 a_2^3} b_1^3 - \frac{3c_{12} - 2^2(a_2 + b_2)a_2}{2^6 a_3} b_1^4. \quad (2.28)$$

Границы фазы III ( $\rho \neq 0, \cos 3\theta = -1$ ) относительно фазы I получают при замещении в уравнениях (2.21)-(2.23)  $b_1$  на  $-b_1$ , а  $c_{12}$  на  $-c_{12}$ . Поскольку уравнения инвариантны относительно проведенного изменения знака коэффициентов, уравнения линий потери устойчивости фазы III относительно фазы I и линия переходов первого рода I-III выводятся аналогично тому, как было сделано при выводе уравнений аналогичных линий для фазы II, используя зеркальную симметрию относительно линии  $b_1=0$ .

Линии потери устойчивости фаз II и III можно определить, используя соответствующие равновесные значения  $\rho_{II}$  и  $\rho_{III}$  в уравнении (2.25). Получим:

$$a_1 = \frac{2a_2}{c_{12}} b_1 \pm \Delta \cdot (-b_1)^{3/2} + \frac{3(\Delta \cdot b_2 - a_3 c_{12}^2)}{c_{12}^4} b_1, \quad (2.29)$$

где  $\Delta = 4a_2 b_2 - c_{12}^2$ . Легко показать [11], что линии устойчивости фаз II и III имеют общую касательную  $a_1 = 2a_2 b_2 / c_{12}$  в точке начала координат ( $a_1 = b_1 = 0$ ), и что в зависимости от знака  $\Delta$  имеем между фазами II и III либо две линии фазовых переходов второго рода, ограничивающих фазу IV ( $\rho \neq 0, -1 < \cos 3\theta < +1$ ) при  $\Delta > 0$ , либо линию прямого перехода (антиизоструктурного) первого рода II-III при  $\Delta < 0$ . Рисунки 2.8а и 2.8б показывают обе ситуации для  $a_2 > 0$ . Как было показано в [9], топология фазовых диаграмм меняется радикальным образом при смене знака коэффициента на отрицательный  $a_2 < 0$ . В этом случае, как показано на Рис. 2.8в и 2.8г, имеем

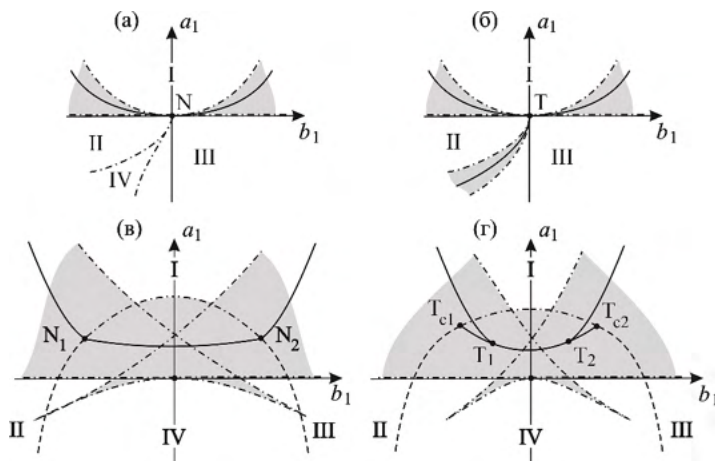


Рис.2.8. Фазовые диаграммы группы образа  $I_0=3m$  при разложении потенциала (2.22) до шестой степени. Диаграммы получены при следующих условиях: (а)  $a_2>0$ ,  $a_3>0$ ,  $c_{12}>0$ , и  $\Delta=4a_2b_2 - c_{12}^2>0$ ; (б)  $a_2>0$ ,  $a_3>0$ ,  $c_{12}>0$ ,  $\Delta<0$ ; (в)  $a_2<0$ ,  $c_{12}=0$ ,  $0<b_2<a_3$ ; (г)  $a_2<0$ ,  $c_{12}=0$ ,  $0<a_3<b_2$ . Штриховые, сплошные и штрих-пунктирные линии это линии переходов второго, первого рода и границы устойчивости фаз, соответственно. Области, выделенные серым, являются областями метастабильности, окружающими линии переходов первого рода. N – четырехфазная точка.  $N_1$  и  $N_2$  – трехфазные точки. T,  $T_1$  и  $T_2$  – трехфазные точки.  $T_{tc1}$  -  $T_{tc2}$  – трикритические точки.

вместо четырехфазной точки N две трехфазных, замыкающих отрезок линии прямого перехода первого рода между фазами I и IV.

По-иному изменяется топология фазовой диаграммы группы  $3m$ , когда коэффициенты  $c_{12}$ ,  $b_2$  или  $a_3$  становятся отрицательными. На Рис.2.9а-в приведены фазовые диаграммы потенциала, разложение которого продолжено до восьмой степени, в котором к (2.22) добавлены два новых инварианта ( $c_{112}I_1^2I_2$  и  $a_4I_1^4$ ). Очевидно происходящее усложнение диаграмм: на Рис. 2.9а и 2.9б видно, что переход II-III может быть и первого, и второго рода с одной или двумя трикритическими точками. На Рис.2.9в фаза II имеет две области устойчивости, разделенных линией изоструктурных переходов, заканчивающейся критической точкой типа «жидкость-пар» [9].

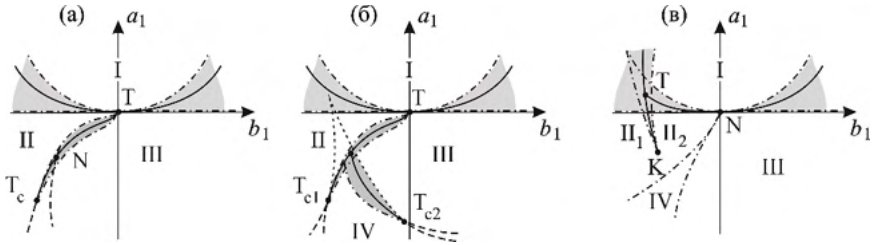


Рис.2.9. Фазовые диаграммы группы образа  $I_0=3m$  в модели восьмой степени (см. текст). Диаграммы получены в предположении: (а)  $a_2>0, a_3>0, c_{12}<0, b_1<0, b_2>0, \Delta>0$ ; (б)  $a_2>0, a_3<0, b_2<0, a_4>0, \Delta<0$ ; (в)  $a_2>0, a_3<0, b_2>0, \Delta>0$ . Штриховые, сплошные и штрих-пунктирные линии это линии переходов второго, первого рода и границы устойчивости фаз, соответственно.  $T_c$ ,  $T_{c1}$  и  $T_{c2}$  трикритические точки;  $N$  – трехфазная точка на рис.(а) и четырехфазная на рис.(в).  $T$  – трехфазная точка.  $K$  это критическая точка типа «жидкость-пар».  $\Pi_1$  и  $\Pi_2$  – две изоструктурные фазы.

В целом рациональном базисе группы образа  $I_0=3$  имеется, по сравнению с  $I_0=3m$ , дополнительный инвариант  $I_3 = \eta_2^3 - 3\eta_1^2\eta_2 = \rho^3 \sin 3\theta$ . Используя в разложении  $F(\rho, \theta) = F'(I_1, I_2, I_3)$  по параметру порядка обозначения  $\Phi_i = \partial F' / \partial I_i$  и  $\Phi_{ij} = \partial^2 F' / \partial I_i \partial I_j$  ( $i, j=1 \div 3$ ), получим условия минимума:

$$\frac{\partial F}{\partial \rho} = \rho[\Phi_1 + 3\rho(\Phi_2 \cos 3\theta + \Phi_3 \sin 3\theta)] = 0, \quad (2.30)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \theta} = 3\rho^3[-\Phi_2 \sin 3\theta + \Phi_3 \cos 3\theta] = 0. \quad (2.31)$$

Вторые производные, определяющие устойчивость фаз, приобретают вид:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \rho^2} = 4\rho^2\Phi_{11} + \rho(\Phi_2 \cos 3\theta + \Phi_3 \sin 3\theta) + \dots,$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2} = -9\rho^2(\Phi_2 \cos 3\theta + \Phi_3 \sin 3\theta) + \dots,$$

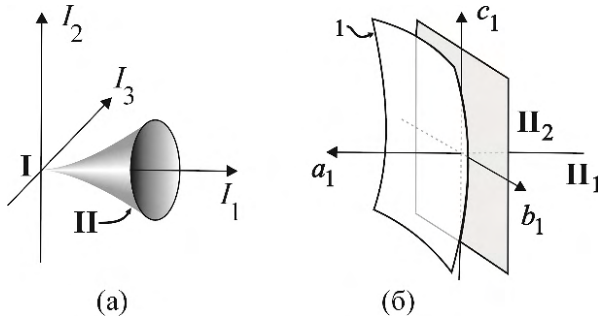


Рис.2.10. (а) Топология фаз группы образа  $I_0=3$  в пространстве орбит. (б) Фазовая диаграммы группы  $I_0=3$  в модели четвертой степени (2.33). 1 – поверхность переходов первого рода I-II.

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \rho \partial \theta} = 6\rho^2(-\Phi_{21} \sin 3\theta + \Phi_{21} \cos 3\theta) + \dots, \quad (2.32)$$

где мы записали только низшие по  $\rho$  члены разложения. Из уравнений (2.31) и (2.32) следует, что для группы  $I_0=3$  только одна низкосимметричная фаза (фаза II) может сохранить стабильность. В пространстве параметра порядка  $\varepsilon_2$  она соответствует углу  $\theta^e$ , задаваемому уравнением

$$\tan 3\theta^e = \frac{\Phi_2(\rho^e, \theta^e)}{\Phi_3(\rho^e, \theta^e)},$$

и «радиусу»:

$$\rho^e = - \frac{\Phi_2(\rho^e, \theta^e)}{3[\Phi_2(\rho^e, \theta^e) \cos 3\theta^e + \Phi_3(\rho^e, \theta^e) \sin 3\theta^e]},$$

что выражается в компонентах параметра порядка как  $\eta_1 = \rho^e \cos \theta^e \neq \eta_2 = \rho^e \sin \theta^e$ . Рисунок 2.10а показывает, что в пространстве  $(I_1, I_2, I_3)$  фазу II представляет конусообразная поверхность  $I_2^2 + I_3^2 = I_1^3$ , подобная (хотя уравнения, конечно же, разнятся) поверхности, полученной для группы образа  $I_0=4$  (Рис.1.17а).

Из уравнений (2.26)-(2.32) не сложно вывести условия стабильности для фазы II, а именно то, что условия  $\frac{\partial^2 F}{\partial \rho^2} \geq 0, \frac{\partial^2 F}{\partial \rho^2} \cdot$

$\frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2} \geq \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \rho \partial \theta} \right)^2$  могут быть удовлетворены только при  $\Phi_1 = \Phi_2 = \Phi_3 = 0$ , то есть при конечной величине  $\rho^e$  в точке перехода. Другими словами, фазовый переход второго рода между фазами I и II (даже в изолированной точке) невозможен. Это общее свойство разложений по параметру порядка, содержащих два кубических инварианта, которое было отмечено уже в работе Ландау [5].

Анализ фазовых диаграмм, связанных с группой образа  $I_0=3$  [11], позволяет увидеть интересные детали влияния инвариантов высоких степеней на топологию фазовых диаграмм. Действительно, использование модели четвертой степени (структурно неустойчивой):

$$F'(I_1, I_2, I_3) = a_1 I_1 + a_2 I_1^2 + b_1 I_2 + c_1 I_3 \quad (2.33)$$

приводит, как видно из Рис. 2.10б, к стабилизации двух низкосимметричных изоструктурных фаз ( $\Pi_1$  и  $\Pi_2$ ) с областью сосуществования вырожденной до линии ( $b_1 = c_1 = 0$ ,  $a_3 < 0$ ) в пространстве  $(a_1, b_1, c_1)$ . На двумерной фазовой диаграмме (например, температура-давление) это соответствовало бы изолированной точке перехода первого рода  $\Pi_1$ - $\Pi_2$ . Такой результат, физического смысла не имеющий, может быть исправлен добавлением в (2.29) инвариантов шестой степени  $b_2 I_2^2$  и  $c_2 I_3^2$ . Это приводит (при  $a_2 > 0$ ) к фазовой диаграмме Рис.2.11а, на которой плоскость изоструктурных фазовых переходов окружена областью сосуществования пирамидальной формы. На двумерной фазовой диаграмме Рис. 2.11б отчетливо видно отсутствие контактов между линиями перехода первого рода I-II и линией изоструктурных переходов  $\Pi_1$ - $\Pi_2$ . В противоположность этому, при добавлении в (2.33) еще и инварианта  $a_3 I_1^3$  с условием  $a_2 < 0$  и  $a_3 > 0$ , в пространстве  $(a_1, b_1, c_1)$  имеется целая поверхность контактов между областью сосуществования  $\Pi_1$ + $\Pi_2$  и областью стабильности фазы I (Рис.2.11в), то есть критическая точка К на Рис.2.11б превращается (при не слишком больших значениях  $c_1$ ) в трехфазную точку, как это видно на двумерной диаграмме Рис.2.11г.



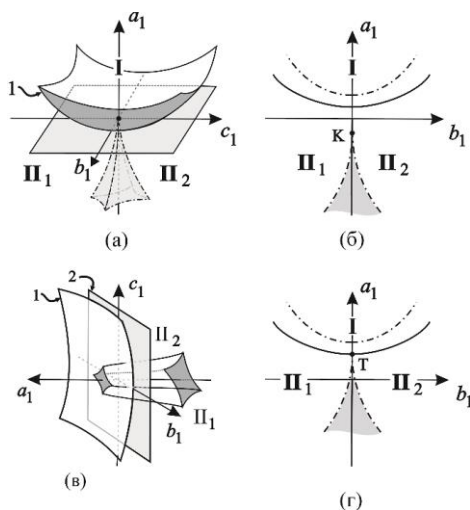


Рис.2.11. Фазовые диаграммы группы образа  $I_0=3$  для модели типа (2.33) шестой степени, в которой добавлены инварианты шестой степени  $b_2 I_2^2$  и  $c_2 I_3^2$  [(а) и (б)]. На рис.(в) и (г) добавлен еще и инвариант  $a_3 I_1^3$  (при  $a_2 < 0$  и  $a_3 > 0$ ). Поверхности, обозначенные как 1 и 2 на трехмерных диаграммах (а) и (в), представляют поверхности переходов I-II и изоструктурных II<sub>1</sub>-II<sub>2</sub>, соответственно. Эти поверхности проецируются как сплошные линии на двумерные диаграммы Рис.(б) и (г), появляющиеся на сечениях  $c_1 = \text{const}$ . На рис. (г) сечение предполагается проведенным при малом  $c_1$ . Ребра ограничивающих поверхностей 2 это линии критических точек, они соответствуют точке К на рис.(б). Т – трехфазная точка. При немалых значениях  $c_1$  точка Т замещается точкой К.

### 2.2.1.3. Общие особенности фазовых диаграмм, относящихся к группам образов $pm\bar{t}$ и $n$ .

Результаты, полученные в разделе 1.3.3.3 для групп  $4mm$  и  $4$ , а также в разделе 2.2.1.4 для  $3m$  и  $3$ , можно обобщить на другие группы образов  $pm\bar{t}$  и  $n$  ( $n=6, 8, 12$ ). Очевидно, что следует различать группы, порожденные отражениями ( $pm\bar{t}$ ), и циклические группы ( $n$ ), которые демонстрируют разные характерные особенности. Для групп образов  $pm\bar{t}$ , у которых число инвариантов в целом рациональном базисе ( $I_1 = \rho^2$ ,  $I_2 = \rho^n \cos n\theta$ ) равно числу

компонент параметра порядка ( $\eta_1 = \rho \cos \theta$ ,  $\eta_2 = \rho \sin \theta$ ), следующие уравнения определяют равновесные значения  $\eta_1$  и  $\eta_2$  [11]:

$$\frac{\partial F}{\partial \rho} = \rho(2\Phi_1 + n\rho^{n-2}\Phi_2 \cos n\theta) = 0, \quad (2.34)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \theta} = -n\rho^n\Phi_2 \sin n\theta = 0, \quad (2.35)$$

здесь использованы обозначения:  $\Phi_i = \partial F' / \partial I_i$  с  $F'(I_1, I_2) = F(\rho, \theta)$ .

Кроме тривиального решения  $\rho = 0$  (фаза I) имеются два типа решений, соответствующих разным классам низкосимметричных фаз:

1) Решения, относящиеся к минимумам энергии  $F$ , лежащим на плоскостях отражения группы  $I_0$  параметра порядка в  $\varepsilon_2$ . Они определяются уравнением:  $\sin n\theta = 0$ , задающим две низкосимметричные фазы II ( $\cos n\theta = +1$ ) и III ( $\cos n\theta = -1$ ), что приводит к равновесным значениям компонент параметра порядка ( $\eta$ , 0) и ( $\eta$ ,  $\eta$ ), соответственно. В угловых координатах равновесный «радиус»  $\rho$  находится из уравнения:

$$\Phi_1 \pm n\rho^{n-2}\Phi_2 = 0 \quad (2.36)$$

и зависит, таким образом, от феноменологических коэффициентов, то есть от внешних параметров, в то время как его ориентация или «направление»  $\theta$  в  $\varepsilon_2$  остается неизменным.

2) Решения, отвечающие минимумам, не лежащим на плоскостях симметрии в пространстве  $\varepsilon_2$ . Тогда  $\rho$  и  $\theta$  находятся из уравнений

$$\Phi_1 = 0, \quad \Phi_2 = 0, \quad (2.37)$$

означающих, что оба параметра,  $\rho$  и  $\theta$ , изменяются при варьировании температуры. Такое решение у уравнений (2.37) только одно, обозначается оно как IV и соответствует равновесным значениям компонент параметра порядка ( $\eta_1, \eta_2$ ) с  $\eta_1 \neq \eta_2 \neq 0$ .

Таким образом, максимальное число фаз, присутствующих на фазовых диаграммах групп образов  $pm\bar{m}$ , равно 4. Это число

удовлетворяет теореме Шевалье, утверждающей, что для групп, порожденных отражениями, решений должно быть  $2^N$  (где  $N$  – число компонент параметра порядка). Пусть  $G_I$ - $G_{IV}$  будут группами симметрии фаз I-IV, тогда получаем:  $G_{II}$  и  $G_{III}$  это разные группы симметрии для групп образов с  $n \geq 4$ , поскольку их «направления»  $\theta$  в  $\mathcal{E}_2$  принадлежат разным классам сопряженных элементов. А вот в группе  $3m$  все плоскости зеркального отражения принадлежат одному классу и, следовательно,  $G_{II}$  и  $G_{III}$  имеют идентичные наборы элементов симметрии. Группа  $G_{IV}$  является максимальной общей подгруппой (индекса 2) групп  $G_{II}$  и  $G_{III}$ .

Условия устойчивости фаз II и III:

$$\mp \Phi_2 \geq 0, \text{ и} \\ 4\rho^2 \Phi_{11} \pm (n-2)n\rho^{n-2}\Phi_2 \pm 4n\rho^4\Phi_{21} + n^2\rho^{n-2}\Phi_{22} \geq 0, \quad (2.38)$$

в которых верхний знак соответствует фазе II. Из уравнений (2.34) и (2.38) следует, что на границе между фазами II и III всегда имеет место скачок  $\rho$ , то есть переход II-III всегда первого рода в полном соответствии с отсутствием подгрупповых соотношений между группами симметрии фаз. Но в то же время, группы симметрии фаз II и III всегда являются производными от группы симметрии фазы I, а из того факта, что  $\lim_{\rho \rightarrow 0} \Phi_1 = a_1 = 0$ , можно сделать вывод о непрерывности переходов I-II и I-III, что не противоречит наличию подгрупповых соотношений между I и II и III, соответственно. Для групп с  $n \geq 4$  имеем *линию* переходов второго рода, а вот для  $n=3$  переход второго рода может происходить только в точке, координаты которой на фазовой диаграмме определяются двумя уравнениями:  $a_1(P, T) = 0$  и  $\lim_{\rho \rightarrow 0} \Phi_2(P, T, \rho) = 0$ . Однако между фазами I и IV переход второго рода невозможен, хотя каждый из них, II-IV и III-IV, может быть непрерывным.

Фазовые диаграммы на Рис.1.16 и Рис.2.9 дают полную картину особенностей, полученных при изучении групп образов  $4mm$  и  $3m$ , соответственно. У групп с  $n \geq 6$  кубический инвариант отсутствует и фазовые диаграммы будут подобны диаграммам  $4mm$ .

На Рис.2.12 приведены примеры диаграммы  $6mt$  [11], для которой структурно устойчивая модель должна включать инварианты двенадцатой степени. Естественно, при рассмотрении групп  $8mt$  и  $12mt$  придется учитывать инварианты 16-ой и 24-ой степеней, соответственно.

Рисунки 1.15 и 2.6 демонстрируют с очевидность, что топология фазовых диаграмм групп образов  $mtt$  в пространстве орбит  $(I_1, I_2)$  не зависит от порядка  $n$ . Изменяется лишь форма кривой  $I_2 = f(I_1)$  для фазы III ( $\eta_1 = \eta_2 = \eta = 0$ ):  $I_2 \propto \eta^n \propto I_1^{n/2}$ . Рисунок 2.12г дает интегральный вид диаграмм  $(I_1, I_2)$  для групп образов  $mtt$ .

Группы образов  $n$  индуцируются в пространстве  $\mathcal{E}_2$  физически неприводимыми двумерными представлениями. При заданном  $n$ , точечная группа симметрии  $n$  является подгруппой индекса 2 группы  $mtt$  и это находит отражение в расширении целого рационального базиса инвариантом  $I_3 = \rho^n \sin n\theta$ . Таким образом, число инвариантов в базисе  $m=3$  становится больше числа компонент соответствующего параметра порядка. Это, в свою очередь, приводит к возникновению функциональной связи между инвариантами, в частности, для любого  $n$ :

$$I_2^2 + I_3^2 = I_1^n, \quad (2.39)$$

что в пространстве орбит  $(I_1, I_2, I_3)$  приводит к единственной конической поверхности, представляющей фазу II на рисунках 1.17а и 2.10а. Для этой фазы выполняются равновесные соотношения  $\eta_1 = \rho \cos \theta \neq \eta_2 = \rho \sin \theta$ , и она является единственной низкосимметричной фазой. Равновесные значения  $\rho$  и  $\theta$  для нее определяются системой уравнений:

$$\Phi_1 + n\rho^{n-2}(\Phi_2 \cos n\theta + \Phi_3 \sin n\theta) = 0, \quad (2.40)$$

$$\Phi_2 \sin n\theta + \Phi_3 \cos n\theta = 0. \quad (2.41)$$

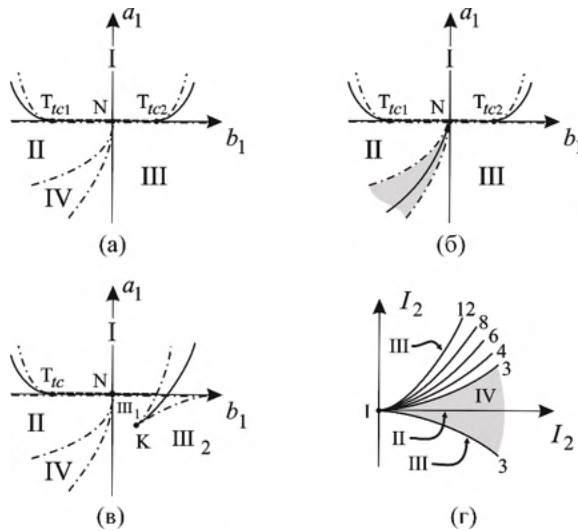


Рис.2.12. (а)-(с) Фазовые диаграммы, соответствующие группе  $6mm$  в модели двенадцатой степени:  $F'(I_1, I_2) = a_1 I_1 + a_2 I_1^2 + a_3 I_1^3 + a_4 I_1^4 + b_1 I_2 + b_2 I_2^2 + c_{12} I_1 I_2$  с  $I_1 = \rho^2$ ,  $I_2 = \rho^6 \cos 6\theta$ . Диаграммы построены при следующих условиях на феноменологические коэффициенты: (а)  $\Delta = 4a_2 b_2 - c_{12}^2 > 0$ ,  $a_2 > 0$ ,  $a_3 > 0$ , (б)  $\Delta < 0$ ,  $a_2 > 0$ ,  $a_3 > a_2$ , (в)  $\Delta > 0$ ,  $a_2 > 0$ ,  $a_3 < 0$ . Штриховые, сплошные и штрих-пунктирные линии это линии переходов второго, первого рода и границы устойчивости фаз, соответственно. N – четырех- или трехфазная точка. N' – точка Ландау.  $T_{fc1}$  и  $T_{fc2}$  – трикритические точки. K - критическая точка типа «жидкость-пар». (г) Фазовая диаграмма для группы образа  $pm\bar{3}$  в пространстве орбит. Числа 3, 4, 6, 8, 12 обозначают показатель степени  $I_2 = I_2^{n/2}$ , соответствующий фазе III ( $\eta_1 = \eta_2 = \eta \neq 0$ ).

Условия устойчивости фазы II:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \rho^2} \geq 0 \text{ и } \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \rho^2} \right) \cdot \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2} \right) - \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \rho \partial \theta} \right)^2 \geq 0$$

преобразуются в

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \rho^2} = 4\rho^2 \Phi_{11} + (n-2)\rho^{n-2}(\Phi_2 \cos n\theta + \Phi_3 \sin n\theta) + \dots \geq 0$$

(2.42)

и

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2} = [-n^2 \rho^n (\Phi_2 \cos n\theta + \Phi_3 \sin n\theta) + \dots] - [2n\rho^{n-1}(-\Phi_{21} \sin n\theta + \Phi_{31} \cos n\theta) + \dots]^2 \geq 0. \quad (2.43)$$

При рассмотрении примера  $n=3$  мы уже подчеркивали, что эти условия приводят к обязательности первого рода перехода I-II. В отличие от случая  $n=3$ , при  $n \geq 4$  условия (2.42) и (2.43) всегда выполняются для малых  $\rho$ , независимо от величины, принимаемой  $\Phi_1$ , и, следовательно, переход I-II может быть и переходом второго рода. Таким образом, фазовые диаграммы, подобные диаграммам группы образа 4 (рисунки 1.17б и 1.17в), могут быть получены и для  $n=6, 8, 12$ .

#### 2.2.1.4. *Трехкомпонентные параметры порядка. Фазовые диаграммы групп образов $\bar{4}3m, m\bar{3}, 432, 23$ .*

Возможные стабильные фазы, присущие неприводимым трехмерным группам образов  $\bar{4}3m, m\bar{3}, 432$  and  $23$ , не рассмотренным в Главе 1, перечислены в Таблице 2.1. Группа образа  $\bar{4}3m$ , тоже порожденная отражениями, имеет (как и  $m\bar{3}m$ )  $2^3 = 8$  стабильных состояний, а остальные группы имеют на фазовых диаграммах только по пять фаз. Переходы из исходной фазы I в фазы II ( $\eta 00$ ) и III ( $\eta \eta \eta$ ), присутствующие в списке у всех трехмерных групп образов, на диаграммах групп  $432$  и  $m\bar{3}$  могут быть (как и в случае  $m\bar{3}m$ ) переходами второго рода. В противоположность этому, у групп образов  $\bar{4}3m$  и  $23$ , в силу наличия в их базисе кубических инвариантов ( $I_2 = \eta_1 \eta_2 \eta_3$ ), фазы I и II, I и III разделяют линии переходов первого рода, а переход второго рода возможен лишь в изолированной точке, задаваемой условием  $\Phi_1(P, T)_{\eta=0} = \Phi_2(P, T)_{\eta=0} = 0$ . В этой точке линии переходов, ограничивающие фазы I и II, имеют общую касательную.

Таблица 2.1. Равновесные значения компонент параметра порядка [столбец (а)] и соответствующие группы изотропии [столбец (б)] для стабильных фаз трехмерных групп изотропии  $\bar{4}3m$ ,  $m\bar{3}$ , 432 и 23.

$\bar{4}3m$				$m\bar{3}$	
(а)	(б)	(а)	(б)	(а)	(б)
I. 0 0 0	$\bar{4}3m$	V. $\eta_2 \eta_2 \eta_1$ $\eta_1 > \eta_2$	$mm2$	I. 0 0 0	$m\bar{3}$
II. $\eta$ 0 0	$mm2$	VI. $-\eta \eta \eta$	$3m$	II. $\eta$ 0 0	$mm2$
III. $\eta \eta \eta$	$3m$	VII. $-\eta_1 \eta_1 \eta_2$ $\eta_1 > \eta_2$	$m$	III. $\eta \eta \eta$	3
IV. $\eta_1 \eta_1 \eta_2$	$m$	VIII. $\eta_1 \eta_2 \eta_3$	1	IV. $\eta_1 \eta_2 0$	$m$
$\eta_1 > \eta_2$				V. $\eta_1 \eta_2 \eta_3$	1

432		23	
(а)	(б)	(а)	(б)
I. 0 0 0	432	I. 0 0 0	23
II. $\eta$ 0 0	4	II. $\eta$ 0 0	2
III. $\eta \eta \eta$	3	III. $\eta \eta \eta$	3
IV. $\eta \eta 0$	2	IV. $-\eta \eta \eta$	3
V. $\eta_1 \eta_2 \eta_3$	1	V. $\eta_1 \eta_2 \eta_3$	1

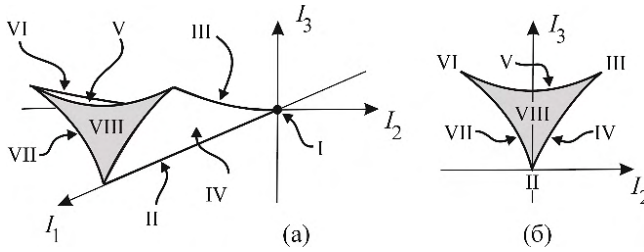


Рис.2.13. Фазовые диаграммы группы образа  $\bar{4}3m$ : (а) в пространстве орбит  $(I_1, I_2, I_3)$ ; (б) в сечении  $I_1 = \text{const}$  пространства орбит.

Инварианты, входящие в целый рациональный базис группы  $\bar{4}3m$ , связаны с инвариантами группы  $m\bar{3}m$  (см. Табл.1.2) следующими соотношениями:  $I_1(\bar{4}3m) = I_1(m\bar{3}m)$ ,  $I_2^2(\bar{4}3m) = I_3(m\bar{3}m)$ , и  $I_3(\bar{4}3m) = I_2(m\bar{3}m)$ . Расположение фаз на фазовой диаграмме, относящейся к группе образа  $\bar{4}3m$ , показано в пространстве орбит на Рис.2.13. Поскольку максимальная степень инвариантов в базисе группы равна *четырем* ( $I_3$ ), адекватное построение фазовой диаграммы в пространстве феноменологических коэффициентов возможно лишь при учете в разложении свободной энергии членов восьмой степени. Используя те же обозначения, что и для группы образа  $m\bar{3}m$ , можно записать условия равенства энергий и стабильности для сосуществования фаз в критической точке N:

1) Фаза II:

$$\Phi_1 + 2\eta^2\Phi_3 = 0, \text{ и } 4\Phi_1^2 - 4\eta^2\Phi_2^2 > 0,$$

$$2\Phi_1 + 4\eta^2(\Phi_{11} + 3\Phi_3) \geq 0, \Phi_3 < 0, \Phi_1 > 0;$$

$$2) \text{ Фазы III и VI: } \Phi_1 \pm \eta\Phi_2 + 4\eta^2\Phi_3 = 0, \Phi_{11} + 3\Phi_3 > 0 \text{ и,} \\ \pm 2\eta(-\Phi_2 \pm 4\eta\Phi_3) > 0, -2\Phi_1 + 4\eta^2(3\Phi_{11} + \Phi_3) \geq 0, 2\Phi_1 + 4\eta^2(\Phi_{11} + 3\Phi_3) > 0.$$

Получаем фазовые диаграммы, представленные на Рис.2.14а. На Рис. 2.14б показаны области устойчивости фаз в модели разложения до восьмой степени. Оба сечения  $(a_1, b_1)$ , представленные на Рис.2.14, выполнены через четырехфазную точку N.



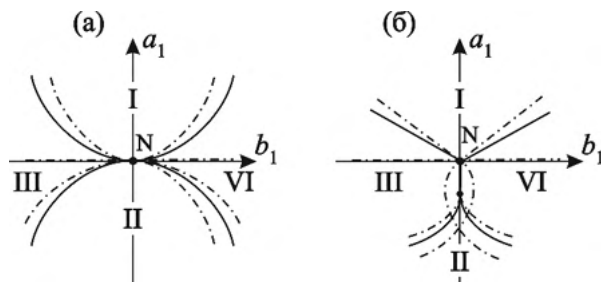


Рис.2.14. Фазовые диаграммы группы образа  $\bar{4}3m$  [11,12]: (а) модель четвертой степени с  $a_2(I_1^2) > 0$ ,  $a_2(I_1^2) > c_1(I_3) < 0$ ; (б) модель восьмой степени с  $a_3(I_1^3) < 0$ ,  $c_2(I_3^2) < 0$ . Штриховые, сплошные и штрих-пунктирные линии это линии переходов второго, первого рода и границы устойчивости фаз, соответственно.

#### 2.2.1.5. Многокомпонентные параметры порядка. Шестимерная группа образа

При увеличении размерности пространства (количества компонент) параметра порядка выше  $n=3$  число групп образов значительно возрастает. Образы всех неприводимых представлений, удовлетворяющих критерию Лифшица (только соразмерные сверхструктуры, раздел 2.4.3), для 230 пространственных групп были выведены и классифицированы в таблицах [13]. Полный список содержит 131 группу образов размерности от 1 до 24. Фазовые диаграммы, соответствующие этим группам, в литературе представлены гораздо скромнее. Понять это не сложно, приняв во внимание сложность математических проблем, возникающих при решении структурно-устойчивых моделей из-за возрастания числа базисных инвариантов, их максимальной степени и числа возможных устойчивых состояний.

Рассмотрим, хотя бы кратко, пример [14] шестимерного параметра порядка (группа образа E192d в обозначениях [12]), не удовлетворяющего критерию Ландау. Последовательный ряд феноменологических моделей симметрии A1a (точечная группа 1) - B6a(3m) - C24b( $\bar{4}3m$ ) - E192d - ... имеет непосредственное отношение к возрастающим по сложности моделям кристаллизации (см.

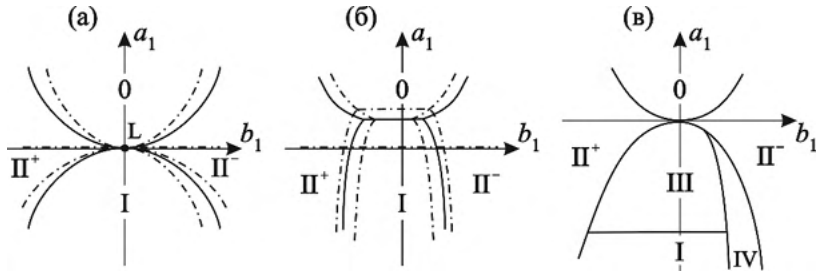


Рис.2.15. Плоское сечение ( $a_1=b_1$ ) многомерной фазовой диаграммы, соответствующей разложению свободной энергии (2.45) [14]: (а)  $c_{11}>0$ , (б)  $c_{11}<0$ , (в)  $c_3<0$ ,  $c_{11}>0$ ; остальные коэффициенты в (2.45) полагаются положительными. Штриховые, сплошные и штрих-пунктирные линии это линии переходов второго, первого рода и границы устойчивости фаз, соответственно. L – точка Ландау.

Главу 7). Группа образа E192d состоит из 192 матриц, а ее базис инвариантов включает 13 многочленов [14]:

$$\begin{aligned}
 I_1 &= \eta_1^2 + \eta_2^2 + \dots; I_2 = \eta_1\eta_3\eta_5 + \dots; I_3 = \eta_1^2\eta_2^2 + \dots; I_4 = \eta_1^2\eta_3^2 + \dots; \\
 I_5 &= \eta_1^2\eta_4^2 + \dots; I_6 = \eta_1\eta_2^2\eta_3\eta_5 + \dots; I_7 = \eta_1^2\eta_2^2\eta_3^2 + \dots; \\
 I_8 &= \eta_1^2\eta_3^2\eta_6^2 + \dots; I_9 = \eta_1\eta_2\eta_3\eta_4\eta_5\eta_6; I_{10} = \eta_1\eta_2^2\eta_3\eta_4^2\eta_5 + \dots; \\
 I_{11} &= \eta_1^2\eta_2^2\eta_3^2\eta_4^2 + \dots; I_{12} = \eta_1^2\eta_2^2\eta_3^2\eta_6^2 + \dots; I_{13} = \eta_1\eta_2^2\eta_3\eta_4^2\eta_5^2 + \dots.
 \end{aligned}
 \tag{2.44}$$

В уравнениях (2.44) приведены только характеристические члены, остальные получаются перестановкой нижних индексов. Потенциал структурно устойчивой модели ограничивается членами шестой степени  $I_1$ - $I_9$ :

$$\begin{aligned}
 F &= a_1I_1 + b_2I_2 + c_{11}I_1^2 + c_3I_3 + c_4I_4 + c_5I_5 + d_{12}I_1I_2 + d_6I_6 + \\
 &+ f_{111}I_1^3 + f_{13}I_1I_3 + f_{14}I_1I_4 + f_{15}I_1I_5 + f_{22}I_2^2 + f_7I_7 + f_8I_8 + f_9I_9.
 \end{aligned}
 \tag{2.45}$$

Метод групп образов, подробно изложенный в Главе 1 (раздел 1.3.2), позволяет установить 17 низкосимметричных фаз – решений соответствующих уравнений состояния. Пять из них – однопараметрические:

$O:(000000),$   
 $I:(00000\eta),$   
 $II^{\pm}:(0\eta0\eta0 \pm \eta),$   
 $III:(0\ 0\ \eta\ \eta\ 0\ 0),$   
 $IV:(\eta\ \eta\ \eta\ \eta\ \eta\ \eta).$

Все они представлены на общей фазовой диаграмме модели (2.45), которая приведена на Рис.2.15, вблизи мультикритической точки  $L$  ( $a_1=b_1=c_{11}=0$ ). Легко убедиться в подобии топологии фазовой диаграммы, соответствующей группе  $E192d$ , и таких же для групп  $3m$  (Рис.2.8) и  $\bar{4}3m$  (Рис.2.14).

### **2.2.2. Изоструктурные и антиизоструктурные фазовые переходы**

В предшествующих разделах мы обсуждали два типа достаточно специфических изосимметричных фазовых переходов. Такими были изоструктурные (разделы 1.3.2.2в и 2.2.1.1) и антиизоструктурные переходы, при которых пространственная симметрия кристалла не изменялась. Немалое число примеров таких переходов можно найти в самых разных материалах.

Наиболее известным примером изоструктурного перехода является переход жидкость-пар. Скачкообразный характер этого перехода следует из того, что две соседствующие на диаграмме фазы «качественно» одинаковы, но различаются «количественно», как это сформулировал Ландау [5]. Иными словами, две фазы невозможно различить по симметрии, которая изотропна у обеих, но можно отличить по их плотности или удельному объему, которые изменяются на несколько порядков при переходе из одной фазы в другую. Однако, это верно вдали от *критической точки*, в которой заканчивается линия переходов первого рода на плоскости температура-давление, а выше этой точки две фазы неразличимы (Рис.2.2-2.3).

Другим примером является переход металл-изолятор, при котором изменяется число электронов, локализованных на метал-

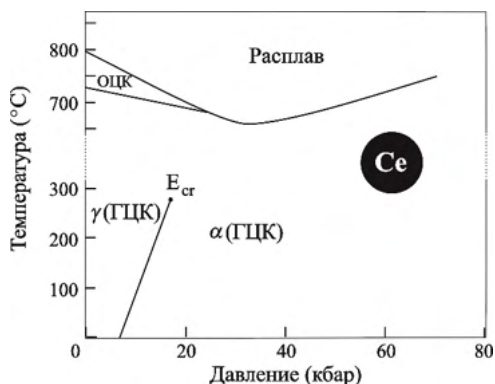


Рис.2.16. Экспериментальная P-T диаграмма *Ce* [17,23].  $E_{cr}$  – критическая конечная точка.

лических ионах [15]. Лиотропные жидкие кристаллы демонстрируют изоструктурные переходы, при которых меняется форма мицеллярных агрегатов [16]. В кристаллических материалах примеров изоструктурных переходов меньше, но можно вспомнить изоструктурный переход и кроссовер между ГЦК фазами церия [17,18], празеодима [19], цезия [20] и лантанидов-халькогенидов [21], или переходы в  $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$  [22]. Изоструктурные переходы, идентифицируемые по скачкообразному изменению параметров кристаллической решетки и существованию критической точки типа «жидкость-пар», были обнаружены, например, при  $P=1,75$  ГПа и  $T=550$  К в *Ce* [17,23] или при  $x=0.17$  и  $T=580$  К (Рис.2.16) в  $Sm_{1-x}Gd_xS$  [24]. Кроме упомянутых особенностей, при изоструктурных переходах обычно регистрируются слабые аномалии проводимости и упругих констант.

Симметрия параметра порядка (равновесные соотношения между компонентами параметра порядка) остается неизменной при переходе между двумя изоструктурными фазами. В противоположность этому, в случае *антиизоструктурных переходов* при неизменной пространственной симметрии фаз при переходе изменяется знак параметра порядка. Таким образом, две фазы отличаются качественно и на линии антиизоструктурных переходов первого рода отсутствует конечная критическая точка. Например,

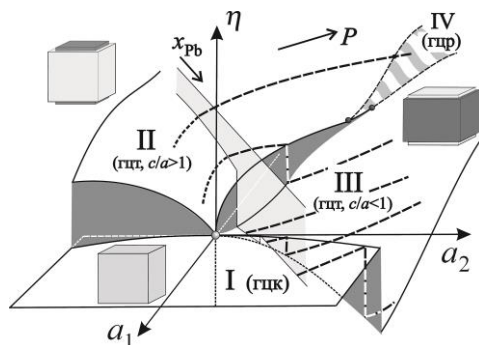


Рис.2.17. Сечения теоретической фазовой диаграммы модели (2.7) при постоянных температуре и концентрации, соответствующие сплавам  $In_{1-x}Pb_x$ . Серая вертикальная плоскость – изобарическое сечение при нормальных условиях. Штриховые линии – зависимости  $\eta = (c/a - 1)$  от давления при разных концентрациях  $Pb$ .

при переходе между кубической и тетрагональными фазами в сплавах на основе индия  $In_{1-x}Pb_x$ ,  $In_{1-x}Sn_x$  и  $In_{1-x}Cd_x$  [25] две тетрагональные низкосимметричные фазы соответствуют противоположным знакам величины  $(c/a - 1)$ , в которой  $a$  и  $c$  это параметры тетрагональной ячейки. В обозначениях компонент тензора упругих деформаций различие состоит в значении  $e_{zz} > e_{xx} = e_{yy}$  в одной из фаз и  $e_{zz} < e_{xx} = e_{yy}$  в другой. Соответственно, две антиизоструктурные фазы отвечают противоположным по знаку значениям компонент параметра порядка  $(\eta_1 \ 0)$  и  $(-\eta_1 \ 0)$  в модели для группы образа  $3m$ , на фазовой диаграмме которой [7,11] видно, что кубический член изменяет знак при переходе из одной фазы в другую (Рис.2.17).

Твердый раствор  $Ni_{1-x}Cu_xCr_2O_4$  дает нам еще один пример фазовой диаграммы, содержащей антиизоструктурные фазы и переходы между ними. Кооперативный эффект Яна-Теллера понижает симметрию структуры типа шпинели от кубической до ромбической [26-28]. Фазовая  $T$ - $P$ - $x$  диаграмма шпинели  $Ni$ - $Cu$ - $Cr$  полностью соответствует предсказаниям феноменологической теории перехода с параметром порядка, имеющим группу образа  $3m$

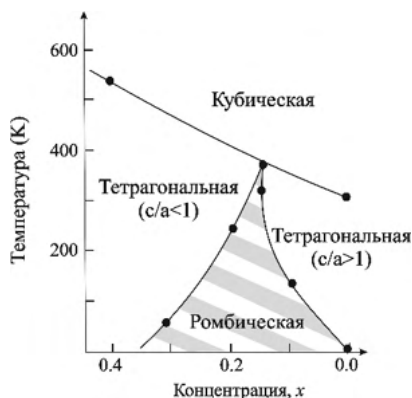


Рис.2.18. Схематическая фазовая диаграмма  $Ni_{1-x}Cu_xCr_2O_4$  вблизи точки Ландау. Экспериментальные точки взяты из [26-28].

(раздел 2.2.1.2, Рис.2.7). Экспериментально определенная фазовая диаграмма (Рис.2.18) содержит тетрагональные фазы, характеризующиеся как искажением  $c/a > 1$ , так и  $c/a < 1$  [26-28].

## 2.3. “Запирающие” переходы и критерий Лифшица

В разделе 1.2.3.3 мы показали, что активный неприводимый параметр порядка  $\eta_j$  отличается от остальных неприводимых степеней свободы тем, что коэффициент при квадратичном члене  $\sum_j \eta_{\gamma j}^2$  в разложении свободной энергии обращается в ноль при температуре  $T_C$ , в то время как коэффициенты при аналогичных членах  $\alpha_{\gamma \neq \gamma_0}$  неактивных степеней свободы остаются отличными от нуля и положительными в точке  $T_C$ . Таким образом, вблизи  $T_C$   $\alpha_{\gamma_0}$  оказывается самым малым из коэффициентов в уравнении (1.13). В случае структурных переходов энергия (1.13) должна быть записана иначе, поскольку группа исходной фазы  $G_0$  относится к кристаллографическим пространственным, а это значит, что набор неприводимых представлений  $\Gamma_{k\gamma}$  является непрерывным, так как  $k$  это любой вектор из зоны Бриллюэна  $G_0$ . Следовательно, дискретное суммирование по неприводимым представлениям  $G_0$  в

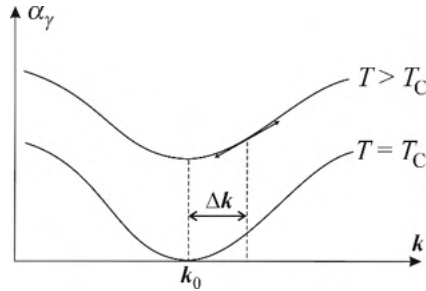


Рис.2.19. Минимум при  $k_0$  на нижней ветви  $\alpha_\gamma[k(T)]$ . В точке  $k=k_0+\Delta k$  коэффициент имеет ненулевую производную, которая соответствует линейному члену в разложении (2.47).

(1.13) должно быть заменено на комбинацию интегрирования по объему  $V^*$  зоны Бриллюэна и суммирования по представлениям  $\hat{t}_\gamma(\mathbf{k})$  «малой» группы  $\hat{G}(\mathbf{k})$ . Таким образом получаем:

$$F = F_0 + \int_{V^*} \{ \sum_\gamma \alpha_\gamma [\mathbf{k}, T, P, \rho_0(\mathbf{r}), \phi_{k'j'}(\mathbf{r})] \sum_j \eta_{kj}^2 \} d\mathbf{k}, \quad (2.46)$$

где нормированные функции  $\phi_{kj}(\mathbf{r})$  есть базисные функции  $n$ -мерного неприводимого представления  $\Gamma_{k\gamma}$  группы  $G_0$ . Коэффициенты  $\alpha_\gamma(\mathbf{k})$  образуют «ветви», каждая из которых относится к своему индексу  $\gamma$  и изменяющемуся непрерывным образом вектору  $\mathbf{k}$ .

При таком рассмотрении параметром порядка оказывается неприводимый набор компонент  $\eta_{kj}$ , соответствующих минимуму по  $\mathbf{k}$  самой низкой по энергии ветви  $\alpha_\gamma(\mathbf{k})$  вблизи  $T_C$ . В минимуме функции  $\alpha_\gamma(\mathbf{k})$  равна нулю именно при температуре  $T_C$  (Рис.2.19). Симметричные аргументы указывают на наличие экстремумов на части ветвей  $\alpha_\gamma(\mathbf{k})$  в определенных точках соответствующей зоны Бриллюэна. Если минимум совпадает с положением одного из экстремумов, а параметр порядка характеризуется вектором  $\mathbf{k}$ , имеющим выделенную по симметрии позицию в зоне Бриллюэна, то он не будет изменяться при вариации температуры или давления: на *всей линии* переходов при  $T_C(P)$  он будет описываться

единственным неприводимым параметром порядка. Если же положение минимума не выделено по симметрии, параметр порядка будет плавно и непрерывно меняться с изменением  $T$  и  $P$ .

Симметричные правила отбора, проводящие отбор параметров порядка, соответствующих минимумам коэффициента  $\alpha_{\gamma_0}$ , выражены в виде критерия, первоначально сформулированного Е.М.Лифшицем [4], а затем дополненного Дзялошинским [29]. Ограничимся демонстрацией его исходных положений. Пусть  $\Gamma_{k_0\gamma_0}$  в уравнении (2.47) будет тем неприводимым представлением, что связано с коэффициентом  $\alpha_{\gamma_0}(\mathbf{k}_0)$ . Уравнение (2.47) учитывает степени свободы, соответствующие вектору  $\mathbf{k}=\mathbf{k}_0+\Delta\mathbf{k}$ , и чей коэффициент  $\alpha_{\gamma}(\mathbf{k})$  стремится к  $\alpha_{\gamma_0}(\mathbf{k}_0)$  при  $\Delta\mathbf{k}\rightarrow 0$ . В зависимости от того, занимает ли вектор  $\mathbf{k}_0$  общее положение в зоне Бриллюэна или заканчивается в точке высокой симметрии, либо одна, либо несколько ветвей приходят в точку  $\mathbf{k}_0$  выбранного направления  $\Delta\mathbf{k}$ . Для каждой ветви номер  $i$  и направления  $\Delta\mathbf{k}$  можно провести разложение:

$$\alpha_{\gamma}^i(\mathbf{k}_0) = \alpha_{\gamma_0}(\mathbf{k}_0) + \sum_m \left[ \frac{\partial \alpha_{\gamma}^i}{\partial (\Delta k_m)} \right]_{\Delta k=0} \cdot \Delta k_m + \dots, \quad (2.47)$$

где  $\Delta k_m$  это составляющие вектора  $\Delta\mathbf{k}$  в зоне Бриллюэна. Если  $\alpha_{\gamma_0}(\mathbf{k}_0)$  и есть экстремум, то линейный по  $\Delta k_m$  член разложения, второй в уравнении (2.47), должен быть равен нулю. Иными словами, *наличие в разложении (2.47) линейного члена противоречит симметрии параметра порядка*. Можно сказать и обратное: *необходимым условием возможности перехода второго рода в структуру, период которой определяется вектором  $\mathbf{k}_0$ , является отсутствие в разложении  $\alpha_{\gamma}(\mathbf{k})$  линейного члена*. Это условие, именуемое *критерием Лифшица* [4, 29], в теоретико-групповых терминах формулируется следующим образом [30]: антисимметричный квадрат неприводимого представления  $\{\Gamma_{k_0\gamma_0}^2\}$ , по которому преобразуется параметр порядка, не содержит векторного представления группы  $G_0$  исходной фазы. Можно показать, что



отсутствие линейного члена в разложении коэффициента (2.47) эквивалентно отсутствию в разложении энергии по параметру порядка, преобразующемуся по  $\Gamma_{k_0\gamma_0}$ , антисимметричного инварианта вида  $\eta_i \frac{\partial \eta_j}{\partial u} - \eta_j \frac{\partial \eta_i}{\partial u}$  (так называемого инварианта Лифшица), в котором билинейным образом связаны компоненты параметра порядка с их пространственные производными, не образующими полной производной [30].

Главным следствием применения критерия Лифшица является возможность идентификации в зонах Бриллюэна четырнадцати решеток Браве ограниченного числа точек высокой симметрии, перечисленных в [4,13], параметры порядка в которых разрешают переходы второго рода между строго периодическими кристаллическими структурами. Невыполнение этого критерия приводит к одной из двух ситуаций:

1) Происходит переход второго рода (или слабого первого рода) в «неоднородную» фазу, имеющую квазипериодическую структуру, описываемую вектором  $\mathbf{k}$ , изменяющимся с температурой вблизи  $k_0$ . Экспериментальные исследования [31] подтверждают существование таких *несоразмерных* фаз, стабильных в ограниченном температурном интервале, и переходящих при понижении температуры в «запирающие» фазы переходом первого рода, при котором вектор  $\mathbf{k}$  фиксируется (блокируется, запирается) на величине  $k_L$  (запирающий вектор), которому соответствует структура с периодом, кратным периоду исходной фазы.

2) Происходит переход первого рода в запирающую фазу, период которой определяется волновым вектором  $k_L$ .

Обе возможности описываются в рамках единой феноменологической схемы включением конкурирующих взаимодействий инварианта Лифшица  $F_1\left(\eta_j, \frac{\partial \eta_j}{\partial u}\right)$  и инвариантов высоких степеней  $F_2(\eta_j)$ , построенных из компонент параметра порядка. При малых  $\eta_j$  инвариант  $F_1$ , пропорциональный квадрату  $\eta_j$ , доминирует в потенциале, приводя к образованию несоразмерной структуры, а при немалых  $\eta_j$  запирающие члены  $F_2$  становятся более значимыми и стабилизируют запирающую фазу. В прямом переходе из

исходной в запирающую фазу область существования потенциально возможной несоразмерной фазы «сжата» вследствие скачка параметра порядка при переходе первого рода. Детальное феноменологическое описание подобных переходов можно найти в [7] (стр. 228-314).

Суммируя наш краткий анализ, можно сказать, что несоблюдение критерия Лифшица приводит к запирающим переходам первого рода, которые происходят либо между промежуточной несоразмерной фазой и низкосимметричной, либо к непосредственному переходу в нее из исходной. В первом случае запирающий переход легко предскажем. Второй случай, отличающий его от обычного перехода первого рода, можно распознать по величине запирающего вектора, часто имеющего необычные дробные, хотя и с целочисленными знаменателями, координаты, относящиеся к «нелифшицевским» точкам зоны Бриллюэна. Примеры переходов и первого, и второго типа даны в [7, 31]. Все такие переходы *всегда* являются *переходами первого рода*.

## **2.4. Фазовые переходы, индуцированные приводимыми параметрами порядка**

### **2.4.1. Общие особенности фазовых диаграмм с приводимыми параметрами порядка**

Переходы, которые мы рассматривали до настоящего момента, предполагались индуцированными единственным неприводимым параметром порядка в полном соответствии с утверждением теории Ландау [5,6], что переход второго рода возможен лишь в случае единственной активной степени свободы. Такая критическая координата, определяющая симметрию низкосимметричной фазы, как было показано, может взаимодействовать со вторичными (не нарушающими симметрию) степенями свободы (раздел 1.2.4), которые изменяют некритическим образом равновесные и неравновесные свойства систем. Экспериментально обнаружено, однако, большое число структурных систем, фазовые диаграммы которых демонстрируют наличие более чем одного

активного (первичного) параметра порядка. В частности, мы продемонстрируем в главах 5 и 6, что существенная часть реконструктивных переходов нуждается для своего описания двух, а иногда и трех параметров порядка, нарушающих симметрию.

Если число необходимых для описания переходов параметров порядка увеличивается, увеличивается и число феноменологических переменных, которые необходимо ввести в модели, а, следовательно, возможности предсказывать однозначно свойства фазовых переходов уменьшаются. Линейные и нелинейные взаимодействия параметров порядка приводят к усложнению сопутствующих переходу явлений (изменение симметрии, термических, диэлектрических и упругих аномалий), делая феноменологическое описание более сложным. Тем не менее, описание все еще возможно, если число вовлеченных параметров порядка невелико, и мы продемонстрируем на усложненных моделях специфические следствия для топологии фазовых диаграмм и некоторых физических свойств систем.

Рассмотрим для начала общие симметричные аспекты фазовых переходов, описываемых несколькими параметрами порядка. Пусть  $\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_j$  – совокупность неприводимых представлений пространственной группы исходной фазы  $G_0$ , а сумма  $\Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \dots \oplus \Gamma_j$  образует приводимое представление группы  $G_0$ . Если  $G_k^i$  это пространственная группа, переход в которую индуцируется представлением  $\Gamma_i$  (индекс  $k$  идентифицирует различные низкосимметричные группы, связанные с одним неприводимым представлением, обозначаемым как  $i$ ), то можно ожидать появления на фазовой диаграмме стабильных фаз с симметрией  $G_k^i \cap G_{k'}^i$ , при условии, что имеет место достаточно сильное взаимодействие параметров порядка, преобразующихся по неприводимым представлениям  $\Gamma_i$  и  $\Gamma_i'$ . Следует отметить обязательный первый род перехода из исходной фазы в фазу, стабилизируемую в результате сильного взаимодействия двух параметров порядка, поскольку такой переход предполагает практически одновременную смену знаков в узком температурном интервале коэффициентов  $\alpha_i$  и  $\alpha_i'$  при квадратичных инвариантах. Часть компонент параметров

порядка неизбежно испытает скачок при переходе. Сам факт, что более одного параметра порядка участвуют в искажении структуры при переходе в низкосимметричную фазу можно обнаружить по ряду признаков, например, существованию сверхструктуры, описываемой более чем одним вектором из неидентичных звезд векторов обратного пространства или необычному понижению точечной симметрии по сравнению с исходной фазой. Иные особенности, такие как доменная структура, структура областей сосуществования фаз, описываемых одним параметром порядка каждая и т.д., также указывают на вклад не единственного «первичного» параметра порядка в механизм превращения. В последующих разделах мы покажем наиболее типичные фазовые диаграммы, реализуемые при различных формах взаимодействия двух параметров порядка, которые были получены в работах [32-38].

#### **2.4.2. Биквадратичное взаимодействие двух параметров порядка**

Термодинамический потенциал модели с параметром порядка, преобразующимся по приводимому представлению  $\Gamma_1 \oplus \Gamma_2$  содержит не только инварианты, построенные на компонентах  $(\eta_i)$  и  $(\xi_i)$ , относящихся к  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$ , но и смешанные (для взаимодействующих параметров порядка) инварианты, связывающие два этих параметра порядка. Начнем мы с наиболее распространенного случая двух однокомпонентных параметров порядка  $\eta$  и  $\xi$ , связанных биквадратично  $\eta^2 \xi^2$ , совместно имеющих группу образа  $2/m$ , то есть два одномерных неприводимых представления  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  совместно преобразуются по векторному представлению группы  $2/m$ . Разложение свободной энергии имеет вид:

$$F(\eta, \xi) = F_0 + a_1 \eta^2 + a_2 \eta^4 + \dots + b_1 \xi^2 + b_2 \xi^4 + \dots + \delta \eta^2 \xi^2. \quad (2.48)$$

Базис инвариантов, соответствующий приводимому параметру порядка и разложению  $F(\eta, \xi)$ , состоит из двух инвариантов:  $I_1 = \eta^2$ ,  $I_2 = \xi^2$ . Таким образом минимальная степень, до которой

должно идти разложение (2.28), чтобы описать все возможные фазы, должна быть равна четырем.

(А) Модель (2.48) с двумя инвариантами четвертой степени по  $\eta$  и  $\xi$  была впервые рассмотрена в [39]. Она содержит пять феноменологических параметров  $a_1, a_2, b_1, b_2$  и  $\delta$ , удовлетворяющих условиям  $a_2 > 0, b_2 > 0, \delta > -2(a_2 b_2)^{1/2}$ , что гарантирует положительную определенность потенциала  $F(\eta, \xi)$  при немалых значениях  $\eta$  и  $\xi$ . Соответствующие уравнения состояния имеют вид:

$$\begin{aligned}\eta(a_1 + 2a_2\eta^2 + 2\delta\xi^2) &= 0, \\ \xi(b_1 + 2b_2\xi^2 + 2\delta\eta^2) &= 0.\end{aligned}\quad (2.49)$$

В дополнение к высокосимметричной фазе I уравнения (2.49) описывают три низкосимметричные фазы, с параметрами порядка  $\eta$  и  $\xi$ , имеющими следующие равновесные значения:

$$\begin{aligned}\text{Фаза II : } \eta_{II}^2 &= -\frac{a_1}{2a_2}, \quad \xi_{II} = 0; \\ \text{Фаза III : } \eta_{III} &= 0, \quad \xi_{III}^2 = -\frac{b_1}{2b_2}; \\ \text{Фаза IV : } \eta_{IV}^2 &= -\frac{\delta b_1 - 2a_1 b_2}{\Delta}, \quad \xi_{IV}^2 = -\frac{\delta a_1 - 2a_2 b_1}{\Delta}, \\ \Delta &= 2a_2 b_2 - \delta^2.\end{aligned}\quad (2.50)$$

Предполагая, как обычно, линейную зависимость феноменологических коэффициентов  $a_1$  и  $b_1$  от температуры и давления:  $a_1(P, T) = a_T(T - T_{C1}) + a_P(P - P_{C1})$ ,  $b_1(P, T) = b_T(T - T_{C2}) + b_P(P - P_{C2})$ , можно заключить (Рис.2.20), что: (а) переходы из высокосимметричной фазы I в II и III всегда второго рода; (б) прямой переход из фазы I в фазу IV возможен только в изолированной точке фазовой диаграммы, задаваемой равенствами  $a_1(P, T) = b_1(P, T) = 0$ ; (в) переходы между фазами II и III возможен либо как переход первого рода (Рис.2.20а), либо через промежуточную фазу IV двумя переходами второго рода (Рис.2.20б).

Еще два заключения, однако, показывают очевидную неполноту модели четвертой степени: (1) стабильность фазы IV

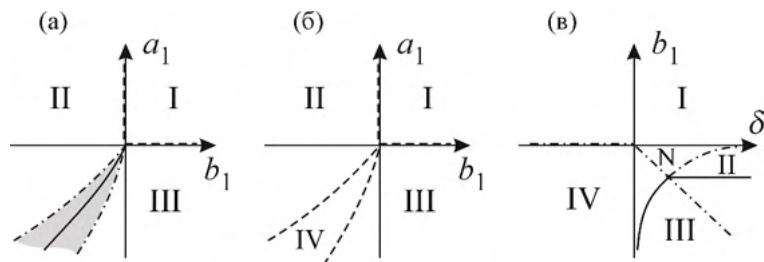


Рис.2.20. Сечения фазовой диаграммы модели разложения четвертой степени (2.48) по параметрам порядка  $\eta$  и  $\xi$ , при (а)  $\Delta = 4a_2b_2 - \delta^2 < 0$ , (б)  $\Delta > 0$ , (в)  $\Delta$  изменяющимся от отрицательного к положительному значению. Штриховые, сплошные и штрих-пунктирные линии это линии переходов второго, первого рода и границы устойчивости фаз, соответственно.

требует выполнения условия  $\delta > -2(a_2b_2)^{1/2}$ , то есть отрицательного взаимодействия между параметрами, что находится в противоречии с условием положительной определенности потенциала  $F(\eta, \xi)$ ; (2) модель (2.50) предсказывает, как это показано на Рис.2.20в, существование трехфазной точки N с координатами  $a_1 = b_1(a_2/b_2)^{1/2}$ ,  $\delta = 2(a_2b_2)^{1/2}$ , что соответствует наличию *точки переходов первого рода (скачкообразного) на пересечении двух линий переходов второго рода*, то есть точки, в которой параметр порядка заведомо скачка не испытывает так как в ней сходятся линии непрерывных переходов II-IV и III-IV.

Все эти недостатки указывают на то, что для построения более реалистичной модели необходимо использовать разложение  $F(\eta, \xi)$  до шестой степени, по крайней мере, по одному из параметров порядка.

(Б) Обратимся к асимметричному разложению шестой степени, впервые обсуждавшимся в [33] и [40]:

$$F(\eta, \xi) = F_0 + a_1\eta^2 + a_2\eta^4 + a_3\eta^6 + b_1\xi^2 + b_2\xi^4 + \dots + \delta\eta^2\xi^2, \quad (2.51)$$

минимумы которого соответствуют следующим равновесным значениям параметров порядка:

$$\begin{aligned}
\text{Фаза II : } \eta_{II}^2 &= \frac{-2a_1 + \sqrt{4a_2 - 12a_1a_3}}{6a_3}, \quad \xi_{II} = 0; \\
\text{Фаза III : } \eta_{III} &= 0, \quad \xi_{III}^2 = -\frac{b_1}{2b_2}; \\
\text{Фаза IV : } \begin{cases} a_1 + 2a_2\eta_{IV}^2 + 3a_2\eta_{IV}^4 + \delta\xi_{IV}^2 = 0 \\ b_1 + 2b_2\xi_{IV}^2 + \delta\eta_{IV}^2 = 0. \end{cases} & \quad (2.52)
\end{aligned}$$

Уравнения (2.52) и соответствующие условия устойчивости фаз позволяют построить разные фазовые диаграммы, топология которых зависит от величины детерминанта  $\Delta = 4a_2b_2 - \delta^2$ . При  $\Delta > 0$  получаем диаграммы, подобные Рис.2.20. Различия появляются при  $\Delta < 0$ , то есть при  $\eta^2 = -\frac{\Delta}{12}a_3b_2$ , при котором возникает новая линия переходов. Минимизация  $F(\eta, \xi)$  дает следующее:

(1) При  $2(a_2b_2)^{1/2} > \delta > 0$  и  $a_2 > 0$ , переход III-IV всегда первого рода и происходит он на линии:

$$a_1 = \frac{\delta b_1}{2b_2} + \frac{\Delta^2}{64a_3b_2^2}, \quad (2.53)$$

по обе стороны от которой находятся линии потери устойчивости фаз IV и III:

$$a_1 = \frac{\delta b_1}{2b_2} + \frac{\Delta^2}{48a_3b_2^2} \text{ и } a_1 = \frac{\delta b_1}{2b_2}.$$

Переход второго рода II-IV происходит на линии:

$$a_1 = \frac{2a_2b_1}{\delta} - \frac{3a_3b_1^2}{\delta^2}. \quad (2.54)$$

В трехфазной точке  $N_2$  ( $a_1^N = \frac{\Delta\delta}{6a_3b_2}$ ,  $b_1^N = \frac{\Delta\delta^2}{12a_3b_2^2}$ ) линия (2.53) превращается в линию переходов первого рода II-III. Рисунки 2.21 а-б показывают две возможные ситуации, соответствующие  $a_2 > 0$  (переход второго рода I-II) и  $a_2 < 0$ . При отрицательном  $a_2$ , переход I-II становится переходом первого рода, а линия этого перехода без аномалий пересекает линию переходов первого рода II-III в точке  $a_1 = a_2^2/4a_3$ .

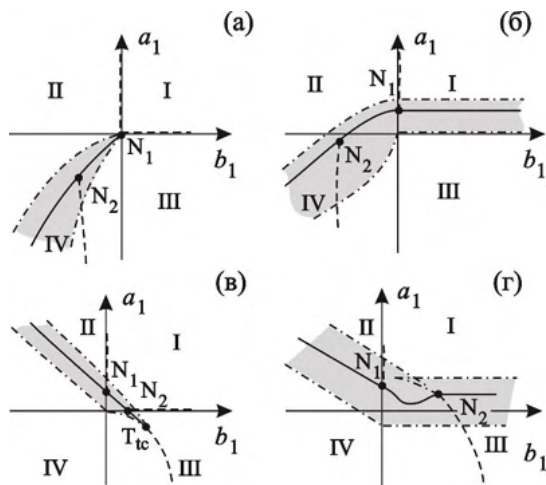


Рис.2.21. Фазовые диаграммы, соответствующие асимметричному разложению шестой степени (2.51) при: (а)  $\delta > 2\sqrt{|a_2|b_2}$ ,  $a_2 > 0$ , (б)  $\delta > 2\sqrt{|a_2|b_2}$ ,  $a_2 < 0$ , (в)  $\delta < -2\sqrt{|a_2|b_2}$ ,  $a_2 > 0$ , (г)  $\delta < -2\sqrt{|a_2|b_2}$ ,  $a_2 < 0$ . Штриховые, сплошные и штрих-пунктирные линии это линии переходов второго, первого рода и границы устойчивости фаз, соответственно.

(2) При  $\delta < -2\sqrt{|a_2|b_2}$ , то есть при достаточно сильном отрицательном взаимодействии двух параметров порядка, линия переходов первого рода между фазами I и IV отличается от той, что была в предыдущем случае и теперь реализуется «триггерный» механизм, предложенный Холаковским [40]. Между фазами II и IV возможны теперь переходы как первого, так и второго рода, два режима, разделяемых трикритической точкой  $T_{tc}$  на линии переходов (Рис.2.21в). Отметим также наличие еще одной трехфазной точки  $N_2$ , которая лежит либо непосредственно на оси  $b_1$  (Рис.2.21в), либо выше нее (Рис.2.21г).

(В) Наконец рассмотрим симметричное разложение шестой степени:

$$F(\eta, \xi) = F_0 + a_1\eta^2 + a_2\eta^4 + a_3\eta^6 + b_1\xi^2 + b_2\xi^4 + b_3\xi^6 + \delta\eta^2\xi^2, \quad (2.55)$$



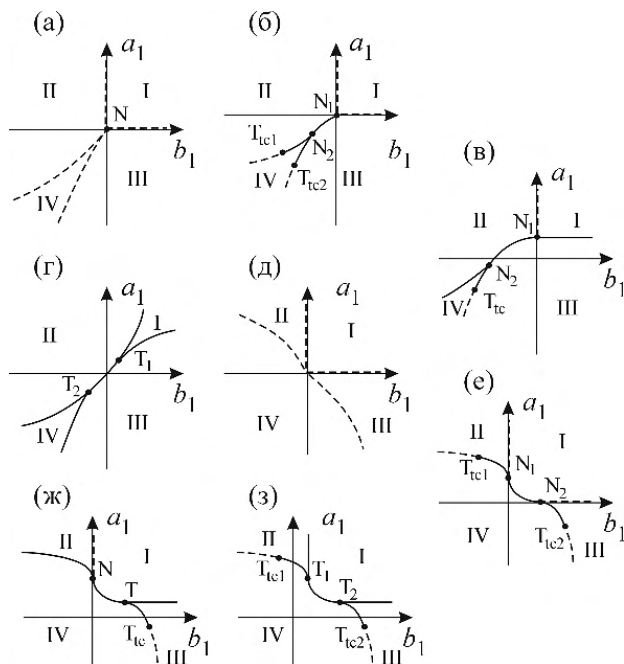


Рис.2.22. Фазовые диаграммы, соответствующие симметричному разложению до шестой степени (2.55) для: (а)  $\delta > 0$ ,  $a_2 > 0$ ,  $b_2 > 0$ ,  $\Delta > 0$ ; (б)  $\delta > 0$ ,  $a_2 < 0$ ,  $b_2 < 0$ ,  $\Delta > 0$ ; (в)  $\delta > 0$ ,  $a_2 < 0$ ,  $b_2 > 0$ ,  $\Delta > 0$ ; (г)  $\delta > 0$ ,  $a_2 < 0$ ,  $b_2 < 0$ ,  $\Delta < 0$ ; (д)  $\delta < 0$ ,  $a_2 > 0$ ,  $b_2 > 0$ ,  $\Delta > 0$ ; (е)  $\delta < 0$ ,  $a_2 > 0$ ,  $b_2 > 0$ ,  $\Delta < 0$ ; (ж)  $\delta < 0$ ,  $a_2 < 0$ ,  $b_2 > 0$ ,  $\Delta < 0$ ; (з)  $\delta < 0$ ,  $a_2 < 0$ ,  $b_2 < 0$ ,  $\Delta > 0$ . Штриховые, сплошные и штрих-пунктирные линии это линии переходов второго, первого рода и границы устойчивости фаз, соответственно.  $T_{tc}$ ,  $N$  и  $T$  – трикритические,  $N$ -фазная и тройная точки, соответственно.

в котором положим  $a_3 > 0$ ,  $b_3 > 0$ . Рисунки 2.22а-г показывают сечения многомерной диаграммы плоскостью  $(a_1, b_1)$ , соответствующие различным значениям феноменологических коэффициентов в предположении либо положительных (Рис.2.22а-г), либо отрицательных взаимодействий между параметрами порядка. Легко видеть, что при  $\Delta > 0$ ,  $a_2 > 0$  присутствуют только линии переходов второго рода (так же, как на Рис. 2.20б). Однако при  $\Delta > 0$  и  $a_2 < 0$ ,  $b_2 < 0$  уже существуют области сосуществования фаз II, III и IV, и, в отличие от асимметричной модели, возможны прямые переходы

первого рода между фазами I и IV, а также между II и IV. Соответственно, возможно появление трикритических точек на линиях переходов II-IV и III-IV. Более того, при  $\Delta < 0$  возникают «возвратные» последовательности фаз II-IV-II и III-IV-III. Отметим также, что переходы второго рода могут полностью исчезнуть с фазовой диаграммы.

(Г) Модели на основе разложения свободной энергии в виде (2.48) могут использоваться для получения фазовых диаграмм с биквадратично взаимодействующими многокомпонентными параметрами порядка, поскольку это разложение представляет собой эффективную (локальную) форму термодинамического потенциала, в котором использованы единственные равновесные значения для каждого из модулей параметров  $|\eta_i|$  и  $|\xi_i|$  (см. Главы 4-8). Если же необходимо учесть несколько равновесных комбинаций компонент параметров порядка, фазовая диаграмма может существенно усложниться. Модель, рассмотренная автором [35] и учитывающая биквадратичное взаимодействие двух трехкомпонентных параметров порядка  $(\eta_1, \eta_2, \eta_3)$  и  $(\xi_1, \xi_2, \xi_3)$  для фаз, характеризуемых соотношениями  $\eta_3 = \xi_2 = \xi_3 = 0$  и  $\xi_1 \neq 0$ ,  $\eta_1 \neq \eta_2 \neq 0$ , прекрасно иллюстрирует данный факт. Эффективное разложение, анализировавшееся в [35], имеет вид:

$$F(\eta_1, \eta_2, \xi) = a_1(\eta_1^2 + \eta_2^2) + a_2(\eta_1^2 + \eta_2^2)^2 + c(\eta_1^4 + \eta_2^4) + d(\eta_1^6 + \eta_2^6) + b_1\xi^2 + b_2\xi^4 + b_3\xi^6 + \delta(\eta_1^2 + \eta_2^2)\xi^2. \quad (2.56)$$

Обратим внимание на то, что группа образа, связанного с разложением (2.56), изоморфна трехмерному векторному представлению точечной группы  $\bar{4}$ , а целый рациональный базис такой группы состоит из трех следующих инвариантов:  $I_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2$ ,  $I_2 = \eta_1^2\eta_2^2$ ,  $I_3 = \xi^2$ . Максимальная степень базисных инвариантов равна четырем, следовательно, структурно-устойчивая модель должна использовать разложение до восьмой степени минимум, а не до шестой, как в (2.56). Соответствующие уравнения состояния будут иметь вид:

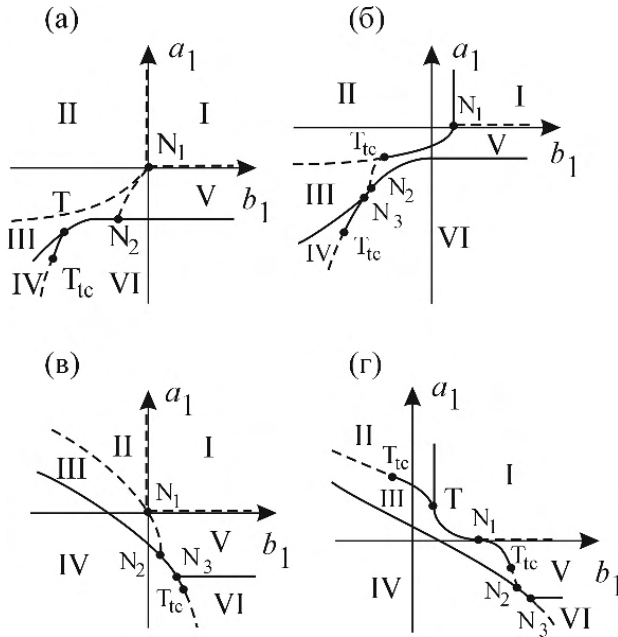


Рис.2.23. Фазовые диаграммы модели с разложением свободной энергии (2.56) при  $c < 0$ ,  $a_2 + c > 0$ ,  $d > 0$ ,  $b_3 > 0$  и (а)  $\Delta_0 = 4a_2b_2 - \delta^2 > 0$ , (б)  $\delta > 0$ ,  $\Delta_0 < 0$ , (в)  $\delta < 0$ , (г)  $\Delta_0 < 0$ . Штриховые, сплошные и штрих-пунктирные линии это линии переходов второго, первого рода и границы устойчивости фаз, соответственно.  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $N_3$  - N-фазные точки;  $T$  – трехфазная точка.  $T_{tc}$ ,  $T_{tc1}$  и  $T_{tc2}$  – трикритические точки.

$$\begin{aligned} \eta_i [a_1 + 2a_2(\eta_1^2 + \eta_2^2) + c\eta_i^2 + 3d\eta_i^4 + \delta\xi^2] &= 0 \quad (i=1, 2) \\ \xi [b_1 + 2b_2\xi^2 + 3b_3\xi^4 + \delta(\eta_1^2 + \eta_2^2)] &= 0. \end{aligned} \quad (2.57)$$

Они определяют шесть возможных устойчивых фаз, обозначаемых I- VI и перечисленных в Таблице 2.2. Эта же таблица приводит равновесные величины компонент параметров порядка для каждой из фаз [столбец (б)], полученных из соответствующих уравнений состояния и условий устойчивости, приведенных в столбцах (в) и (г) Таблицы 2.2. С помощью этих уравнений можно получить фазовые диаграммы, показанные на Рис.2.23, на которых

Таблица 2.2. Стабильные фазы (а), полученные минимизацией разложения (2.56). Столбец (б): Равновесные значения компонент параметров порядка. (в) Уравнения состояния. (г) Условия устойчивости фаз и уравнения линий потери устойчивости.

(а)	(б)	(в)
I	$\eta_1=\eta_2=\xi=0$	-
II	$\eta_1=\eta_2=0, \xi \neq 0$	$b_1 + 2b_2\xi^2 + 3b_3\xi^4 = 0$
III	$\eta_1 \neq 0, \eta_2 \neq 0, \xi \neq 0$	$\begin{cases} a_1 + 2(a_2 + c)\eta^2 + 3d\eta^4 + \delta\xi^2 = 0 \\ b_1 + 2b_2\xi^2 + 3b_3\xi^4 + \delta\eta^2 = 0 \end{cases}$
IV	$\eta_1=\eta_2 \neq 0, \xi \neq 0$	$\begin{cases} a_1 + 2(2a_2 + c)\eta^2 + 3d\eta^4 + \delta\xi^2 = 0 \\ b_1 + 2b_2\xi^2 + 3b_3\xi^4 + 2\delta\eta^2 = 0 \end{cases}$
V	$\eta_1 \neq 0, \eta_2 = \xi = 0$	$a_1 + 2(a_2 + c)\eta^2 + 3d\eta^4 = 0$
VI	$\eta_1=\eta_2 \neq 0, \xi = 0$	$a_1 + 2(2a_2 + c)\eta^2 + 3d\eta^4 = 0$

(а)	(б)	(г)
I	$\eta_1=\eta_2=\xi=0$	$a_1 \geq 0, b_1 \geq 0$
II	$\eta_1=\eta_2=0, \xi \neq 0$	$b_1 = 0, b_2 \geq 0$ $b_1 = \frac{b_2^2}{3b_3}, b_2 < 0, b_1 = \frac{2b_2}{\delta} a_1 - \frac{3b_2}{\delta^2} a_1^2$
III	$\eta_1 \neq 0, \eta_2 \neq 0, \xi \neq 0$	$a_1 = \frac{\delta b_1}{2b_2}, \Delta_1 = 4(a_2 + c)b_2 - \delta^2 \geq 0,$ $a_1 = \frac{\delta b_1}{2b_2} + \frac{\Delta_1}{48b_2^2}, \Delta_1 > 0,$ $a_1 = \frac{\delta b_1}{2b_2} + \frac{\Delta_0}{3b_2 d}, c \leq 0$ $(\Delta_0 = 4a_2 b_2 - \delta^2 \geq 0)$

IV	$\eta_1=\eta_2\neq 0, \xi\neq 0$	$a_1 = \frac{\delta b_1}{2b_2}, \Delta_2 = 4(2a_2 + c)b_2 - \delta^2 \geq 0,$ $a_1 = \frac{\delta b_1}{2b_2} + \frac{\Delta_2^2}{12b_2 d}, \Delta_2 < 0,$ $a_1 = \frac{\delta b_1}{2b_2} + \frac{\Delta_0 c}{3b_2 d} + \frac{c^2}{d}$
V	$\eta_1\neq 0, \eta_2=\xi=0$	$a_1 = 0, a_3 + c \geq 0, a_1 = \frac{4a_2 c}{3d},$ $a_1 = \frac{(a_2+c)^2}{3d}, a_2 + c < 0,$ $a_1 = \frac{2(a_2+c)b_1}{d} - \frac{3b_1^2}{d^2}, b_1\delta < 0,$
VI	$\eta_1=\eta_2\neq 0, \xi=0$	$a_1 = 0, 2a_2 + c \geq 0, a_1 = \frac{4a_2 c - c^2}{3d},$ $a_1 = \frac{(2a_3+c)^2}{3d}, 2a_2 + c < 0,$ $a_1 = \frac{2(a_2+c)b_1}{d} - \frac{3b_1^2}{d^2}, b_1\delta < 0,$

предположены условия  $c < 0$  и  $a_2 + c > 0$ . Легко убедиться, что наличие двух компонент  $\eta_1$  и  $\eta_2$ , принимающих разные значения, в существенной степени изменяет фазовую диаграмму с однокомпонентными параметрами порядка Рис.2.22.

Еще одна модель с биквадратичным взаимодействием двух однокомпонентных параметров порядка, но содержащая инвариант третьей степени:

$$F(\eta, \xi) = b_1 \xi^2 + b_2 \xi^3 + b_3 \xi^4 + a_1 \eta^2 + a_2 \eta^4 + \delta \xi^2 \eta^2 \quad (2.58)$$

анализировалась авторами [41] и будет рассмотрена в Главе 6.

### 2.4.3. “Несобственное” взаимодействие между двумя параметрами порядка

Типичной связкой двух параметров порядка является взаимодействие вида  $\delta \eta^n \xi$  с  $n \geq 2$ . Мы покажем, что такой тип взаимодействия, получивший название «несобственный» и обсуж-

давшийся в разделе 1.2.4, приводит к наличию спонтанных величин  $\xi$  даже при нулевых значениях  $\eta$ . Модель с завязкой низшей степени ( $n = 2$ ) была рассмотрена в деталях в работах [36-38, 42].

Для начала проанализируем модель со свободной энергией

$$F(\eta, \xi) = F_0 + a_1\eta^2 + a_2\eta^4 + b_1\xi^2 + b_2\xi^4 + \delta\eta^2\xi \quad (2.59)$$

в предположении  $a_2 > 0$ ,  $b_2 > 0$ . В отсутствие взаимодействия между параметрами порядка ( $\delta = 0$ ) получаются те же четыре стабильных фазы, что и в модели биквадратично связанных параметров порядка (2.48). Учет нелинейного взаимодействия ( $\delta \neq 0$ ) дестабилизирует фазу II ( $\eta \neq 0$ ,  $\xi = 0$ ) этой последней модели, и оставляет только три устойчивых фазы:

$$\text{I: } \eta = \xi = 0; \quad \text{II: } \eta = 0, \xi \neq 0; \quad \text{III: } \eta \neq 0, \xi \neq 0.$$

В фазах II и III ненулевые величины параметра  $\xi$  индуцируются за счет  $\delta$ -завязки, они возможны даже при нулевых значениях  $\eta$  в фазе II. Это легко увидеть из уравнений состояний, соответствующих разложению (2.59):

$$\begin{aligned} \eta(a_1 + 2a_2\eta^2 + \delta\xi) &= 0, \\ 2b_1\xi + 4b_2\xi^3 + \delta\eta^2 &= 0, \end{aligned}$$

для которых условие  $\eta = 0$  приводит либо к  $\xi = 0$ , либо к  $\xi^2 = -b_1/2b_2$ . Следует особо отметить, что в отличие от несобственного взаимодействия между «первичным» и «вторичным» параметрами порядка, обсуждавшимся в разделе 1.2.4, в данном случае  $\xi$  не играет роль вторичного параметра, так как его возникновение понижает симметрию фаз II и III.

На рисунке 2.24а приведена фазовая диаграмма, полученная для разложения (2.59). Она содержит линию переходов второго рода между фазами I и III:  $a_1 = 0$  при  $b_1 > \delta^2/4$ . В трикритической точке с координатами  $(\delta^2/4a_2, 0)$  эта линия переходит в линию переходов первого рода, которая при отрицательных  $b_1$  в трикритической точке  $T_{tc}$  опять становится линией переходов второго рода. Между

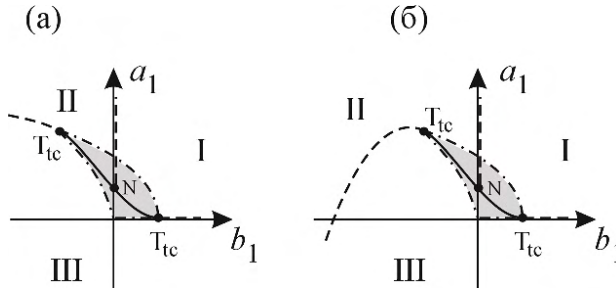


Рис.2.24. Фазовые диаграммы моделей: (а) с разложением (2.59) при  $a_2 > 0$ ,  $b_2 > 0$ ,  $\Delta > 0$ ; (б) с разложением (2.59), дополненным членом  $\gamma \eta^2 \xi^2$  ( $\gamma > 0$ ). Штриховые, сплошные и штрих-пунктирные линии это линии переходов второго, первого рода и границы устойчивости фаз, соответственно.

трикритическими точками  $T_{tc}$  расположена трехфазная точка  $N$  с координатами  $(0, \delta^2/8(a_2 b_2)^{1/2})$ .

Полноценная модель требует, однако, учета в (2.59) биквадратичного члена  $\gamma \eta^2 \xi^2$ , который разрешен при любой симметрии параметров порядка. Как можно видеть на Рис. 2.24б, такая модификация свободной энергии не вносит существенных изменения в диаграмму на Рис.2.24а. В противоположность этому, к существенному изменению топологии фазовой диаграммы приводит наличие в разложении разрешенного симметрией инварианта третьей степени  $\xi^3$ :

$$F(\eta, \xi) = F_0 + a_1 \eta^2 + a_2 \eta^4 + b_1 \xi^2 + b_2 \xi^4 + b_3 \xi^3 + \delta \eta^2 \xi. \quad (2.60)$$

И опять имеем три фазы I, II, III, но с измененными областями стабильности. Рисунок 2.25а показывает, что линия переходов первого рода между фазами I и II, описываемая уравнением

$$b_1 = \frac{b_3^2}{4b_2}, \quad (2.61)$$

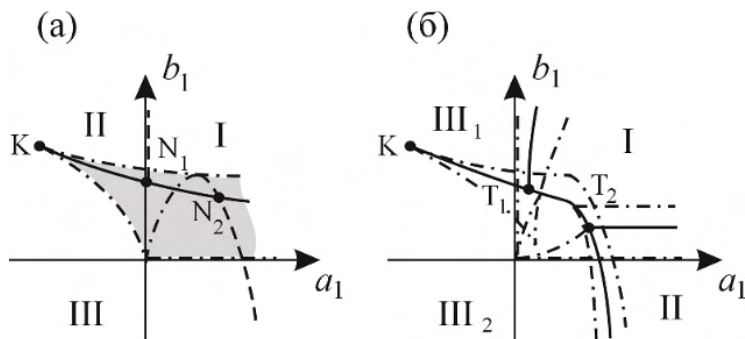


Рис.2.25. Фазовые диаграммы моделей (2.60) (а) и (2.63) (б). Штриховые, сплошные и штрих-пунктирные линии это линии переходов второго, первого рода и границы устойчивости фаз, соответственно.

продолжена в область отрицательных значений коэффициента  $a_1$  как линия переходов первого же рода, но разделяющая две изоструктурные фазы  $\text{III}_1$  и  $\text{III}_2$ , ее уравнение:

$$\tilde{a}_1 = -\frac{\delta a_1}{2a_2} - \frac{b_3}{2b_2} \tilde{b}_1 - \frac{b_3^2}{16b_2^2} = 0. \quad (2.62)$$

Линия эта сходится с линией переходов второго рода  $\text{I}-\text{III}_1$  ( $a_1=0$ ) в точке  $N_1$ , а в  $N_2$  она сходится с линиями переходов первого рода  $\text{I}-\text{II}$  (2.61) и второго рода  $\text{II}-\text{III}_2$ , уравнение которой:  $b_1 = b_3^2/4b_2$ .

Кубический инвариант  $\xi^3$ , вследствие завязки  $\eta^2\xi$ , пропорционален  $\eta^6$ , поэтому в разложение (2.59) для большей адекватности модели следует включить инвариант шестой степени:

$$F(\eta, \xi) = F_0 + a_1\eta^2 + a_2\eta^4 + a_3\eta^6 + b_1\xi^2 + b_2\xi^4 + b_3\xi^3 + \delta\eta^2\xi. \quad (2.63)$$

В результате получаем диаграмму Рис. 2.25б. Можно видеть, что хотя области устойчивости фаз  $\text{I}$  и  $\text{II}$  практически не изменились, переход  $\text{I}-\text{III}$  стал переходом первого рода и соответствующая линия заканчивается в трехфазной точке  $T_1$ . Вторая трехфазная точка находится на слиянии линий переходов первого рода  $\text{I}-\text{II}$  и  $\text{I}-\text{III}$ .



#### 2.4.4. “Псевдособственное” взаимодействие двух параметров порядка

Интересные возможности возникают, когда два параметра порядка, представляющие разные по природе механизмы, преобразуются по одному и тому же неприводимому представлению группы симметрии исходной фазы. Взаимодействие таких параметров, получившее название «псевдособственное», уже упоминалось в разделе 1.2.4.4 и выражается оно наличием билинейного инварианта  $\eta_i \xi_j$  в разложении свободной энергии по степеням параметров порядка. Модель, оперирующая двумя одномерными параметрами порядка  $\eta$  и  $\xi$ , которые совместно имеют двухмерную группу образа  $I_0=2$ , была рассмотрена в работе [9]. Целый рациональный базис инвариантов состоит из трех мономов:

$$I_1 = \eta^2, \quad I_2 = \xi^2, \quad I_3 = \eta\xi. \quad (2.64)$$

Инвариант  $I_3$  выражает взаимодействие между параметрами порядка. Соответствующее разложение свободной энергии имеет вид:

$$F(\eta, \xi) = a_1 \eta^2 + a_2 \eta^4 + b_1 \xi^2 + b_2 \xi^4 + \delta \eta \xi + \gamma \eta^2 \xi^2. \quad (2.65)$$

Уравнения состояния, минимизирующие свободную энергию  $F$ :

$$\begin{aligned} 2\eta(a_1 + 2a_2\eta^2 + \gamma\xi^2) + \delta\xi &= 0, \\ 2\xi(b_1 + 2b_2\xi^2 + \gamma\eta^2) + \delta\eta &= 0, \end{aligned} \quad (2.66)$$

дают две устойчивые фазы: I:  $\eta = \xi = 0$ , и II:  $\eta = \xi \neq 0$ . На Рис.2.26а показано расположение этих двух фаз в пространстве орбит, а на Рис.2.26б-в представлены соответствующие фазовые диаграммы в пространстве феноменологических коэффициентов. Видно, что

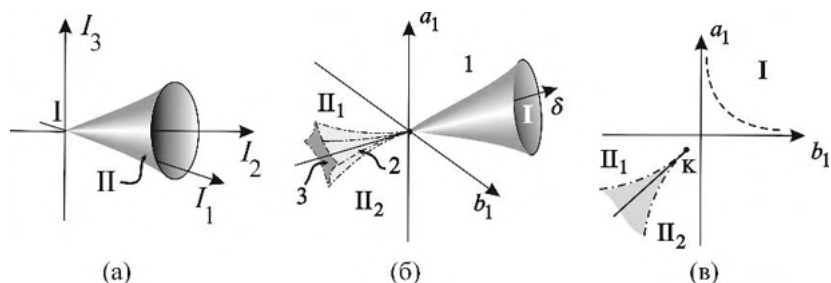


Рис.2.26. Фазовые диаграммы модели (2.65) с псевдосообственной завязкой параметров порядка. (а) Расположение фаз в пространстве орбит. (б) Фазовая диаграмма в пространстве феноменологических коэффициентов  $(a_1, b_1, \delta)$ . Арабскими цифрами обозначены поверхность переходов второго рода I-II (1), поверхности, ограничивающие область сосуществования изоструктурных фаз  $\Pi_1$  и  $\Pi_2$  (2), и плоскость изоструктурных фазовых переходов (3). (в) Фазовая диаграмма в плоскости  $(a_1, b_1)$ . Штриховые, сплошные и штрих-пунктирные линии это линии переходов второго, первого рода и границы устойчивости фаз, соответственно.

переход между фазами I и II всегда второго рода, и имеется изоструктурный переход между разными вариантами фазы II. Область сосуществования таких изоструктурных фаз заканчивается в критической точке типа жидкость-пар. Для получения более реалистичной модели, которая позволяла бы наличие фазового перехода первого рода между фазами I и II необходимо включить в (2.65) хотя бы один инвариант шестой степени либо по  $\eta$ , либо по  $\xi$ .

## 2.5. Литература

1. (a) P. Toledano and J. C. Toledano, *Phys. Rev. B* **14** (1976) 3097.  
 (b) P. Toledano and J. C. Toledano, *Phys. Rev. B* **16** (1977) 386.  
 (c) J. C. Toledano and P. Toledano, *Phys. Rev. B* **21** (1980) 1139.  
 (d) P. Toledano and J. C. Toledano, *Phys. Rev. B* **25** (1982) 1946.
2. Landolt-Börnstein, *Ferro- and Antiferroelectric Substances*, Band 3 (Springer Verlag, Berlin, 1969).
3. P. Toledano and V. Dmitriev, *Reconstructive Phase Transitions* (World Scientific, Singapore, 1996).

4. Е.М.Лифшиц, *ЖЭТФ* **11** (1941) 255.
5. Л.Д.Ландау, *ЖЭТФ* **7** (1937) 19 и **7** (1937) 627.
6. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, *Статистическая физика* (Наука, Москва, 1976).
7. Ж.-К.Толедано, П.Толедано, *Теория Ландау фазовых переходов*. Пер. с англ. (Мир, Москва, 1994). Гл 3.
8. В.П.Сахненко, В.М.Таланов, *ФТТ*, **21** (1979) 2435
9. Е.И.Кутьин, В.Л.Лорман, С.В.Павлов, *УФН* **161** (1991) 109.
10. Т.Постон, И.Стюарт, *Теория катастроф и ее приложения*. Пер. с англ. (Мир, Москва, 1980).
11. Ю.М.Гуфан, *Структурные фазовые переходы* (Наука, Москва, 1982).
12. A. A. Mukovin and V. M. Talanov, *Eur. Phys. J. B*, **87** (2014) 34.
13. H. T. Stokes and D. M. Hatch, *Isotropy Subgroups of the 230 Crystallographic Space Groups* (World Scientific, Singapore, 1988).
14. В.М.Таланов, М.В.Таланов, В.Б.Широков, *Кристаллография*, **59** (2014) 718.
15. N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* (Claredon, Oxford, 1971).
16. *Phase Transitions in Complex Fluids*, eds. P. Toledano and A. M. Figueiredo Neto (World Scientific, Singapore, 1998).
17. A. Jayaraman, *Phys. Rev.* **137** (1965) 179.
18. A. K. Singh, *High Temp.-High Press.* **12** (1980) 47.
19. A. Yu. Kuznetsov, V. P. Dmitriev, O. I. Bandilet and H-P. Weber, *Phys. Rev. B* **68** (2003) 064109.
20. H. T. Hall, L. Merrill and J. D. Barnett, *Science* **146** (1964) 1297.
21. A. Chatterjee, A. K. Sing and A. Jayaraman, *Phys. Rev. B* **6** (1972) 2275.
22. А.А. Бугаев, Б.П. Захарченя, Ф.А. Чудновский, *Фазовый переход металл-полупроводник и его применение* (Наука, Ленинград, 1979).
23. D. A. Young, *Phase Diagrams of Elements* (Univ. of California Press, Berkley, 1991).
24. И.Л.Аптекарь, Е.Ю.Тонков, *ФТТ*, **20** (1978) 2511.
25. V. P. Dmitriev, D. Chernyshov, Y. E. Filinchuk and V. F. Degtyareva, *Phys. Rev. B* **75** (2007) 024111.

26. Y. Kino and S. Miyahara, *J. Phys. Soc. Japan* **21** (1966) 2732.
27. M. Tovar, R. Tobari, C. Welker and F. Fleischer, *Physica B: Condens. Matter* **385** (2006) 196.
28. A. S. Mikheykin, V. I. Torgashev, V. M. Talanov *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **26** (2014) 505401.
29. И.Е.Дзялошинский, *ЖЭТФ* **46** (1964) 1420.
30. S. Goshen, D. Mukamel and S. Shtrikman, *Int. J. Magnetism* **6** (1974) 221.
31. *Incommensurate Phases in Dielectrics*, eds. R. Blinc and A. P. Levanyuk (North Holland, Amsterdam, 1986).
32. Ю.М.Гуфан, В.П.Дмитриев, *ФТТ* **25** (1980) 14.
33. Ю.М.Гуфан, Е.С.Ларин, *ФТТ* **20** (1978), 1725.
34. В.П.Дмитриев, *Кристаллография* **25** (1980) 1194.
35. Е.С.Ларин, *ФТТ* **26** (1984) 3019.
36. Ю.М.Гуфан, В.И.Торгашев, *ФТТ* **22** (1980) 1629.
37. Ю.М.Гуфан, В.И.Торгашев, *ФТТ* **23** (1981) 1129.
38. Е.И.Кутьин, В.Л.Лорман, Я.Е.Чернер, *ФТТ* **29** (1987) 756.
39. Е.М.Лифшиц, *ЖЭТФ* **14** (1944) 353.
40. J. Holakovsky, *Phys. Stat. Sol. (b)* **56** (1973) 615.
41. В.П.Дмитриев, С.Б.Рошаль, *ФНТ* **14** (1988) 456.
42. Ю.М.Гуфан, Е.И.Кутьин, В.Л.Лорман, Е.Н.Сидоренко, *ФТТ* **29** (1987) 756.

## Глава 3

### Фазовые Переходы в Кристаллах: Классы и Типы

#### 3.1. Классификация фазовых переходов

Революционным в подходе Ландау к рассмотрению фазовых переходов, изложенном в Главе 1, является использование симметрии: пространственных групп, их неприводимых представлений и соответствующих базисных функций, непосредственно описывающих механизмы превращения. При феноменологическом рассмотрении, в полной мере учитывающим симметрию системы, понижение последней при переходе связано с возникновением ненулевого параметра порядка в низкосимметричной фазе (см. раздел 1.2). Исследуя симметричные свойства параметра порядка, мы можем, прежде всего, установить характер поведения ряда наблюдаемых величин, характеризующих систему. В то же время, макроскопические характеристики системы могут быть классифицированы как функции, зависящие от их симметрии по отношению к параметру порядка. На этом пути возникает возможность распространить классификацию на типы аномального поведения, индуцированного фазовым переходом. Понятие параметра порядка при феноменологическом рассмотрении возникает из выражения для отклонения плотности распределения вероятности в кристалле от исходного после фазового перехода [см. уравнения (1.12) и (1.15)]. Следует подчеркнуть, что эти уравнения представляют собой разложения *по базису*, а не разложения *в ряд Тейлора*, что не ограничивает значе-

ния  $\eta_{ki}$  малыми величинами, поскольку они характеризуют относительный вклад («вес») каждой симметрической координаты в общее искажение структуры и могут принимать значения от 0 до 1.

Разложение в виде (1.12) и (1.15) позволяет классифицировать фазовые переходы по классам и типам. Мы обратимся к такой классификации, чтобы избежать неоднозначности и установить единую терминологию для анализа фазовых переходов в последующих главах.

### 3.1.1. Термодинамика: классификация Эренфеста

Наиболее общей характеристикой фазового перехода, не связанной, впрочем, с симметричным феноменологическим подходом, является его «род»: эта фундаментальная термодинамическая классификация принимает во внимание поведение термодинамического потенциала  $F(T, P)$  (свободной энергии) и аномалии его производных в точке перехода. Если первые производные  $F(T, P)$  испытывают скачок в этой точке, переход классифицируют как переход *первого рода* (скачкообразный). Если же у первых производных аномалий не регистрируется, а сингулярность наблюдается у вторых производных, то это переход *второго рода* (непрерывный). Несмотря на то, что классификация Эренфеста не является абсолютно точной, она широко используется при характеристике фазовых переходов. Главным аргументом критиков является то, что терминология Эренфеста – терминология теорий «среднего поля», а эти последние пренебрегают влиянием критических флуктуаций. Стоит, однако, помнить, что при переходах первого рода критические флуктуации подавлены и не наблюдается расходимости радиуса их корреляций, то есть нет оснований ожидать каких-либо заметных критических явлений. Более того, в случае структурных переходов было показано, что даже в окрестности точки непрерывного перехода интервал, в котором такие явления могли бы наблюдаться, исчезающе мал (см. Раздел 4.5.1).

### 3.1.2. Симметричные критерии

В разделе 1.2.3 мы показали, что изменение плотности в кристалле при фазовом переходе может быть выражено через базисные функции  $\varphi_{ki}(\mathbf{r})$  «активных» неприводимых представлений пространственной группы симметрии  $G_0$  исходной фазы [см. уравнение (1.12)]. Базисные функции  $\varphi_{ki}(\mathbf{r})$  – это функции блоховского типа и, следовательно, они могут быть представлены как произведения функции плоской волны  $\exp\{i\mathbf{k}\mathbf{r}\}$  на некоторую периодическую функцию  $U_{ki}(\mathbf{r})$ :

$$\varphi_{kj}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \cdot U_{kj}(\mathbf{r}), \quad (3.1)$$

где  $U_{ki}(\mathbf{r})$  имеет период  $\mathbf{T}$  кристаллической решетки, то есть  $U_{ki}(\mathbf{r}) = U_{ki}(\mathbf{r} + \mathbf{T})$ . Экспоненциальные функции  $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$  образуют базисы неприводимых представлений *подгруппы трансляций* пространственной группы  $G_0$ , а функции  $U_{ki}(\mathbf{r})$  – базисы «малых» представлений группы волнового вектора  $\mathbf{k}$ .

Таким образом, симметричная классификация различает случаи понижения (1) только трансляционной симметрии и (2) понижения полной пространственной симметрии (группы).

#### 3.1.2.1. Трансляционная симметрия

При анализе понижения трансляционной симметрии в низкосимметричной фазе  $G_d$ , произошедшей в результате фазового перехода,  $G_0 \rightarrow G_d$ , достаточно рассмотреть разложение функции плотности симметрии  $G_d$  в виде

$$\rho(\mathbf{T}_j) = \sum_j \exp(i\mathbf{k}_j \mathbf{T}_j) \cdot \rho_j(0), \quad (3.2)$$

где суммирование ведется по всем лучам  $\mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_j$  векторной звезды  $\{\mathbf{k}\}$  обратного пространства. Уравнение (3.2) устанавливает закон

изменения функции плотности в  $j$ -ой ячейке кристалла по сравнению с такой же функцией  $\rho_j(0)$  в ячейке, выбранной за начало координат. Это выражение является естественным следствием уравнения (3.1). Базисные векторы  $T_d$  искаженной низкосимметричной структуры определяются из условия инвариантности соответствующей функции распределения плотности  $\rho(T_j)$  относительно трансляций новой фазы  $G_d$ . Используя уравнение (3.2), получаем:

$$\exp(i\mathbf{k}_j T_d) = 1. \quad (3.3)$$

Возможны две ситуации, в которых это условие выполняется: (1) параметр порядка характеризуется вектором  $\mathbf{k}=0$  (точка  $\Gamma$  – центр зоны Бриллюэна). При переходе в этом случае трансляционная симметрия не изменяется. Такие переходы называют *эквитрансляционными* или *ферродисторсионными*. (2) Если  $\mathbf{k}_j \neq 0$ , решением уравнений (3.3) будут новые базисные трансляции решетки, являющиеся линейными комбинациями базисных векторов исходной структуры. Такие переходы называют *неэквитрансляционными* или *антиферродисторсионными*.

### 3.1.2.2. Полная симметрия

Изменению полной симметрии придается специальное значение главным образом при идентификации реконструктивных фазовых переходов. Последние определяются как переходы, при которых в точке превращения нарушается соотношение группа-подгруппа между структурами исходной и искаженной фаз. Также выделяются в особый класс переходы, при которых пространственная группа не изменяется – *изосимметричные* переходы. Класс изосимметричных содержит два подкласса: (1) *изоструктурные* переходы и (2) *антиизоструктурные* (см. раздел 2.2.2).



### 3.1.3. Микроскопические механизмы

Фазовый переход из исходной высокосимметричной фазы переводит кристалл в состояние, которое на микроскопическом уровне может быть охарактеризовано наличием тех или иных локальных тензорных свойств на позициях, занимаемых атомами. В терминах теории групп это означает, что представление, по которому преобразуется параметр порядка (активное неприводимое представление), является прямым произведением трех представлений: представления подгруппы трансляций, перестановочного представления и представления точечной группы, по которому преобразуются компоненты тензора, характеризующего *микроскопический механизм* фазового перехода. Представление скаляра (тензор нулевого ранга) соответствует переходу типа *упорядочения*, так как упорядочение соответствует изменению относительной вероятности заполнения атомами определенных позиций.

В случае переходов типа *смещения* атомам приписываются полярные векторы смещений (тензор первого ранга). Отметим, что классификация перехода как перехода типа смещения естественным образом приписывает ему наличие *фононной* нестабильности.

Наличие аксиального вектора (псевдовектора) указывает на возникновения магнитных моментов на атомах, то есть на *магнитный* фазовый переход.

### 3.1.4. Макроскопические характеристики

Общая классификация фазовых переходов может быть проведена и на уровне точечных групп. Обычно точечная группа одной из фаз (феррофаза) является подгруппой другой (исходной, парафазы), и переход называется ферропереходом, а материал, в котором он наблюдается – *ферроиком*. В результате такого перехода в низкосимметричной фазе ненулевыми становятся компоненты определенного тензора. Если же точечные группы двух фаз оказываются идентичными, переход классифицируется как неферроидный.

Понижение точечной симметрии при ферропереходах сопровождается увеличением количества независимых компонент тензоров, описывающих свойства кристалла, то есть возникновением спонтанных компонент тензора, которые равнялись нулю в исходной фазе и стали ненулевыми в ферроидной. В случае эквитрансляционного (ферродисторсионного) фазового перехода симметрия возникшего спонтанного тензора может совпадать с симметрией первичного (нарушающего симметрию) параметра порядка. Если первичный параметр порядка преобразуется как полярный вектор, эквитрансляционный фазовый переход называется *собственным сегнетоэлектрическим* (*ферроэлектрическим* в англоязычной литературе). Подобным образом, если первичный параметр порядка преобразуется как симметричный тензор второго ранга, то есть как компоненты тензора спонтанных упругих деформаций, эквитрансляционный фазовый переход называют *собственным сегнетоэластическим* (*ферроэластическим*).

Компоненты тензоров, описывающие макроскопические свойства кристалла и относящиеся к вторичному параметру порядка, могут преобразовываться как симметричный квадрат  $[\tau_i]^2$  первичного параметра порядка, принадлежащего граничной точке зоны Бриллюэна кристаллической решетки исходной структуры. Соответствующий неэквитрансляционный фазовый переход будет классифицирован как *несобственный* (см. раздел 2.4.3). Например, если симметричный квадрат параметра порядка содержит векторное представление, то есть  $[\tau_i]^2 \supset [V]$ , то такой переход будет называться несобственным сегнетоэлектрическим. Если же  $[\tau_i]^2 \supset [e_{ij}]$ , то он классифицируется как несобственный сегнетоэластический.

## 3.2. Мартенситные Переходы

### 3.2.1. Определение

Объёмноцентрированная кубическая (ОЦК), гранецентрированная кубическая (ГЦК) и гексагональная плотноупакованная (ГПУ) моноатомные структуры и фазовые переходы между ними

служат в настоящей книге базисными примерами, позволяющими в деталях продемонстрировать многие важные особенности структурных преобразований. С одной стороны, мы используем в последующих главах переходы между этими простыми структурами, чтобы продемонстрировать основные идеи теории реконструктивных фазовых переходов: трансцендентную функциональную форму параметра порядка и процесс образования новых элементов симметрии, нарушающий подгрупповые связи между фазами. С другой стороны, три упомянутые структуры являются базисными для мартенситных фаз, широко представленных в металлах и сплавах [1]. Переходы между этими плотноупакованными структурами представляют важный класс *мартенситных* превращений, которым пока не было уделено должного внимания в настоящей книге. Мы не обсуждали особенностей данных переходов несмотря на то, что сравнение двух доминирующих подходов в анализе фазовых переходов в металлах и сплавах неизбежно, так как оба они используются для описания одних и тех же материалов и структурных превращений.

Мартенситные переходы играют важнейшую роль в материаловедении. Первым изученным их примером было превращение твердого раствора углерода в ГЦК железе (аустенита) в ОЦК структуру (мартенсит), последний и дал название всему классу материалов и переходов.

Переходы между тремя плотноупакованными структурами происходят практически во всех металлах Периодической Таблицы элементов и это позволяет нам сравнить, не вдаваясь в детали, феноменологическую теорию фазовых переходов и теорию мартенситных превращений, увидеть их относительные достоинства и недостатки, убедившись, в конечном итоге, в том, что они дополняют друг друга.

Наиболее детальное, но при этом лаконичное определение мартенситного превращения, принятое в настоящее время, выглядит следующим образом: *преимущественно сдвиговое, бездиффузионное превращение, искажающее кристаллическую решетку и происходящее путем образования зародышей (нуклеа-*

ции) и их роста [2]. Используя определения из раздела 3.1, мы можем переформулировать данное определение в терминах феноменологической теории: (1) «преимущественно сдвиговое, бездиффузионное» означает «типа смещения»; (2) «искажающее кристаллическую решетку» указывает на возникновение спонтанных деформаций, то есть переход «сегнетоэластический» (собственный или несобственный); (3) «происходящее путем образования зародышей (нуклеации) и их роста» отмечает его сильный первородный характер, то есть существование высокого энергетического барьера между фазами, который препятствует массивному превращению.

Часто в литературе вышеприведенное определение дополняется уточнениями морфологического, термодинамического и кинетического характера. До десятка отмечаемых особенностей позволяют, по мнению авторов, выявить «истинно» мартенситный процесс: блочнослоевая *морфология*, возникающая в результате перехода; специфические *ориентационные соотношения* между кристаллическими решетками исходной и конечной фаз; изменение формы превратившейся части образца, визуализирующееся появлением *специфического рельефа* на его поверхности; высокая *скорость роста* мартенситной фазы; атермальная или изотермальная *кинетика зародышеобразования* при мартенситном превращении и т.п. [3]

### 3.2.2. Мартенситный и структурный

Из самого определения мартенситного превращения и его дополнений, приведенных выше, очевидны два важных вывода: (1) теория мартенситных превращений не рассматривает симметрию кристалла; (2) теория рассматривает превращение *массивного образца*, а не элементарной ячейки структуры материала, предсказывая или объясняя *реалистичный образ материала*. Фактически, термин «мартенситное превращение» имеет более широкое значение, чем приводимое в учебниках о структурных переходах определение термина «фазовый переход». Например, во

многих материаловедческих публикациях утверждается, что даже деформационное двойникование можно рассматривать как особый случай индуцированного внешней нагрузкой мартенситного превращения [4]: считать образование двойников *превращением*, конечно же, можно, но *фазовым переходом* оно с очевидностью не является, поскольку в фазовом пространстве всем двойникам отвечает единственная «точка», то есть они являются идентичными термодинамическими состояниями материала.

Тем не менее такая форма теории полностью оправдана, если вспомнить, когда и в каких условиях она появилась. Во-первых, основные принципы теории были сформулированы в 1920-е годы, когда рентгеновская кристаллография только начинала свой звездный период развития. Во-вторых, соответствующие исследования были мотивированы вполне практическими потребностями современной им промышленности. Теория поначалу концентрировалась на понимании свойств стали, основного *конструкционного материала*. Металлургия нуждалась в объяснении и предсказании таких ее свойств, как прочность, пластичность, выносливость и долговечность крупногабаритных конструкций, то есть *макроскопических* свойств материала, во многом зависящих от мезоскопической структуры образца: дефектов, зернистости, двойниковой структуры и структуры межзеренных границ. Теория мартенситных превращений, в конечном итоге, успешно связала мезоскопическую структуру элементов, из которого они были изготовлены, с упругими свойствами поликристаллического металла.

Феноменологическая же теория, основанная на анализе симметрии кристалла, появилась в конце 1930-х и была направлена на описание первичных *микроскопических* механизмов дестабилизации однородной структуры, нарушения симметрии и деформации решетки исходной фазы. Однако, она ограничивалась рассмотрением перемещений атомов как перестановок и сдвигов безразмерных точек – позиций структуры. Такой подход с очевидностью игнорировал роль межатомных взаимодействий, которые ответственны в твердом теле, в частности, за способность кристаллической решетки деформироваться. Для преодоления этого

недостатка необходимо учитывать реакцию упругой подсистемы кристалла путем включения в рассмотрение вторичных, индуцированных первичным, параметров порядка (см. раздел 1.2.4).

Грубо говоря, теория мартенситов стремится интегрировать различные механизмы и создать полную картину превращения всего массивного образца, в то время как феноменологическая теория раскладывает механизм превращения на элементарные компоненты (выражаемые симметрическими координатами), выявляя таким образом на атомном уровне первичные факторы, дестабилизирующие кристаллическую структуру, и оценивая относительный вклад каждой из составляющих сложного механизма. Такое различие приводит и к различию используемых терминов – некоторые из них, идентичные по звучанию, в разных подходах обозначают разные процессы или параметры (см., например, обзорную статью [5]). Чтобы избежать возможной путаницы при сравнении результатов двух теорий, рассмотрим один из типичных примеров подобного расхождения терминологий.

### ***3.2.3. Переход типа смещения***

В теории, базирующейся на учете симметрии, термин «механизм фазового перехода» означает исключительно процесс, нарушающий стабильность кристаллической решетки (изменение вероятности заполнения позиций, смещения атомов и пр.) и изменяющий структуру элементарной ячейки, в то время как в теориях мартенситов этим термином обозначают мезоскопический процесс, превращающий моно-кристаллический образец в сдвойнированный, дефектный агломерат искаженных кристаллитов. В частности, теория мартенситных превращений рассматривает смещения атомов в более широком аспекте по сравнению со строгим определением, используемом в теории Ландау. Исторически «металлургическое» определение сдвигового характера превращения в первую очередь подчеркивает отсутствие диффузии атомов при переходе, то есть обращает внимание на его принципиальное отличие от перехода типа упорядочения, типичного для сплавов.

Как мы продемонстрировали в разделе 3.1.2, в симметричном подходе именно симметрия активных функций (3.1) идентифицирует тип перехода. Термин «типа смещения» однозначно указывает на наличие фононной нестабильности как первичный механизм превращения – линейные комбинации активных симметрических функций образуют собственные векторы акустических или оптических фононов.

С одной стороны, ограничивая число учитываемых составляющих механизма превращения, симметричная теория не может ответить на простой, но фундаментальный по своей сути вопрос металлургических теорий: как реальные атомы смещаются в реальном образце? С другой стороны, теории типа теории Ландау способны выделить первичные, критичные для стабильности фаз факторы и отделить их от вторичных, которые лишь следуют за первыми. Несколько предвосхищая результаты детального анализа переходов между плотноупакованными структурами, приведенные в главе 5, мы воспользуемся заключением, что при ОЦК-ГЦК переходе два элементарных механизма, акустическая фононная аномалия (смещения атомов, сдвиговые моды) и упругие эффекты (возникающие спонтанные деформации) участвуют в перестройке структуры и играют роль первичных параметров порядка, нарушающих симметрию кристалла. Такое заключение следует непосредственно из факта, что это превращение эквитрансляционное и оба механизма имеют одинаковую симметрию: их характеристические функции  $U_{ki}(\mathbf{r})$  в (3.1) преобразуются как компоненты симметричного тензора второго ранга (двумерное неприводимое представление точечной группы  $m3m$ ). Переход, следовательно, следует классифицировать как (квази)собственный сегнетоэластический (раздел 3.1.4).

В отличие от предыдущего, ОЦК-ГПУ переход нарушает трансляционную симметрию кристалла, удваивая объем его *примитивной* ячейки:  $Z_{\text{ОЦК}}=1$ , а  $Z_{\text{ГПУ}}=2$ . Следовательно, нарушающий симметрию фонон принадлежит границе (точка М) зоны Бриллюэна (ЗБ) и все аномалии, имеющие место в центре ЗБ (точка Г), включая эластические, индуцированы первичным механизмом

смещения. Превращение ОЦК-ГПУ является несобственным сегентоэластическим (см. Раздел 3.1.4).

Выявление различий между двумя переходами не является простой формальной операцией, находящей отражение только лишь в их классификации. Оно указывает на различие в температурном (или при приложении давления) поведении двух важных вкладов в параметр порядка мартенситного перехода. У ОЦК-ГЦК механизма перехода атомные смещения и спонтанные деформации связаны билинейно [см. уравнение (2.65)] и их температурное поведение идентично:  $e_{ij} \sim \eta \sim \sqrt{T}$ . В механизме ОЦК-ГПУ перехода, вследствие индуцированного характера спонтанных деформаций, эта связь иная – линейно-квадратичная [см. уравнение (2.59)], и соответствующие зависимости разные:  $\eta \sim \sqrt{T}$ ,  $e_{ij} \sim \eta^2 \sim T$ .

Подводя итог, следует признать, что в теории мартенситных переходов вследствие интегральной сложности и ее макроскопического характера, определение параметра порядка – это старая и сложная проблема. Более того, можно даже встретить пессимистические, но безосновательные утверждения, что «для мартенситных превращений невозможно ввести однозначный параметр порядка» [6]. В противоположность этому, нахождение параметра порядка, нарушающего симметрию при переходе, в симметричных теориях типа теории Ландау и установление функциональной формы их взаимодействия с вторичными механизмами является рутинной процедурой. Таким образом, становится очевидным, как симметричный анализ мог бы облегчить описание переходов в рамках теории мартенситных превращений.

### 3.3. Литература

1. G. B. Olson and M. Cohen, *Metallurgical Trans.* **7A** (1976) 1905.
2. J. B. Christian, G. B. Olson and M. Cohen, *J. de Physique IV* **5** (1995) C8-3-10.
3. A. L. Roitburd and G. V. Kurdjumov, *Material and Engineering* **39** (1979) 141.
4. J. B. Christian, J. Mahajan, *Progr. Mater. Sci.* **39** (1995) 1.



5. C. Cayron, *Crystals* **8** (2018) 181.
6. P. C. Clapp, *J. de Physique IV* **5** (1995) C8-11.

## Глава 4

# Обобщенная Феноменологическая Теория Фазовых Переходов Первого Рода

## 4.1. Введение

В главе 1 (раздел 1.2.3.3) мы говорили о том, что теория Ландау анализирует изменение плотности вероятности  $\delta\rho(\mathbf{r})$ , выражающая разность между исходной плотностью в высокосимметричной фазе  $\rho_0(\mathbf{r})$  и конечным распределением  $\rho_d(\mathbf{r})$ , в виде разложения по базисным функциям неприводимого представления  $\tau_{kj}$  пространственной группы  $G_0$  исходной фазы [1,2]. Такое разложение имеет вид:

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \rho_d(\mathbf{r}) - \rho_0(\mathbf{r}) = \sum_{k,j,i} \eta_{kj}^i \varphi_{kj}^i(\mathbf{r}). \quad (4.1)$$

Вектор  $\mathbf{k}$ , расположенный в первой зоне Бриллюэна, характеризует трансляционную симметрию базисных функций  $\varphi_{kj}^i(\mathbf{r})$ , представляющих из себя линейные комбинации локальных атомных функций, имеющих кристаллический порядок. Индекс  $j$  указывает представление  $\tau_{kj}$  группы  $G_0$ , а индекс  $i$  ( $i=1, \dots, n$ ) нумерует базисные функции  $n$ -мерного неприводимого представления и соответствующего пространства представления  $\varepsilon$ . Для заданного  $j$  набор скалярных коэффициентов  $\eta_{kj}^i$  определяет параметр порядка, описывающий полное искажение исходной структуры при фазовом переходе. Обычно предполагается, что единственный неприводимый

параметр порядка нарушает симметрию при фазовом переходе, поэтому в уравнении (4.1) сохраняется лишь один индекс  $i$ .

Естественно, вследствие билинейной формы членов суммы в (4.1), мы считаем, что идентичность симметричных свойств  $\eta_i$  и  $\varphi_i(\mathbf{r})$  это общее их свойство, которое сохраняется и в более общем подходе на основе ренормализационной группы. В самом деле, именно линейные проекционные операторы пространственной группы порождают базисные функции соответствующих неприводимых представлений в виде линейных комбинаций локальных атомных функций. Последние непосредственно связаны с искажениями при фазовых переходах и были отобраны в результате регулярного ренормализационного преобразования, разделившего критические и некритические переменные [3-5]. Интеграл по некритическим переменным дает нам равновесную свободную энергию  $F_0$ , а непроинтегрированная часть образует вариационную (неравновесную) свободную энергию (потенциал Ландау)  $F_1(\delta\rho)$  (см. раздел 1.2.3.3).

Замена в потенциале  $F$  функций  $\varphi_{kj}^i(\mathbf{r})$  скалярным параметром порядка  $\eta_{kj}^i$  существенно упрощает описание фазового перехода, так как оно теперь не требует детальной информации о конкретных структурных изменениях, происходящих при переходе. Требуется только знание симметрии представления  $\Gamma_{kj}$  или, что эквивалентно, изменения пространственной группы симметрии кристалла  $G_0 \rightarrow G$ , и главные особенности фазового перехода могут быть достоверно идентифицированы. Компоненты параметра порядка задают пространство параметра порядка  $\varepsilon_n$ , которое является неприводимым и инвариантным относительно группы  $G_0$ . Изменение плотности вероятности  $\delta\rho$ , вызванное фазовым переходом, может рассматриваться как вектор в пространстве представления  $\varepsilon_n$ , а компоненты  $\eta = \{\eta_i^{eq}\}$  инвариантного вектора в базисе этого пространства представляют собой равновесные значения компонент параметра порядка, минимизирующие термодинамический потенциал.

Такое упрощение и его результаты являются наиболее значимым достижением теории Ландау, поскольку оно позволяет на

основании достаточно абстрактной информации о системе в максимально общем виде описывать целые классы фазовых переходов в рамках единого симметричного формализма, требующего минимальных данных о переходе. Такой подход позволяет установить универсальные законы изменения параметров системы, зависящие исключительно от симметрии параметра порядка. Однако именно эти универсальные аспекты теории не позволяют применять теорию Ландау в случае переходов, нарушающих соотношение группа-подгруппа между структурами фаз.

Еще одним значимым ограничением классической формы теории Ландау структурных фазовых переходов для переходов, нарушающих подгрупповые связи между фазами, является описание фаз с помощью пространственных групп. Пространственные группы определяются как наборы элементов симметрии, соответствующие определенным правилам пространственных преобразований координат позиций, характерных для структуры, и выражаемых в *матричной форме*. Важным свойством пространственных групп, определивших их широкое использование, является возможность объединять кристаллы в классы, не уточняя при этом точные координаты атомов. Но это же не позволяет рассматривать трансформацию одних элементов симметрии в другие или появление новых элементов симметрии, что является типичным для реконструктивных переходов и будет рассмотрено нами в последующих разделах. В случае таких переходов, более универсальным оказывается представление структур как специфических конфигураций позиций. Такое их изображение позволяет преобразовывать элементы симметрии друг в друга (например, ось шестого порядка структуры становится осью четвертого порядка другой структуры в результате перехода) путем непрерывной деформации исходной конфигурации позиций и затем разложить общее изменение структуры по симметричным функциям, не вводя и не нарушая подгрупповых соотношений между фазами. Таким образом, в случае реконструктивных переходов нам следует, во-первых, определить параметр порядка в терминах волн плотности, а затем, когда симметрия параметра порядка (соответствующее неприводимое представление группы) определена, воспользоваться

классической схемой феноменологической теории, оперируя компонентами скалярного параметра порядка. В таком виде обобщенная феноменологическая теория избегает ограничений, вводимым требованием соблюдения подгрупповых соотношений, и распространяется на переходы сильного первого рода без каких-либо исключений.

В данной главе мы покажем, как феноменологическая теория может применяться в случае переходов сильного первого рода и даже в случае реконструктивных переходов, обобщая и модифицируя некоторые из фундаментальных принципов классической теории Ландау [6-10]. Для этого мы воспользуемся формализмом, принятым в структурной кристаллографии, которая рассматривает кристаллические структуры как результат интерференции бесконечного числа волн плотности вероятности. Такой формализм волн плотности введем с помощью простых примеров, иллюстрирующих основные черты реконструктивного перехода.

## **4.2. Вводные примеры описания переходов с помощью волн плотности**

### **4.2.1. Реконструктивный переход типа смещения: пример 1**

#### **4.2.1.1. Кристаллографическая модель перехода**

Рассмотрим кристалл пространственной симметрии  $R\bar{6}_3/mmc$ , в котором атомы занимают одну из двукратных позиций  $2(c): (1/3\ 2/3\ 1/4; 2/3\ 1/3\ 3/4)$ . Предположим, что степенью свободы, связанной с механизмом перехода, является набор антипараллельных смещений атомов, обозначаемых  $\xi_i$  ( $i=1\div 2$ ), из исходной позиции  $2(c)$  вдоль оси  $Z$ , параллельной оси шестого порядка (Рис.4.1а). При малых произвольных смещениях равной амплитуды  $\xi_1 = -\xi_2 = \xi$  атомы по-прежнему не лежат в одной плоскости, а винтовая ось шестого порядка утрачивается структурой, понижая общую симметрию до ромбоэдрической симморфной пространст-

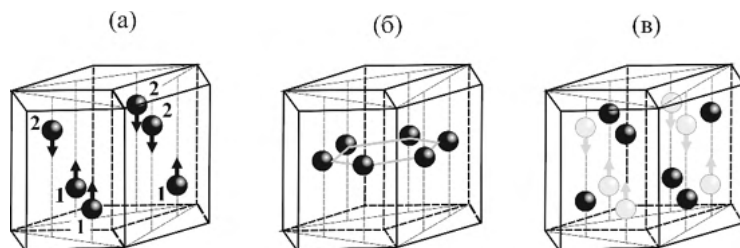


Рис.4.1. Антипараллельные смещения атомов в структуре симметрии  $P6_3/mmc$  (а), которые приводят в структуру симметрии  $P6/mmm$  (б). Рисунок (в) показывает два поворотных домена структуры  $P6_3/mmc$ . Черные и серые атомы принадлежат разным доменам.

венной группы  $P\bar{3}m1$ , являющейся подгруппой группы  $P6_3/mmc$ . При увеличении смещения  $\xi$  ромбоэдрическая симметрия сохраняется вплоть до достижения  $\xi$  специального значения  $\xi_0=c/4$ , где  $c$  это параметр гексагональной ячейки. При таком значении  $\xi$  координаты  $z$  позиции, занимаемой атомами, становятся одинаковыми ( $z=0$ , или  $z=1/2$ ), то есть они оказываются лежащими в одной плоскости, а симметрия кристалла *повышается* до примитивной гексагональной  $P6/mmm$  [специальная позиция 2(d)], как это показано на Рис. 4.1б. Новая структура содержит два атома в элементарной ячейке и имеет ту же трансляционную симметрию ( $V_0=V_d$ ), что и исходная *подгруппой*  $P6_3/mmc$ , то есть *соотношение группа-подгруппа нарушается при действии механизма типа смещения для смещения на выделенную величину  $\xi_0$ .*

Заметим, что, смещая атомы в противоположных направлениях, мы получим идентичную последовательность структур: ромбоэдрическую  $P\bar{3}m1$  при  $|\xi|<c/4$ , а затем гексагональную  $P6/mmm$  при  $|\xi|=c/4$ , но соответствующая кристаллическая решетка будет повернута на  $\pi/3$  вокруг оси шестого порядка, относительно варианта с противоположным направлением смещения атомов. Иными словами, мы получаем *другой поворотный домен* ромбоэдрической и примитивной гексагональной структур. Аналогично, при антипараллельных смещениях величиной  $|\xi|=c/2$  исходная

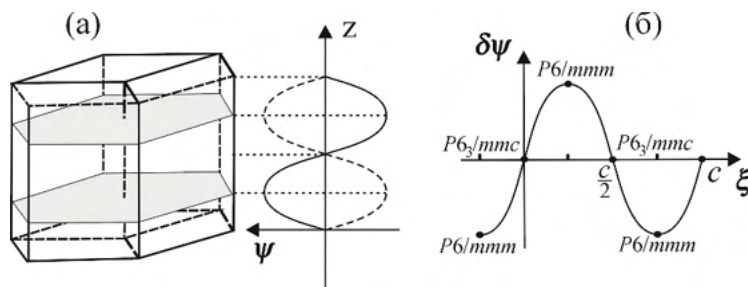


Рис.4.2. (а) Связь между волнами плотности и атомными плоскостями в структуре симметрии  $P6_3/mmc$ . (б) Периодическая зависимость прироста решеточной функции  $\delta\psi(\xi)$ .

симметрия  $P6_3/mmc$  восстанавливается, но решетка оказывается повернутой на  $\pi/3$  относительно исходной гексагональной (Рис.4.1в).

#### 4.2.1.2. Описание перехода в терминах волн плотности

Запишем структуру рассмотренного кристалла как *решеточную функцию*  $\psi(\mathbf{r})$ , выражаемую суммой первых гармоник ряда Фурье:

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N A_j e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j)} + c.c. , \quad (4.2)$$

где  $\mathbf{r}$  это текущий вектор,  $N$  - число атомов в элементарной ячейке,  $A_j$  - нормированные амплитуды волн распределения вероятности,  $\mathbf{k}$  - волновые векторы, отвечающие первым гармоникам, а  $\mathbf{R}_j$  отмечает позицию  $j$ -ого атома. Из рисунка 4.2а следует, что уравнение (4.2) можно рассматривать как уравнение *стационарных волн плотности*, которые распространяются в направлении, задаваемом вектором  $\mathbf{k}$ , перпендикулярным атомным плоскостям, формируемым в структуре, то есть плоскостям, в которых лежат максимумы волн, совпадающие с усреднёнными атомными позициями.

В исходной структуре симметрии  $P6_3/mmc$  имеются два атома в элементарной ячейке, лежащие на плоскостях, расположен-

ных перпендикулярно оси  $Z$  на высоте  $z_0^1$  и  $z_0^2 = -z_0^1$ , разделенных расстоянием  $c/2$ . Для необходимых нам целей в решеточной функции мы можем ограничиться только смещениями атомов вдоль  $Z$  и пренебречь «некритическими» волнами плотности, распространяющимися вдоль  $X$  и  $Y$ :

$$\psi_0(z) = \frac{A}{2} \{ \cos[c^*(z_0^1 - z)] + \cos[c^*(z_0^2 - z)] \}, \quad (4.3)$$

здесь  $A = A_1 = A_2$ , а  $k = c^*$  – вектор трансляции в обратном пространстве вдоль  $Z$ . При антипараллельном сдвиге атомов на расстояние  $\xi_1 = -\xi_2$  решеточная функция приобретает вид:

$$\psi(z) = \frac{A}{2} \{ \cos[c^*(z_0^1 + \xi_1 - z)] + \cos[c^*(z_0^2 + \xi_2 - z)] \}. \quad (4.4)$$

При  $z_0^1 = c/4 = -z_0^2$  и  $\xi_1 = -\xi_2 = \xi$ , изменение функции  $\delta\psi(z, \xi) = \psi_0(z, \xi) - \psi(z, \xi)$  записывается как:

$$\begin{aligned} \psi(z, \xi) = \frac{A}{2} \{ \cos \left[ c^* \left( \frac{c}{4} + \xi - z \right) \right] + \cos \left[ c^* \left( -\frac{c}{4} - \xi - z \right) \right] \} \\ + \frac{A}{2} \{ \cos \left[ c^* \left( -\frac{c}{4} - z \right) \right] - \cos \left[ c^* \left( \frac{c}{4} - z \right) \right] \}. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Поскольку  $(c^* \cdot c)/4 = \pi/2$ , получаем:

$$\psi(z, \xi) = -2A \cdot \sin(c^* \xi) \cdot \cos(c^* z). \quad (4.6)$$

При неодинаковых смещениях атомов  $\xi_1 \neq -\xi_2$  функция приобретает вид:

$$\psi(z, \xi_1, \xi_2) = -A \cdot [\sin(c^* \xi_1) - \sin(c^* \xi_2)] \cdot \cos(c^* z). \quad (4.7)$$

Уравнения (4.6) и (4.7) выражают *периодическую деформацию исходной гексагональной структуры как функцию величины смещений*. На Рис.4.2б можно видеть, следуя уравнению (4.6), что структура симметрии  $R\bar{6}_3/mmc$  существует при  $\xi = 0, c/2, c, 3c/2, \dots$ ,



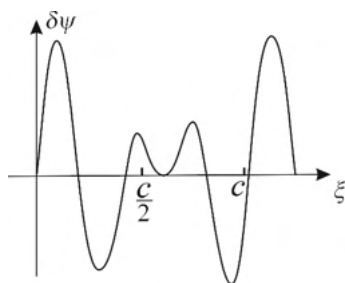


Рис.4.3. Вид функции  $\delta\psi(\xi)$  согласно уравнению (4.7) для двух неравных антипараллельных смещений  $\xi_1$  и  $\xi_2$ .

а  $P6/mmm$  соответствует структуре, получаемой при сдвигах  $\xi = c/4, 3c/4, 5c/4, \dots$ . При других величинах смещений структура понижает симметрию до ромбоэдрической  $P\bar{3}m1$ , которая соответствует максимальной подгруппе групп  $P6_3/mmc$  и  $P6/mmm$  обеих фаз. Отметим, что гексагональные структуры, получающиеся после последовательных сдвигов [например,  $\xi = 0, c/2$  для  $P6_3/mmc$ , и  $\xi = (c/4, 3c/4)$  для  $P6/mmm$ ], совпадают с парами поворотных доменов, описанных в разделе 4.2.1.1. Важно также подчеркнуть, что уравнение (4.6) действительно при любых величинах смещений, вплоть до бесконечных.

При неидентичных, то есть несимметричных смещениях  $\xi_1 \neq \xi_2$  следует использовать полное уравнение (4.7), которое соответствует семейству аперiodических кривых, определенных для соответствующих значений  $\xi_1$  и  $\xi_2$ . На рисунке 4.3 показана кривая, полученная для соотношения смещений  $\xi_1/\xi_2 = \sqrt{2}$ , в результате которых исходная гексагональная симметрия при произвольных значениях понижается до  $P3m1$ . Смещения, производящие экстремумы функции, приводят в структуру симметрии  $P6/mmm$ , а исходная симметрия восстанавливается в точках пересечения кривой с осью смещений.

В заключение отметим, что в случае смещений в направлениях, не параллельных оси  $Z$ , придется рассматривать более сложные системы волн плотности, которые, в общем случае, не

обязательно приведут к периодическим функциям величины смещения.

#### 4.2.1.3. Термодинамический потенциал и фазовая диаграмма

В рассмотренном примере реконструктивного перехода  $P6_3/mmc \rightarrow P6/mmm$  мы получили, в рамках формализма волн плотности, параметр порядка перехода, соответствующий механизму деформации структуры, как функцию величины атомных смещений, которые и являются *первичной вариационной переменной*. Уравнение (4.6) в явной форме выражает величину искажения структуры как функцию величины смещения  $\xi$ . Следовательно, мы можем теперь определить параметр порядка  $\eta$  как варьируемую часть функции  $\delta\psi(z, \xi)$ , а именно:

$$\eta(\xi) = \eta_0 \sin(c^*\xi), \quad (4.8)$$

где  $\eta_0$  это константа нормировки. Величина  $\eta$  удовлетворяет определению, данному теорией Ландау для параметра порядка, а именно,  $\eta = 0$  в исходной фазе и  $\eta \neq 0$  как в ромбоэдрической фазе, так и в «предельной» гексагональной ( $P6_3/mmc$ ), которая соответствует экстремумам функции  $\eta(\xi)$ :  $\partial\eta/\partial\xi = 0$ .

Следуя процедуре, описанной ниже в последующих разделах этой главы (разделы 4.2.2 и 4.2.3), мы можем выразить *термодинамический потенциал*  $F$ , отвечающий фазовому переходу из исходной фазы симметрии  $P6_3/mmc$ , в виде разложения по параметру порядка  $\eta(\xi)$ , задаваемом трансформационными свойствами  $\eta(\xi)$  при действии элементов симметрии группы  $P6_3/mmc$ . Поскольку  $\eta(\xi)$  это нечетная функция переменной  $\xi$ , функционал  $F[\eta(\xi)]$  содержит в разложении только четные степени параметра порядка. Ограничив разложение шестой степенью, необходимой для описания прямого перехода  $P6_3/mmc \rightarrow P6/mmm$ , получим для потенциала выражение:

$$F[\eta(\xi)] = a_1\eta^2(\xi) + a_2\eta^4(\xi) + a_3\eta^6(\xi), \quad (4.9)$$

в котором предполагается, что феноменологические коэффициенты выполняют стандартные для теории Ландау условия:  $a_1=a_{10}(T-T_C)$ ,  $a_{10} > 0$ ,  $a_2=\text{const}$ ,  $a_3=\text{const} > 0$ .

Потенциал  $F$  должен быть минимизирован по вариационному параметру  $\xi$ ; таким образом, имеем уравнение состояния в общем виде:

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial \eta}{\partial \xi} = 0, \quad (4.10)$$

которое дает:

$$2\eta \cdot \frac{\partial \eta}{\partial \xi} (a_1 + 2a_2\eta^2 + 3a_3\eta^4) = 0. \quad (4.11)$$

Условие устойчивости

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} \cdot \left( \frac{\partial \eta}{\partial \xi} \right)^2 + \frac{\partial F}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial^2 \eta}{\partial \xi^2} \geq 0 \quad (4.12)$$

в явном виде приобретает форму:

$$2(a_1 + 2a_2\eta^2 + 3a_3\eta^4) \left[ \left( \frac{\partial \eta}{\partial \xi} \right)^2 + \eta \frac{\partial^2 \eta}{\partial \xi^2} \right] + 8\eta^2 \left( \frac{\partial \eta}{\partial \xi} \right)^2 (a_2 + 3a_3\eta^2) \geq 0. \quad (4.13)$$

Уравнения (4.11) и (4.12) с параметром порядка  $\eta(\xi)$ , определяемым как (4.8), дают три устойчивых состояния:

1) исходная фаза  $P6_3/mmc$  (I) при  $\sin(c^*\xi) = 0$ , для  $\xi = 0, c/2, c, \dots$  и  $a_1 \geq 0$ ;

2) гексагональная фаза  $P6/mmm$  (II) при  $\cos(c^*\xi) = 0$ , то есть для  $\xi = c/4, 3c/4, 5c/4, \dots$  и  $a_1 \leq (-2a_2 - 3a_3\eta_0^2) \cdot \eta_0^2$ ;

3) ромбоэдрическая фаза  $P\bar{3}m1$  (III) при равновесных значениях параметра порядка, определяемых уравнением:

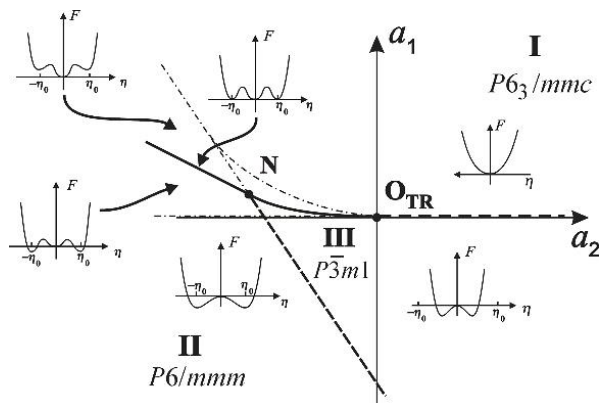


Рис.4.4. Фазовая диаграмма в плоскости  $(a_1, a_2)$  модели разложения (4.9). Сплошные и штриховые линии – линии переходов первого и второго рода, соответственно. Штрих-пунктирные линии – линии потери устойчивости фаз.  $O_{TR}$  – трикритическая точка, а  $N$  - трехфазная.

$$\eta = \pm \sqrt{\frac{-2a_2 + \sqrt{4a_2^2 - 12a_1a_3}}{6a_3}}, \quad (4.14)$$

которая стабильна при  $a_1 \leq a_2^2/3a_3$ .

Фазовая диаграмма модели (4.9) в координатах феноменологических коэффициентов  $(a_1, a_2)$  приведена на Рис. 4.4. Видно, что реконструктивный переход I-II всегда первого рода, а переход I-III может протекать как первым, так и вторым родом, два режима разделены *трикритической точкой*. Единственный непрерывный режим для перехода II-III является результатом ограничения разложения  $F[\eta(\xi)]$  шестой степенью, а вот при отрицательных значениях  $a_3$  возможен переход первого рода между этими фазами (см. раздел 4.2.1.5).

Фазовая диаграмма содержит *трехфазную* точку, в которой сходятся три линии переходов: (1) линия переходов первого рода между фазами I и II. Это *прямая линия*, описываемая уравнением

$a_1 = -a_2\eta_0^2 - a_3\eta_0^4$ ; (2) линия переходов первого рода I-III, которая представляет собой параболу  $a_1 = a_2^2/4a_3$ ; (3) еще одна *прямая линия* переходов второго рода II-III  $a_1 = -2a_2\eta_0^2 - 3a_3\eta_0^4$ . Обратим внимание, что эта последняя продолжает линию потери устойчивости фазы II относительно фазы I. Координаты трехфазной точки:  $a_1 = a_3\eta_0^4$ ,  $a_2 = -2a_3\eta_0^2$ . Внутри областей устойчивости фаз на Рис.4.4 приведены кривые  $F(\xi_e)$ , где  $\xi_e$  обозначает равновесные значения смещений, в пренебрежении равновесного вклада  $F_0(T)$  в полный термодинамический потенциал. Главной отличительной особенностью предельной фазы *P6/mmm* является постоянство величины  $F(\xi_e)$ , соответствующее минимуму энергии  $F(\xi)$ , внутри области стабильности фазы, что соответствует *фиксированному, не зависящему от температуры* значению смещения  $\xi_e$  в фазе.

#### 4.2.1.4. Температурные зависимости параметра порядка и критических смещений

В фазах I и II величины параметра порядка,  $\eta = 0$  и  $\eta = \eta_0$ , соответственно, не меняются при изменении температуры, а в фазе III  $\eta$  изменяется с температурой в соответствие с уравнением (4.14). На Рис.4.5а показаны различные термодинамические пути, приводящие к различным последовательностям фаз, а на Рис. 4.5б зависимости  $\eta(T-T_C)$ , соответствующие этим путям. Таким образом, получается типичная для реконструктивных переходов ступенька на зависимости параметра порядка в случае перехода I-II (Рис.4.5б-1,2) и обычные для переходов первого и второго рода зависимости  $\eta(T-T_C)$  для переходов I-III (Рис.4.5б-3,5). При непрерывном переходе II-III наблюдается изменение наклона кривой  $\eta(T-T_C)$ .

Рисунок 4.5в показывает соответствующие зависимости критических смещений  $\xi(T-T_C)$ . Заметим, что форма функции  $\xi(T-T_C)$  в промежуточной фазе III всегда *симметрична* по отношению к соседним гексагональным фазам.

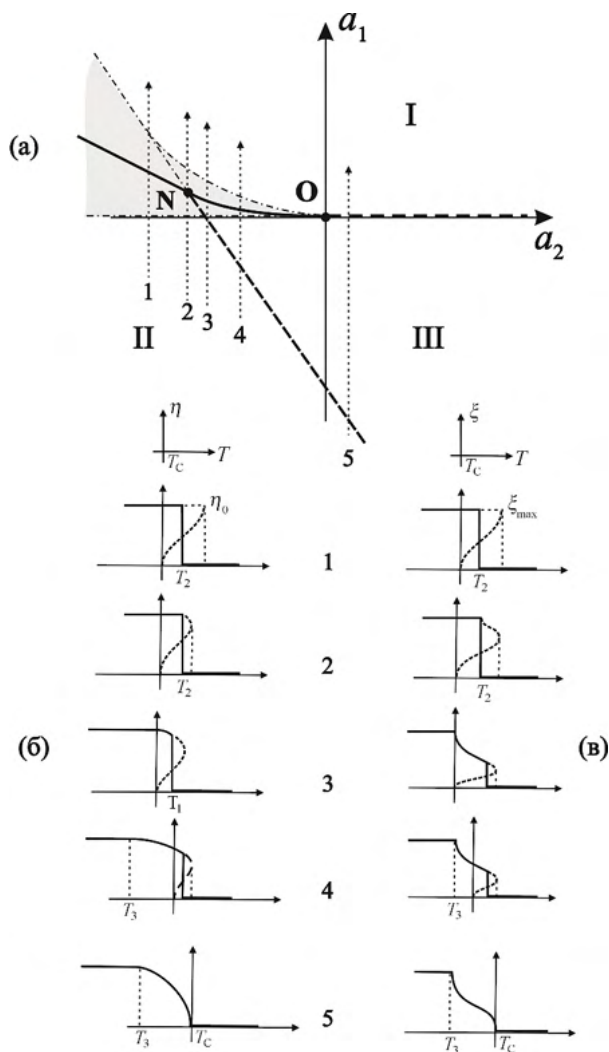


Рис.4.5. (а) Диаграмма, аналогичная Рис.4.4, с нанесенными термодинамическими путями (обозначены как 1-5), отвечающими разным последовательностям фаз. (б) Температурные зависимости параметра порядка на разных термодинамических путях. (в) Температурная зависимость критических смещений на тех же термодинамических путях.

#### 4.2.1.5. Топология фазовых диаграмм

В разложении (4.9) свободной энергии  $F[\eta(\xi)]$  коэффициент при высшей степени  $a_3$  предполагался, как обычно, положительным. В рамках классического подхода, описанного в Главе 1, положительность коэффициента при высшей степени разложения термодинамического потенциала гарантирует глобальную стабильность фаз и сходимость функции энергии при немалых значениях параметра порядка. Однако, в рассматриваемом нами примере, при функциональной зависимости параметра порядка (4.8), величина параметра порядка *не может быть произвольно большой*, так как ограничена константой  $\eta_0$ . Такое ограничение, характерное для «предельных» фаз, которые были введены нами ранее, позволяет фазовой диаграмме быть «глобально стабильной» даже при отрицательных значениях коэффициента при высшей степени разложения. На Рис.4.6 показан такой вариант фазовой диаграммы, соответствующий разложению (4.9) потенциала  $F[\eta(\xi)]$  с  $a_3 < 0$ . Диаграмма отличается от Рис.4.4 возможностью перехода как первого, так и второго рода из фазы II в фазу III - два режима, разделенных трикритической точкой. При этом исчезает трикрити-

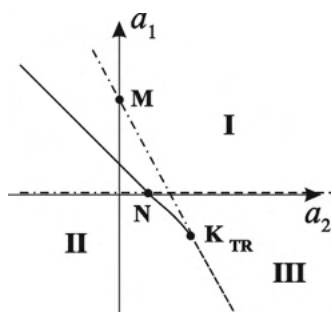


Рис.4.6. Фазовая диаграмма модели шестой степени (4.9) в предположении  $a_3 < 0$ . Сплошные и штриховые линии – линии переходов первого и второго рода, соответственно.  $K_{TR}$  – трикритическая точка.

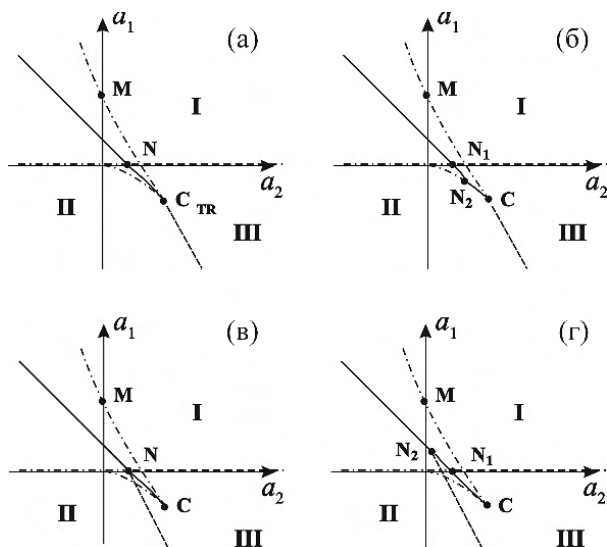


Рис.4.7. Фазовые диаграммы модели разложения (4.15) восьмой степени при  $a_3 < 0$  и  $a_4 > 0$ . Рисунки соответствуют разным относительным величинам параметра порядка (см. текст). С – критическая точка, в которой заканчивается линия изоструктурных переходов.

ческая точка с линии переходов I-III, которая становится линией переходов только второго рода.

Разложение  $F[\eta(\xi)]$  до восьмой степени мало изменяет фазовую диаграмму Рис.4.6. На рисунке 4.7 показаны различные варианты диаграмм, соответствующих термодинамическому потенциалу:

$$F[\eta(\xi)] = a_1\eta^2(\xi) + a_2\eta^4(\xi) + a_3\eta^6(\xi) + a_4\eta^8(\xi) \quad (4.15)$$

в предположении  $a_3 < 0$  и  $a_4 > 0$ . Диаграммы отличаются выбранными для параметра порядка значениями  $\eta_0$  и  $(\eta_1, \eta_2)$ , где  $\eta_1$  и  $\eta_2$  являются решениями уравнения:

$$a_1 + 2a_2\eta^2 + 3a_3\eta^4 + 4a_4\eta^6 = 0, \quad (4.16)$$



которые имеют физический смысл, то есть у которых  $\eta_1^2 > 0$ ,  $\eta_2^2 > 0$ ,  $\eta_1 \neq \eta_2$ . Рисунок 4.7а получен в предположении  $\eta_0 = \eta_2 > \eta_1$ , а на Рис. 4.7б-г выполняются условия  $\eta_0 > \eta_2 > \eta_1$ . На диаграммах присутствует критическая точка С, в которой заканчивается линия изоструктурных переходов между ромбоэдрическими фазами, определяемыми величинами  $\eta_1$  и  $\eta_2$ . Три рисунка отличаются относительной величиной  $\eta_0$ , сравниваемой с равновесными значениями параметра порядка в фазе III, то есть точке М, которая находится на пересечении линии потери устойчивости фазы III относительно фазы II с осью  $a_1$ . Имеем, таким образом, линию переходов между ромбоэдрическими фазами, соответствующими величинам  $\eta_1$  и  $\eta_2$  параметра порядка. В результате:  $\eta_0^2 > \eta_M^2$  (Рис.4.7б),  $\eta_0^2 = \eta_M^2 = -a_3/2a_4$  (Рис.4.7в) и,  $\eta_0^2 > \eta_M^2$  (Рис.4.7г). Обратим внимание на то, что критическая точка С превращается в три-критическую  $C_{TR}$ .

#### 4.2.2. Реконструктивный переход типа смещения: пример 2

##### 4.2.2.1. Три механизма одного фазового превращения

Рассмотрим превращение двумерной структуры с примитивной тетрагональной решеткой симметрии  $4mt$  в гексагональную симметрии  $6mt$ . Можно вообразить *три альтернативных механизма* преобразования одной структуры в другую:

(1) Макроскопическая деформация, описываемая функцией *сдвиговой деформации*  $e_{xy}$ . На рисунке 4.8а показан результат действия поля смещений атомов на четыре элементарные ячейки тетрагональной структуры. Пронумеровав атомы от 1 до 9, мы можем сгруппировать их в пары (1,2), (3,4), (5,6), (7,8), атомы каждой испытывают анти-параллельные смещения относительно неподвижного центрального атома 9. Пара атомов (1,2) смещается в направлении  $[11]$  по направлению атома 9, в то время как пара (3,4) движется в направлении  $[\bar{1}1]$  от центрального атома. Пары атомов (5,6) и (7,8) сближаются, сдвигаясь в направлении  $[\bar{1}1]$ , как

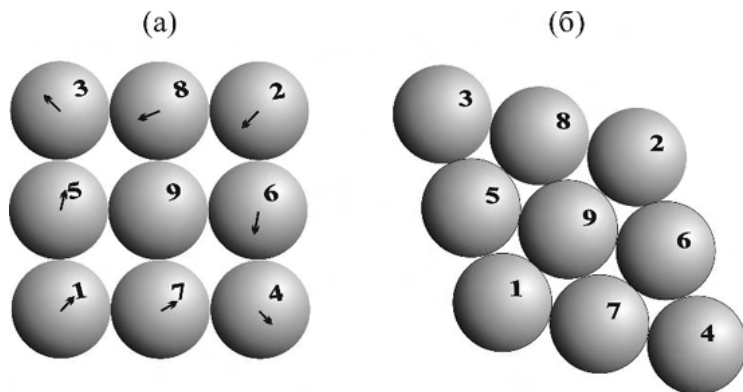


Рис.4.8. (а) Поле смещений, соответствующее сдвиговой деформации  $e_{xy}$ , действующее на атомы четырех элементарных ячеек тетрагональной структуры симметрии  $4mm$ . (б) Гексагональная упаковка атомов в структуре симметрии  $6mm$ .

показано на Рис.4.8а и Рис.4.8б. Если принять  $\xi$  за величину смещения атомов, например, в паре (1,2), тетрагональная решетка будет соответствовать  $\xi = 0$ , а при произвольной величине смещений симметрия решетки понизится до ромбической ( $2mm$ ). Для определённой величины смещений  $\xi^{\max}$  атомы 1 и 2 окажутся в контакте с центральным атомом 9 и решетка повысит симметрию до гексагональной  $6mm$ . Смещение  $\xi^{\max}$  соответствует максимальной величине сдвиговой деформации  $e_{xy}^{\max}$ .

(2) С точки зрения формализма, рассматривавшегося выше, модель (1) не является оптимальной, так как величина вариационного параметра  $e_{xy}$  имеет ограниченный диапазон изменений, достигая своего предельного (максимального) значения при достижении атомами плотной гексагональной упаковки. Эквивалентное описание может быть проведено в терминах *параллельных смещений атомных слоев*, как это показано на Рис.4.9а. Механизм состоит из двух одновременных (билинейно связанных) искажений: коллективных смещений параллельных слоев атомов вдоль оси (X) и макроскопической деформации в перпендикулярном направлении (Y), которое позволяет сохранять контакты между атомами. Преимуществом такого описания является возможность выявить

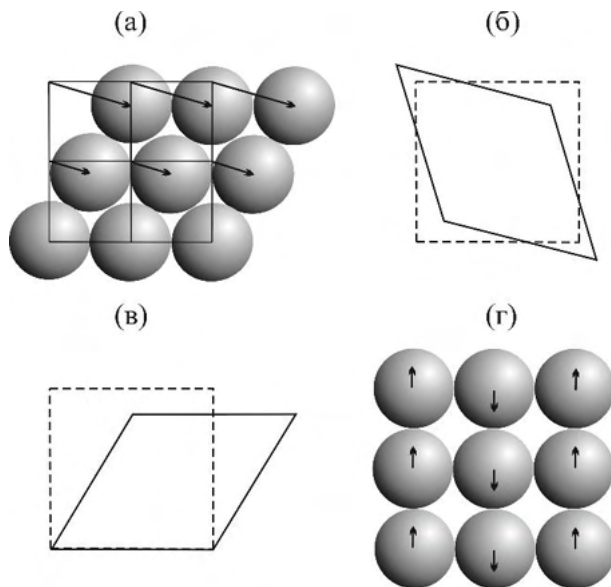


Рис.4.9. (а) Параллельные смещения атомных слоев, преобразующие тетрагональную структуру симметрии  $4mm$  в гексагональную  $6mm$ . Изменения формы кристалла: (б) полем смещений, изображенном на Рис.4.8б, и (в): происходящем при параллельном сдвиге слоев Рис.4.9а. (г) Антипараллельные смещения слоев, понижающие симметрию структуры до  $mm2$ .

*периодичность степени деформаций от величины смещений.* При малых смещениях параллельных слоев атомов симметрия структуры понижается до ромбической, а при смещении на половину периода  $a/2$  образуется гексагональная решетка. При росте смещений до величины  $a$  восстанавливается тетрагональная решетка, а затем повторяется последовательность ромбическая-гексагональная и т.д.

(3) Механизмы (1) и (2) изменяют форму кристалла, как это можно видеть на Рис.4.9б и Рис.4.9в. Но можно предложить механизм перехода, который не изменяет морфологию образца. Он состоит в *антипараллельных смещениях атомных слоев* вдоль одной из осей, например, оси  $X$ , с одновременной макроскопической деформацией

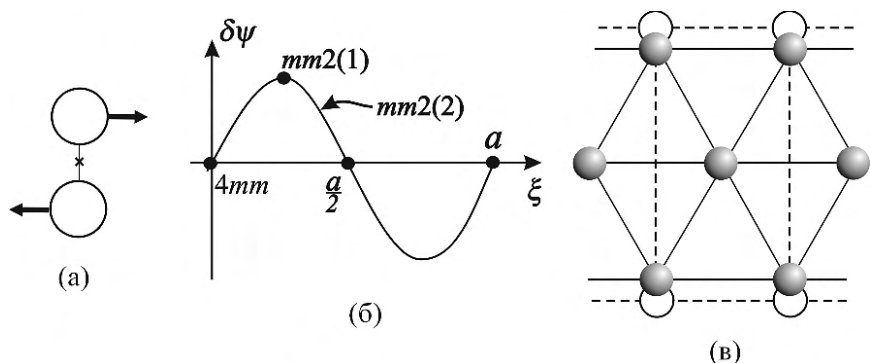


Рис.4.10. (а) Два атома из последовательных слоев, смещающихся в противоположных направлениях. (б) Кривая  $\delta\psi(\xi)$  уравнения (4.19). (в) Вклад компоненты  $e_{yy}$  индуцированной деформации в механизм превращения  $4mm$ - $6mm$ . Пустые кружки и серые сферы представляют, соответственно, позиции атомов до и после деформации.

цией, перпендикулярной направлениям смещения атомов ( $e_{yy}$ ) и сохраняющей контакты между атомами. Этот механизм, показанный на 4.9г, мы и используем для описания в терминах волн плотности реконструктивного превращения  $4mm$ - $6mm$ .

#### 4.2.2.2. Фазовый переход $4mm$ - $6mm$ в терминах волн плотности

Выбрав начало координат на оси  $Y$  посередине между двумя сдвигающимися в противоположных направлениях атомными слоями (Рис.4.10а), запишем решеточную функцию тетрагональной структуры:

$$\psi_0(x, y) = A \cdot \left\{ \exp[-i(a^*x + b^*y)] \cdot \left[ \exp\left(i\frac{b^*}{2} \cdot \frac{y_0}{2}\right) \cdot \exp(ia^*x_0) + \exp\left(-i\frac{b^*}{2} \cdot \frac{y_0}{2}\right) \cdot \exp(ia^*x_0) \right] + c. c. \right\}, \quad (4.17)$$

где  $a^*$  и  $b^*$  это векторы тетрагональной обратной решетки, а  $x_0=0$ ,  $y_0=b$  – исходные позиции атомов. После антипараллельного смещения  $\xi$  вдоль оси  $X$  двух последовательных слоев атомов функция приобретает вид:

$$\psi(x, y) = A \cdot \left\{ \exp[-i(a^*x + b^*y)] \cdot \left[ \exp\left(i\frac{b^*}{2} \cdot \frac{y_0}{2}\right) \cdot \exp(ia^*(x_0 + \xi)) + \exp\left(-i\frac{b^*}{2} \cdot \frac{y_0}{2}\right) \cdot \exp(ia^*(x_0 - \xi)) \right] + c. c. \right\}, \quad (4.18)$$

а вариация решеточной функции запишется как:

$$\delta\psi(x, y, \xi) = 2A \cdot \cos(a^*x + b^*y) \cdot \sin a^*\xi. \quad (4.19)$$

Она выражает периодическое искажение исходной тетрагональной структуры, как функцию атомных смещений  $\xi$ . Однако, поскольку эти смещения составляют лишь часть полного механизма превращения, тетрагональная решетка в результате одних лишь смещений не трансформируется в гексагональную. Это можно видеть на Рис.4.10б, которая показывает, что структура периодически становится тетрагональной при смещениях  $\xi = 0, a/2, a, \dots$ , и превращается в *две разные ромбические структуры* симметрии  $2mt$ : *примитивная* ромбическая структура, содержащая *два атома в ячейке* (то есть, тетрагональная ячейка удваивается вдоль  $\mathbf{b}$  в результате «оптических», то есть сохраняющих позицию центра масс структуры, антипараллельных смещений), чередуется с *центрированной* ромбической структурой, содержащей *один атом* в примитивной ячейке. Эта последняя является «предельной» фазой, соответствующей смещениям на фиксированные расстояния  $\xi = a/4, 3a/4, 5a/4 \dots$ , отвечающим экстремумам функции  $\delta\psi(\xi)$ .

Для образования гексагональной структуры необходимо, в дополнение к смещениям, произвести макроскопическую деформацию сжатия вдоль оси Y, после которой центрированная ромбическая решетка превратится в гексагональную. Рисунок 4.10с демонстрирует действие деформации  $e_{yy}$ , которая приводит соотношение параметров ячейки  $b/a$  к характерному для гексагональной решетки  $\sqrt{3}$ , или, эквивалентно, делает угол между диагоналями равным  $\pi/3$ , причем такая деформация в процессе перехода происходит непрерывным образом без утраты контактов между атомами.

Обратим внимание на то, что в данном примере рассматривается достаточно простая модель, в которой смещения атомов происходят вдоль единственного направления, а макроскопические деформации происходят в перпендикулярном им направлении. В результате, реализуется гексагональная предельная фаза при сохранении контактов между атомами. Можно вообразить и другие, более сложные кристаллогеометрические модели, в которых либо предельная фаза будет реализовываться за счет геометрических условий, то есть атомы будут оставаться в контакте, но симметрия повышаться не будет, или, напротив, симметрия будет повышаться без сохранения плотной упаковки.

Уравнение (4.19) показывает, что эффективный параметр порядка  $\eta(\xi)$  рассмотренных переходов имеет те же симметрию и функциональный вид, что параметр порядка перехода  $R\bar{6}_3/mmc - R\bar{6}/mmm$ , выражаемого уравнением (4.8). Следовательно идентична форма (4.9) термодинамического потенциала и топология фазовой диаграммы, аналогичная представленной на Рис.4.4, представляющей набор фаз  $4mm-mm2-6mm$  (обозначения фаз I, II и III теперь соответствует фазам симметрии  $4mm$ ,  $6mm$  и  $mm2$ ). Однако, следует отметить, что параметр порядка данной симметрии может состоять из двух компонент, только одна из которых является активной в случае перехода  $4mm-6mm$ . Более того, для получения предельной гексагональной структуры необходимо включить в (4.9) члены, описывающие взаимодействие параметра порядка  $\eta(\xi)$  с компонентами спонтанной деформации  $e_{yy}$ . Два первых механизма, рассмотренных выше, требуют учета *билинейной* завязки  $\eta \cdot e_{yy}$ . Третий механизм, рассмотренный в рамках формализма волн плотности, требует учета *нелинейной* завязки вида  $\eta^2 \cdot e_{yy}$ .

### 4.2.3. Переходы типа смещения между периодическими и аperiodическими структурами

#### 4.2.3.1. Кристаллографическая модель перехода из тетрагональной в октагональную структуру

В качестве примера использования формализма волн плотности в случае переходов между кристаллической и квазикристаллической фазами рассмотрим простой переход из плоской тетрагональной структуры симметрии  $4mm$  в октагональную структуру симметрии  $8mm$ . Пусть элементарная ячейка гипотетической тетрагональной структуры содержит 8 атомов, занимающих позиции общего положения с координатами  $(x, y)$  и формирующих два квадрата, повернутых относительно друг друга (Рис.4.11а). Если к структуре будет приложено *поле смещений*, состоящее в антипараллельных смещениях атомов, вращающих квадраты на углы  $\pm\varphi$ , то при достижении угла  $\varphi=\pi/8$  они образуют *правильные восьмиугольники*. Такая структура сохраняет тетрагональную симметрию, хотя и содержит локальный октагональный мотив. Для нарушения периодичности тетрагональной решетки необходимо

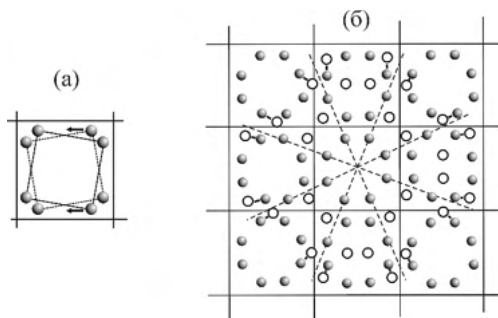


Рис.4.11. (а) Вращение в противоположных направлениях двух квадратных решеток, приводящее к октагональному базису. (б) Атомистическая модель механизма, нарушающего трансляционную симметрию. Темные сферы и белые круги – занятые и вакантные позиции, соответственно. Идеальная октагональная квазирешетка получается при слиянии ближайших пар занятых и вакантных позиций, соединенных векторами.

сместить часть атомов, как это показано на Рис.4.11б, таким образом, чтобы они оказались в положениях, образующих правильные восьмиугольники на разных координационных окружностях. Этот дополнительный механизм соответствует *неоднородной деформации* структуры состоящей из смещений неодинаковых величин.

Таким образом, переход  $4mm-8mm$  может быть описан как результат действия двух коррелированных механизмов: однородного искажения структуры, которое повышает локальную симметрию до  $8mm$ , и неоднородной деформации, которая приводит к квазипериодической симметрии. Обратим внимание на то, что конечная квазипериодическая структура оказывается *дефектной*, как это показано на Рис.4.11б, из-за наличия упорядоченно расположенных октагональных вакантных позиций, фиксированных в соответствие с исходной тетрагональной симметрией. Образование совершенной октагональной квазипериодической структуры требует разупорядочения атомов по таким позициям путем их диффузии.

#### 4.2.3.2. Описание перехода $4mm-8mm$ на языке волн плотности

Покажем, что комбинированный механизм перехода типа смещения  $4mm-8mm$  может быть записан как *неоднородное вращение* системы волн плотности исходной тетрагональной структуры. Решеточная функция, соответствующая исходной структуре, имеет вид:

$$\psi_t(\mathbf{r}) = A \sum_{i=1}^8 \exp(i\mathbf{k}_i \mathbf{r}) + \text{с.с.}, \quad (4.20)$$

где  $\mathbf{k}_i$  это восьмилучевая звезда  $\mathbf{k}'_1$ ,  $\mathbf{k}_1$  векторов, занимающих общее (не выделенное по симметрии) положение в плоской тетрагональной зоне Бриллюэна. Уравнение (4.20) выражает в терминах волн плотности семейство, состоящее из восьми плоскостей, формирующих тетрагональную структуру и преобразующихся друг в друга под действием элементов симметрии группы  $4mm$ .



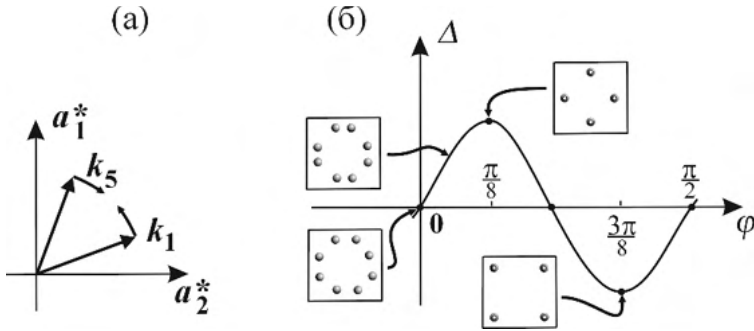


Рис.4.12. (а) Пара лучей звезды волновых векторов  $k_1$ , вращающихся в противоположных направлениях. Вращение симметризирует локальную структуру, делая ее из тетрагональной октагональной. (б) Зависимость  $\Delta(\varphi)$  в соответствие с уравнением (4.23). В квадратах показана локальная структура при разных значениях  $\varphi$ .

*Процесс симметризации*, который преобразует локальную тетрагональную симметрию в октагональную можно описать в обратном пространстве вращением в противоположных направлениях четырех лучей  $k_i$ , характеризующих две системы плоскостей, которые и вращаются в противоположных направлениях, как это показано на Рис.4.12а. Для углов вращения  $\pm\varphi$  можно записать:

$$\psi(\mathbf{r}) = A[\sum_{i=1}^4 \exp(i\mathbf{k}_i \mathbf{r}) + \sum_{i=5}^8 \exp(i\mathbf{k}'_i \mathbf{r}) + c. c.], \quad (4.21)$$

где:

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{k}'_i &= k_i^2 \cdot \cos 4 \left( \frac{\pi}{8} - \varphi \right) \text{ for } i=1 \div 4, \\ \text{и } \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{k}'_i &= k_i^2 \cdot \cos 4 \left( -\frac{\pi}{8} + \varphi \right) \text{ for } i=5 \div 8. \end{aligned} \quad (4.22)$$

Периодичность структуры как функции угла  $\varphi$  легко продемонстрировать, вычитая в обратном пространстве скалярное произведение волновых векторов  $(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{k}'_i)$  из его начального значения в исходной тетрагональной структуре:

$$\Delta(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{k}'_i) = k_i^2 \cdot \left[ \cos 4 \left( \frac{\pi}{8} - \varphi \right) + \cos 4 \left( -\frac{\pi}{8} + \varphi \right) \right] = 2k_i^2 \sin 4\varphi. \quad (2.23)$$

На Рис.4.12б указаны структуры, соответствующие разным значениям угла  $\varphi$ . Локальная октагональная структура формируется при углах  $\varphi = 0, \pi/4, \pi/2, 3\pi/4, \dots$ , в то время как экстремумы при  $\varphi = \pi/8, 3\pi/8, 5\pi/8, \dots$  соответствуют тетрагональной локальной структуре, образованной четырьмя атомами в элементарной ячейке, повернутыми на угол  $\pi/8$ . При промежуточных значениях  $\varphi$  имеем исходную тетрагональную базисную локальную структуру с 8 атомами в элементарной ячейке.

Проведенное описание затрагивает лишь однородные искажения, преобразующие исходную тетрагональную структуру во *вращательную аппроксиманту* октагонального квазикристалла, то есть формирование октагонального базиса *в рамках* тетрагональной ячейки. Для того чтобы нарушить тетрагональную трансляционную симметрию и получить длинномасштабную октагональную квазирешетку, необходимо произвести *неоднородные искажения* структуры, которые поместят часть атомов в вакантные позиции октагональной симметрии, *возникшие* в результате однородной деформации, как это показано на Рис.4.11б. Такое описание механизма нарушения симметрии в рамках формализма волн плотности требует рассмотрения структуры кристалла *в целом*, что позволяет определить численные значения координат атомов в квазикристаллическом состоянии. Соответствующие процедуры требуют ряда экспериментальных данных, таких как координаты точных позиций атомов, например, и ориентации волновых векторов относительно квазикристаллической структуры, поэтому мы не можем провести детальное описание только лишь на схематическом примере перехода между тетрагональной и октагональной структурами. Однако соответствующие методы сформулированы и будут продемонстрированы в Главе 7. Упрощенно же это выглядит следующим образом. Решеточная функция симметричной тетрагональной структуры имеет вид:

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_k, \mathbf{k}'_i) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^8 A \{ \exp[i\mathbf{k}'_i(\mathbf{r}_k - \mathbf{r})] + \text{с.с.} \}, \quad (4.24)$$

здесь суммирование ведется по *всем*  $N$  атомам образца. Для того, чтобы интенсивности всех брэгговских рефлексов при дифракции от октагональной квазипериодической структуры были равными, необходимо максимизировать амплитуды гармоник в функции  $\psi$  :

$$A(\mathbf{r}_k, \mathbf{k}'_i) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^8 A \cdot \cos(\mathbf{k}'_i \mathbf{r}_k) \quad (4.25)$$

относительно  $\mathbf{k}'_i$  и  $\mathbf{r}_k$ . Процесс максимизации, который проводится вблизи исходных тетрагональных позиций, задает *критические волновые векторы*  $\mathbf{k}_i^{oct} = \mathbf{k}'_i + \Delta\mathbf{k}'_i$  и *критические смещения*  $\xi_i^{oct} = \mathbf{r}_k^{oct} - \mathbf{r}_k^{tet}$ . Для некритических векторов  $\mathbf{k}_i'' \neq \mathbf{k}_i^{oct}$  и (или) смещений  $\xi_k$  конечная структура оказывается несоразмерной (не октагональной) относительно исходной тетрагональной решетки. Таким образом, октагональная структура является *предельным состоянием* несоразмерного режима.

#### 4.2.3.3. Муаровые узоры при взаимном вращении двух идентичных слоев

Фазовый переход из периодической структуры в аperiodическую в системе противоположно вращающихся слоев мог бы оказаться всего лишь еще одним иллюстративным примером, если бы не недавнее обнаружение очень специфических электрических и магнитных эффектов в двуслойных системах, образованных разориентированными листами графена, обещающее потенциально важные приложения (см. раздел 8.4). Здесь же мы пока просто сформулируем модель фазового перехода в двухслойной системе квадратных решеток, вращающихся относительно друг друга вокруг оси  $Z$ , перпендикулярной их плоскостям.

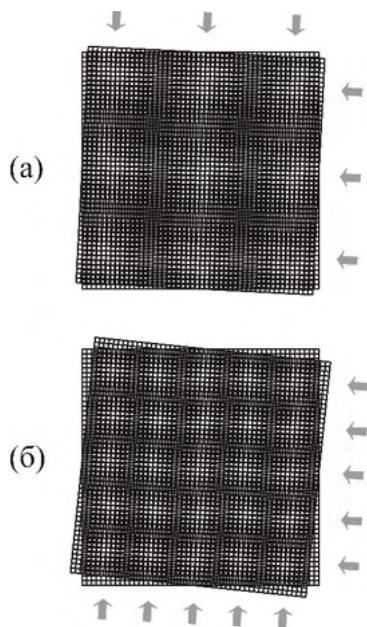


Рис.4.13. Муаровые узоры, получающиеся при скручивании двух идентичных квадратных сеток на углы: (а)  $2\varphi = \pi/60$ ; (б)  $2\varphi = \pi/30$ .

**Сетки.** Подобные системы, состоящие из двух слоев решеток, образованных стержнями или линиями, известны уже долгое время не в связи с фазовыми переходами, а для демонстрации свойств так называемых *муаровых узоров* (Рис.4.13). Эти последние есть *визуальный эффект*, получающийся при наложении плоских мотивов, получаемых друг из друга малыми смещениями. Рисунки 4.13а и 4.13б показывают результаты наложения двух идентичных квадратных решеток скрученных на углы (а)  $2\varphi = \pi/60$  и (б)  $2\varphi = \pi/30$ , результатом которого становятся новые узоры с существенно большим периодом и имеющие вид чередующихся темных и светлых полос (интерференционных полос).

Исходной структурой в нашей модели является пара параллельно ориентированных квадратных решеток с ортогональными базисными трансляциями  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$  ( $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2|$ ), слои разделяются

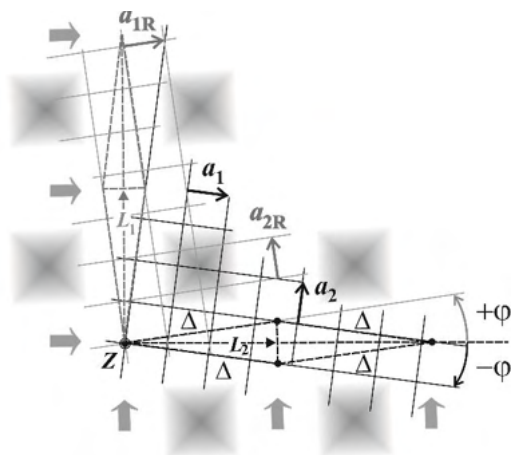


Рис.4.14. Периодичность сверхрешетки интерференционных полос на скрученном двойном слое квадратных решеток.

засором вдоль оси  $Z$  (Рис.4.14). Симметрия такой конфигурации тетрагональная  $G_0=4mm$ . Слабая плоская поворотная разориентация слоев нарушает трансляционную симметрию двойного слоя, а точечная группа системы понижается до  $G_d=4$ . Таким образом, малый относительный поворот слоев понижает как трансляционную, так и поворотную симметрию двойного слоя. Новая трансляционная симметрия характеризуется ортогональными базисными трансляциями  $L_1$  и  $L_2$  (Рис.4.14). Последние равны расстояниям, разделяющим интерференционные полосы (Рис.4.14).

Механизм понижения симметрии состоит, таким образом, во вращении в противоположных направлениях двух квадратных сеток на углы  $\pm\phi$ . При  $|\phi|=\pi/8$  возникает октагональная двухслойная квазипериодическая структура, симметрия которой нарушает соотношение группа-подгруппа относительно группы симметрии исходной структуры (Рис.4.15).

Воспользуемся формализмом волн плотности, развитым в разделе 4.2.3.2, и опишем двухслойную плоскую структуру, приняв во внимание, что сетки, образующие двойной слой, абсолютно жесткие. Это последнее означает, в приложении к реальным системам, что внутрислоевые межатомные взаимодействия значительно

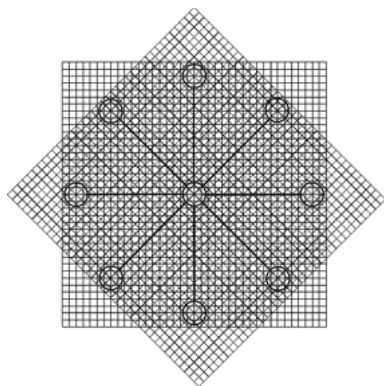


Рис.4.15. Октагональная квазикристаллическая структура, получающаяся при скручивании двух идентичных квадратных сеток на угол  $2\varphi = \pi/4$ .

более сильны, чем межслоевые. Подходящими оказываются и решеточная функция (4.20), и последующие вычисления с восемью лучами звезд векторов  $\pm \mathbf{a}_i^*$  и  $\pm \mathbf{a}_{iR}^*$  (Рис.4.16а), характеризующими восемь плоскостей, формирующих как исходную, так и деформированную тетрагональные структуры. Периодичность повторения структур, как функции угла скручивания  $\varphi$ , становится очевидной, если мы выразим эффективный параметр порядка  $\eta(\varphi)$  через аксиальный вектор  $\boldsymbol{\eta} \parallel \mathbf{Z}$ , который равен векторному произведению векторов, характеризующих волны плотности:  $|\boldsymbol{\eta}| \sim [\mathbf{a}_i^* \times \mathbf{a}_{iR}^*] \sim |\mathbf{a}^*|^2 \cdot \sin \varphi$  [см. (4.20)]. Рисунок 4.16б указывает структуры,

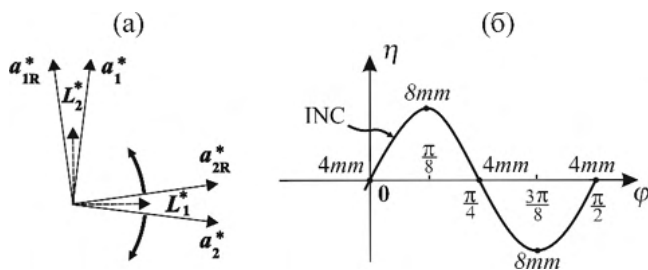


Рис.4.16. (а) Вращение векторов обратного пространства ( $\mathbf{a}_i^*$ ) сеток и соответствующие направления векторов муаровых узоров  $\mathbf{L}_i^*$ . (б) Параметр порядка  $\eta$  как функция угла скручивания  $\varphi$ .

соответствующие разным величинам угла  $\varphi$ . Следует отметить, что формализм волн плотности, развитый для описания скачкообразных переходов, оказывается в равной степени эффективным при рассмотрении муаровых узоров в двухслойных структурах по той причине, что и современная теория последних, и наш анализ фазовых переходов, базируются на фурье-разложениях.

Ориентация ортогонального базиса  $L_1$ - $L_2$  искаженной структуры неопределенной фазы Ландау ( $0 < \varphi < \pi/8$ ) совпадает с направлениями интерференционных полос, то есть  $L_1$  и  $L_2$  повернуты на угол  $\varphi$  относительно звезды ортогональных векторов  $a_i$  и  $a_{iR}$ . Период новой муаровой сверхрешетки равен  $L = |L| = |a|/2\sin\varphi$  (Рис.4.14). Легко видеть, что искаженные (муаровые) структуры будут либо несоразмерными, либо длиннопериодическими в зависимости от численного значения функции синус.

**Решетки узлов.** Пример разориентированных сеток позволяет легко понять и формализовать геометрию получающихся длиннопериодических решеток, однако подобные примеры хороши главным образом для описания оптических эффектов и создания предметов искусства. В физике более реалистичной являлась бы модель кристаллических слоев, содержащих атомы в узлах периодических решеток. На Рис.4.17а в деталях изображена увеличенная структура Рис.4.13б, на которой угол разориентации двух слоев равен  $\pi/30$ . Становится ясно, что атомные сверхрешетки имеют более сложную структуру, чем образованные решетками стержней. Видно, что пересечения интерференционных полос имеют разную локальную кристаллографическую структуру. На Рис.4.17а показаны четыре типа локальной структуры узлов (A-D), детали которых представлены на Рис.4.17б.

На рисунках легко видеть, что периодичность атомной кристаллической сверхструктуры определяется минимумом межатомных расстояний (их проекций на плоскость Рис.4.17а), а базисные векторы такой сверхрешетки вдвое длиннее расстояний между интерференционными полосами  $L_1$  и  $L_2$  (Рис.4.14).

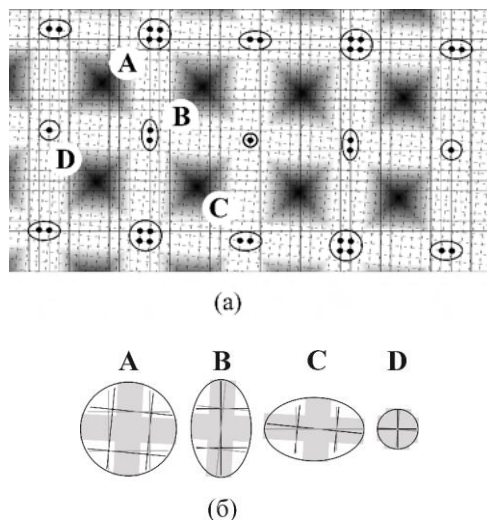


Рис.4.17. (а) Длиннопериодическая сверхструктура скрученных квадратных атомных слоев ( $2\varphi=\pi/30$ ). (б) Четыре типа локальной структуры узлов. Серые полосы схематически представляют полосы интерференции соответствующих сеток.

Таким образом, в отсутствие каких-либо модельных предположений анализ в рамках формализма волн плотности приводит к следующим заключениям: (1) структура скрученных двойных слоев является либо длиннопериодической, либо несоразмерной (особенно при малых углах поворота) и, как следствие, (2) энергетические зоны и дисперсионные ветки такой структуры образуются в результате многократного складывания зоны Бриллюэна, поэтому зоны и ветки с  $\partial E(\mathbf{k})/\partial \mathbf{k} \rightarrow 0$  при  $\mathbf{k} \rightarrow 0$  станут заметно плоскими. Мы еще вернемся к детальному анализу последнего предсказания в разделе 8.4, а здесь лишь подчеркнем значение такого эффекта относительно электронных зон, поскольку такое упрощение рассматривается как ключевая деталь механизма возникновения сверхпроводимости в двухслойном графене, а также его симметрично определяемый характер, не предъявляющий специальных условий характеру межатомных взаимодействий.



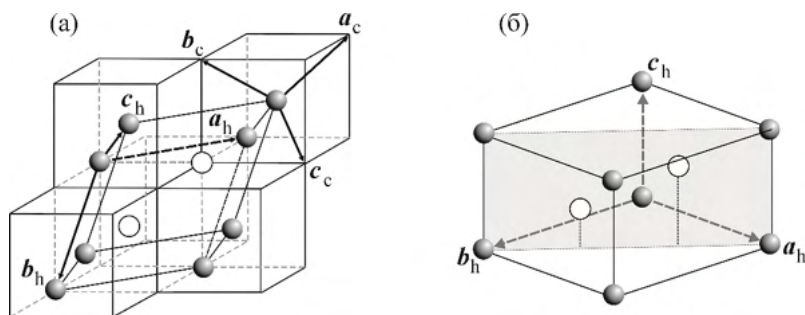


Рис.4.18. Соотношение ячеек кубической (а) и гексагональной структур (б) в соответствии с уравнениями (4.26). Стрелками обозначены базисные векторы примитивных ОЦК и гексагональной решеток.

#### 4.2.4. Пример реконструктивного фазового перехода типа упорядочения

##### 4.2.4.1. Механизм перехода типа упорядочения $Im\bar{3}m$ - $P6/mmm$

Рассмотрим воображаемый фазовый переход из разупорядоченной объемно-центрированной кубической структуры (ОЦК), в которой однократная позиция беспорядочно заполнена на  $1/3$  атомами, в упорядоченную примитивную гексагональную структуру, в которой атомы полностью заполняют только одну из позиций. Как видно из Рис.4.18а, элементарная ячейка упорядоченной структуры (пр.гр.  $P6/mmm$ ,  $Z=1$ ) указывает на увеличение объема ОЦК ячейки (пр.гр.  $Im\bar{3}m$ ,  $Z=1/3$ ) в *три* раза. Соотношения элементарных трансляций выражается уравнениями:

$$a_h = a_c - b_c, \quad b_h = b_c - c_c, \quad c_h = a_c + b_c + c_c. \quad (4.26)$$

Выделенная ось совпадает с диагональю куба  $\{111\}_c$ , а векторы  $a_h$   $\{\bar{1}10\}_c$  и  $b_h$   $\{10\bar{1}\}_c$  с диагоналями граней куба. Соотношение длин базисных трансляций  $|c_h|/|a_h| = \sqrt{3}/8$ . Звезда векторов  $\{a_h, b_h, c_h\}$  (4.26) задает примитивную гексагональную решетку, так как  $|a_h| = |b_h|$ , угол между  $a_h$  и  $b_h$  равен  $\gamma = 2\pi/3$ , а  $c_h$  перпендикулярен плоскости  $(a_h, b_h)$ .

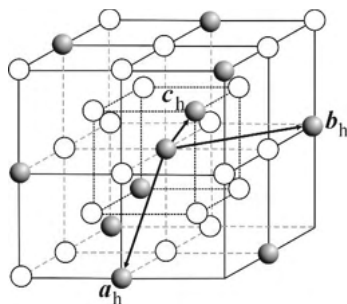


Рис.4.19. Механизм упорядочения, приводящий к образованию гексагональной структуры из кубической. Темные сферы и белые кружки – занятые и вакантные позиции гексагональной структуры.

Описанный механизм состоит исключительно лишь в изменении распределения атомов и вакансий по фиксированным позициям, не требуя ни смещения этих позиций, ни дополнительной макроскопической деформации кубической решетки. В конечной гексагональной структуре атомы заполняют единственную однократную позицию, показанную на Рис.4.19 темными сферами, и не заселяют равномерно позиции, что отмечены белыми кружками, как это было в кубической фазе.

Ранее, в разделе 4.1, мы уже упоминали две альтернативные возможности определения отдельных элементов симметрии и целых пространственных групп: (1) с помощью трехмерных матриц, задающих правила перестановки координат; (2) путем идентификации характеристических позиций в группах. В структурах кристаллов, описываемых *разными* пространственными группами, относительные расположения атомов могут быть, тем не менее, *идентичными* (например,  $C1$  в  $CsCl$  и  $F$  в  $CaF_2$ ). Наборы таких точек называют точечными конфигурациями. Точечные конфигурации группируются в совокупности, именуемые решеточными комплексами, каждый из которых относится к точкам специальной симметрии (так называемым позициям Уайкофа) пространственных групп. Международные Кристаллографические Таблицы [11] определяют решеточный комплекс как набор всех точечных конфигураций, которые могут быть созданы точками одной специальной позиции (Уайкофа). Особо обратим внимание на факт, что иден-

тичные решеточные комплексы могут быть созданы в различных по характеру пространственных группах. Например, комплекс «примитивная кубическая решетка» может генерироваться как в  $Pm\bar{3}m$  – специальные позиции  $1(a)$  и  $1(b)$ , так и в  $Fm\bar{3}m$  – позиция  $8(c)$ . Все специальные позиции, наборы позиций и их типы приписываются 420 решеточным комплексам, перечисленным в [11]. Наличие ограниченного числа занятых позиций в упорядоченной структуре делает критичным определение решеточных комплексов в пространственной группе – отдельные специальные позиции могут иметь локальную симметрию более высоких по симметрии позиций в более симметричных пространственных группах. Такие позиции называются *характеристическими позициями* решеточных комплексов.

Рассмотрение на уровне решеточных комплексов оказывается весьма плодотворным при анализе кристаллических структур, в которых *частично заполнено* ограниченное число подрешеток. Следует помнить, что экспериментально возможно различить пространственные группы только если у них заполнены характеристические позиции. Например, пробуя модель кристалла с пространственной группой  $Fm\bar{3}m$ , мы не можем поместить атомы одного типа в позицию  $8(c)$ , упоминавшуюся выше. Это является следствием принадлежности позиции к примитивному решеточному комплексу, симметрия которого будет проявляться в рентгеновской дифракции как  $Pm\bar{3}m$  [11].

Описанный выше процесс *обмена позициями* атомов и вакансий [12] реализуется в виде *некоррелированной диффузии* и *перескоков* атомов между фиксированными позициями. Модель следует схеме, сформулированной в предыдущих примерах. Различие же заключается в том, что частично упорядоченные структуры (с вероятностью для атомов занимать некую позицию, изменяющейся между  $1/3$  и  $1$ ) сохраняют одну симметрию ( $P\bar{3}m1$ ), а полностью упорядоченная представляет собой *предельное состояние* симметрии  $P6/mmm$ . Таблица 4.1, цитирующая Международные Кристаллографические Таблицы [11], подтверждает аде-

Таблица 4.1. Пространственные группы симметрии ячеек, возможные для позиции с локальной группой  $P\bar{3}m1$  (столбец (1)), занятой в группах разной симметрии (2).

(1)	(2)
$P6/mmm$	(a) в (a) или (b)
$P6/mmm$	(e) в (c)
$P\bar{3}m1$	(d) в (d)
$P6/mmm$	(f) в (e) или (f)
$P6/mmm$	(j) в (g) или (h)
$P\bar{3}m1$	(i) в (i)

кватность описания. В ней указаны эффективные симметрии ромбоэдрической структуры  $P\bar{3}m1$  при заполнении различных специальных позиций. Легко видеть, что при заполнении некоторых позиций в ромбоэдрической структуре общая ее симметрия возрастает до гексагональной  $P6/mmm$ .

Такое повышение симметрии можно выразить, используя функции распределения вероятностей. В исходной кубической структуре мы имеем единственную функцию распределения симметрии  $Im\bar{3}m$ . При понижении симметрии кристалла исходная позиция расщепляется на три, в результате чего имеем три независимые функции, каждая из которых приобретает симметрию  $P\bar{3}m1$ . При достижении полной упорядоченности структуры коэффициенты при двух из них становятся равными нулю в силу заполнения их вакансиями, а третья, коэффициент при которой оказывается ненулевым, приобретает симметрию специальной атомной позиции  $P6/mmm$ .

Следует отметить, что в дифракционном эксперименте такой переход «частично упорядоченная – полностью упорядоченная» структура сопровождается исчезновением сверхструктурных рефлексов, вклад в которые дают только вакантные позиции. При изучении реконструктивного перехода такие рефлексы интерпретируются как наличие *дефектов упаковки*, число которых растет при увеличении вероятности заполнения от 1/3 до 1. Иными словами, процесс достижения полного порядка (перехода в предельную фазу) из-за его заторможенной диффузионной кинетики может происходить непрерывно и даже *не выглядит как фазовый переход*.

#### 4.2.4.2. Реконструктивный переход $Im\bar{3}m$ - $P6/mmm$ в терминах волн плотности

Рисунок 4.19 показывает, как происходит превращение кубической структуры в гексагональную за счет изменения вероятности заполнения атомами позиций. Используя решеточную функцию (4.2), мы можем выразить механизм такого реконструктивного превращения уравнениями для волн плотности, задав конкретные данные о двух структурах:

$$\psi(z) = e^{-\frac{4\pi i}{a\sqrt{3}}} \cdot \left\{ A_1 e^{\frac{4\pi i}{a\sqrt{3}} z_1} + A_2 e^{\frac{4\pi i}{a\sqrt{3}} \left( z_1 + \frac{a}{2\sqrt{3}} \right)} + A_3 e^{\frac{4\pi i}{a\sqrt{3}} \left( z_1 + \frac{a}{\sqrt{3}} \right)} \right\} + c. c., \quad (4.27)$$

где  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A_3$  это амплитуды волн плотности, соответствующих потенциально неэквивалентным кристаллографическим позициям  $(0\ 0\ 0)$ ,  $(1/3\ 2/3\ 1/3)$  и  $(2/3\ 1/3\ 2/3)$ , для удобства записанных уже в гексагональных координатах (Рис.4.11б), для которых координата  $z$  принимает значения:  $z_1=0$ ,  $z_2 = z_1 + \frac{a}{2\sqrt{3}}$ ,  $z_3 = z_1 + \frac{a}{\sqrt{3}}$ , где  $a$  это параметр кубической ячейки.

Коэффициент перед скобками в (4.27) задает периодичность структуры вдоль гексагонального направления  $Z$ . Экспоненциальные члены внутри скобок описывают кристаллогеометрию структуры и, следовательно, не изменяются при переходе  $Im\bar{3}m$  -

$P6/mmm$ . Упорядочение изменяет только степени заполнения позиций, которые определяют величины амплитуд  $A_i$  ( $i=1\div 3$ ). Мы можем записать:

$$A_i^k = A \cdot \delta P_i^k, \quad (4.28)$$

где  $P_i^k$  означает вероятность заполнения позиции номер  $i$  либо атомами ( $k=\alpha$ ), либо вакансиями ( $k=\beta, \gamma$ ). В кубической структуре имеем  $P_1^\alpha = P_1^\beta = P_1^\gamma = 1/3$  и  $P_1^\alpha = P_2^\alpha = P_3^\alpha = 1/3$ . В ромбоэдрической фазе  $P\bar{3}m1$  распределение атомов определяется неравенствами  $1/3 < P_1^\alpha \leq 1$ ,  $0 \leq P_1^\beta < 1/3$ ,  $0 \leq P_2^\alpha < 1/3$ , и  $\beta = \gamma$ ,  $A_2^k = A_3^k$  для любого  $k$ . Своего предельного гексагонального распределения структура достигает при  $A_2^\alpha = A_3^\alpha = 0$ ,  $P_1^\alpha = 1$ ,  $P_1^\beta = P_1^\gamma = 0$ . Отметим, что в общем случае, в котором предельное распределение не стабилизируется, все три позиции остаются неэквивалентными, а общая симметрия структуры – ромбоэдрической  $P3m$ , то есть - амплитуды не равны-ми между собой:  $A_1^k \neq A_2^k \neq A_3^k$ .

Подставив в (4.27) указанные выше значения вероятностей, получим разность распределений при переходе порядок-беспорядок:

$$\psi(z) = e^{-\frac{4\pi i}{a\sqrt{3}}} \cdot \left\{ \eta A^\alpha \left( P_1^\alpha - \frac{1}{3} \right) + (1 - \eta) A^\alpha \left[ e^{\frac{4\pi i}{a\sqrt{3}} z_2} + e^{\frac{4\pi i}{a\sqrt{3}} z_3} \right] \right\} + c. c., \quad (4.29)$$

где  $\eta$  представляет собой *параметр порядка для перехода упорядочения, определяемый следующим образом*:

$$\eta = \frac{3}{2} \delta P_1^\alpha. \quad (4.30)$$

Величина  $\delta P_1^\alpha$  - это изменение вероятности  $P_1^\alpha$  заполнения атомами при переходе из разупорядоченной кубической в упорядоченную фазу. Поскольку в исходной кубической структуре  $P_1^\alpha = 1/3$ , а в упорядоченной  $1/3 < P_1^\alpha \leq 1$ , получаем полное соответствие с

определением параметра порядка для перехода типа упорядочения, а именно, параметр порядка изменяется от  $\eta = 0$  в разупорядоченной кубической фазе до  $\eta=1$  в полностью упорядоченной гексагональной.

#### 4.2.4.3. Симметрия параметра порядка и фазовая диаграмма

Волны плотности, соответствующие трем атомным подрешеткам и выражаемые уравнением (4.27), инвариантны относительно точечной группы симметрии  $3m$ , которая изоморфна группе перестановок трех идентичных объектов. Фазовые диаграммы группы образа  $3m$  были подробно рассмотрены в разделе 2.2.1.2. Они соответствуют двухкомпонентному параметру порядка упорядочения  $(\eta_1, \eta_2)$ . Вообще, в нашем случае размерность параметра порядка равна восьми (то есть он преобразуется по восьмимерному неприводимому представлению пространственной группы  $Im\bar{3}m$ , характеризуемому вектором  $\mathbf{k} = \frac{1}{3}(\mathbf{a}_c^* + \mathbf{b}_c^* + \mathbf{c}_c^*)$  ОЦК зоны Бриллюэна), однако ненулевыми оказываются всего лишь две компоненты, поэтому эффективный двухкомпонентный параметр порядка может быть записан как

$$\eta_1 = \delta P_1^\alpha + \varepsilon^* \cdot \delta P_2^\alpha + \varepsilon \cdot \delta P_3^\alpha; \eta_2 = \delta P_1^\alpha + \varepsilon \cdot \delta P_2^\alpha + \varepsilon^* \cdot \delta P_3^\alpha \quad (4.31)$$

с  $\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$ .

Из фазовых диаграмм, построенных для группы образа  $3m$  и представленных в разделе 2.2.1.2, наиболее подходящей к нашему примеру подходит та, что показана на Рис.4.20а для случая *полного* заполнения решетки, и на Рис.4.20б для перехода  $Im\bar{3}m-P6/mmm$  в *частично* заполненной структуре. На диаграмме Рис.4.20а видны две антиизоструктурные фазы симметрии  $P\bar{3}m1$ , которые соответствуют разным двойным сплавам  $AB_2$  и  $A_2B$ , преобразующимся друг в друга путем химического распада через линию переходов первого рода, и которые на Рис. 4.20б становятся гексагональной ( $P6/mmm$ ) и ромбоэдрической ( $P\bar{3}m1$ ) бинарными смесями атомов ( $A$ ) и

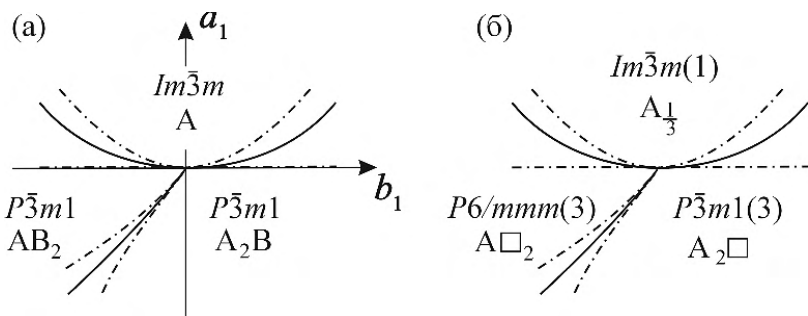


Рис.4.20. Фазовая диаграмма группы образа  $3m$ , соответствующая (а) переходу  $Im\bar{3}m$ - $P\bar{3}m1$  (полностью заполненная исходная решетка) и (б) переходу  $Im\bar{3}m$  - $P6/mmm$  (частично заполненная решетка). Сплошные и штрих-пунктирные линии – соответственно, линии переходов первого рода и линии потери устойчивости фаз.

вакансий ( $\Box$ ). Степень заполнения позиций атомами и вакансиями в структурах составов  $A\Box_2$  и  $A_2\Box$  легко определить из Рис.4.19.

#### 4.2.4.4. Параметр порядка перехода типа упорядочения: статистическое рассмотрение

В разделах 4.2.1-3 мы построили геометрическую модель реконструктивного перехода (появление новых элементов симметрии, нарушающее соотношение группа-подгруппа) типа упорядочения, который происходит в предельную ( $\eta=1$ ) фазу, интуитивно предполагая, что у свободной энергии имеется соответствующий дополнительный минимум. Покажем теперь, что и в случае переходов типа упорядочения, когда первичным вариационным параметром является степень заполнения позиций в структуре, феноменологический параметр порядка является нелинейной функцией первичного параметра. Будем следовать стандартной процедуре и рассмотрим упорядочивающуюся систему как ансамбль дискретных состояний или отдельных позиций, однородно заполненных объектами разной природы (например, атомами металла и вакансиями). Двумя альтернативными состояниями на каждой позиции являются (1) наличие в ней  $|1\rangle$  или (2) отсутствие



$|0\rangle$  атома. Тогда функция  $\langle\alpha|1\rangle$  соответствует заполнению идентичных позиций объектами одного типа (пусть, например, это будут атомы А) в концентрации  $\alpha$ . Вероятность для системы оказаться в таком состоянии равна  $P_\alpha^A = |\langle\alpha|1\rangle|^2$ , а не оказаться –  $P_\beta^A = |\langle\beta|1\rangle|^2$ . Очевидны два соотношения:

$$P_\alpha^A + P_\beta^A = |\langle\alpha|1\rangle|^2 + |\langle\beta|0\rangle|^2 = 1 \quad (4.32)$$

и

$$P_\alpha^A + P_\alpha^B = |\langle\alpha_A|1\rangle|^2 + |\langle\alpha_B|1\rangle|^2 = 1. \quad (4.33)$$

Уравнения (4.32) и (4.33) описывают окружности, сферы или гиперсферы в зависимости от числа сегрегирующихся компонент в смеси, поэтому можно записать вероятность события как:

$$P_\alpha = \sin^2(\Phi + \Omega\alpha), \quad P_\beta = \cos^2(\Phi + \Omega\alpha). \quad (4.34)$$

Мы используем общую форму аргумента в предвидение последующей нормализации, к тому же коэффициент  $\pi$  автоматически включен в аргумент тригонометрической функции. Заселенность позиции выражается следующим образом:

$$\alpha = \frac{N_\alpha}{N_\alpha + N_\beta}, \quad N_\alpha + N_\beta = N_0 = \text{const}. \quad (4.35)$$

Таким образом, микроскопический (первичный) параметр, характеризующий упорядочение в системе, это степень заполнения позиции. Заселенность индивидуальных позиций, выраженную через вероятности  $\langle\alpha|1\rangle$ , следует усреднить по всему ансамблю. Это дает нам выражение для макроскопических (измеряемых) вероятностей распределения плотности, которое и послужит феноменологическим параметром порядка упорядочивающейся системы.

Уравнения (4.34) позволяют привести феноменологический параметр порядка к периодической функции

$$\eta = \frac{|P_\alpha - P_\beta|}{|P_\alpha + P_\beta|} = \cos\{2(\Phi + \Omega\alpha)\}. \quad (4.36)$$

Граничные условия для *разупорядоченного* состояния:

$$\eta = \cos\{2(\Phi + \Omega\alpha)\} = 0, \quad (4.37)$$

и для *полностью упорядоченного* ( $\alpha=1$ ):

$$\eta = \cos\{2(\Phi + \Omega)\} = 1, \quad (4.38)$$

позволяют вычислить  $\Phi = -\Omega \frac{\pi}{4} \cdot \frac{1}{1-\alpha_0}$ . Подставляя константы в (4.36), получаем

$$\eta = \cos \frac{\pi}{2} \left( 1 - \frac{\alpha - \alpha_0}{1 - \alpha_0} \right) = \sin \frac{\pi}{2} \xi_\alpha, \quad (4.39)$$

где  $\xi_\alpha = \frac{\alpha - \alpha_0}{1 - \alpha_0}$  это микроскопический локальный параметр порядка ( $0 \leq \xi_\alpha \leq 1$ ). Таким образом и для перехода типа упорядочения становится очевидной трансцендентная функциональная форма параметра порядка  $\eta(\xi)$ . Два замечания в заключение: во-первых, в отличие от механизмов смещения,  $\eta(\xi)$  в последнем случае не является функцией периодической, поскольку ее аргумент ограничен ( $0 \leq \xi_\alpha \leq 1$ ). Во-вторых, очевидно, что полное упорядочение в сплаве может произойти при конечной температуре, то есть соответствующий параметр порядка может достичь состояния насыщения при некоторой температуре  $T \neq 0\text{K}$ , а не приближаться асимптотически к  $\eta = 1$  при  $T = 0\text{K}$ , как это имеет место при классическом статистическом рассмотрении.

### 4.3. Обобщение рассмотренных примеров: Теория реконструктивных переходов типа упорядочения и смещения в рамках формализма волн плотности

#### 4.3.1. Отличия в описании реконструктивных переходов типа упорядочения и смещения

Подведем итоги и укажем на те особенности, которые характерны для феноменологического описания переходов, и которые проявились выше при рассмотрении реконструктивных превращений. Развиваемый формализм описывает структуры, участвующие в фазовых переходах, в терминах *решеточных функций*, являющихся суммами стационарных волн плотности, соответствующих атомным плоскостям, и ограничивается первыми гармониками фурье-разложения полной решеточной функции. Функциональная форма изменения  $\delta\psi$  отражает механизм перехода. Мы показали на нескольких примерах, что в *случае переходов типа смещения частью функции  $\delta\psi$  параметра порядка перехода, зависящей от  $\xi$ , является фаза волны, а в случае переходов типа упорядочения от первичного параметра порядка зависит ее амплитуда*. То, что два типа механизмов относятся к *различным физическим величинам, определяющим  $\delta\psi$* , приводит к определенным особенностям их феноменологического описания.

1) В *случае перехода типа смещения* периодическая зависимость феноменологического параметра порядка  $\eta$  от величины критических смещений атомов  $\xi$  приводит к *периодичности* и термодинамического потенциала  $F[T, \eta(\xi)]$ . Этот потенциал представляет собой *ограниченный ряд Фурье*, так как формируется степенями первых гармоник фурье-разложения. При таком представлении структур возможно даже нарушение подгрупповых соотношений между группами симметрии превращающихся фаз для определенных фиксированных смещений, при которых в системе формируются новые элементы симметрии. В обобщенной теории минимизация  $F[T, \eta(\xi)]$  относительно  $\xi$  приводит к стабильности двух типов состояний: (а) «фазам Ландау», для которых

всегда выполняется соотношение группа-подгруппа относительно исходной фазы и (б) «предельным» фазам, которые в некоторых структурах нарушают соотношение группа-подгруппа с исходной фазой, соответствуя экстремумам функции  $\eta(\xi)$ . Для переходов в предельные фазы характерно скачкообразное поведение параметра порядка, который остается температурно-независимым во всей области существования этой фазы.

При описании переходов типа смещения в аperiодические структуры необходимо учесть еще и возможность изменения (по длине и направлению) волнового вектора  $k$ , характеризующего трансляционную симметрию параметра порядка. В этом случае стабильные состояния получают максимизацией изменения решеточной функции  $\delta\psi(k, \xi)$  не только относительно смещений  $\xi$ , но и относительно вариации вектора  $k$  (см. раздел 6.4).

2) Для переходов типа упорядочения параметр порядка  $\eta$  является функцией заселенности позиций структуры, он пропорционален изменению вероятности заполнения каких-либо атомных позиций. Нарушение соотношения группа-подгруппа относительно разупорядоченной структуры происходит в результате выборочного заселения этих позиций в полностью упорядоченном состоянии. Это последнее совпадает с предельным состоянием, соответствующим максимальной вероятности заполнения позиции, равной единице. В таком сценарии перехода частично упорядоченная «фаза Ландау», соблюдающая подгрупповые соотношения, может интерпретироваться как *дефектное предельное состояние*.

Термодинамический потенциал  $F(\xi)$ , связанный с такими реконструктивными переходами, может по-прежнему выражаться стандартным разложением потенциала в ряд Тейлора по параметру порядка, а устойчивые состояния («фазы Ландау» и предельные) получаются минимизацией  $F$  относительно вариаций  $\eta$  и  $\xi$ . Поскольку полностью упорядоченные состояния отличаются фиксированными (температурно-независимыми) величинами степени заполнения позиций, их можно отличить от частично упорядоченных наличием ступеньки на зависимости параметра порядка от температуры.

Поскольку в настоящем разделе мы уделили достаточно внимания различиям в подходах при рассмотрении скачкообразных переходов разной природы, в последующих разделах мы будем обращать внимание главным образом на обобщающий характер теории фазовых переходов, сформулированной в терминах волн плотности, и на их общих закономерностях.

### **4.3.2. Параметр порядка в терминах волн плотности и его связь с теорией Ландау**

#### *4.3.2.1. Решеточная функция, вероятность заполнения позиций, параметр порядка*

Функция  $\rho(x,y,z)$  описывает периодическое распределение электронной плотности в кристалле во всех направлениях и имеет достаточно сложный набор максимумов и минимумов, которое в структурном анализе выражают в виде рядов Фурье, способных аппроксимировать периодическую функцию любой сложности. Электронная плотность в любой точке элементарной ячейки объема  $V$  с координатами  $(x,y,z)$  записывается в виде [13]:

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l=-\infty}^{+\infty} F(h,k,l) \cdot e^{2\pi i(hx+ky+lz)}, \quad (4.40)$$

где каждый член фурье-разложения с коэффициентом  $F(h,k,l)$  представляет собой систему стационарных волн, совпадающих с семейством атомных плоскостей, описываемых индексами  $(h,k,l)$ . Волны, на которых происходит дифракция рентгеновских лучей, создающая в соответствующих направлениях излучение интенсивности  $|F(h,k,l)|^2$ , являясь наборами параллельных «плоскостей» электронной плоскости, действуют как плоскости отражения.

Число членов в (4.40), которое формально требуется для описания позиций атомов, бесконечно, но ряд упрощений, возникающих при учете симметрии кристалла [13,14], позволяет ограничиться конечным числом гармоник для каждой из подрешеток. Более того, при описании только лишь *изменения*

структуры при фазовом переходе мы можем ограничиться анализом одной критической подрешетки, дающей вклад в первичный параметр порядка, а затем рассмотреть только первые гармоники, которые полностью характеризуют периодичность кристаллической решетки и содержат информацию о средних позициях атомов. Суммирование в прямом пространстве по позициям эквивалентных атомов, содержащихся в элементарной ячейке, вместо суммирования по атомным плоскостям в обратном пространстве, упрощает выражение для волн плотности (4.40) до решеточной функции (4.2).

При структурном переходе, который, вообще говоря, может изменять не только волновой вектор волн плотности, но и положения атомов, изменение решеточной функции  $\delta\psi$  исходной структуры (с позициями атомов  $\mathbf{R}_j^0$  и векторами  $\mathbf{k}_0$ ) при переходе в искаженную структуру ( $\mathbf{R}_j = \mathbf{R}_j^0 + \Delta\mathbf{R}_j$ ,  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + \Delta\mathbf{k}$ ) в произвольной точке, определяемой вектором  $\mathbf{r}$ , имеет вид:

$$\delta\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \left[ A'_j e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{r})} - A_j e^{i\mathbf{k}_0(\mathbf{R}_j^0 - \mathbf{r})} + c. c. \right], \quad (4.41)$$

где суммирование ведется по  $N$  атомам элементарной ячейки *искаженной структуры*,  $A'_j$  это нормировочные коэффициенты волн плотности. В зависимости от механизма перехода, уравнение (4.41) может преобразоваться одну из двух форм:

1) При переходе типа упорядочения между периодическими структурами позиции фиксированы  $\mathbf{R}_j = \mathbf{R}_j^0$ , а  $\Delta\mathbf{k} = 0$ . Уравнение (4.41) упрощается до:

$$\delta\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \left[ (A'_j - A_j) e^{i\mathbf{k}_0(\mathbf{R}_j^0 - \mathbf{r})} + c. c. \right]. \quad (4.42)$$

Кроме того, мы можем записать:  $A'_j - A_j = A^\alpha \Delta P_j^\alpha$ , где  $\Delta P_j^\alpha$  есть изменение при фазовом переходе вероятности заполнения атомами типа  $\alpha$  позиции  $j$ . Воспользовавшись свойствами вероятности для

разных  $j$ , отличающимися только знаками, преобразуем уравнение (4.42) в следующее:

$$\delta\psi(\mathbf{r}) = A^\alpha |\Delta P^\alpha| \left[ \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N e^{ik_0(\mathbf{R}_j^0 - \mathbf{r})} \right]. \quad (4.43)$$

В уравнении (4.43) величина  $\eta = A^\alpha |\Delta P^\alpha|$  определяет скалярный параметр порядка перехода, а выражение в скобках  $\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N e^{ik_0(\mathbf{R}_j^0 - \mathbf{r})}$  задаст нормированный функциональный базис пространства параметра порядка  $\varepsilon$ . Эти функции имеют ту же симметрию, что и атомные  $\delta$ -функции и преобразуются по неприводимому представлению исходной группы кристалла.

2) Для реконструктивных фазовых переходов типа смещения  $A'_j = A_j$  для всех  $j$  и  $\Delta \mathbf{k} = 0$ . Уравнение (4.41) можно записать следующим образом:

$$\delta\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N A_j \cdot \left\{ e^{-ik_0 \mathbf{r}} \cdot \left[ e^{ik_0(\mathbf{R}_j^0 + \Delta \mathbf{R}_j)} - e^{ik_0 \mathbf{R}_j^0} \right] + c. c. \right\}. \quad (4.44)$$

Предположив, что мы имеем дело лишь с одним типом атомов ( $A_j = A$  для всех  $j$ ), можем представить коллективные смещения атомов как сумму параллельного сдвига, не изменяющего их взаимного расположения, и *антипараллельных смещений пар атомов*. Критическая подрешетка, таким образом, может быть разделена на две подрешетки, обозначаемых индексами  $j_1$  и  $j_2$ , смещающихся антипараллельно, и характеризуемых векторами  $\mathbf{R}_{j_1}^0 = -\mathbf{R}_{j_2}^0$  и  $\Delta \mathbf{R}_{j_1}^0 = -\Delta \mathbf{R}_{j_2}^0$ . Теперь уравнение (4.44) преобразуется в следующее:

$$\delta\psi(\mathbf{r}) = \frac{A}{N} \cos(\mathbf{k}_0 \mathbf{r}) \cdot \sum_{j_1}^N \{ \sin[\mathbf{k}_0(\mathbf{R}_{j_1}^0 + \Delta \mathbf{R}_{j_1})] - \sin(\mathbf{k}_0 \mathbf{R}_{j_1}^0) \}. \quad (4.45)$$

В уравнении (4.45) позиции атомов совпадают с максимумами волн плотности, таким образом у членов с разными индексами  $j_1$

отличаются лишь периоды функций. Соответственно, окончательное выражение  $\delta\psi$  имеет вид:

$$\delta\psi(\mathbf{r}) = \frac{A}{N} \cos(\mathbf{k}_0 \mathbf{r}) \cdot \{\sin[\mathbf{k}_0(\mathbf{R}_1^0 + \Delta\mathbf{R}_1)] - \sin(\mathbf{k}_0 \mathbf{R}_1^0)\}, \quad (4.46)$$

где  $\mathbf{R}_1^0$  соответствует некоторой произвольно выбранной позиции в критической подрешетке. В (4.46) совокупность функций  $\cos(\mathbf{k}_0 \mathbf{r})$  образует набор базисных функций пространства  $\varepsilon$  исходной структуры. Каждая из компонент параметра порядка имеет, таким образом, общий вид:

$$\eta = A \cdot \{\sin[\mathbf{k}_0(\mathbf{R}_1^0 + \Delta\mathbf{R}_1)] - \sin(\mathbf{k}_0 \mathbf{R}_1^0)\}, \quad (4.47)$$

то есть является скалярной периодической функцией величины антипараллельных атомных смещений, которые и представляют собой механизм перехода.

В случае перехода типа смещения между периодической и аperiodической структурами по-прежнему имеет место равенство  $A_j' = A_j$  для любых  $j$ , но при этом  $\Delta\mathbf{k} \neq 0$ . Преобразования уравнений, подобные тем, что были проведены выше, дают выражение для изменения решеточного функционала всей структуры:

$$\delta\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_{j_1}^N \sum_k A_{j_1} \cdot \cos(\mathbf{k}_0 + \Delta\mathbf{k}) \mathbf{r} \cdot \{\sin[(\mathbf{k}_0 + \Delta\mathbf{k})(\mathbf{R}_{j_1}^0 + \Delta\mathbf{R}_{j_1})] - \sin(\mathbf{k}_0 \mathbf{R}_{j_1}^0)\} \quad (4.48)$$

которое обобщает уравнение (4.46) на неоднородные (аperiodические) структуры. Функции синус в (4.48) формально представляют компоненты параметра порядка реконструктивного перехода из периодической структуры в аperiodическую квазикристаллическую. В прямом пространстве параметр порядка оказывается квазипериодической функцией по сравнению с периодами исходной кристаллической решетки, но *периодической функцией в многомерном пространстве волновых векторов  $(\mathbf{k}_0 + \Delta\mathbf{k})$* .



Определение, данное для параметра порядка реконструктивного фазового перехода типа упорядочения как линейной комбинации изменений вероятностей заполнения выделенных позиций, является стандартным при рассмотрении переходов порядок-беспорядок [15]. Такой параметр порядка совпадает с «степенью порядка», введшимся в основополагающей работе Л.Ландау [1] для упорядочения по позициям в бинарном сплаве, а также для ориентационного упорядочения в кристалле  $NH_4Cl$ . А вот наше определение для реконструктивного перехода типа смещения, данное уравнением (4.47), как периодической функции величины критических смещений, с очевидностью является *обобщением его на немалые смещения* за счет отказа от *линейной зависимости* параметра порядка от малых смещений [16], обычно предполагаемой для переходов второго и слабого первого рода. Для малых величин смещений  $\Delta R_1^0$  в уравнении (4.47) имеем в первом приближении:

$$|\eta| \approx Ak_0 |\Delta R_1^0|. \quad (4.49)$$

Выражения (4.43) и (4.46), выведенные для величины изменения решеточного функционала  $\delta\psi(\mathbf{k})$ , подобны выражению для изменения плотности вероятности  $\delta\rho(\mathbf{r})$  (4.1), введенной в теории Ландау в форме билинейно связанных параметра порядка и симметричных комбинаций атомных функций, которые преобразуются по представлению группы симметрии исходной структуры. Получены они, однако, исходя из разных предположений. В теории Ландау [1]  $\delta\rho(\mathbf{r})$  предполагается величиной малой. Такое предположение имеет два следствия: во-первых, между исходной и искаженной фазами выполняется соотношение группа-подгруппа и, во-вторых, величины компонент параметра порядка ( $\eta_{kj}^i$  в уравнении (4.1)) обязательно малы. В наших определениях условий малости  $\delta\psi(\mathbf{r})$  не требуется и, как следствие, группы симметрии выражений  $\psi(\mathbf{r})$  и  $\psi_0(\mathbf{r})$  не обязательно связаны

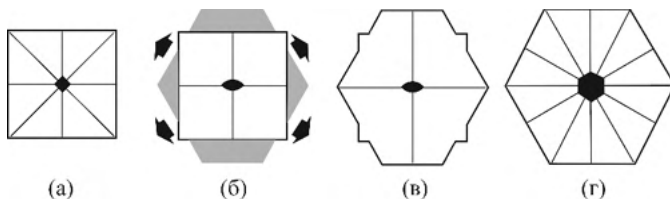


Рис.4.21. Схематический пример того, как *немалое искажение специальной симметрии  $\delta\rho$*  структуры из  $\rho$  в  $\rho_0$ , выражаемое уравнением (4.1) может приводить к *нарушению соотношения группа-подгруппа*. Немалое искажение ромбической симметрии ( $2mm$ ), показанное на Рис.(б), деформирует исходную тетрагональную фазу ( $4mm$ ), изображенную на Рис.(а), либо с понижением симметрии до ромбической (в), либо делает ее гексагональной ( $6mm$ ) при специальном значении величины  $\delta\rho$  (г).

подгрупповыми соотношениями. Это проиллюстрировано на Рис.4.21, где показано, как *немалое искажение может приводить к возникновению новых элементов в системе*.

Следствием наличия подгрупповых соотношений, предполагаемых в теории Ландау для  $\delta\rho(\mathbf{r})$  и  $\rho_0(\mathbf{r})$ , является то, что билинейная форма выражения для  $\delta\rho(\mathbf{r})$  может быть получена непосредственно из общих теоретико-групповых соображений, учитывая, что  $\delta\rho(\mathbf{r})$  можно разложить по функциям, число которых равно порядку группы  $G_0$ .

Таким образом, теория Ландау формулируется без учета конкретных механизмов переходов, *не выражая  $\rho(\mathbf{r})$  и  $\rho_0(\mathbf{r})$  в явном виде*. При излагаемом здесь обобщении теории форма  $\delta\psi(\mathbf{r})$  выводится с помощью решеточных функций  $\psi_0(\mathbf{r})$  и  $\psi(\mathbf{r})$  для *определенных механизмов*. В каком-то смысле подобный подход теряет свою абсолютную универсальность, но при этом позволяет *установить явную и функциональную связь параметра порядка и функций физического механизма перехода*.

В последующих разделах мы покажем, что такое существенное различие обобщенного подхода и теории Ландау отражается в структуре пространства параметра порядка и математической природе термодинамического потенциала, связанного с переходами

сильного первого рода вообще и реконструктивными переходами, в частности.

#### 4.3.2.2. Пространство параметра порядка для переходов сильного первого рода и реконструктивных фазовых переходов

Уравнения (4.43) и (4.46) наглядно демонстрируют, что пространство параметра порядка реконструктивных переходов, которое мы будем обозначать как  $\sigma_n$ , существенно отличается от пространства параметра порядка  $\varepsilon_n$ , которое мы использовали при описании переходов второго и слабого первого рода. В стандартном варианте теории Ландау параметр порядка представлен *фиксированным вектором*  $\boldsymbol{\eta}$  в  $n$ -мерном векторном пространстве  $\varepsilon_n$ . Каждое направление  $\boldsymbol{\eta}$  в  $\varepsilon$  инвариантно относительно группы изотропии  $I_\eta$  этого вектора, а группа симметрии  $G$  фазы, стабильной после перехода, определяется группой изотропии  $I_\eta^{eq}$  вектора  $\boldsymbol{\eta}^{eq} = (\eta_1^{eq} \dots \eta_n^{eq})$ , который *характеризует соответствующее симметричное направление в  $\varepsilon$ -пространстве*. Для переходов сильного первого рода и реконструктивных переходов модуль вектора  $\boldsymbol{\eta}^{eq}$  (или его компонент  $\eta_i^{eq}$ ) *не определен как произвольный, а является функцией вариационного параметра, связанного с механизмом перехода* – параметр порядка  $|\boldsymbol{\eta}^{eq}(\xi_j)|$  это функция локальных переменных  $\xi_j$ . Он представляет собой трансцендентную, ограниченную, периодическую функцию и, в зависимости от величины  $|\boldsymbol{\eta}^{eq}(\xi_j)|$ , имеет разную симметрию, которая может соответствовать подгруппе  $G$  группы  $G_0$ , а может и надгруппе  $G'$  группы  $G$ , то есть  $G$  это общая подгруппа  $G_0$  и  $G'$ . Повышение симметрии от  $G$  до  $G'$  происходит в особых точках функции  $|\boldsymbol{\eta}^{eq}(\xi_j)|$ , которые *соответствуют голоэдри* (максимальной симметрии решетки Браве) группы  $G$ . Такие особые точки симметрично определяемого вырождения структуры расположены на *границе*  $\sigma$ -пространства, на которой функция  $|\boldsymbol{\eta}^{eq}(\xi_j)|$  достигает своего *максимального значения*.

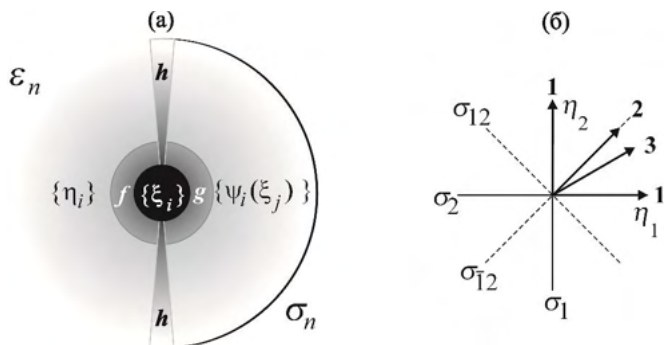


Рис.4.22. (а) Теоретическая схема, демонстрирующая связь между пространствами  $\varepsilon$  и  $\sigma$ , то есть между набором  $m$  смещений  $\xi_i$ ,  $n$  скалярными компонентами параметра порядка  $\eta_i$ , и решеточным функционалом  $\psi$ , который зависит от линейных комбинаций базисных волн плотности  $\exp\{ik(\mathbf{R}_0 + \xi_i)\}$ . (б) Ориентация «вектора» параметра порядка  $\eta$  в пространстве  $\varepsilon_2$ , относящегося к переходу  $4mm$ - $6mm$ . Ориентации 1, 2 и 3 отвечают векторам, задающим симметрию  $6mm$ ,  $4mm$  и  $mm2$ , соответственно.

Таким образом, существенное отличие обобщенной теории переходов сильного первого рода и реконструктивных [17] от стандартного описания в рамках теории Ландау [1,16] связано с влиянием величины локальных вариационных параметров, связанных с механизмом перехода, на симметрию параметра порядка, что и следует принимать во внимание при симметричном подходе. В классической же теории Ландау зависимость  $|\eta|$  от локальных вариационных параметров постулируется тривиальной (линейной), величина никак не влияет на симметрию и, следовательно, вместо *детального описания механизма перехода* можно ограничиться учетом лишь симметрии параметра порядка.

Рисунок 4.22а демонстрирует математическое различие пространств параметров порядка  $\varepsilon$  и  $\sigma$ . Легко видеть, что если  $\varepsilon$  это  $n$ -мерное векторное пространство, то  $\sigma$  –  $n$ -мерное функциональное, структура которого зависит от периодичности функции, связывающей феноменологический и локальный параметры, последний из которых непосредственно связан с атомистическим механизмом. Оператор  $h$ , трансформирующий  $\varepsilon$  в  $\sigma$  можно определить как

$$h = g \circ f^{-1}, \quad (4.50)$$

где  $f$  это линейный проекционный оператор, преобразующий набор смещений в базисные функции неприводимого представления  $\tau_{kj}$ , а  $g$  - трансцендентный оператор, который связывает этот же набор смещений с *деформацией* базисных волн плотности (или с изменением только амплитуды волн плотности в случае упорядочения). Оба оператора  $g$  и  $h$  действуют как фурье-преобразования:  $g$  преобразует базисные атомные плоскости исходной структуры в спектр фурье-гармоник, а  $h$  выражает разность между такими спектрами в исходной и деформированной фазах. В наших примерах, рассмотренных ранее, ренормализация в прямом пространстве  $h$  переводила друг в друга наборы переменных  $\{\eta_i\}$  и  $\{\xi_j\}$ .

Для иллюстрации наших утверждений вернемся к примерам, обсуждавшимся в разделе 4.2. В первом из них ( $P6_3/mmc-P6/mmm$ ) переход типа смещения в подгруппу  $G=P\bar{3}m1$  индуцировался параметром порядка, преобразующимся по одномерному неприводимому представлению ( $B_{1g}$  из центра гексагональной зоны Бриллюэна ( $\tau_5(k_{16})$  в обозначениях Ковалева [18])). Базис пространства  $\sigma$  формируется функциями (4.8) критических смещений вдоль оси  $Z$ , на которой симметрично расположены две граничные точки  $\pm\eta_0$ . Предельные состояния имеют симметрию  $G'=P6/mmm$  соответствующую голоэдрической симметрии решетки симметрии  $P\bar{3}m1$ . В элементарной ячейке симметрии  $P6/mmm$ , они соответствуют специальным точкам, как это показано на Рис.4.2.

Во втором примере перехода типа смещения, описанном в разделе 1.2, мы можем увидеть, в чем заключается не только различие, но и родство *пространства параметра порядка*  $\varepsilon$  и *пространства критических смещений*. В этом случае  $\varepsilon$ -пространство является двумерным, так как низкосимметричная группа  $G=mm2$  возникает как результат действия двумерного параметра порядка [ $\tau_3(k_{15})$ , где  $k_{15}=a^*/2$ ] в исходной пространственной группе  $P4mm$ . В  $\varepsilon$ -пространстве идентифицировались три

разных направления параметра порядка  $\eta$ , как это показано на Рис.4.22б.

1) При  $\eta_1 \neq 0$ ,  $\eta_2 = 0$  (или  $\eta_1 = 0$ ,  $\eta_2 \neq 0$ ) направление вектора  $\eta$  совпадает с направлением критических смещений ( $\xi_a$  или  $\xi_b$ ) вдоль  $X$  или  $Y$ , а его модуль равен  $|\eta(\xi)| = \eta_0 \cdot \sin(a^* \xi)$ . Голоэдрия решетки  $mm2$  возрастает до  $6mm$ , если учесть деформации сжатия/растяжения ( $e_{xx}$  или  $e_{yy}$ ), при выделенных величинах смещений  $\xi = a/4, 3a/4, 5a/4, \dots$  вдоль  $X$  или  $Y$ .

2) При  $\eta_1 = \eta_2 = \eta \neq 0$ ,  $\eta$  направлен вдоль диагонали плоскости  $(\eta_1, \eta_2)$  в пространстве  $\varepsilon$ , а его модуль равен  $|\eta(\xi)| = \sqrt{2} \cdot \eta_0 \cdot \sin(a^* \xi)$ , то есть соответствует равным критическим смещениям  $\xi_a = \xi_b = \xi$  вдоль  $X$  и  $Y$ . При произвольных  $\xi$  симметрия понижается до  $G = mm2$  с четырьмя атомами в элементарной ячейке, а для выделенных смещений  $\xi_a = \xi_b = a/2$  эта группа симметрии расширяется до  $G' = 4mm$  с одним атомом на ячейку, как это показано на Рис.4.10б. Решетка  $G'$  повернута на  $\pi/4$  относительно исходной тетрагональной.

3) При  $\eta_1 \neq \eta_2 \neq 0$ ,  $\eta$  ориентирован в произвольном направлении в плоскости  $(\eta_1, \eta_2)$ , что соответствует критическим смещениям с  $\xi_a \neq \xi_b$  вдоль осей  $X$  и  $Y$ . Функциональная зависимость модуля  $|\eta(\xi)|$  приобретает вид  $\eta_0 \cdot [\sin^2(a^* \xi) + \sin^2(b^* \xi)]^{1/2}$ , и теперь не существует выделенных точек, в которых симметрия  $2mm$  могла бы возрасти.

В примере перехода порядок-беспорядок  $Im\bar{3}m - P6/mmm$ , обсуждавшемся в разделе 4.2.4, мы вели рассмотрение в восьми-мерном  $\varepsilon$ -пространстве, хотя вектор  $\eta$  инвариантен в двумерном подпространстве  $\varepsilon^G$ , где  $G = P\bar{3}m1$ . Кроме того, группе  $G$  соответствует тип заполнения позиций никогда не реализующийся как стабильный из-за наличия вакансий, обусловленных исходной концентрацией атомов  $1/3$ . Именно это специальное значение концентрации и позволяет повысить симметрию  $G$  до  $P6/mmm$ , которая является голоэдрией упорядоченной структуры. Величина (модуль)  $\eta$  изменяется от 0 до 1 при  $1/3 \leq P^a \leq 1$ . При иных дробных концентрациях атомов в структуре ( $1/2, 2/3, \dots$ ) ромбоэдрическая

симметрия  $P\bar{3}m1$  будет сохраняться, а повышения ее до  $P6/mmm$  не произойдет.

Для анализа перехода между тетрагональной и октагональной структурами (раздел 4.2.4) привлекалось восьмимерное  $\varepsilon$ -пространство, поскольку изменение симметрии  $4mm-8mm$  определяется восьми-лучевой звездой вектора  $\mathbf{k}=\mathbf{a}^*$  обратного пространства. Однако, хотя рассмотрение перехода начиная с кристаллического состояния физически вполне обоснованно и логично (как правило, нам известны структура и свойства кристалла, а искомыми являются структура и свойства квазикристалла), процедура выглядит нестандартной, если исходить из свойств  $\sigma$ -пространства. На Рис.4.126 видно, что кристаллической структуре соответствует низшая симметрия  $G$  (группа  $4mm$  с *восемью* атомами в ячейке). Она *возрастает* до  $8mm$  или  $4mm$  (с *четырьмя* атомами в ячейке) при выделенных по величине смещениях  $\xi_{\max}$  и выделенных в пространстве ориентациях вектора перехода  $\Delta\mathbf{k}_{\max}$ , который получается максимизацией как величины, так и направления параметра порядка относительно  $\xi$  и  $\mathbf{k}$ . В классической феноменологической теории такие переходы образуют класс «соразмерный-несоразмерный», в которых варьируемым параметром является величина не только параметра порядка, но и вектора  $\mathbf{k}$  обратного пространства.

#### 4.3.2.3. Термодинамический потенциал, уравнения состояния, устойчивые фазы

Неравновесный термодинамический потенциал для описания фазового перехода сильного первого рода имеет общую форму:

$$F[T, P, \delta\psi(x_j)] = F_0(T, P) + F[\eta_{ki}(x_j)], \quad (4.51)$$

где  $n$ -компонентный параметр порядка  $\eta_{ki}$  преобразуется по неприводимому представлению  $\tau_{kj}$  группы симметрии  $G_0$  исходной структуры. Минимумы этого потенциала определяют *все возмож-*

ные устойчивые направления параметра порядка  $\eta$  в  $\varepsilon$ -пространстве. Величина  $\eta$ :

$$|\eta(x_j)| = [\sum_{i=1}^n \eta_{ki}^2(x_j)]^{1/2} \quad (4.52)$$

зависит от  $m$  вариационных параметров.

Функциональная полиномиальная форма разложения  $F[\eta_{ki}(x_j)]$  по степеням компонент параметра порядка определяется, как правило, симметрией представления  $\tau_{kj}$  (см. раздел 1.2.3). Тем не менее, минимизация разложения должна выполняться относительно вариационных параметров  $x_j$ , а не относительно  $\eta_{ki}$ , как это делается при классическом рассмотрении. В результате получаются  $m$  уравнений состояния:

$$\frac{\partial F}{\partial x_j} = \sum_i \frac{\partial F}{\partial \eta_{ki}} \cdot \frac{\partial \eta_{ki}}{\partial x_j} = 0 \quad (j=1 \div m) \quad (4.53)$$

и условия устойчивости, которые определяют области положительной определенности собственных значений матриц размерности  $(m \times m)$ , элементами которых являются вторые производные потенциала  $F[\eta_{ki}(x_j)]$  по переменным  $x_j$ :

$$\left\| \frac{\partial^2 F}{\partial x_j \partial x_k} \right\| \geq 0. \quad (4.54)$$

Вид уравнений (4.53) указывает на существование двух разных типов устойчивых состояний: «фаз Ландау», которые соответствуют «классическим» минимумам, задаваемым условиями  $\partial F / \partial \eta_{ki} = 0$  ( $i=1 \div n$ ), и предельным (насыщенным) состояниям, определяемым уравнениями  $\partial \eta_{ki} / \partial x_j = 0$  ( $j=1 \div m$ ).

Условия минимумов, выражаемые уравнениями (4.53) и (4.54), имеют более общий смысл, чем классические уравнения теории Ландау, что позволяет с их помощью находить и фазы Ландау, и предельные состояния, которые могут быть результатом фазового перехода (непрерывного, скачкообразного и даже



реконструктивного) из какой-либо структуры симметрии  $G_0$  с параметром порядка, преобразующимся по неприводимому представлению  $\tau_{kj}$ . При рассмотрении реконструктивных переходов проблемы, однако, возникают не только из-за того, что свободная энергия зависит от *немалых величин* параметра порядка. Выглядит это следующим образом: *Для некоторого реконструктивного фазового перехода между известными структурами (группы симметрии которых  $G_0$  и  $G'$  не связаны соотношением группа-подгруппа): (а) каков микроскопический (атомистический) механизм превращения? (б) Какая из теорий позволяет описать специфические макроскопические особенности такого перехода (фазовую диаграмму, физические свойства)?* Процедура получения ответов на эти вопросы может быть разбита на несколько этапов.

(1) Определяем максимальные подгруппы  $G=G_0 \cap G'$ , общие для превращающихся фаз, в результате чего получаем возможность установить, следуя процедуре, изложенной в Главе 1,  $n$ -мерное неприводимое представление  $\tau_{kj}$  пространственной группы  $G_0$ , описывающее виртуальный переход  $G_0 \rightarrow G$ , не нарушающий условий применимости классической теории Ландау. Группа  $G$  позволяет установить соотношения между  $n$  компонентами параметра порядка, то есть *ориентацию вектора  $\eta$  в  $\varepsilon$ -пространстве*.

(2) Анализируя симметричные функции, преобразующиеся по  $\tau_{kj}$ , находим возможные микроскопические механизмы, способные превратить виртуальную структуру симметрии  $G$  в конечную структуру симметрии  $G'$ . Физическая реализация механизма (смещения, упорядочение или комбинация двух этих процессов) и зависящий от этого выбор *наиболее вероятных* этапов реорганизации одной структуры в другую уточняются с учетом экспериментальных данных, полученных при изучении перехода. Например, в случае, описанном в разделе 4.2.1, возможны три механизма, приводящие к изменению симметрии структуры от  $4mm$  к  $6mm$ , но лишь один из них сохраняет форму кристалла, которая контролируется визуально.

(3) Когда механизм перехода выбран, выражаем структуру кристалла в виде решеточных функций  $\psi_0$  и  $\psi$ , а затем выводим

функциональную форму их изменения  $\delta\psi(x_j)$ , которая дает нам зависимость величины параметра порядка  $|\boldsymbol{\eta}(x_j)|$  от активных локальных вариационных параметров  $x_j$ . Таким образом определяются структура и симметрия функционального пространства  $\sigma$  и критические значения локальных параметров  $x_j^c$ , при которых нарушается соотношение группа-подгруппа между группами симметрии двух превращающихся фаз  $G_0 \rightarrow G$ .

(4) Для термодинамического описания перехода, расчета фазовой диаграммы, включающей все исследуемые фазы, и вычисления их макроскопических свойств приходится ограничивать максимальную степень в разложении эффективного потенциала по величинам параметра порядка:

$$F[|\boldsymbol{\eta}(x_j)|] = a_1 |\boldsymbol{\eta}(x_j)|^2 + b_1 |\boldsymbol{\eta}(x_j)|^3 + a_2 |\boldsymbol{\eta}(x_j)|^4 + \dots, \quad (4.55)$$

в котором эта максимальная степень  $|\boldsymbol{\eta}(x_j)|$  определяется симметрией активного представления  $\pi_{kj}$ .

В зависимости от природы механизма фазового перехода, различные этапы в его феноменологическом описании в общем случае могут упрощаться, но в отдельных случаях могут и усложняться.

(А) При переходах типа смещения между строго периодическими структурами волновой вектор фиксирован ( $k=k_0$ ), и для особого направления  $\boldsymbol{\eta}$  в  $\varepsilon_n$ -пространстве параметр порядка является синусоидальной функцией критических смещений, выражаемой уравнением (4.47). Экстремумы этой функции, которые задаются уравнением  $\partial \eta_{ki} / \partial x_j = 0$ , приходятся на особые точки в кристаллической решетке, в которых группа симметрии структуры  $G'$  может возрасти, а точки пересечения функции с осью смещений соответствуют различным поворотным доменам исходной структуры. Эффективное разложение параметра порядка (4.55) есть сумма степеней функции синус, то есть представляет из себя ряд Фурье с последовательными возрастающими порядками гармоник. Разложение термодинамического потенциала  $F[\eta_{ki}(x_j)]$  в общем

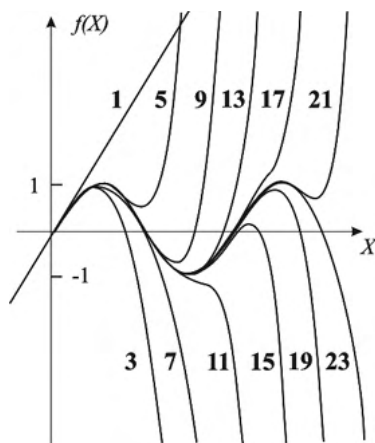


Рис.4.23. Аппроксимация функции  $\sin(x)$  последовательностью  $\Sigma x^n$  с растущими максимальными степенями.

случае ограничивают низшими степенями (четвертой или шестой), принимая во внимание, что кривая, аппроксимирующая синус, соединяет точку, соответствующую исходной структуре, с первым максимумом (одна четвертая периода) при учете членов до пятой степени по  $x_j$ , как это видно на Рис.4.23.

(Б) Для переходов типа смещения в аperiодические структуры волновой вектор  $\mathbf{k}$  тоже варьируется, что определяет ориентацию  $\boldsymbol{\eta}$  в  $\mathcal{E}$ -пространстве и величину  $|\boldsymbol{\eta}(x_j)|$  в  $\sigma$ -пространстве. Таким образом, нахождение равновесного аperiодического состояния требует минимизации еще и по  $\mathbf{k}$ , а не только по смещениям. Это можно сделать либо минимизацией вариации решеточной функции, задаваемой уравнением (4.48), либо минимизацией неравновесного термодинамического потенциала  $F[\eta_{ki}(x_j)]$  по  $\mathbf{k}$  и по  $x_j$ . В этом случае зависимость энергии от  $\mathbf{k}$  учитывается ренормализацией в  $k$ -пространстве (см. раздел 2.3) коэффициента  $\alpha(k)$  при инварианте второй степени  $\sum_i \eta_{ki}^2$ , как это, собственно, и делается в стандартном подходе к анализу несоразмерных структур [19].

(В) При переходах типа упорядочения переменные  $x_j$  определяют изменение вероятности  $\delta P_j^\alpha$  заполнения позиции  $j$  атомами типа  $\alpha$ . В нашем подходе мы не рассматривали число типов атомов в элементарной ячейке исходной структуры (то есть их концентрацию) как варьируемый параметр, считали его фиксированным, что задавало нижний предел значения  $\delta P_j^\alpha$  в упорядоченной фазе. Нарушение подгрупповых соотношений при особых значениях концентрации, которое типично для морфотропных переходов [20], показывает, что фазовая диаграмма температура-концентрация соответствует не простой линейной функции  $|\eta(\delta P_j^\alpha)|$ , а нелинейной зависимости параметра порядка, которая была найдена для температурно-зависимого механизма перехода типа порядок-беспорядок.

#### **4.4. Отличительные особенности прямых переходов в предельные состояния: реконструктивные фазовые переходы**

##### **4.4.1. Температурная зависимость параметра порядка и сопряженных физических параметров**

Поскольку реконструктивный фазовый переход типа смещения в предельную фазу происходит за счет выделенных и фиксированных по величине перемещений атомов (определяемых условием экстремума  $\partial\eta/\partial\xi=0$ ), то соответствующая ему температурная зависимость параметра порядка демонстрирует типичное скачкообразное поведение, показанное на Рис.4.24а. С другой стороны, неизменность величины  $\eta(T)$  ниже температуры перехода означает нахождение системы в предельном состоянии, но не приводит к неизбежному нарушению подгрупповых связей между группами симметрии фаз. Например, скачкообразное поведение параметров фиксируется при переходе жидкость-твердое тело [21] или при многих переходах первого рода в ферроидных материалах (например, в лангбейнитах [22]), в которых наличие нескольких подрешеток в кристаллической структуре сохраняет

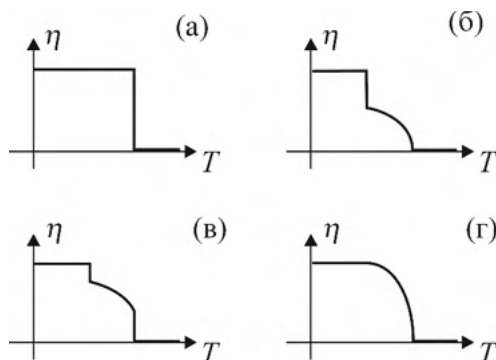


Рис.4.24. (а) Скачкообразная зависимость  $\eta(T)$  при прямом переходе в предельную фазу. (б) Температурная зависимость  $\eta(T)$  при переходе второго рода в фазу Ландау с последующим переходом в предельную фазу, (в) при переходах первого рода в фазу Ландау, а затем в предельную, (г) при переходе типа упорядочения в полностью упорядоченное состояние через промежуточное частично упорядоченное.

подгрупповые связи между фазами (см. раздел 4.6). При переходах типа смещения в промежуточные фазы Ландау возможно и иное поведение параметра порядка  $\eta(T)$ , как это показано на Рис. 4.24б и Рис.4.24в.

Предельного значения  $\eta = 1$  параметр порядка достигает и в полностью упорядоченном состоянии при переходе типа упорядочения. Следовательно, температурная зависимость, идентичная представленной на Рис.4.24а, должна наблюдаться и при реконструктивном переходе порядок-беспорядок. Однако, поскольку частично упорядоченное состояние с  $0 < \eta < 1$  не отличается по симметрии от полностью упорядоченного, реальная кривая  $\eta(T)$ , показанная на Рис.4.24г, демонстрирует сглаженную ступеньку, на которой переход из частично в полностью упорядоченную предельную фазу соответствует смене режима от классического поведения к предельному. Экспериментально, как правило (см. Главу 6), наблюдается именно сглаженная ступенька, как на Рис.4.24г, при этом предельный режим достигается асимптотически гладко, без скачка.

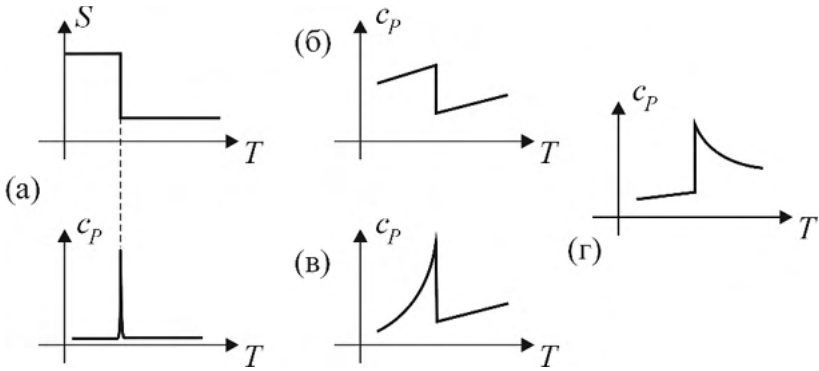


Рис.4.25. (а) Температурная зависимость энтропии  $S(T)$  и теплоемкости  $C_P(T)$  при переходе в предельную фазу (реконструктивном). (б) Зависимость  $C_P(T)$  при переходе второго рода и (в) первого рода в промежуточную фазу Ландау. (г)  $C_P(T)$  при непрерывном переходе между фазой Ландау и предельной фазой.

Еще одной отличительной особенностью реконструктивных переходов (прямых переходов в предельную фазу) является температурное поведение теплоемкости  $c_P = -T \cdot (\partial^2 F / \partial T^2)$ . Из постоянства величины параметра порядка в обеих фазах, исходной и предельной, легко вывести равенство соответствующих величин теплоемкости и, следовательно, *отсутствие скачка*  $\Delta c_P$  при таком переходе. Этот результат отличен от положительного скачка при охлаждении при переходе первого или второго рода в фазу Ландау (Рис.1.11б). Однако, из конечной разрывности энтропии  $S = -\partial F / \partial T$  при переходе легко получить, что  $c_P(T)$  должна демонстрировать *узкий пик* в точке перехода, как показано на Рис.4.25а.

В таблице 4.2 собраны выражения для скрытой теплоты  $L = \frac{\Delta S}{T_{tr}} = -\frac{1}{T_{tr}} \cdot \frac{\partial \Delta F_{eq}}{\partial T}$  и скачка теплоемкости  $\Delta c_P$ , как функций феноменологических коэффициентов разложения свободной энергии (4.9), для переходов между фазами, представленными на фазовой диаграмме Рис.4.4. Рисунки 4.25б и 4.25в показывают поведение  $c_P(T)$  при переходах второго и первого рода в промежуточную фазу Ландау (например, между фазами I и III на Рис.4.4). На Рис. 4.25г

Таблица 4.2. Скрытая теплота и скачок теплоемкости при переходах между фазами на диаграмме Рис.4.4.

	Температура перехода	$L$	$\Delta c_p$
I-III (2 <sup>ой</sup> род)	$T_C$	0	$\frac{T_C a_{10}^2}{2a_2}$
I-III (1 <sup>ый</sup> род)	$T_1 = T_C + \frac{a_2^2}{4a_{10}a_3}$	$-\frac{a_{10}}{T_1} \cdot \frac{a_2}{6a_3}$	$-\frac{T_1 a_{10}^2}{a_2}$
I-II	$T_2 = T_C - \frac{a_2 + a_3}{a_{10}}$	$-\frac{a_{10}}{T_2}$	0
II-III	$T_3 = T_C - \frac{2a_2 + 3a_3}{a_{10}}$	0	$\frac{T_3 a_{10}^2}{2(2a_2 + 3a_3)}$

показано изменение  $c_p(T)$  при переходе между промежуточной и предельной фазами (II-III на Рис.4.4).

Используя уравнения (4.8) для параметра порядка  $\eta$  и (4.9) для термодинамического потенциала  $F(\eta)$ , можно получить температурные зависимости восприимчивости, связанной с параметром порядка:  $\chi = \lim_{\bar{\eta} \rightarrow 0} (\partial \eta / \partial \bar{\eta})$ , где  $\bar{\eta}$  это поле, сопряженное  $\eta$ . Для фаз I, II и III получаем:

$$\chi_I = (2a_1)^{-1}, \quad \chi_{II} = (2a_1 + 12a_2\eta_0^2 + 30a_3\eta_0^4)^{-1},$$

$$\chi_{III} = [-8(a_1 + a_2\eta_0^2)]^{-1}.$$

Кривые температурных зависимостей  $\chi(T)$  при переходах I-II, I-III и II-III, а также обратной восприимчивости  $\chi^{-1}(T)$  приведены, соответственно, на Рис.4.26а-в. Легко видеть, что реконструктивный переход I-II сопровождается скачкообразным уменьшением  $\chi(T)$ , в то время как при переходе первого рода I-III в промежуточ-

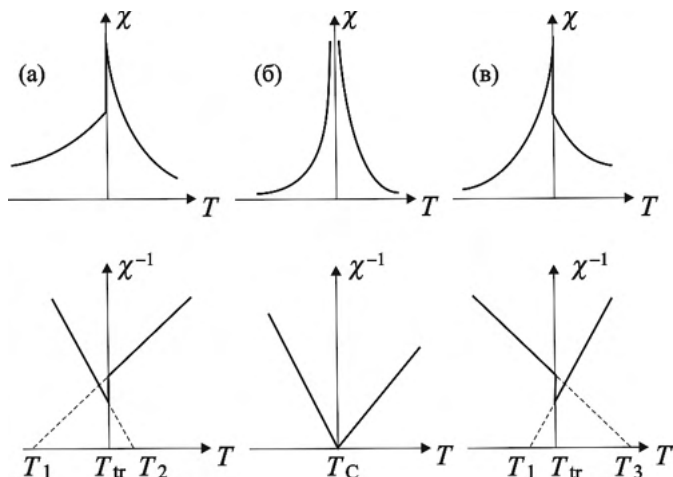


Рис.4.26. Температурная зависимость прямой  $\chi(T)$  и обратной восприимчивости  $\chi^{-1}(T)$  для (а) реконструктивного перехода, (б) перехода второго рода в фазу Ландау, (в) перехода между промежуточной фазой Ландау и предельной фазой.

ную фазу скачок происходит в сторону увеличения восприимчивости, как было показано в разделе 1.3.3.2.

Таким образом, мы показали, что аномалии в поведении параметра порядка  $\eta(T)$ , теплоемкости  $C_P(T)$  и восприимчивости  $\chi(T)$ , наблюдаемые при реконструктивном переходе, качественно отличаются от аналогичных при классическом переходе первого рода в фазу Ландау. Отсюда следует, что по виду аномалий  $\eta(T)$ ,  $C_P(T)$  и  $\chi(T)$  можно идентифицировать переход в предельную фазу.

#### 4.4.2. Особенности фазовых диаграмм, содержащих предельные фазы и линии реконструктивных переходов

По сравнению с фазовыми диаграммами, содержащими только фазы, связанные подгрупповыми соотношениями, диаграммы систем, испытывающих реконструктивные переходы, содержат дополнительно области стабильности предельных фаз, которые граничат с фазами Ландау, являющимися промежуточными структурами по отношению к исходной и предельной фазам. Например,



на фазовых диаграммах температура-давление ряда чистых элементов, которые рассматриваются в следующих главах, наблюдаются фазы Ландау, но более распространенной ситуацией среди элементов Периодической Таблицы является наличие предельных фаз, граничащих с исходной высокосимметричной.

Тот факт, что параметр порядка имеет постоянную величину в предельной фазе, приводит к некоторым общим свойствам фазовых границ, которые для двумерных диаграмм (например, температура-давление) могут быть сформулированы следующим образом.

*СВОЙСТВО 1:* Линии переходов первого рода в предельные фазы, как и линии потери устойчивости предельных фаз, являются *прямыми линиями*.

*Доказательство:* Эффективное разложение потенциала по параметру порядка (4.55) может быть записано в общем виде:

$$F(x_j) = \sum_i a_i(P, T, \dots) \cdot f^{n_i}(x_j), \quad (4.56)$$

здесь  $f^{n_i}(x_j)$  это мономы  $n_i$ -ой степени по  $x_j$ , а  $a_j$  – феноменологические коэффициенты, которые линейно зависят от внешних параметров  $P, T, \dots$ . Уравнения границ устойчивости  $\left\| \frac{\partial^2 F}{\partial x_j \partial x_k} \right\| = 0$  ( $j, k=1, \dots, m$ ) можно записать в явном виде:

$$\sum_i n_i \cdot (n_i - 1) \cdot a_i(P, T, \dots) \cdot f^{n_i-2}(x_j) = 0. \quad (4.57)$$

Поскольку члены  $(n_i-2)$ -ой степени  $f^{n_i-2}(x_j)$  в предельных фазах становятся константами, *линейные* относительно  $a_j$  уравнения (4.57) описывают *гиперплоскости* в  $n$ -мерном пространстве  $A_n$  коэффициентов  $a_j$ . Двумерные *сечения* гиперплоскостей в пространстве  $A_n$  являются прямыми линиями. Плоскость температура-давление может быть получена линейным преобразованием из упомянутого сечения, следовательно, такими же свойствами обладает линия и в

плоскости  $(P, T)$ , в которой линии потери устойчивости предельной фазы должны быть прямыми.

Линии переходов первого рода — это линии равенства энергий фаз. Если  $F(\xi_j^I)$  и  $F(\xi_j^{II})$  это равновесные значения разложений по параметру порядка, соответствующие предельным фазам I и II, их равенство на линии перехода первого рода I-II имеет вид:

$$\sum_i a_i(P, T, \dots) \cdot [f^{n_i}(x_j^I) - f^{n_i}(x_j^{II})] = 0.$$

Поскольку выражение в квадратных скобках есть константа, опять получаем линейное по  $a_j$  уравнение. Такие же, как выше, соображения приводят к заключению, что линия переходов первого рода I-II прямая.

Следует отметить, что такие предсказания обобщенной феноменологической теории находят подтверждение на фазовых диаграммах простых металлов (см. раздел 7.3.4.1).

**СВОЙСТВО 2.** Линии потери устойчивости и линии переходов в предельные фазы являются *касательными* к соответствующим линиям устойчивости и переходов из исходной фазы в промежуточные фазы Ландау. Точка касания линий переходов совпадает с трехфазной точкой, в которой сходятся исходная, промежуточная и предельная фазы.

*Доказательство:* В  $A_n$ -пространстве феноменологических коэффициентов  $a_j$  уравнение гиперпространства  $\Omega(a_i)=0$ , ограничивающего фазу Ландау, можно аппроксимировать полиномом:

$$\Omega(x_j) = \sum_i a_i \cdot f^{n_i}(x_j) = 0, \quad (4.58)$$

где  $f$  это нелинейная функция вариационных параметров  $x_j$ , которые зависят от  $a_i$ . В трехфазной точке N, в которой сходятся исходная, промежуточная и предельная фазы, переменная достигает постоянного значения  $x_j$  и, как следствие, постоянными становятся  $f(x_j)$ . Таким образом, в точке N (4.58) становится уравнением гиперплоскости  $\sum_i a_i=0$ , которая касательна гиперповерхности  $\Omega(a_i)=0$ .

Поскольку полученная гиперплоскость содержит точку N, она оказывается гиперплоскостью, разделяющей в пространстве  $A_n$  исходную и предельную фазы. В двумерной проекции пространства  $A_n$  гиперплоскость и гиперповерхность становятся *линиями*, касательными друг другу. Такие же аргументы доказывают свойства касания линий потери устойчивости.

Рисунок 4.4 наглядно демонстрирует свойства 1 и 2 линий на фазовой диаграмме в плоскости  $(a_1, a_2)$  феноменологических коэффициентов термодинамического потенциала (4.9). Действительно, линия переходов первого рода, разделяющая исходную (I) и предельную (II) фазы описывается линейным уравнением  $a_1 = -a_2\eta_0^2 - a_3\eta_0^4$ . Эта прямая линия продолжает параболическую линию переходов между фазами I и III, начиная от трехфазной точки с координатами  $a_1 = a_3\eta_0^4$ ,  $a_2 = -2a_3\eta_0^2$ . Линия потери устойчивости фазы II относительно I тоже описывается уравнением прямой линии ( $a_1 = -2a_2\eta_0^2 - 3a_3\eta_0^4$ ). Она касательна линии потери устойчивости фазы III относительно I в точке с координатами ( $a_1 = 3a_3\eta_0^4$ ,  $a_2 = -3a_3\eta_0^2$ ).

#### 4.4.3. Фононные спектры и реконструктивные переходы

При структурных переходах второго и слабого первого рода теоретически возможно и часто наблюдается экспериментально зависящее от температуры смягчение фононных веток, соответствующих критическим модам. Для более сильных переходов первого рода типа смещения даже при наличии подгрупповых связей между структурами смягчение ослабевает одновременно с уменьшением амплитуды критических колебательных флуктуаций. При реконструктивных фазовых переходах, для которых критические смещения атомов между положениями в исходной и предельной фазах имеют *фиксированную величину*, заранее ясно, что *критические флуктуации полностью подавлены* и, следовательно, *смягчения мод не должно наблюдаться*. Такое утверждение, однако, следует проверять, во-первых, вдали от области устойчивости промежуточной фазы Ландау, а во-вторых, в

механизме типа смещения перехода не должны быть задействованы температурно-зависимые вторичные фононные механизмы.

При переходах типа упорядочения, даже второго рода, смягчения фононных мод не происходит, так как средние позиции атомов в процессе превращения остаются неизменными, а перескоки атомов между позициями происходят некоррелированно. Такие условия перехода в случае перехода первого рода типа упорядочения между фазами, не связанными соотношением группа-подгруппа становятся даже более жесткими. Отсутствие смягчения мод должно строго выполняться, однако, только в случае «чистого» перехода упорядочения. В Главе 6 будет показано, что процесс упорядочения часто происходит одновременно со сдвиговыми деформациями, что может привести к слабому смягчению некоторых ветвей фононного спектра.

Отсутствие заметной температурной зависимости фононных спектров при реконструктивных переходах составляет, однако, только отрицательный признак такого перехода. Более информативным и убедительным подтверждением механизмов, рассматривавшихся теоретически в предыдущих разделах, является анализ дисперсии фононных частот по нормированному  $k$ -вектору, так как можно, подобно сравнению структур исходной и предельной фаз, сравнивать фононные ветки в направлениях обратного пространства, *сохраняющихся неизменными* при реконструкции кристаллической решетки, то есть можно ожидать совпадения фононных дисперсионных зависимостей  $\omega(k)$  в разных структурах в таких направлениях и их смягчения в специальных точках совпадения структур. Фононные спектры могут служить и индикатором влияния макроскопических деформаций, которые часто индуцируются в процессе реконструктивного перехода, поскольку деформации эти изменяют расстояния между эквивалентными позициями в исходной и предельной структурах (*метрику* структуры).

## 4.5. Флуктуации и температурный скейлинг в обобщенной феноменологической теории фазовых переходов

### 4.5.1. Феноменологическая и флуктуационная теории фазовых переходов

Из предшествующего изложения становится очевидным (см. главы 1 и 2), что теория Ландау фазовых переходов не учитывает влияния длинноволновых флуктуаций параметра порядка. Несмотря на то, что теория использует разные формы вариационной свободной энергии, она предсказывает единственный набор критический экспонент ( $\alpha=0$ ,  $\beta=1/2$ ,  $\gamma=1$  и  $\delta=3$ ) и, таким образом, принадлежит к единственному универсальному классу «среднего поля» [23]. Феноменологическая теория характеризует систему *одними и теми же критическими экспонентами (индексами)* как вне, так и внутри области критических флуктуаций, в которой, следуя положениям флуктуационной теории, длинноволновые флуктуации параметра порядка становятся значительными и заметно влияют на температурное поведение измеряемых термодинамических величин, что приводит к отклонениям от предсказанных феноменологической теорией зависимостей.

Напомним, что *феноменологическая* теория приписывает температурным зависимостям характеристических параметров степенные выражения типа  $f(t)=At^\lambda$  во всем диапазоне их изменений, включая область критических флуктуаций. Здесь безразмерная переменная  $t=|T-T_C|/T_C$  есть мера близости к точке перехода  $T_C$  (см. раздел 1.2), а  $\lambda$ , показатель степени, и есть критический индекс (экспонента). *Флуктуационная* теория вводит наборы *критических индексов* с целью описания аномального поведения физических величин вблизи  $T_C$  и на таком основании относит системы к разным классам универсальности: для теплоемкости  $c \sim t^{-\alpha}$ , параметра порядка  $\eta \sim |t|^\beta$ , изотермической восприимчивости  $\chi \sim |t|^{-\gamma}$ , корреляционной длины  $r \sim t^{-\nu}$  и т.д. [23, 24]. Мы уделим основное внимание поведению параметра порядка и соответствующей критической экспоненте  $\beta$ , поскольку именно эти

величины непосредственно связаны с атомистическим механизмом фазового перехода.

Следует, однако, констатировать, что во многих случаях экспериментально измеренные индексы отличаются от предсказанных феноменологической теорией Ландау, и соответствующие фазовые переходы должны быть отнесены к иным, не средне-полевым классам универсальности. Принято считать, что такое расхождение предсказанных и наблюдаемых типов поведения связано, во-первых, с тем, что феноменологическая теория не принимает во внимание значительные «критические» флуктуации, развивающиеся вблизи температуры непрерывного фазового перехода, а, во-вторых, с тем, что теория Ландау, даже вводя поправки, использует размерность флуктуационного пространства ниже предельно допустимого ( $d < d^*$ ) (см., например, [3,25,26]). Следует, однако, отметить, что обе названные причины относятся только к области критических флуктуаций и не должны были бы влиять на применимость теории вне этой области.

В то же время, ряд авторов, анализируя применимость теории Ландау, указывают на некорректность многих утверждений о ее неприменимости даже в случаях, когда феноменологическая теория удовлетворяла всем критериям применимости. Это особенно типично для анализа *структурных фазовых переходов*, то есть главного объекта рассмотрения нашей книги. Авторы таких работ, а среди них даже те, кто ввел и сформулировал критерий неприменимости [27, 28], обращали внимание на то, что многие предсказания флуктуационной теории совпадают с предсказаниями теории Ландау [29]. Например, анализируя экспериментально полученные температурные зависимости  $\eta^{eq}(t)$  при  $t < 0$  и, как обычно, аппроксимируя их степенным законом  $\eta^{eq} = \eta_0 \cdot |t|^\beta$ , получают в ряде случаев, что показатель степени  $\beta$  близок к  $1/3$ , в то время как теория Ландау, как принято считать, «предсказывает»  $\beta = 1/2$ , и этот факт принимается за подтверждение неприменимости феноменологической теории. При этом упускается из виду, что теоретическая зависимость вида  $\eta^{eq} = \eta_0 \cdot |t|^{1/2}$  не является *общим результатом* теории. Это частный случай при переходе второго

рода *вдали от трикритической точки*. В другом пределе, вблизи трикритической точки, предсказывается иная зависимость:  $\eta^{\text{eq}} \sim \eta_0 \cdot |t|^{1/4}$  (см. Рис.1.9 и Рис.4.5, и уравнение (1.58) и [29]), то есть и в теории Ландау индекс может принимать значения от 1/4 до 1/2. В действительности, нам известно не так уж много примеров структурных переходов, при которых области критических флуктуаций были бы надежно зафиксированы. Наиболее показательным и часто обсуждаемым примером, считается структурный фазовый переход в титанате стронция при  $T_c \cong 100\text{K}$ . Однако авторы [30] оценили ширину критической области равной  $\Delta t_{fl} \leq 10^{-5}$ , то есть пренебрежимо малой.

Таким образом, можно сделать вывод, что при структурных фазовых переходах область критических флуктуаций крайне мала ( $< 1\text{K}$ ), и ее экспериментальное обнаружение проблематично. Следовательно, обнаружив экспериментально при структурном переходе отклонение от зависимостей, предсказанных теорией Ландау непрерывных переходов, следует, прежде всего, подумать о влиянии иных факторов, не относящихся к критическим гетерофазным флуктуациям, развивающимся в системе.

Следует помнить, что классический феноменологический подход не позволяет вычислять критические индексы с учетом флуктуаций параметра порядка. Такие вычисления - предмет микроскопических теорий. Тем не менее, даже оставаясь в рамках *обобщенного* феноменологического подхода, мы можем указать путь более успешного согласования предсказаний теории и экспериментальных данных.

До сих пор роль фоновых гетеро- и гомофазных флуктуаций [31,32] оставалась за рамками как феноменологической, так и флуктуационной теорий. В последующих разделах мы рассматриваем именно такую причину для расхождения теоретических предсказаний и экспериментальных кривых. Описанная выше трансцендентная зависимость феноменологического параметра порядка от локальных атомных переменных, а также функциональная, ограниченная форма пространства параметра порядка  $\sigma$ , и позволяют нам сформулировать процедуру корректировки предска-

заний феноменологической теории с учетом экспериментальных наблюдений.

#### 4.5.2. Феноменологический параметр порядка и локальные вариационные параметры

Выведем общее выражение для функции  $\eta_i(\xi_j)$ , описывающей зависимость усредненного параметра порядка  $\eta$  от локальных вариационных параметров  $\xi$ , то есть от короткодействующих *флуктуирующих параметров порядка* (изменения вероятности для переходов типа сегрегации или упорядочения, величин атомных смещений для переходов типа смещения и т.д.), рассматривая задачу в функциональном пространстве параметра порядка  $\sigma_n$ .

Воспользуемся стандартной процедурой, отыскивая решения  $\eta(\xi)$  вариационного уравнения Эйлера  $\{\delta\Phi/\delta\eta(\xi)\}=0$ , которые минимизируют функционал свободной энергии. Этим последним в случае непрерывных ФП является классический функционал Ландау-Гинзбурга:

$$\Phi(\eta) = \int_{V_\xi} d\xi \left[ a_1 \eta^2(\xi) + a_2 \eta^4(\xi) + g \left( \frac{d\eta}{d\xi} \right)^2 \right], \quad (4.59)$$

в котором интеграл берется по всему *пространству параметра порядка*. Для простоты мы рассматриваем однокомпонентный (эффективный) параметр порядка и пренебрегаем влиянием внешнего поля. Как обычно, все феноменологические коэффициенты кроме  $a_1$  считаются независимыми от внешних условий (температуры, давления и пр.). Соответствующее эйлерово уравнение приобретает вид:

$$\frac{\delta\Phi}{\delta\eta(\xi)} = a_1 \eta(\xi) + 2a_2 \eta^3(\xi) + g \frac{d^2\eta}{d\xi^2} = 0 \quad (4.60)$$

с граничными условиями  $\eta(0)=0$  и  $\eta'(0)=1$ . Первое из условий требует совпадения точек начала координат для переменных  $\eta$  и  $\xi$ .



Второе указывает на идентичность их поведения вблизи  $T_C$ , то есть делает законной замену переменных  $\xi \rightarrow \eta$  в теории Ландау и делает именно  $\eta$  феноменологическим параметром порядка. Дифференциальное уравнение (4.60) имеет точное решение:

$$\eta = \eta_0 \cdot \text{sn}[\mu(\xi - \xi_0), \kappa], \quad (4.61)$$

где  $\text{sn}[\mu(\xi - \xi_0), \kappa] = \text{snu}$  – эллиптический синус Якоби, а  $\mu$  и  $\xi_0$  – константы интегрирования [33]. Принимая во внимание граничные условия, получаем  $\mu=1$ , а  $\xi_0=0$ . Параметр  $\kappa = \sqrt{(a_2/|g|)}$  – это модуль эллиптического интеграла первого рода:

$$u = F(\xi, \kappa) = \int_0^\xi \frac{d\xi}{\sqrt{1 - \kappa^2 \sin^2 \xi}}. \quad (4.62)$$

Фазовую диаграмму системы, характеризуемой функционалом энергии (4.59), получаем минимизацией потенциала Ландау:

$$\Phi_L(\eta) = a_1 \eta^2 + a_2 \eta^4, \quad (4.63)$$

в котором ПП  $\eta$  имеет функциональную форму (4.61). Это выражение является частным случаем уравнения (4.9) с коэффициентом  $a_3=0$ . Минимизация  $\Phi_L$  относительно локальных вариационных переменных  $\xi$ :  $\frac{\partial \Phi_L}{\partial \xi} = \frac{\partial \Phi_L}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial \eta}{\partial \xi}$  приводит к уравнению состояния

$$\eta' \{a_1 + 2a_2 \eta^2\} = \text{snu} \cdot \text{cnu} \cdot \text{dnu} \{a_1 + 2a_2 \text{sn}^2 u\} = 0, \quad (4.64)$$

где  $\text{cnu} = \sqrt{1 - \text{sn}^2 u}$ , а  $\text{dnu} = \sqrt{1 - \kappa^2 \text{sn}^2 \xi}$ . Неудивительно, что подобно уравнению (4.9), (4.64) имеет три решения, соответствующие трем устойчивым фазам: (А) исходная высокосимметричная фаза  $I$  -  $\text{snu}=0$  (исходная точка пространства  $\sigma$ ); (Б) «предельная» фаза  $II$ , задаваемая множителем  $\text{snu}=0$  ( $\text{snu}=1$ ) (граница пространства  $\sigma$ ) и соответствующая постоянному значению ПП  $\eta=\eta_0$ ; (В) фаза  $III$  «типа Ландау», соответствующая

стандартной минимизации  $\Phi_L$  по ПП  $\eta$ . В этой фазе ПП  $\eta = -a_1/2a_2$  изменяется от 0 до  $\eta_0$  (внутренний «объем» пространства  $\sigma$ ). Функция  $d\eta$  обращается в ноль только при  $\kappa=1$ , однако даже в этом случае  $d\eta$  обращается в ноль одновременно с  $sp$  и, следовательно, никаких иных решений уравнения (4.64) не существует.

Условия минимума энергии (то есть устойчивости соответствующих состояний) имеют вид:

$$\frac{\partial^2 \Phi_L}{\partial \eta^2} \left( \frac{\partial \eta}{\partial \xi} \right)^2 + \frac{\partial \Phi_L}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial^2 \eta}{\partial \xi^2} \geq 0. \quad (4.65)$$

Получающаяся фазовая диаграмма в плоскости феноменологических коэффициентов  $(a_1, a_2)$  приведена на Рис.4.27а. Как и ранее, при рассмотрении в разделе 4.2.1.3, линия переходов второго рода  $a_1=0$  разделяет исходную фазу I и фазу Ландау III. Область устойчивости последней контактирует с областью устойчивости предельной фазы II по линии  $a_1 = -2a_2$ . Линия переходов первого рода  $a_1 = -a_2$  между исходной фазой I и предельной II сходится с двумя другими линиями в трехфазной точке О. Напомним, что в классической теории Ландау для обеспечения глобальной стабильности фазовой диаграммы и ограниченности потенциала при немалых значениях параметра порядка предполагается положительность коэффициента  $a_2$  в разложении потенциала (4.63). Однако уравнение (4.61) показывает, что величина параметра порядка ограничена. Это снимает ограничения, связанные с условием глобальной стабильности фазовой диаграммы, и позволяет коэффициенту  $a_2$  принимать отрицательные значения (Рис.4.27а).

Из Рис.4.27а следует важный вывод об ограниченности температурного интервала вариации параметра порядка, который сводится к области стабильности фазы III. Обозначив низкотемпературный предел стабильности фазы Ландау как  $T_L$ , заключаем, что параметр порядка принимает нулевое значение выше  $T_C$ , изменяется от нуля до  $\eta_0$  в интервале температур  $T_C > T > T_L$ , достигая величины насыщения  $\eta_0$  (принято считать  $\eta_0=1$ ) при температуре  $T_L$  и затем остается неизменным при дальнейшем

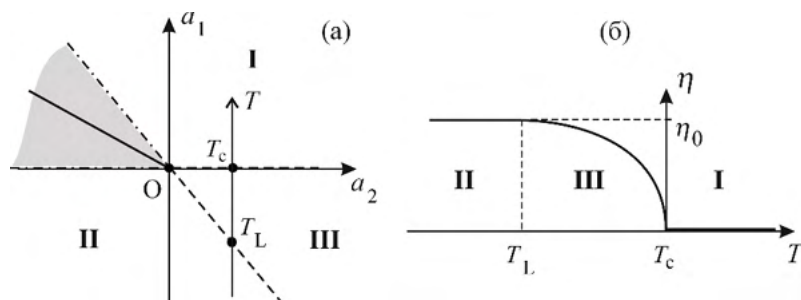


Рис.4.27. (а) Фазовая диаграмма модели (4.63). Сплошные, пунктирные и штрих-пунктирные линии соответствуют линиям переходов первого и второго рода, а также линиям потери устойчивости фаз, соответственно. О – трехфазная точка. (б) Теоретическая температурная зависимость параметра порядка на термодинамическом пути, показанном на рис.(а).

понижении температуры [ $T < T_L$ , Рис.4.27б]. Поскольку у нас нет никаких физически обоснованных причин считать  $T_L = 0\text{K}$ , следует обобщить форму безразмерной переменной до  $t_n = (T - T_c)/(T_c - T_L)$ . Последний вывод показывает отличие подхода Ландау, в котором любая фаза имеет свой термодинамический предел устойчивости при конечной температуре (или давлении), определяемый условием (4.65):  $\partial^2 \Phi / \partial \xi^2 = 0$ , при которой соответствующий минимум энергии исчезает, от подхода, принятого в термодинамике Гиббса, при котором считают, что полный набор минимумов существует при всех температурах вплоть до  $T = 0\text{ K}$ , а система при заданной температуре находит самый глубокий из них.

### 4.5.3. Температурный скейлинг

#### 4.5.3.1. Температурная зависимость параметра порядка

Ранее уже отмечалось, что теория Ландау использует идентичные функции для описания температурной зависимости как феноменологического параметра порядка  $\eta$ , так и локальных критических переменных  $\xi$ . Это означает, что потенциал Ландау типа (4.63) можно аналогично ввести и для локального параметра

порядка  $\xi$ :  $\tilde{\Phi}_L(\xi) = \alpha_1 \xi^2 + \alpha_2 \xi^4$ . Минимизируя  $\tilde{\Phi}_L$  и предполагая, как обычно,  $\alpha_1 = \alpha_{10} \cdot t$  ( $\alpha_{10} = \text{const}$ ), находим  $\xi = (-\alpha_1/2\alpha_2)^{1/2} \sim t^{1/2}$ . В разделе 4.5.2 мы уже говорили о существовании нетривиальных соотношений между первичными (локальными) вариационными параметрами  $\xi_j$  и измеряемыми в эксперименте компонентами феноменологического параметра порядка  $\eta_i$ . Таким образом, если мы логично принимаем аппроксимацию  $\xi = \tilde{\alpha}_{10} \sqrt{t_n}$ , то феноменологический параметр порядка  $\eta$  [уравнение (4.61)] принимает вид:

$$\eta(t_n) = \eta_0 \cdot \text{sn}(\tilde{\alpha}_{10} \sqrt{t_n}; \kappa). \quad (4.66)$$

Эллиптический синус может рассматриваться как обычный круговой, но с аргументом, преобразованным в соответствие с (4.62):  $\text{sn}(x, \kappa) = \sin \tilde{x}$  (множитель  $\pi/2$  включен в определение аргумента) [33]. Выбрав температуру в качестве внешнего вариационного параметра, можно трансформировать уравнение (4.62) в нелинейное температурное скейлинговое преобразование:

$$\sqrt{\tilde{t}} = \int_0^{t_n} \frac{d(\sqrt{t_n})}{\sqrt{1 - \kappa^2 \sin^2\left(\frac{\pi}{2} \sqrt{t_n}\right)}}. \quad (4.67)$$

Степень нелинейности такого преобразования полностью определяется модулем  $\kappa$ , который принимает значения от 1 до 0. Последнее соответствует линейному преобразованию. Рисунок 4.28 демонстрирует зависимость соотношения  $\tilde{t}$  и  $t_n$  от модуля  $\kappa$ .

Чтобы убедиться в справедливости и универсальности нашего подхода, рассмотрим примеры трех кристаллов, испытывающих непрерывные фазовые превращения совершенно разной природы:

(1) В металлическом олове,  $\text{Sn}$ , при  $T_c = 3,782\text{K}$  наблюдается переход в сверхпроводящее состояние [34]. Микроскопическим параметром порядка такого перехода является эффективная волновая функция  $\Psi(\mathbf{r})$ , которая пропорциональна значениям  $\Delta$  локальных параметров

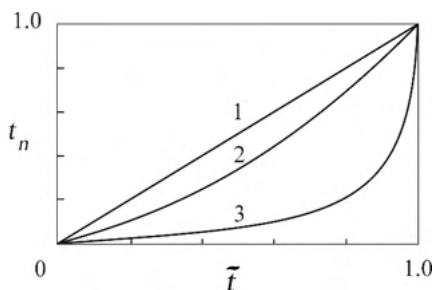


Рис.4.28. Скейлинговые соотношения между  $t_n$  и  $\tilde{t}$  для разных значений модуля  $\kappa$ : 1 - 0, 2 - 0.8, 3 - 0.999.

энергетической щели [35,36]. Измеряемым феноменологическим параметром порядка является средняя нормализованная величина энергетического зазора в спектре элементарных возбуждений сверхпроводника [34].

(2) Кооперативный ян-теллеровский переход, сопровождающийся упорядочением в электронной подсистеме кристалла  $PrAlO_3$ , понижает его симметрию от тетрагональной до моноклинной при  $T_C=151\text{K}$ . Электронные функции нижнего, дважды вырожденного уровня  $E_g$  иона  $Pr^{3+}$  (обозначения в исходном кубическом кристаллическом поле) образуют базисные функции активного неприводимого представления. Наблюдаемым феноменологическим параметром порядка обычно выбирается либо величина расщепления дублетного уровня в упорядоченной фазе, либо частоты связанных акустического и оптического фононов одинаковой симметрии [37].

(3) Переход «беспорядок-порядок» в  $\beta$ -латуни при  $T_C=740\text{K}$  [38-40], для которого за феноменологический ПП принимается отклонение средней вероятности заполнения решеточных позиций, а локальные вариации вероятности заполнения или, что эквивалентно, заселенности позиций являются первичными ПП данного перехода.

В численных расчётах подгоночными параметрами являются температура  $T_L$ , ограничивающая область стабильности фазы типа Ландау, и модуль  $\kappa$ , характеризующий нелинейность температурного скейлингового преобразования. На Рис.4.29 представлен

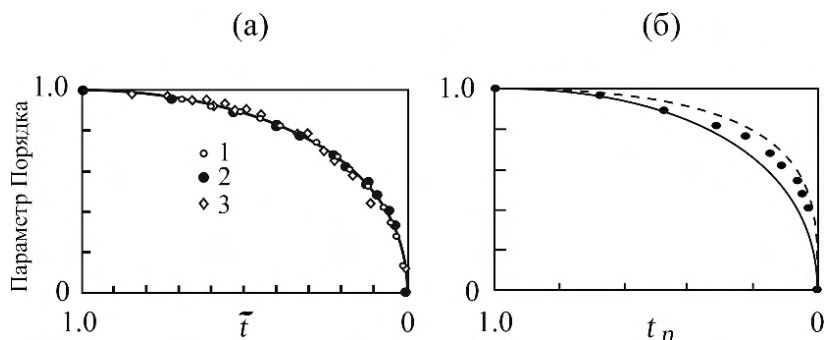


Рис.4.29. (а) Приведенные значения параметра порядка для переходов в (1)  $Sn$  [34], (2)  $\beta$ -латуни [40] и (3)  $PrAlO_3$  [37] как функции нелинейно преобразованной температуры в сравнении с теоретически полученной функцией (сплошная кривая). (б) Экспериментально измеренные значения параметра порядка  $\beta$ -латуни в сравнении с теоретическими кривыми, построенными для критических индексов 1/2 (сплошная линия) и 1/3 (пунктирная).

результат подгонки экспериментальных значений параметра порядка к универсальной функции  $\eta(\tilde{t}) = \sin \frac{\pi}{2} \sqrt{\tilde{t}}$ , отложенной в координатах *нелинейно преобразованной и нормализованной температуры*  $\tilde{t}$ . Показана только область ненасыщенных значений параметра порядка  $\eta \neq const$ . Полученные подгоночные параметры равны:  $Sn$  ( $T_L = 1.236$  К;  $\kappa = 0.05$ ),  $PrAlO_3$  ( $T_L = 61$  К;  $\kappa = 0$ ) и  $\beta$ -латунь ( $T_L = 490$  К;  $\kappa = 0.77$ ).

Совершенно очевидно, что универсальная функция в точности воспроизводит экспериментально полученное поведение параметра порядка во всей области его изменений. Чтобы подчеркнуть роль скейлингового преобразования, экспериментальные точки для параметра порядка перехода в  $\beta$ -латуни [39, 40] нанесены на Рис. 4.29б в зависимости от *непреобразованной температуры*  $t_n$ . Две кривые на Рис. 4.29б представляют функции  $\eta_1 = \sin \left( \frac{\pi}{2} t_n^{1/2} \right)$  и  $\eta_2 = \sin \left( \frac{\pi}{2} t_n^{1/3} \right)$ . Ясно, что вблизи  $T_C$  аппроксимация экспериментального поведения параметра порядка функцией  $\eta_2 \propto t_n^{1/3}$  более адекватна, то есть законным было бы заключение, что для  $\beta$ -латуни критическая экспонента  $\beta \approx 1/3$ .

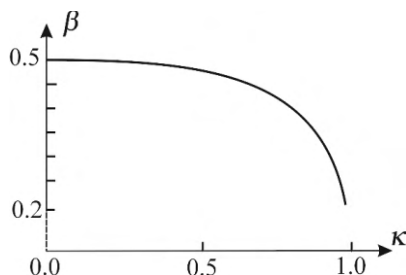


Рис.4.30. Зависимость критической экспоненты параметра порядка, измеряемой при реальной температуре, от модуля нелинейного преобразования  $\kappa$ .

#### 4.5.3.2. Модуль скейлингового температурного преобразования

Проведенное выше рассмотрение показывает, что феноменологический подход фактически, но неявно, оперирует двумя температурными шкалами. Первая – это *реальная*, измеряемая температура  $t$  (или  $t_n$ ), которая используется для представления экспериментальных данных. Вторая, *нелинейно преобразованная* температура  $\tilde{t}$ , появляется в феноменологической теории после *ренормализационной процедуры, заменяющей микроскопические локальные переменные макроскопическими усредненными*. Последние служат компонентами феноменологического ПП. Точнее, они служат преобразованными переменными в теории Ландау для выражения функциональной зависимости различных физических величин или для фиксирования критических экспонент. Пример  $\beta$ -латуни (Рис. 4.29б) ясно показывает, что значение критических экспонент зависит от выбранной температурной шкалы. Для корректного сравнения предсказаний феноменологической теории и экспериментальных результатов необходимо принимать во внимание температурное скейлинговое преобразование (4.67). Полное понимание важности этого этапа дает Рис.4.30, который показывает изменение критического показателя степени  $\beta$  у функции  $\eta(t)$  в зависимости от модуля  $\kappa$  скейлингового преобразования.

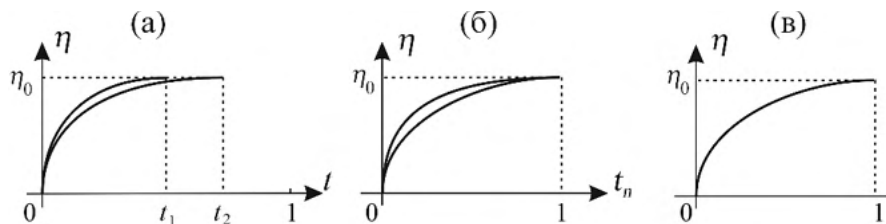


Рис.4.31. Температурная зависимость параметра порядка в разных температурных шкалах (а) Параметр порядка как функция безразмерной переменной  $t=|T-T_C|/T_C$ , (б) как функция  $t_n=(T-T_C)/(T_C-T_L)$ , и (в) как функция нелинейно преобразованной температуры  $\tilde{t}$ .

зования. Легко видеть, что несмотря на то, что среднеполевое значение  $\beta=1/2$  однозначно предсказывается теорией Ландау, в реальном эксперименте с реальной системой этот индекс может принимать совсем *иные значения*  $\beta \leq 1/2$ .

Рисунок 4.31 демонстрирует последовательные шаги, связывающие экспериментальные кривые  $\eta(t)$  с функцией, предсказанной теорией. Прежде всего, общепринятая нормализация на температуру перехода  $T_C$ , которая, собственно, и делает температурный параметр безразмерным  $[T(K) \rightarrow t]$ , приводит все экспериментальные кривые к единому началу координат  $t=0$  [Рис.4.31а]. Последующая нормализация на температурный интервал существования фазы Ландау совмещает точки достижения насыщения функции  $\eta(t)$  ( $T=T_L$ ,  $t_n=1$ ) (Рис.4.31б). Нелинейное скейлинговое преобразование температурной шкалы  $t_n \rightarrow \tilde{t}$  укладывает все экспериментальные точки на универсальную кривую  $\eta(\tilde{t}) = \sin \frac{\pi}{2} \sqrt{\tilde{t}}$  (Рис.4.31в), предсказанную в рамках обобщенного феноменологического подхода.

Результаты многочисленных работ экспериментально подтверждают наличие предельных фаз в различных системах. Пример, рассмотренный в разделе 4.5.3.1, является типичным случаем температурного поведения, предсказываемого в рамках обобщенного феноменологического подхода. Следует отметить, однако, что в реальных системах возможно, но не обязательно возникновение идеального предельного состояния, но возможно



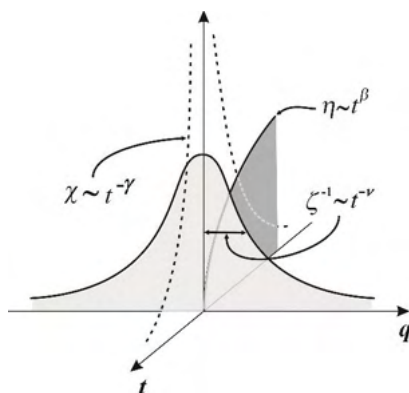


Рис.4.32. Параметр порядка  $\eta$ , зависящая от волнового вектора восприимчивость  $\chi$  и профиль кривой рассеяния ( $\zeta$  это полуширина на половине максимальной интенсивности) непосредственно измеряемые в экспериментах по рассеянию излучения.

наличие состояния с  $\eta_0 \leq 1$ . Это напоминает нам, что предельная фаза это состояние с температурно-независимым устойчивым равновесием между идеальным порядком и частичным разупорядочением. Насыщенное состояние, то есть полностью упорядоченное, имеет место только в некоторых частных случаях.

#### 4.5.3.3. Длинноволновые фоновые флуктуации

Чтобы выяснить физический смысл модуля нелинейного преобразования (4.67), рассмотрим функцию отклика  $\tilde{G}(\xi) = (4\pi g\xi)^{-1} e^{-q\xi}$ , в которой  $q^{-2} = g\chi$ , а  $\chi$  это обобщенная восприимчивость [24]. Величина  $r_c = q^{-1}$  представляет из себя корреляционную длину короткодействующих флуктуаций. Эта последняя может быть непосредственно измерена в эксперименте по рассеянию, когда рассеиваемое излучение взаимодействует с параметром порядка (Рис.4.32) [26]. Введем обобщенное внешнее поле в уравнение (4.63) и получим выражение для функции  $\chi = (a_1 + 3a_2\eta^2)^{-1}$ , а затем вычислим модуль  $\kappa^2 = a_2/|g| = \varepsilon \cdot r_{c0}^{-2}$ , где  $r_{c0}$  это корреляционная длина вдали от точки фазового перехода ( $t \sim 1$ ), а  $\varepsilon$  - нормировочный коэффициент. Модуль  $\kappa$ , таким образом,

характеризует фоновые флуктуационные свойства физической системы, то есть свойства вне критической области.

#### 4.5.4. Температурный скейлинг как метод учета флуктуаций

Для полноты и общности рассмотренного метода учета влияния некритических флуктуаций на температурное поведение термодинамических параметров системы следует уточнить два момента.

Первое, мы рассмотрели случай только лишь однокомпонентного параметра порядка. Однако, в феноменологическом подходе, подобном теории Ландау, температурное поведение параметра порядка контролируется единственным коэффициентом  $a_1$  [см. (4.59) и (4.63)]. Коэффициент этот относится к квадратичному инварианту, построенному из компонент параметра порядка, вида  $a_1 I_1 = a_1 (\eta_1^2 + \dots \eta_n^2)$  в разложении свободной энергии и коэффициент  $a_1$  определяет единообразную функциональную форму температурной зависимости  $\eta_i(t)$  как для каждой компоненты многокомпонентного параметра порядка, так и для эффективного параметра порядка. Рисунок 4.29 является отличной иллюстрацией этого факта, поскольку универсальная функция на нем воспроизводит одинаково хорошо поведение и однокомпонентного ( $\beta$ -латунь), и двухкомпонентного ( $Sn$ ), и трехкомпонентного ( $PrAlO_3$ ) параметров порядка.

Второе, мы оперировали ограниченным до четвертой степени рядом разложения свободной энергии по компонентам параметра порядка, для которого, тем не менее, аргумент об исключительном влиянии коэффициента  $a_1$  при инварианте низшей степени по-прежнему действителен. Включение членов более высоких степеней модифицирует условия устойчивости фаз, уравнения границ их устойчивости и линий переходов между ними на фазовой диаграмме, но не затрагивает температурно-зависимую часть свободной энергии.

Таким образом, мы заключаем, что *ренормализационное преобразование в прямом пространстве* заменяет локальные атомные переменные компонентами феноменологического

параметра порядка, что сопровождается нелинейным *температурным скейлинговым преобразованием*.

Классическая теория Ландау, оперируя только малыми параметрами порядка, является теорией линейной. Именно поэтому оба параметра порядка, локальный микроскопический и усреднённый феноменологический, связанные линейным преобразованием, имеют идентичную температурную зависимость  $t^{1/2}$ . Рост величины параметра порядка делает такую ренормализацию (и теорию в целом) нелинейной.

Ренормализованная температура является фундаментальным термодинамическим вариационным параметром, в терминах которого теория однозначно предсказывает критические индексы, в то время как экспериментальные значения для них измеряются в реальной температурной шкале. Общей формой скейлингового преобразования является эллиптический интеграл первого рода.

#### **4.6. Применимость феноменологического подхода к фазовым переходам сильного первого рода и реконструктивным фазовым переходам**

##### **4.6.1.        *Заключительные замечания:        Специфика реконструктивных фазовых переходов***

Феноменологическое описание переходов второго и первого рода, а также реконструктивных, выполненное в настоящей главе, показывает существенные различия таких переходов в теоретическом плане. Например, скачкообразный фазовый переход из исходной фазы в предельную, вызванный *фиксированными* по величине вариационными параметрами, может привести к нарушению соотношения группа-подгруппа. Наблюдаемые при этом аномалии физических параметров кристалла демонстрируют характерные особенности, такие как скачок в виде ступеньки параметра порядка, отсутствие скачка теплоемкости и соответствующее скачкообразное снижение восприимчивости. Особенности фазовых диаграмм, содержащих предельные фазы, и специфическое пове-

дение фононных спектров при переходах в такие фазы тоже заслуживают пристального внимания.

Особенности переходов в предельные фазы находят отражение и в математических выражениях для критических величин. В частности, пространство параметра порядка учитывает периодичность в действии механизма перехода, так как механизм определяет симметрию параметра порядка. При выбранном *направлении* параметра порядка в пространстве базисных функций представления действие механизма определяется *величиной* параметра порядка, которая является либо периодической функцией критических смещений, либо скалярной функцией, испытывающей насыщение в зависимости от величины заполнения заданных позиций структуры. Как следствие, разложение энергии по эффективному параметру порядка зависит от величины последнего и для переходов типа смещения представляет собой ряд Фурье. Различные устойчивые фазы, в которые возможно превращение исходной, получаются минимизацией разложения энергии по микроскопическим вариационным параметрам. Это возможно из-за наличия *строго определенной* функциональной формы зависимости величины параметра порядка от локальных переменных, которая выводится из вариации решеточной функции, в свою очередь, строящейся в представлении волн плотности.

Для интерпретации переходов в предельные фазы в реальных системах, прежде всего, следует обратить внимание на такую проблему, как *выбор исходной фазы*.

#### 4.6.2. Исходная фаза и исходная структура

В классической теории Ландау структурных фазовых переходов исходной считается фаза максимальной симметрии, которая, за малым исключением, стабильна при более высоких температурах сразу ниже области существования расплава. Фазы более низкой симметрии характеризуются подгруппами ( $G_i$ ) группы симметрии исходной фазы  $G_0$ , а переходы в них индуцируются параметрами порядка, преобразующимися по неприводимым (или приводимым) представлениям группы  $G_0$ . Адекватность такой схемы подтвер-

ждается наблюдаемыми свойствами низкосимметричных фаз (доменной структурой, спонтанно возникшими макроскопическими тензорными величинами), которые могут непосредственно выведены из факта понижения симметрии  $G_0 \rightarrow G_i$ .

Для реконструктивных фазовых переходов ситуация не столь однозначна и выбор исходной фазы не всегда очевиден, а иногда и произволен. В большинстве случаев экспериментальные наблюдения *не помогают различить* исходную и «искаженную» фазы: соотношение группа подгруппа отсутствует, в обеих фазах могут наблюдаться ориентационные домены, каждая из структур может рассматриваться как *неискаженная* относительно макроскопических деформаций, которые обычно ограничиваются принадлежащими единственному тензору и включены в механизм реконструктивного превращения.

Произвольность выбора *исходной* структуры возникает главным образом в случае реконструктивных переходов типа смещения. В примерах, рассмотренных в разделах 4.2.1 и 4.2.2 можно было выбрать в качестве исходных структуры симметрии  $R6/mmm$  и  $6mm$  вместо использовавшихся  $R6_3/mmc$  и  $4mm$ , соответственно. В таком случае теряет смысл понятие «естественной» исходной фазы. Выбор «лучшей» исходной структуры в каждом конкретном случае определится физическими аргументами, такими как расположение фаз на диаграмме (предпочтение, как правило, отдается высокотемпературной фазе) или специфическими кристаллогеометрическими соображениями (наличие в одной из фаз плотнейшей упаковки атомов).

В рамках обобщенного феноменологического подхода неопределенность в выборе *реальной* исходной структуры может быть исключена при анализе *зависимости параметра порядка от критических смещений* и учете формы эффективного разложения свободной энергии. Например, в случае перехода  $R6_3/mmc \rightarrow R6/mmm$  из уравнения (4.8) и Рис.4.2 следует, что синусоидальная зависимость  $\eta(\xi)$  *симметрична* относительно оси смещений, а именно, и максимумы, и минимумы  $\pm \eta_{\max}(\xi)$  соответствуют *одной и той же* структуре симметрии  $R6/mmm$ . Иными словами, получа-

ется идентичная последовательность фаз для противоположных критических сдвигов. В результате эффективный термодинамический потенциал содержит члены только *четных* степеней  $|\eta(\xi)|$ . Подобная ситуация с зависимостью параметра порядка от  $\xi$  [уравнение (4.19) и Рис.4.10б] и разложением потенциала имеет место и при переходе  $4mm \rightarrow 6mm$ .

В противоположность этому, если переход типа смещения описывается *асимметричной* периодической зависимостью параметра порядка от критических смещений или, иными словами, когда максимумы и минимумы функции  $\eta(\xi)$  отвечают *разным* структурам, *выбор исходной структуры не произволен, и лишь одна фаза может играть роль исходной*. В этом случае, как видно,  $\eta(\xi)$  имеет более сложную функциональную форму, а эффективное разложение по параметру порядка неизбежно содержит *кубический инвариант*. Подобная ситуация реализуется при переходе  $\beta-\omega$ , который мы обсуждаем в Главе 5 и для которого исходная фаза кубической симметрии идентифицируется однозначно.

В случае реконструктивных переходов типа упорядочения никакой неопределённости не возникает – дифрактограмма позволяет однозначно отличить упорядоченную фазу от неупорядоченной. Даже если переход происходит между двумя по-разному упорядоченными структурами, можно предположить наличие *скрытой (гипотетической) разупорядоченной исходной структуры* (см. главу 6), которая является *максимальной подструктурой*, общей для двух упорядоченных.

#### 4.6.3. Предельные фазы и насыщенные фазы Ландау

На фазовых диаграммах, содержащих реконструктивные переходы, различают два типа фаз:

1) *Фазы Ландау*, для которых выполняется соотношение группа-подгруппа между структурами. Параметры порядка переходов между такими фазами демонстрируют обычные температурные зависимости, а стабильные состояния находятся путем миними-

зации термодинамического потенциала по *феноменологическому* параметру порядка.

2) *Предельные фазы*, как правило, не связанные подгрупповыми соотношениями с исходной фазой. Для них характерно *фиксированное (температурно-независимое)* значение параметра порядка, и они соответствуют экстремумам функции  $|\eta(\xi)|$  относительно вариационных параметров  $\xi$ . Отметим, что для таких фаз выполняется условие  $\frac{\partial^2 F}{\partial \xi^2} \geq 0$  и *границы областей их устойчивости совпадают с аналогичными для фаз Ландау*.

Если отсутствие подгрупповых соотношений между симметрией двух фаз однозначно указывает на реконструктивный характер перехода, то постоянство величины параметра порядка ниже точки перехода не является столь однозначным индикатором его реконструктивности. Например, в процессе перехода первого рода в фазу Ландау механизм перехода может привести структуру в состояние некоего предела до того, как это случится с функцией параметра порядка. Таковы случаи перехода жидкость-твердое тело [21] или некоторых сегнетоэлектрических и сегнетоэластических переходов [22], при которых спонтанная поляризация или спонтанная деформация демонстрируют насыщенные значения сразу после перехода. Этот класс переходов в «насыщенные фазы Ландау», при котором одновременно удовлетворяются условия:

$$\frac{\partial \eta}{\partial \xi} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{\partial^2 F}{\partial \xi^2} = 0 \quad (4.68)$$

ниже точки перехода, содержит и «незаконченные» реконструктивные переходы, для которых сохранение соотношения группа-подгруппа относительно исходной фазы связано со специфическими кристаллогеометрическими ограничениями. Такое может происходить при достижении атомами предела, связанного с плотнейшей их упаковкой. Примером могут служить и многоподрешеточные структуры, в которых «некритические» подрешетки удерживают симметрию подгруппы, в то время как смещения в «критической» подрешетке достигли термодинамического предела,

соответствующего экстремуму функции параметра порядка, и в этой изолированной подрешетке появились новые элементы симметрии. Такие примеры показывают, что именно насыщение параметра порядка, а не нарушение подгрупповых связей является истинным показателем перехода в предельную фазу. В работах [41,42] мы разобрали конкретные примеры «насыщенных фаз Ландау» в структурах актинидов, в которых несферичная эффективная форма атомов обеспечивает сохранение соотношения группа-подгруппа относительно исходной ОЦК структуры. Можно найти и примеры того, как насыщенная фаза Ландау превращается в предельную (см. пример ОЦК-ГПУ перехода в разделе 5.3.3).

#### ***4.6.4. Промежуточная природа механизмов реконструктивных переходов***

До сих пор для демонстрации теоретически выводимых особенностей поведения систем при реконструктивных переходах мы подчеркивали различия в характере переходов типа смещения и переходов типа упорядочения. Однако часто при анализе конкретных переходов оказывается, что два таких альтернативных механизма имеют коррелированное поведение. Это особенно справедливо по отношению к механизмам упорядочения в компактных структурах, которые практически всегда сопровождаются коллективными смещениями атомов (см. главу 6). Взаимодействие между механизмами смещения и упорядочения при реконструктивных переходах вызвано тем, что переходы реализуют, в определенном смысле, промежуточный процесс между смещением и упорядочением. Напомним для начала, как обычно описывают механизмы обоих типов переходов.

Система, испытывающая чистый переход типа упорядочения, может рассматриваться как набор позиций, *фиксированных в пространстве*, заполненных группами неидентичных объектов: атомами и вакансиями, атомами или ионами разных элементов и т.п. Процесс упорядочения вызывает перераспределение объектов по позициям без, в первом приближении, сдвигов самих позиций. Строго говоря, симметрия функции распределения вероятностей и



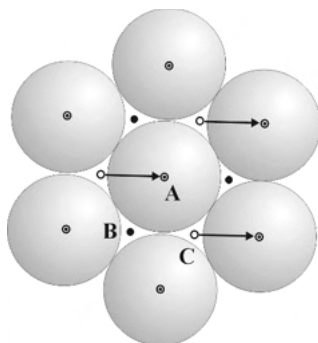


Рис.4.33. Плотнейшая упаковка атомов. А, В и С – три позиции, занимаемых атомами в базисном слое (А) и последовательных слоях (В и С).

соответствующая группа симметрии, определяемая экспериментом, являются результатом усреднения реального распределения атомов. Полное совпадение функций распределения разных типов частиц с реальным распределением атомов достигается только в полностью упорядоченном состоянии.

В системах, испытывающих чистые переходы типа смещения, кристаллографические позиции полностью заполнены идентичными частицами, которые сдвигаются в процессе перехода. Этот процесс приводит к *неэквивалентности* кристаллографических позиций (позиций Уайкофа), занимаемых атомами, в исходной фазе считавшихся химически и кристаллографически идентичными. В любом случае, атомы не участвуют в диффузии между позициями. Имеется и существенное различие в динамике двух типов переходов. Диффузионное перемещение атомов в процессе упорядочения является некоррелированным, в то время как смещения атомов при соответствующем переходе — это процесс коллективный.

В такой классической схеме скачкообразный фазовый переход из исходной в предельную фазу соответствует *промежуточному (между смещением и упорядочением) характеру* механизма. С одной стороны, реконструктивный переход типа смещения непосредственно из исходной фазы в предельную

перебрасывает атомы из одной фиксированной позиции в другую, без возможности нахождения в промежуточных точках, но при этом смещения атомов носят коллективный, коррелированный характер. С другой стороны, при реконструктивном переходе типа упорядочения некоррелированность атомной диффузии существенно ограничена. Это отчетливо проявляется при переходе между плотноупакованными структурами. В механизме перехода перемещение отдельно взятого атома из позиции А в позицию В требует создания высокоэнергичных дефектов, что связано с отсутствием вакантных междуузельных позиций. Таким образом, энергетически более выгодным оказывается одновременный (коллективный) сдвиг всех атомов слоя А. И хотя смещение выглядит некоррелированным, в действительности корреляция имеет место: если исходная укладка слоев неупорядоченна, например, ABCBA..., а второй слой В, сдвигаясь вслед за первым, оказывается в позиции С, это вызывает смещение последующих слоев, которые уже не могут занимать позицию С в новой структуре именно из-за геометрических ограничений.

Например, в случае механизма переупорядочения ГЦК–ГПУ, описываемого в главе 6, переупорядочение слоев между двумя укладками с очевидностью оказывается коррелированным. Трехслойная ГЦК периодическая укладка ABCABC... заменяется двухслойной ГПУ ABABAB... укладкой. Такое превращение может быть реализовано периодически повторяющимся смещением каждой инвариантной пары АВ: СА сдвигается в направлении  $C \rightarrow A$  (Рис.4.33) и становится парой АВ, в то время как ВС смещается от В к А, тоже становясь АВ. Следующая пара АВ остается на месте и т.д. Таким образом, *процесс переупорядочения становится периодически коррелированным*. Примеры, рассмотренные в последующих главах, показывают, что механизмы реконструктивных переходов допускают непрерывный *кроссовер* от упорядочения к смещению. Это становится возможным вследствие *неизменности* величины параметра порядка, который *постоянен и имеет максимальное значение* в предельной фазе, когда переход происходит из предельной упорядоченной фазы в предельную фазу смещения.

#### 4.6.5. Степень прерывности фазового перехода первого рода

В заключение подчеркнем, что обобщенный феноменологический подход, представленный в настоящей главе, содержит общую меру прерывности перехода первого рода, которая соответствует величине параметра порядка  $|\eta(\xi)|$  как функции первичных вариационных переменных. Эта степень скачкообразности перехода первого рода может быть точно вычислена при сравнении исходной и конечной структур связанных переходом фаз. Она нелинейно изменяется от нуля (для перехода второго рода) до единицы (для перехода в предельную фазу) и дополняет обычно используемые для подобных оценок скрытую теплоту перехода, скачок параметров решетки, величины смещений атомов, скачок энтропии и прочие. В последующих главах мы продемонстрируем применение такого критерия.

#### 4.7. Литература

1. Л.Д.Ландау, *ЖЭТФ* **7** (1937) 19 и **7** (1937) 627.
2. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, *Статистическая физика* (Наука, Москва, 1976).
3. J. J. Binney, N. J. Dowrick, A. J. Fisher, and M. E. J. Newman, *The Theory of Critical Phenomena* (Clarendon Press, Oxford, 1992).
4. K. G. Wilson and J. Kogut, *Phys. Rep.* **12C** (1974) 75.
5. Th. Niemeijer and J. M. J. van Leeuwen. In *Phase Transitions and Critical Phenomena*, ed. by C. Domb and M. S. Green (Academic Press, London, 1976) Vol. 6, p. 425.
6. V. P. Dmitriev, S. B. Rochal, Yu. M. Gufan and P. Toledano, *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 1958.
7. V. P. Dmitriev, S. B. Rochal, Yu. M. Gufan and P. Toledano, *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 844.
8. V. P. Dmitriev, S. B. Rochal, Yu. M. Gufan and P. Toledano, *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 2495.
9. Ю.М.Гуфан, В.П.Дмитриев, П. Толедано, *ФТТ* **30** (1988) 1057.
10. V. P. Dmitriev, Yu. M. Gufan and P. Toledano, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 7248.

11. W. Fisher, E. Koch, in *International Tables for Crystallography*, edited by T. Hahn (Kluwer Ac. Press, Dordrecht, 1996); Vol. A, p. 825.
12. Н. Парсонидж, Л. Стейвли. *Беспорядок в кристаллах*. Пер. с англ. (Мир, Москва, 1982).
13. Ч.С.Баррет, *Структура металлов*. Пер. с англ. (Металлургия, Москва, 1984).
14. W. L. Bragg, *The Crystalline State* (MacMillan, New York, 1934).
15. H. S. Green and C. A. Hurst, *Order-disorder Phenomena* (Interscience, New York, 1964).
16. Ж.-К.Толедано, П.Толедано, *Теория Ландау фазовых переходов*. Пер. с англ. (Мир, Москва, 1994). Гл 3.
17. P. Toledano and V. Dmitriev, *Reconstructive Phase Transitions in Crystals and Quasicrystals* (World Scientific, Singapore, 1996).
18. О.В.Ковалев, *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп* (Наука, Москва, 1986).
19. А.П.Леванюк, Д.Г.Санников, *ФТТ* **18** (1976) 1927.
20. S. T. Bowden, *The Phase Rule and Phase Relations* (MacMillan, London, 1945).
21. H. N. V. Temperley, *Changes of State* (Interscience, New York, 1956).
22. *Landolt-Bornstein Tables for Ferro- and Antiferroelectric Substances* (Springer-Verlag, Berlin, 1969), vol.3, group 3.
23. Г.Стенли, *Фазовые переходы и критические явления*. Пер. с англ. (Мир, Москва, 1973).
24. А.З.Паташинский, В.Л.Покровский, *Флуктуационная теория фазовых переходов* (Наука, Москва, 1982).
25. A. Aharony and B.I. Halperin, *Phys. Rev. Lett.* **35** (1975) 1308.
26. J. Als-Nielsen and R. J. Birgeneau, *Amer. J. Phys.* **45** (1977) 554.
27. А.П.Леванюк, *ЖЭТФ* **36** (1959) 810.
28. В.Л.Гинзбург, *ФТТ* **2** (1960) 2031.
29. V. L. Ginzburg, A. P. Levanyuk and A. A. Sobyenin, in *Modern Problems in Condensed Matter Sciences*, Eds. V. M. Agranovich and A. A. Maradudin (North-Holland, Amsterdam, 1983), v.5, Ch.1.
30. V. L. Ginzburg, A. P. Levanyuk and A. A. Sobyenin, *Ferroelectrics* **73** (1987) 171.
31. V. I. Yukalov, *Physics Reports* **208** (1991) 395.

- 32. V. I. Yukalov, *Intern. J. of Mod. Phys.* **17** (2003) 2333.
- 33. H. T. Davis, *Introduction to Nonlinear Differential and Integral Equations*, (Dover, New York, 1962).
- 34. P. Townsend and J. Sutton, *Phys. Rev.* **128** (1962) 591.
- 35. J. Bardeen, L.N. Cooper, and J.R. Shriver, *Phys. Rev.* **108** (1957) 1175.
- 36. Л.П.Горьков, *ЖЭТФ* **36** (1959) 1918.
- 37. R. J. Birgeneau, J. K. Kjems, G. Shirane, and L. G. Van Uitert, *Phys. Rev. B* **10** (1974) 2512.
- 38. J. C. Norvell and J. Als-Nielsen, *Phys. Rev. B* **2** (1970) 277.
- 39. D. R. Chipmann and C. B. Walker, *Phys. Rev. B* **5** (1972) 3823.
- 40. O. Rathmann and J. Als-Nielsen, *Phys. Rev. B* **9** (1974) 3921.
- 41. Л.Г.Чачиани, В.П.Дмитриев, П.Толедано, *ФТТ* **32** (1990) 2298.
- 42. B. Mettout, V. Dmitriev, M. Ben-Jaber, P. Toledano, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 6908.

## Глава 5

### Реконструктивные Фазовые Переходы Типа Смещения

#### 5.1. Введение

Среди примеров, рассмотренных в предыдущих главах, переходы типа смещения наиболее наглядно представляют специфику механизмов переходов в предельные фазы. В экспериментальном плане именно данные о типичных реконструктивных переходах типа смещения дают нам подтверждения их особенностей: наличие стабильных фаз Ландау и предельных фаз на фазовых диаграммах, существование двух типов поворотных доменов в исходной ОЦК фазе железа, данные электронной и рентгеновской дифракции, идентифицирующие направления смещения атомов при переходе и наличие специальных позиций, достижение которых обеспечивает повышение симметрии от ромбоэдрической до гексагональной в  $\omega$ -фазе титана, отсутствие смягчения фононов при переходе  $\beta$ - $\omega$  или частичное смягчение вблизи некоторых точек ОЦК зоны Бриллюэна при мартенситных переходах в литии и натрии.

Механизмы смещения при переходах сильного первого рода и реконструктивных переходах демонстрируют весьма сложное поведение, и хотя обобщенная феноменологическая теория позволяет вписать множество его деталей в единую картину перехода, мы не станем разбрасываться, обсуждая детали множества возможных

механизмов. Сконцентрируемся в дальнейшем на нескольких примерах и покажем, как в рамках обобщенного подхода решаются типичные проблемы: учет упругих напряжений и деформаций, возникновение дефектов, роль решеточных нестабильностей, особенности термодинамики мартенситных превращений, особенности поведения кристалла, предшествующие мартенситному переходу.

Прежде всего, мы продемонстрируем применимость обобщенного подхода на примере переходов в простых металлах, поскольку простота их структур позволяет наглядно представить механизмы и эффекты, имеющие место в процессе переходов. Рассмотрим проведем, усложняя сценарии переходов от сравнительно простого перехода  $\beta$ – $\omega$  в *Ti* и *Zr* к более сложным мартенситным превращениям в *Li* и *Na*.

## 5.2. Переход $\beta$ – $\omega$

### 5.2.1. Механизм перехода

Переход  $\beta$ – $\omega$  наблюдается в чистых металлах титане, цирконии, гафнии и некоторых их сплавах (*TiCr*, *TiV*, *TiMo*, *TiNb*, *ZrNb*...) [1]. *Ti* и *Zr* имеют похожие фазовые диаграммы, показанные схематически на Рис.5.1а [2]. Линия прямых переходов  $\beta$ – $\omega$  начинается в точке 9 ГПа/940К в *Ti* и 6 ГПа/970К в *Zr*, промежуточная гексагональная фаза  $\alpha$  (ГПУ) стабильна при комнатной температуре и атмосферном давлении. Переход полностью обратим, характеризуясь малой скрытой теплотой и узкой областью гистерезиса [3].

$\beta$ -Фаза имеет объёмно-центрированную кубическую структуру, а под  $\omega$ -фазой подразумевают две слегка отличающиеся структуры: гексагональную (пр.гр. *P6/mmm*, *Z*=3) [4] или ромбоэдрическую (пр.гр. *C $\bar{3}m$* , *Z*=3) [5], последняя получается из «идеальной» гексагональной при малых концентрациях добавок (1.2% кислорода в *Ti<sub>3</sub>V*) или в более концентрированных сплавах (*TiCr*, *ZrNb*) [1].

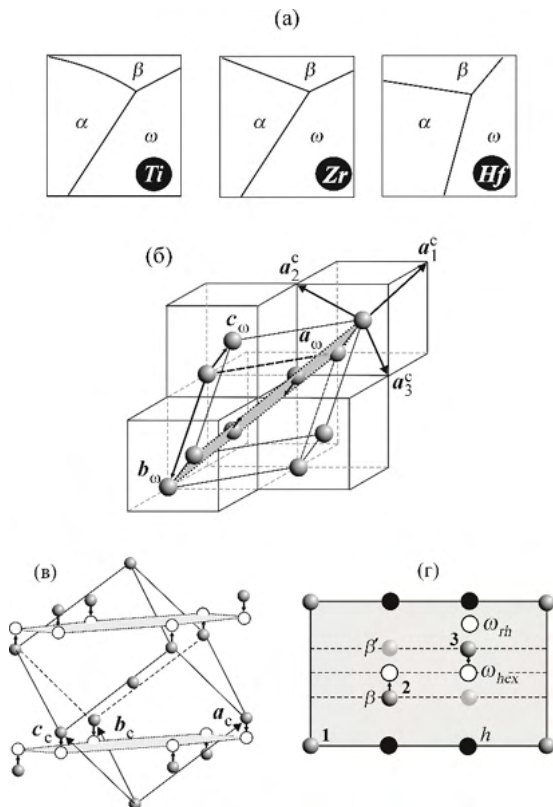


Рис.5.1. (а) Фазовые диаграммы *Ti*, *Zr*, и *Hf*. (б) Вложение гексагональной ячейки  $\omega$  в кубическую структуру  $\beta$ . Серым цветом выделена кубическая плоскость  $(0\bar{1}1)$ . (в) Антипараллельные смещения атомов кубической структуры  $\beta$ , приводящие к формированию гексагональных слоев  $\omega$ -фазы. (г) Критические смещения вдоль кубического направления  $[111]$ , приводящие к переходу в  $\omega$ -фазу. Закрашенные серые, черные и белые окружности показывают позиции в фазах  $\beta$  и  $\beta'$ ,  $\omega_{\text{hex}}$ ,  $h$ , соответственно.

В титане средние смещения атомов *Ti* из позиций, занимаемых в фазе  $\beta$ , к позициям в фазе  $\omega$  однозначно определяются методами электронной или рентгеновской дифракции [6,7]. Смещения эти происходят вдоль направления  $[111]$  кубической ячейки, которая параллельна оси  $c$  гексагональной решетки (Рис.5.1б). Антипараллельные смещения атомов вдоль указанного направ-



ления и формирование гексагональных слоев в  $\omega$ -фазе показаны на Рис. 5.1в. На рисунке 5.1г представлены плоскости  $(0\bar{1}1)$  кубической структуры, и можно видеть, что угловые атомы гексагональной ячейки не смещаются при переходе, а оставшиеся два атома, находящиеся внутри ячейки, смещаются вдоль  $[111]_c$ . В зависимости от величины смещений этих атомов возможна стабилизация одной из пяти фаз:

1)  $\beta$ -Фаза, соответствующая несмещенным положениям атомов. Симметрия этой исходной структуры  $Im\bar{3}m$  с одним атомом в примитивной ячейке ( $Z=1$ ).

2) Гексагональная  $\omega$ -фаза (далее обозначается как  $\omega_h$ ), которая возникает при смещениях атомов металлов на  $\pm a\sqrt{3}/12$ , где  $a$  это параметр ячейки Браве кубической фазы  $\beta$ . Такая фаза имеет симметрию  $P6/mmm$  с  $Z=3$ .

3)  $\beta'$ -Фаза, изоструктурная фазе  $\beta$ , возникает при сдвигах атомов на  $\pm a\sqrt{3}/6$ , но может быть получены из структуры  $\beta$  поворотом на  $\pi/3$  вокруг  $[111]$ , то есть является поворотным доменом структуры  $\beta$ .

4) Фаза  $h$ , возникающая при сдвигах на  $a\sqrt{3}/3$ . Ее группа симметрии ( $P6/mmm$ ) совпадает с группой фазы  $\omega_h$ , но структура содержит лишь один атом в элементарной ячейке.

5) Ромбоэдрическая  $\omega$ -фаза ( $\omega_h$ ), возникающая при антипараллельных сдвигах атомов на произвольное расстояние вдоль  $[111]$ . Симметрия такой фазы  $C\bar{3}m$  с  $Z=3$ .

При переходе в ромбоэдрическую  $\omega_h$ -фазу и утроении объема ячейки исходная однократная позиция  $(000)$  расщепляется на две позиции: однократную  $(000)$  и двукратную  $(1/3 \ 2/3 \ z)$ . Характеристикой структурного искажения является  $\xi = z - 1/3$ , то есть величина смещения вдоль направления  $[111]$  кубической структуры  $\beta$ . На Рис.5.1г, который представляет сечение гексагональной ячейки симметрии  $C\bar{3}m$  вдоль оси третьего порядка, видно, что специальные величины смещений  $\xi = a\sqrt{3}/12$  ( $1/6$  в единицах  $a\sqrt{3}/2$ ) трансформируют ромбоэдрическую  $\omega_h$  в гексагональную  $\omega_h$ -фазу. Новая координата позиции, занимаемой атомом  $z = 1/6 + 1/3 = 1/2$

соответствует их нахождению в симметричном положении, *создающим новые элементы в структуре, входящие в состав голоэдрики кристаллической решетки*. В частности, появляются плоскости отражения, перпендикулярные оси третьего порядка и поворотные оси шестого порядка, направленные вдоль  $[111]_c$ . В результате, соотношение группа-подгруппа относительно симметрии исходной фазы нарушается, хотя оно выполняется для смещений произвольной величины, приводящих в  $\omega_h$ -фазу. Более того, величины смещений, приводящие к такому эффекту, могут повторяться периодически при переходе атомов в соседние ячейки (Рис. 5.1г). Таким образом, при смещениях на расстояния  $a\sqrt{3}/2$ ,  $7a\sqrt{3}/12$ ,  $4a\sqrt{3}/6$  и  $5a\sqrt{3}/6$  получается последовательность фаз  $\beta$ ,  $\omega$ ,  $\beta'$  и  $h$ .

### 5.2.2. Направление вектора параметра порядка в $\varepsilon$ -пространстве

Базисные векторы структуры  $\omega_h$  выражаются через такие же для ОЦК  $\beta$ -структуры (не Браве, а примитивной ячейки), как это показано на Рис.5.1б следующим образом [8]:

$$\mathbf{a}_\omega = \mathbf{a}_\beta - \mathbf{b}_\beta, \quad \mathbf{b}_\omega = \mathbf{b}_\beta - \mathbf{c}_\beta, \quad \mathbf{c}_\omega = \mathbf{a}_\beta + \mathbf{b}_\beta + \mathbf{c}_\beta. \quad (5.1)$$

Волновым вектором зоны Бриллюэна, выражающим понижение трансляционной симметрии, согласно соотношениям (5.1), является (в обозначениях Ковалева) [9]:

$$\mathbf{k}_7 = \frac{1}{3}(\mathbf{a}_\beta^* + \mathbf{b}_\beta^* + \mathbf{c}_\beta^*), \quad (5.2)$$

где  $\mathbf{a}_\beta^*$ ,  $\mathbf{b}_\beta^*$ , и  $\mathbf{c}_\beta^*$  это обратные векторы решетки  $\beta$ -структуры. Вектор  $\mathbf{k}_7$  расположен на линии  $\Lambda$  ОЦК зоны Бриллюэна, а звезда  $\{\mathbf{k}_7\}$  этого вектора инвариантна относительно преобразований точечной группы  $3m\bar{1}$  [8] и содержит *восемь лучей*:

$$\mathbf{k}_7^1 = \frac{1}{3}(\mathbf{a}_\beta^* + \mathbf{b}_\beta^* + \mathbf{c}_\beta^*), \quad \mathbf{k}_7^2 = \frac{1}{3}(-3\mathbf{a}_\beta^* + \mathbf{b}_\beta^* + \mathbf{c}_\beta^*),$$

Таблица 5.1. Матрицы неприводимых представлений  $\tau_1$  и  $\tau_3$  (в обозначениях Ковалева [8]), образующих векторное представление точечной группы  $3\bar{m}$ . Обозначения элементов соответствуют точечной группе симметрии  $m\bar{3}m$  кубической  $\beta$ -фазы.  $\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$

$3\bar{m}$	1	$3_2^{xyz}$	$3^{xyz}$	$m_{\bar{x}y}$	$m_{\bar{y}z}$	$m_{\bar{z}x}$
$\tau_1$	1	1	1	1	1	1
$\tau_3$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \varepsilon & 0 \\ 0 & \varepsilon^2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \varepsilon^2 & 0 \\ 0 & \varepsilon \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & \varepsilon \\ \varepsilon^2 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & \varepsilon^2 \\ \varepsilon & 0 \end{bmatrix}$

$$\mathbf{k}_7^3 = \frac{1}{3}(\mathbf{a}_\beta^* - 3\mathbf{b}_\beta^* + \mathbf{c}_\beta^*), \mathbf{k}_7^4 = \frac{1}{3}(\mathbf{a}_\beta^* + \mathbf{b}_\beta^* - 3\mathbf{c}_\beta^*), \mathbf{k}_7^{i+4} = -\mathbf{k}_7^i.$$

Неприводимые представления, по которым преобразуются векторы смещений атомов в  $\beta$ -структуре, и включающие все лучи звезды  $\{\mathbf{k}_7\}$ , индуцируются двумя «малыми» представлениями  $\tau_1(A_1^z)$  и  $\tau_3(E^{xy})$ , входящими в векторное представление точечной группы  $3\bar{m}$ , матрицы которых приведены в таблице 5.1. Соответствующие восьми- и шестнадцатимерные представления  $\tau_1(\mathbf{k}_7)$  и  $\tau_3(\mathbf{k}_7)$  описывают смещения атомов и вдоль направления  $[111]$  (продольные фононы), и в плоскости  $(111)$  кубической структуры (поперечные фононы). Представление  $\tau_3(\mathbf{k}_7)$  не связано с механизмом перехода  $\beta$ - $\omega$ , поэтому необходимо обратиться к представлению  $\tau_1(\mathbf{k}_7)$ . Используя матрицы этого представления (группу образа), приведенные в таблице 5.2, можно установить возможные низкосимметричные фазы, группы симметрии которых будут подгруппами  $Im\bar{3}m$  (см. раздел 1.3.3.2) и которые станут результатом фазового перехода из исходной структуры  $\beta$  путем антипараллельных смещений атомов вдоль направления  $[111]$  и эквивалентных диагоналей куба. Среди 21 возможных устойчивых состояний, список которых можно найти в [9] (стр.199), только два имеют кристаллическую структуру с утроенной по сравнению с ОЦК элементарной ячейкой, то есть соответствуют уравнению (5.1). Эти

Таблица 5.2. Матрицы-генераторы неприводимого представления  $\tau_l(\mathbf{k}_7)$ . В виде столбцов представлены диагональные матрицы.  $\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$ .

$a_\beta$	$b_\beta$	$c_\beta$	$\{2_x 0\}$	$\{2_y 0\}$
$\begin{bmatrix} \varepsilon \\ 1 \\ \varepsilon \\ \varepsilon \\ \varepsilon^* \\ 1 \\ \varepsilon^* \\ \varepsilon^* \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \varepsilon \\ \varepsilon \\ 1 \\ \varepsilon \\ \varepsilon^* \\ \varepsilon^* \\ 1 \\ \varepsilon^* \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \varepsilon \\ \varepsilon \\ \varepsilon \\ 1 \\ \varepsilon^* \\ \varepsilon^* \\ \varepsilon^* \\ 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & 1 & & & & & & \\ 1 & & & & & & & \\ & & 1 & & & & & \\ & & & 1 & & & & \\ & 1 & & & 1 & & & \\ & & & & & 1 & & \\ & & & & & & 1 & \\ & & & & & & & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & & 1 & & & & & \\ & & & 1 & & & & \\ 1 & & & & & & & \\ & 1 & & & & & & \\ & & & & 1 & & & \\ & & & & & 1 & & \\ & & & & & & 1 & \\ & & & & & & & 1 \end{bmatrix}$
$\{3_2^{xyz} 0\}$	$\{2_{\bar{x}y} 0\}$	$\{\bar{1} 0\}$		
$\begin{bmatrix} 1 & & & & & & & \\ & 1 & & & & & & \\ & & 1 & & & & & \\ & 1 & & & & & & \\ & & 1 & & & & & \\ & & & 1 & & & & \\ & & & & 1 & & & \\ & & & & & 1 & & \\ & & & & & & 1 & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & & & 1 & & & & \\ & & & & 1 & & & \\ & & & & & 1 & & \\ & & & & & & 1 & \\ 1 & & & & & & & \\ & 1 & & & & & & \\ & & 1 & & & & & \\ & & & 1 & & & & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & & & 1 & & & & \\ & & & & 1 & & & \\ & & & & & 1 & & \\ & & & & & & 1 & \\ 1 & & & & & & & \\ & 1 & & & & & & \\ & & 1 & & & & & \\ & & & 1 & & & & \end{bmatrix}$		

фазы имеют симметрию  $P3m1$  и  $C\bar{3}m$ , реализуясь, когда шесть коэффициентов  $\eta_i$  при базисных функциях равны нулю, а два, при  $\varphi_{k1}$  и  $\varphi_{k5}$ , отличны от нуля.

Базисные функции  $\varphi_{k1}$  и  $\varphi_{k5}$  могут быть построены из векторов смещений  $\xi_i$  ( $i=1 \div 27$ ) двадцати семи атомов, входящих в расширенную ячейку. Получаем:

$$\begin{aligned} \varphi_{k1} = & c_{\omega} \{ (\xi_1 + \xi_8 + \xi_{12} + \xi_{13} + \xi_{14} + \xi_{15} + \xi_{17} + \xi_{20} + \xi_{21}) \\ & + \varepsilon (\xi_2 + \xi_3 + \xi_4 + \xi_{16} + \xi_{18} + \xi_{19} + \xi_{22} + \xi_{23} + \xi_{25}) \\ & + \varepsilon^* (\xi_5 + \xi_6 + \xi_7 + \xi_9 + \xi_{10} + \xi_{11} + \xi_{24} + \xi_{26} + \xi_{27}) \}; \\ \varphi_{k5} = & c_{\omega} \{ -(\xi_1 + \xi_8 + \xi_{12} + \xi_{13} + \xi_{14} + \xi_{15} + \xi_{17} + \xi_{20} + \xi_{21}) \\ & - \varepsilon (\xi_2 + \xi_3 + \xi_4 + \xi_{16} + \xi_{18} + \xi_{19} + \xi_{22} + \xi_{23} + \xi_{25}) \} \end{aligned}$$

$$-\varepsilon^*(\xi_5 + \xi_6 + \xi_7 + \xi_9 + \xi_{10} + \xi_{11} + \xi_{24} + \xi_{26} + \xi_{27})\}. \quad (5.3)$$

Из таблицы в книге [9] (р.199) следует, что равновесное состояние симметрии  $P3m1$  соответствует равновесным соотношениям для компонент параметра порядка  $\eta_1 \neq \eta_5 \neq 0$ ,  $\eta_{\neq 1,5} = 0$ . Это соответствует *неравным* антипараллельными смещениями атомов, обозначенных как 2 и 3 на Рис.5.1г. Фаза симметрии  $R\bar{3}m$ , идентифицируемая как  $\omega_{rh}$  и реализующаяся при *одинаковых по величине смещениях*, задается условиями:

$$\eta_1 = \eta_5 \neq 0, \eta_{\neq 1,5} = 0, \quad (5.4)$$

Которые могут быть выражены для симметрично-эквивалентных атомов как:

$$\varphi_{k1} = \varphi_{k5} = (\xi_{19} - \xi_{27}) \cdot c_{\omega}. \quad (5.5)$$

Иными словами, *направление вектора восьмимерного параметра порядка, определяющего переход  $\beta \rightarrow \omega_h$ , в пространстве  $\varepsilon_8$  представления  $\tau_1(\mathbf{k}_7)$  определяется равновесными условиями (5.4)*. В следующем разделе мы используем эти условия для получения функциональной зависимости модуля параметра порядка  $|\eta|$  от величины  $\xi$  антипараллельных смещений.

### 5.2.3. Периодичность величины параметра порядка

Запишем решеточную функцию, учитывающую все атомы расширенной ячейки, в переменных  $\mathbf{r}_j$  их смещений вдоль направления  $[111]$  из положений, занимаемых в структуре  $\beta$ :

$$\psi(\mathbf{r}_j) = \frac{1}{27} \sum_{j=1}^{27} \sum_{m=1}^8 (A_j \cdot \exp \{i\mathbf{k}_7^{(m)}(\mathbf{R}_j^0 - \mathbf{r}_j)\} + c. c.) , \quad (5.6)$$

где суммирование проводится по всем 27 атомам расширенной ячейки, позиции которых задаются векторами  $\mathbf{R}_j^0$ , и по всем восьми лучам звезды  $\mathbf{k}_7^{(m)}$ . Ограничившись подструктурой, определяемой двумя «активными» лучами  $\mathbf{k}_7^{(1)} = -\mathbf{k}_7^{(5)}$ , соответствующими антипа-

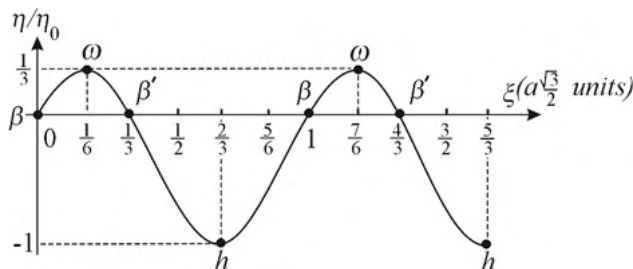


Рис. 5.2. Зависимость модуля вектора параметра порядка  $|\eta(\xi)|$  от величины смещения  $\xi$  при переходе  $\beta \rightarrow \omega$  согласно уравнению (5.9).

параллельным смещениям  $\xi_1$  и  $\xi_2$ , которые образуют механизм перехода  $\beta \rightarrow \omega_{rh}$ , мы сводим суммирование к трем атомам, входящим в ячейку  $\omega_{rh}$ . Уравнение (5.6) упрощается таким образом до выражения:

$$\psi(\xi_1, \xi_2) = \frac{A}{3} \left[ 1 + \exp \frac{4\pi i}{a\sqrt{3}} \left( \frac{a}{2\sqrt{3}} + \xi_1 \right) + \exp \frac{4\pi i}{a\sqrt{3}} \left( \frac{a}{\sqrt{3}} - \xi_2 \right) \right] + c. c., \quad (5.7)$$

в котором первый член в скобках соответствует неподвижному атому номер 1 (Рис.5.1г), а второе и третье слагаемые в скобках – атомам 2 и 3, смещающимся в противоположных направлениях. В  $\omega_{rh}$ -фазе величины смещений равны:  $\xi_1 = \xi_2 = \xi$ , а в  $\beta$ -фазе они равны нулю:  $\xi_1 = \xi_2 = 0$ . Таким образом, решеточная функция приобретает вид:

$$\psi_{\omega_{rh}}(\xi) = A \left[ \sin \left( \frac{4\pi\xi}{a\sqrt{3}} + \frac{\pi}{6} \right) - \frac{1}{2} \right]. \quad (5.8)$$

В  $\beta$ -фазе  $\psi_\beta = 0$ . Зависимость величины параметра порядка  $|\eta(\xi)|$  от величины смещений  $\xi$ , определяемая изменением  $\delta\psi(\xi) = \psi_{\omega_{rh}} - \psi_\beta = \psi_{\omega_{rh}}$  с точностью до нормировки  $\eta_0$  получается идентичной функции (5.8):

$$|\eta(\xi)| = \eta_0 \left\{ \sin[f(\xi)] - \frac{1}{2} \right\} \quad (5.9)$$

$$c.f(\xi) = \{ (4\pi\xi/a\sqrt{3}) + \pi/6 \}.$$

На Рис.5.2 показан график функции  $|\eta(\xi)|/\eta_0$ . Легко видеть, что при последовательных критических смещениях  $\xi$  наблюдается периодическая последовательность фаз  $\beta$ ,  $\omega_h$ ,  $\beta'$  и  $h$ . А именно, при  $\xi=0, 1, 2, 3, \dots$  (в единицах  $a\sqrt{3}/2$ ) имеем  $\eta = 0$  в исходной  $\beta$ -фазе; при  $\xi=1/6, 7/6, 13/6, \dots$  и  $\eta/\eta_0=1/3$  стабильна  $\omega_h$ -фаза; при  $\xi=1/3, 4/3, 7/3, \dots$  происходит возврат в состояние  $\eta=0$  ( $\beta'$ -фаза) и при  $\xi=2/3, 5/3, 8/3, \dots$   $\eta/\eta_0=-1$  реализуется  $h$ -фаза. При всех других произвольных смещениях  $\xi$ , стабильна  $\omega_{rh}$ -фаза.

#### 5.2.4. Теоретическая фазовая диаграмма для перехода $\beta-\omega$

Функция  $|\eta(\xi)|$ , как это демонстрируют уравнение (5.9) и Рис.5.2, *не является симметричной* относительно фаз  $\beta$  и  $\omega_h$ . В главе 4 (раздел 4.6.2) подчеркивалось, что асимметрия указывает на то, что  $\beta$  это естественная исходная фаза для перехода  $\beta-\omega$ , а  $\omega_h$  таковой быть не может. Этот факт должен найти отражение и в форме разложения свободной энергии, который, как мы покажем, содержит *кубический* инвариант, и в асимметрии соответствующей фазовой диаграммы.

Используя трансформационные свойства матриц из Табл.5.5 и предполагая ограничить разложение четвертыми степенями по компонентам параметра порядка, получаем четыре независимых инварианта:

$$I_0 = \sum_{i=1}^8 \eta_i^2, \quad I_1 = \sum_{i=1}^8 \eta_i^3, \quad I_2 = \eta_1 \eta_2 \eta_3 \eta_4 + \eta_5 \eta_6 \eta_7 \eta_8, \\ I_3 = \sum_{i \neq j \neq k \neq l} \eta_i \eta_j \eta_k \eta_l - I_2. \quad (5.10)$$

Равновесные условия (5.4) приводят их к  $I_2=I_3=0$ ,  $I_0=\eta^2$ ,  $I_1=\eta^3$ . Эффективный термодинамический потенциал имеет, таким образом, форму:

$$F=F_0(P,T)+a_1|\eta(\xi)|^2 + b_1|\eta(\xi)|^3 + a_2|\eta(\xi)|^4. \quad (5.11)$$

Минимизация относительно  $\xi$  с учетом (5.9) приводит к уравнению состояния:

$$\left\{ \sin[f(\xi)] - \frac{1}{2} \right\} \cdot \cos[f(\xi)] \cdot \left\{ 2a_1 + 3b_1 \cdot \left[ \sin(f(\xi)) - \frac{1}{2} \right] \right\} + 4a_2 \left[ \sin[f(\xi)] - \frac{1}{2} \right]^2 = 0. \quad (5.12)$$

Учет условий стабильности  $\partial^2 F / \partial \xi^2 \geq 0$  окончательно устанавливает список устойчивых фаз:

(1) исходная фаза  $\beta$  (или  $\beta'$ ), соответствующая  $\eta=0$ ,  $\sin[f(\xi)]=1/2$  и  $a_1 \geq 0$ ;

(2) фаза  $\omega_h$ , задаваемая уравнением  $\partial \eta / \partial \xi = 0$  при значениях  $\eta=1/3$ , а именно, при  $\cos[f(\xi)]=0$  и  $\sin[f(\xi)]=+1$ . Область устойчивости этой фазы определяется неравенством  $a_1 \leq (-3b_1 - 2a_2)/4$ ;

(3) фаза  $h$ , в которой выполняются условия  $\partial \eta / \partial \xi = 0$ ,  $\eta = -1$ , выражаемые также уравнениями  $\cos[f(\xi)] = 0$  и  $\sin[f(\xi)] = -1$ . Такая фаза стабильна при  $a_1 \leq 9(b_1 - 2a_2)/4$ ;

(4) фаза  $\omega_h$ , совпадающая с классическим решением уравнения состояния  $\partial F / \partial \eta = 0$ ,  $-1 < \eta < 1/3$ ,  $\eta \neq 0$ . Существуют два (зависящих от температуры) решения уравнений состояния:

$$\sin(f(\xi)) = \frac{1}{2} + \left\{ -3b_1 \pm \sqrt{9b_1^2 - 32a_1a_2} \right\} / 8a_2,$$

относящихся к двум ( $\omega_{rh}^+$  и  $\omega_{rh}^-$ ) *антиизоструктурным* фазам, которые соответствуют изменению знаков смещений на Рис.5.1г. Области устойчивости этих двух фаз ограничены тремя линиями потери устойчивости: относительно фазы  $\beta$  ( $a_1 \leq 9b_1^2/32a_2$ ), относительно  $\omega_h$ -фазы [ $a_1 \geq (-3b_1 - 2a_2)/4$ ] и относительно  $h$ -фазы [ $a_1 \geq (6b_1 - a_2)/8$ ].

Фазовая диаграмма системы в плоскости  $(a_1, b_1)$  представлена на Рис.5.3. Можно убедиться, что  $\beta$ -фаза отделена от *предельных* фаз  $\omega_h$  и  $h$  прямыми линиями переходов первого рода:  $a_1 = (-2b_1 - a_2)/4$  и  $a_1 = 3(2b_1 - 3a_2)/4$ , соответственно, а линия переходов первого рода  $\beta$ - $\omega_h$  — парабола  $a_1 = b_1^2/4a_2$ . Между фазами  $\omega_{rh}^+$  and  $\omega_{rh}^-$ , не связанными соотношением группа-подгруппа, имеется



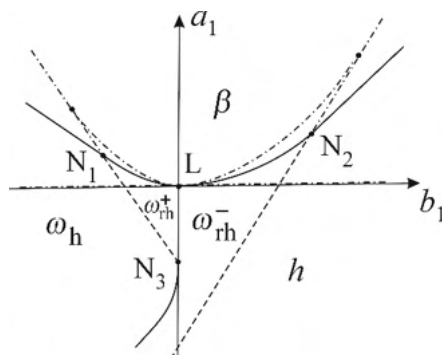


Рис.5.3. Фазовая диаграмма, относящаяся к переходу  $\beta$ - $\omega$  и соответствующая термодинамическому потенциалу (5.11). Сплошные, пунктирные и штрихпунктирные линии – линии переходов первого и второго рода, а также линии потери устойчивости, соответственно.  $N_1$ ,  $N_2$  и  $N_3$  – трехфазные точки,  $L$  точка Ландау.  $\omega_{rh}^+$  и  $\omega_{rh}^-$  – антиизоструктурные фазы.

линия переходов первого рода  $b_1=0$ , переходы второго рода  $\omega_h$ - $\omega_{rh}^+$  и  $\omega_h$ - $\omega_{rh}^-$  связывают предельные фазы с фазами Ландау. Их уравнения являются линейными:  $a_1=(-3b_1-2a_2)/4$  и  $a_1=(6b_1-a_2)/8$ , но это последнее связано с ограничением разложения  $F[\eta(\xi)]$  четвертой степенью. Наконец, на фазовой диаграмме имеются четыре особые точки: (а) точка Ландау, в которой к тому же заканчиваются линия переходов  $\omega_{rh}^+$ - $\omega_{rh}^-$ ; (б) три *трехфазных* точки  $N_1$ ,  $N_2$  и  $N_3$ , в каждой из которых сходятся линии переходов первого и второго рода.

### 5.2.5. Обсуждение

Механизм фазового перехода  $\beta$ - $\omega$  [9,10] типа смещения, представленный в рамках формализма волн плотности, основывается на данных экспериментов по электронной и рентгеновской дифракции [6] и согласуется с более ранними кристаллогеометрическими моделями [11, 12]. Рассматриваемый механизм также согласуется с измерениями дисперсионных фононных кривых  $\omega(\mathbf{k})$ , проведенных в  $Ti$ ,  $Zr$  и  $Hf$  [13-15] и обнаружившими глубокий

минимум вблизи  $k=\frac{2}{3}(111)$  (продольная фононная мода), что совпадает с предсказанием решеточной нестабильности, как это следует из уравнений (5.1). Температурное поведение этой моды при приближении к точке перехода из фазы  $\beta$  подтвердило отсутствие характерного смягчения при изменении температуры (или давления), что и предсказывает теория для прямого перехода в предельную фазу. Следует отметить, что реконструктивный характер перехода  $\beta$ - $\omega$  в большей степени проявляется в немалой величине критических смещений (и, соответственно, параметра порядка), полученных экспериментально, нежели в измеренной малой величине скрытой теплоты [3]. Наблюдавшиеся в сплавах на основе титана [4, 5] четыре варианта поворотных доменов, соответствующие эквивалентным плоскостям (111) кубической структуры служат еще одним однозначным подтверждением корректности предлагаемых соотношений между  $\beta$  и  $\omega$  фазами.

Экспериментальный факт, что при наличии малых количеств кислорода, внедренного в структуру металлов, или слабом допировании другими металлами (например, *Cr*, *Nb*) [5, 16], происходит замещение  $\omega_h$ -фазы фазой  $\omega_{th}$ , указывает на близость термодинамических путей к трехфазной точке  $N_1$  на фазовой диаграмме Рис.5.3. В пользу такого заключения говорит и то, что гексагональная  $h$ -фаза, область существования которой согласно теории находится на противоположной стороне фазовой диаграмме, не была обнаружена экспериментально до настоящего времени. К тому же, если рассматривать модель твердых сфер, а не точек, как мы делали выше на Рис.5.1г, то структура  $h$ -фазы окажется менее стабильной, чем плотноупакованная  $\alpha$ -фаза. Наличие именно этих последних фаз на фазовых диаграммах *Ti*, *Zr* и *Hf* может как раз и быть причиной дестабилизации примитивных  $h$ -фаз.

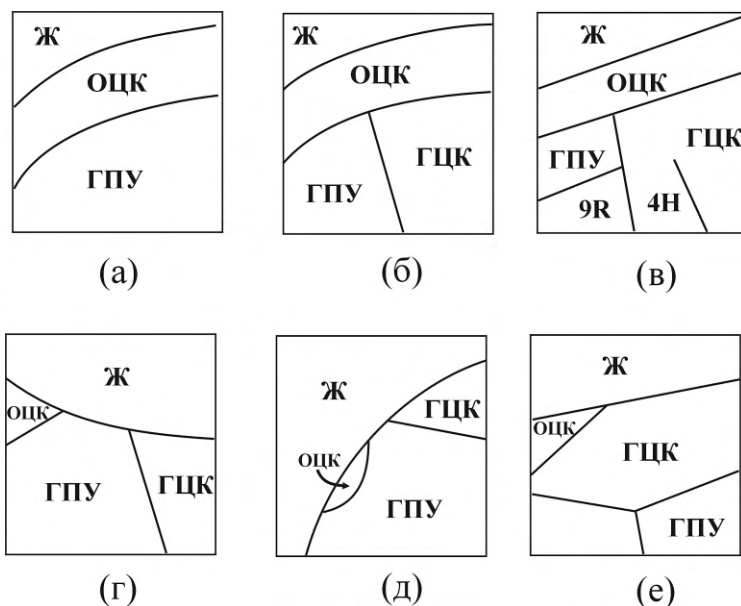


Рис.5.4. Схематическое расположение линий переходов ОЦК-ГПУ на фазовых диаграммах элементов: *Be* (а), тяжелые лантаниды (б), *Sm* (в), *Ba* (г), *He* (д) и *Fe* (е).

### 5.3. Переход ОЦК-ГПУ: роль макроскопических деформаций

#### 5.3.1. Механизм Бюргерса

Переходы ОЦК-ГПУ и ОЦК-ГЦК зафиксированы в более чем двадцати элементах (см. Табл.5.3) и являются наиболее часто встречающимися реконструктивными переходами в кристаллах элементов. ОЦК фаза за редким исключением оказывается стабильной при более высоких температурах и высоких давлениях чем другие фазы. Рисунки 5.4а-е представляют схематически некоторые наиболее типичные фазовые диаграммы, на которых имеются линии прямых переходов ОЦК-ГПУ [17]. Переходы эти всегда сильного первого рода и происходят с значительными смещениями атомов (порядка  $1 \text{ \AA}$ ) [18].

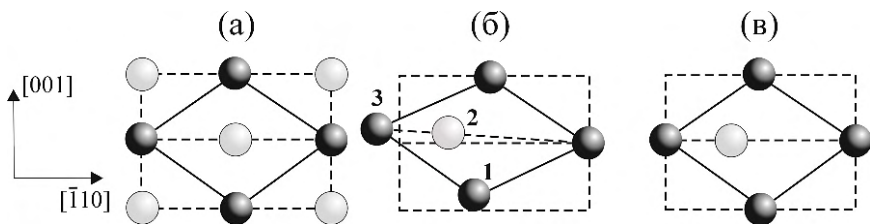


Рис.5.5. Проекция элементарных ячеек ОЦК и ГПУ структур на кубическую плоскость  $(110)_{\text{ОЦК}}$ . Темные и светлые сферы показывают атомы, находящиеся на высоте  $1/2$  и  $0$ , соответственно: (а) Исходная ОЦК структура. (б) ГПУ структура: атомы 1, 2 и 3 сдвинуты вдоль направления  $[1\bar{1}2]_{\text{ОЦК}}$ . (в) ГПУ структура, в соответствии с модифицированной моделью механизма Бюргерса: смещения происходят вдоль направления  $[1\bar{1}0]_{\text{ОЦК}}$ . Деформация вдоль  $[001]_{\text{ОЦК}}$  индуцируется сдвигом подрешетки светлых атомов.

Механизм, обычно рассматриваемый в связи с ОЦК-ГПУ переходом и именуемый механизмом Бюргерса [19], был первоначально предложен для перехода  $\beta$ - $\alpha$  в цирконии. Такой механизм может быть разделен на три этапа, которые показаны на Рис.5.5а-в. На первом этапе плоскости  $(110)_{\text{ОЦК}}$  трансформируются в гексагональные  $(001)_{\text{ГПУ}}$  под действием сдвигового механизма Рис.5.5а. Затем однородный сдвиг атомов, лежащих в плоскостях  $(110)_{\text{ОЦК}}$  создает ГЦК структуру (Рис.5.5б). И наконец, сдвиги каждой второй атомной плоскости в направлении  $[110]_{\text{ОЦК}}$  приводят к образованию ГПУ структуры (Рис.5.5в). Иными словами, механизм Бюргерса предполагает наличие трех различных нестабильностей, реализующихся одновременно, то есть наличие трех независимых первичных (понижающих симметрию) параметров порядка. Для начала мы опишем механизм в рамках более простых процессов в терминах феноменологической теории [20].

### 5.3.2. Модифицированный механизм Бюргерса

Феноменологический подход позволяет предложить модель, отличающуюся от приведенной схемы и использующую *единственный* первичный параметр порядка. Соответствующий *микроско-*

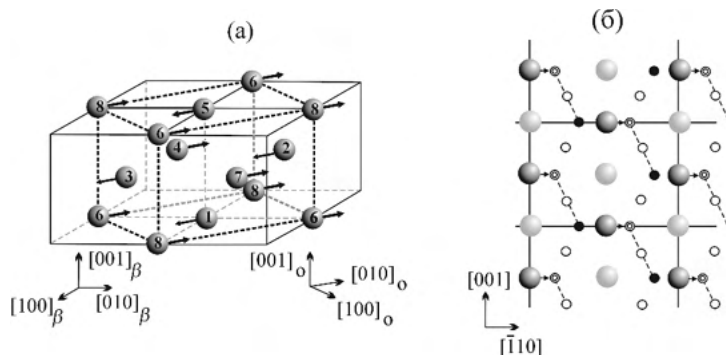


Рис. 5.6. Смещения атомов при переходе из ОЦК в ГПУ структуры. (а) Кубы – ячейки Браве ОЦК структуры. Параллелепипед, показанный пунктирными линиями – элементарная ячейка ромбической структуры ( $Cmcm$ ). (б) Проекция на плоскость  $(110)_{\text{ОЦК}}$ . Темные и светлые атомы находятся в разных контактирующих слоях (на высоте 0 и  $1/2$ , соответственно). Величина сдвига атомов из позиций ОЦК структуры (большие сферы) в ГПУ (маленькие черные круги) равны  $a\sqrt{2}/12$ . Белые и двойные кружки соответствуют виртуальным позициям, в которых симметрия повышается до  $Im\bar{3}m$  и  $P6_3/mmc$ , соответственно.

*пический механизм* состоит в *антипараллельных смещениях* атомов, лежащих в плоскостях  $(110)_{\text{ОЦК}}$  вдоль кристаллографического направления  $\pm[1\bar{1}0]$ , которые *индуцируют*, как *вторичный эффект*, сжатие кубической ячейки вдоль одной из осей четвертого порядка  $[001]$  и растяжение вдоль двух других ( $[100]$  и  $[010]$ ). На рисунке 5.6а показаны смещения атомов, трансформирующие структуру ОЦК в ГПУ, а на Рис.5.6б представлена проекция этого механизма на плоскость  $(110)_{\text{ОЦК}}$ .

Детали такого механизма, показывающие коррелированный характер смещений и деформации, представлены на Рис.5.7а и 5.7б. Каждый из атомных слоев  $(110)_{\text{ОЦК}}$  устроен таким образом, что в треугольниках, образованных атомами, вдоль двух сторон атомы находятся в контакте, а третья сторона образована раздвинутыми атомами. Именно над этим промежутком и расположен атом следующего слоя. Смещения одного слоя по отношению к другому в направлении  $[1\bar{1}0]_{\text{ОЦК}}$  (то есть сдвиг атомов последующего слоя в

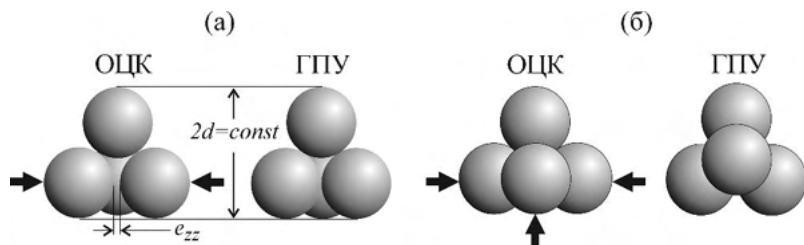


Рис.5.7. Модель сферических атомов, демонстрирующая несобственный характер макроскопической деформации, индуцированной смещениями атомов и обозначенной стрелками. (а) Проекция ОЦК и ГПУ структур, соответственно, на плоскости  $(001)_{\text{ОЦК}}$  и  $(\bar{1}10)_{\text{ГПУ}}$ .  $d$  – межплоскостное расстояние. (б) Проекция ОЦК и ГПУ структур, соответственно, на плоскости  $(110)_{\text{ОЦК}}$  и  $(001)_{\text{ГПУ}}$ .

направлении центров треугольников предыдущего) позволяет и третьей паре атомов установить взаимный контакт, образовав таким образом правильную гексагональную плотноупакованную структуру. Взаимный сдвиг слоев при *сохранении межслоевого расстояния* разрывает контакт вдоль одной из сторон равносторонних треугольников, воссоздавая ОЦК структуру.

Соотношение между базисными векторами структур ГПУ (пр.гр.  $R\bar{6}_3/mmc$ ,  $Z=2$ ) и ОЦК ( $Im\bar{3}m$ ,  $Z=1$ ), показанное на Рис.5.6а, выражается уравнениями:

$$\mathbf{a}_h = \mathbf{a}_C + \mathbf{b}_C + \mathbf{c}_C, \quad \mathbf{b}_h = -\mathbf{c}_C, \quad \mathbf{c}_h = \mathbf{a}_C - \mathbf{b}_C. \quad (5.13)$$

Удвоение объема примитивной элементарной ОЦК ячейки, выражаемое уравнениями (5.13), указывает на *единственный активный луч*  $\mathbf{k}_9^{(2)}$  звезды волнового вектора  $\mathbf{k}_9$  [8] ОЦК зоны Бриллюэна, направленный в точку N на границе зоны. Звезда векторов  $\{\mathbf{k}_9\}$  имеет *шесть* следующих лучей:

$$\mathbf{k}_9^{(1)} = \left( \frac{\pi}{a} \frac{\pi}{a} 0 \right), \quad \mathbf{k}_9^{(2)} = \left( \frac{\pi}{a} \frac{-\pi}{a} 0 \right), \quad \mathbf{k}_9^{(3)} = \left( \frac{\pi}{a} 0 \frac{\pi}{a} \right),$$

$$\mathbf{k}_9^{(4)} = \begin{pmatrix} \frac{\pi}{a} & 0 & -\frac{\pi}{a} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{k}_9^{(5)} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\pi}{a} & \frac{\pi}{a} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{k}_9^{(5)} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\pi}{a} & -\frac{\pi}{a} \end{pmatrix}. \quad (5.14)$$

Линейная комбинация антипараллельных смещений, показанных на Рис.5.6а, образует базисную функцию:

$$\varphi(x,y)=(x+y)(\Delta_1-\Delta_2-\Delta_3+\Delta_4+\Delta_5-\Delta_6+\Delta_7-\Delta_8), \quad (5.15)$$

где  $\Delta_i$  это смещения атомом  $1 \div 8$  на Рис.5.6а. Функции  $\varphi(x,y)$  преобразуются по одномерному малому неприводимому представлению, нумеруемому как  $\hat{t}_4$  в [8], матрицы которого в группе инвариантности  $mmm$  ( $m_{xy}m_{\bar{x}y}m_z$ ) вектора  $\mathbf{k}_9^{(1)}$ :

	1	$2_x$	$2_{\bar{x}y}$	$2_{xy}$	$\bar{1}$	$m_z$	$m_{\bar{x}y}$	$m_{xy}$
$\hat{t}_4$	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1

(5.16)

Используя (5.14) и (5.16), можно построить матрицы-генераторы *шестимерного* неприводимого представления  $\hat{t}_4(\mathbf{k}_9^*)$  симорфной пространственной группы  $Im\bar{3}m$ :

$\{2_x 0\}$	$\{2_y 0\}$	$\{3_z^{xyz} 0\}$	$\{2_{\bar{x}y} 0\}$	$\{\bar{1} 0\}$
$\begin{bmatrix} 1 & & & & \\ & 1 & & & \\ & & 1 & & \\ & & & 1 & \\ & & & & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & & & & \\ & 1 & & & \\ & & 1 & & \\ & & & 1 & \\ & & & & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & & & & \\ & 1 & & & \\ & & 1 & & \\ & & & 1 & \\ & & & & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & & & & \\ & 1 & & & \\ & & 1 & & \\ & & & 1 & \\ & & & & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & & & & \\ & 1 & & & \\ & & 1 & & \\ & & & 1 & \\ & & & & 1 \end{bmatrix}$

(5.17)

Геометрический метод, представленный в Главе 1 (раздел 1.3.3.2) позволяет предсказать, используя группу образа  $\hat{t}_4(\mathbf{k}_9^*)$  (5.17), 33 возможные низкосимметричные фазы, порождаемые параметром порядка, группы симметрии которых являются подгруппами  $Im\bar{3}m$ . Все они перечислены в [9] (стр.208) и в таблицах [21] (р.10415). Только два низкосимметричных состояния из 33-х, имеющие симметрию  $Стст$ , обладают удвоенной по отношению к

$Im\bar{3}m$  ячейкой. Активным оказывается именно луч  $\mathbf{k}_9^{(2)}$ , а равновесное решение для шестимерного параметра порядка, преобразующегося по представлению  $\hat{t}_4(\mathbf{k}_9^*)$ , имеет вид  $(0\eta 0000)$ .

Таким образом, направление шестимерного вектора параметра порядка  $\eta$ , которое соответствует первичному механизму перехода ОЦК-ГПУ (антипараллельным смещениям атомов в направлении  $[110]_{\text{ОЦК}}$ ), в пространстве  $\mathcal{E}_6$ , задается соотношениями:

$$\eta_2 = \eta \neq 0, \quad \eta_1 = \eta_3 = \eta_4 = \eta_5 = \eta_6 = 0. \quad (5.18)$$

Этот параметр порядка приводит систему в ромбическую фазу симметрии  $Стст$ .

Механизмы, вторичный и первичный, которые приводят к повышению симметрии  $Стст$  до  $P6_3/mmc$  (структура ГПУ), должны удовлетворять следующим условиям:

(1) Наличие сжатия кубической ячейки вдоль одной из осей четвертого порядка. Тогда функции вторичного механизма *макроскопической деформации* должны преобразовываться по двумерному неприводимому представлению пространственной группы  $Im\bar{3}m$  в центре ОЦК зоны Бриллюэна ( $\Gamma$ -точка) ( $\hat{t}_3(\mathbf{k}_{11}^*) \equiv E_g$  в обозначениях Ковалева [8]), базисными функциями которого являются и две комбинации компонент тензора деформаций:

$$\zeta_1 = (e_{xx} + e_{yy} - 2e_{zz})/\sqrt{6}, \quad \zeta_2 = (e_{xx} - e_{yy})/\sqrt{2}. \quad (5.19)$$

(2) Величина антипараллельного сдвига атомов вдоль  $[110]_{\text{ОЦК}}$  должна иметь особое значение:

$$|\xi_{\text{НСП}}| = a\sqrt{2}/12, \quad (5.20)$$

где  $a$  это параметр кубической ячейки.

При выполнении этих двух условий происходит *повышение* симметрии структуры от  $Стст$  до  $P6_3/mmc$ . То, как это происходит, показано на Рис.5.8. В проекции на плоскость  $(1\bar{1}0)_{\text{ОЦК}}$  показано, что угол между направлениями осей третьего порядка, который в



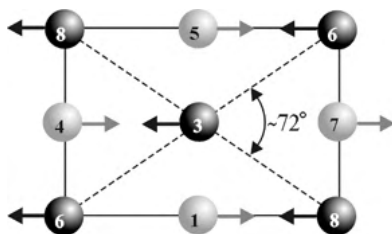


Рис.5.8. Механизм смещения для фазового перехода ОЦК-ГПУ в проекции на плоскость  $(1\bar{1}0)$ . После сдвига угол между диагоналями приобретает величину  $\pi/3=60^\circ$ . Темные и светлые сферы изображают атомы соседних слоев.

кубической структуре составляет  $\arccos 1/3=70^\circ 32' \approx 0.392\pi$ , становится  $\pi/3$  в гексагональной ячейке.

Примечательным является факт периодичности, как это видно на Рис.5.6б, периодичности в изменении структуры в целом в зависимости от величины смещений атомов в направлении  $[110]$ . Таким образом, при произвольном смещении  $|\xi|$  вдоль  $[110]$  система приобретает симметрию  $C_{2v}$ , в то время как при сдвигах на  $|\xi_{HCP}|=a\sqrt{2}/12, 7a\sqrt{2}/12, 13a\sqrt{2}/12, \dots$  кристалл становится гексагональным  $P6_3/mmc$ . При иных специальных величинах смещений, а именно  $a\sqrt{2}/4, 3a\sqrt{2}/4, 5a\sqrt{2}/4, \dots$ , симметрия от ромбической повышается до  $P6/mmm$  ( $Z=1$ ). Выведем соответствующую периодическую функцию  $|\eta|$  для параметра порядка перехода ОЦК-ГПУ, зависящую от величины смещения  $\xi$ , используя формализм волн плотности.

### 5.3.3. Периодическая зависимость величины параметра порядка

Решеточная функция, отражающая смещения атомов на  $\pm\xi$  в направлении  $[110]$  в плоскости  $(x,y)$  может быть записана как

$$\psi(\xi) = A \left[ \exp\left(\frac{2\pi i}{a} \cdot \frac{a}{4}\right) \cdot \exp\frac{4\pi i}{a\sqrt{2}}\xi + \exp\left(-\frac{2\pi i}{a} \cdot \frac{a}{4}\right) \cdot \exp\left(-\frac{4\pi i}{a\sqrt{2}}\xi\right) + \text{с.с.} \right], \quad (5.21)$$

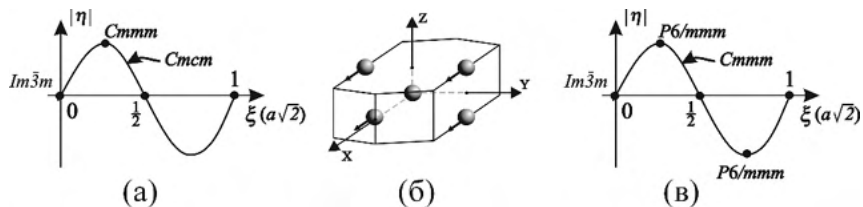


Рис.5.9. (а) Периодическая зависимость величины параметра порядка согласно (5.22). (б) Голоэдрия ромбической решетки в направлении смещений атомов. (в) Периодическая зависимость параметра порядка ОЦК-ГПУ при условии сохранения расстояния между атомными слоями ( $1\bar{1}0$ ).

при выборе начала координат на середине расстояния между атомами, смещающимися навстречу друг другу. В структуре ОЦК  $\xi = 0$  и  $\psi_{\text{ВСС}}(\xi) = 0$ . Следовательно, изменение функции  $\delta\psi(\xi)$  в процессе перехода ОЦК-ГПУ совпадает с изменением функции  $\psi(\xi)$ , выражаемым уравнением (5.21), которое можно еще упростить до вида:

$$|\eta(\xi)| = \eta_0 \cdot \sin \frac{4\pi}{a\sqrt{2}} \xi. \quad (5.22)$$

График периодической функции  $|\eta(\xi)|$  показан на Рис.5.9а. Исходная кубическая фаза  $Im\bar{3}m$ , стабильная при  $\xi = 0, 1/2, 1, \dots$  (в единицах  $a\sqrt{2}$ ), превращается в двухслойную ромбическую структуру симметрии  $Cmcm$  ( $Z=2$ ) при произвольном смещении атомов, а экстремумы функции соответствуют *однослойной* ромбической структуре, описываемой *симорфной* группой  $Cmmm$  ( $Z=1$ ). Эта последняя обладает максимальной симметрией, совместимой с голоэдрией ромбической решетки для смещений, показанных на Рис.5.9б, из которой также видно, что симметрия ГПУ структуры ( $P6_3/mmc$ ) не совпадает с симметрией ни одной особой точки в этой голоэдри. Реализация такой плотноупакованной структуры возможна, как мы показали в предыдущем разделе, при действии комплексного процесса, включающего вторичный механизм и выполнении *двух физических условий*.

Таблица 5.3. Межплоскостные расстояния  $d$  (в Å) между плоскостями  $(110)_{\text{ОЦК}}$  ( $d_c$ )  $(001)_{\text{ГПУ}}$  ( $d_h$ ) для элементов, перечисленных в первом столбце.  $(d_c - d_h)/d_c$  – относительное изменение межплоскостных расстояний  $d$  при переходе из структуры ОЦК в ГПУ.

Элемент	ГПУ		ОЦК		$(d_c - d_h)/d_c$ (%)
	$c_h$	$d_h$	$a_c$	$d_c$	
<i>Ti</i>	5.732	2.37	3.330	2.36	-0.42
<i>Zr</i>	5.150	2.58	3.620	2.56	-0.78
<i>Hf</i>	5.470	2.74	3.610	2.55	-7.45
<i>Be</i>	3.626	1.81	2.550	1.80	-0.56
<i>Ca</i>	6.440	3.22	5.380	3.10	-3.87
<i>Ba</i>	6.154	3.08	5.050	3.57	13.73
<i>Fe</i>	5.370	2.19	2.870	2.03	-7.88
<i>Ti</i>	5.530	2.77	3.882	2.75	-0.73
$^3\text{He}$	5.986	2.49	3.963	2.80	11.07
$^4\text{He}$	5.798	2.90	5.110	2.91	0.34
<i>Gd</i>	5.700	2.85	5.060	2.87	0.7
<i>Tb</i>	5.6936	2.85	5.020	2.84	-0.35
<i>Dy</i>	5.6475	2.82	3.980	2.81	-0.36
<i>Yb</i>	6.3859	3.19	5.440	3.14	-1.59
<i>Y</i>	5.7306	2.87	5.110	2.91	1.38

Первое условие требует *сохранения расстояний между плоскостями  $(110)_{\text{ОЦК}}$  и их производными  $(001)_{\text{ГПУ}}$  в гексагональной структуре*. Это условие действительно выполняется в кристаллах (см. Табл.5.3). Из таблицы видно, что, за исключением *Ba* и  $^3\text{He}$  (которые мы обсудим позже) у всех кристаллов, претерпевающих ОЦК-ГПУ превращение и перечисленных в таблице, изменение этого расстояние при переходе ОЦК-ГПУ не превышает 3%. При выполнении же этого условия симметрия ромбической структуры (*Сттт*) *повышается* до гексагональной (*Р6/ттт*,  $Z=1$ ), как это показано на Рис.5.9в.

Видоизменением первого условия о необходимости макроскопической деформации для повышения симметрии до *Р6з/ттс* является учет *эффективной формы и размера атомов* и,

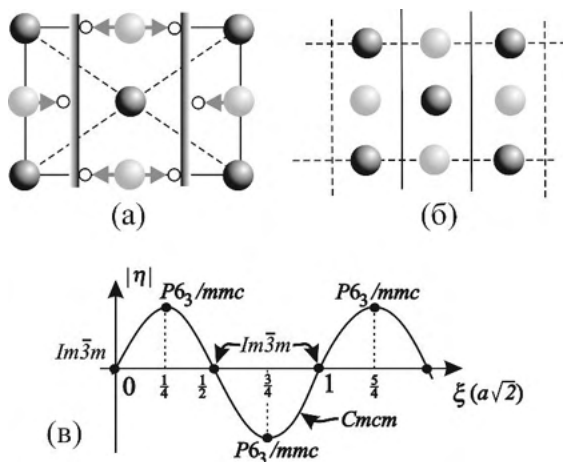


Рис.5.10. (а) Возникновение геометрических барьеров вследствие контактов между атомами. (б) Уменьшение периодичности смещений. (в) Периодичность параметра порядка перехода ОЦК-ГПУ согласно (5.23).

как следствие, прекращение смещения атомов при установлении контакта. Существуют два типа контактов в структуре: первый между парами атомов (3,4), (5,6) или (1,8) на Рис.5.8, возникающий в результате антипараллельного сдвига атомов, и контакты в перпендикулярном направлении в парах (4,8), (1,3) или (6,7) на Рис.5.8. Последние возникают в результате действия вторичного механизма, учитываемого моделью, а именно, сжатием вдоль осей четвертого порядка или эквивалентного коллективного смещения вдоль  $Z$  на величину  $\Delta z = |a_c - c_h|/2$  или  $\Delta z = (4R/\sqrt{3} - 2R)/2$  в величинах атомных радиусов.

Рисунок 5.10а проясняет роль контактов между атомными сферами, которые *создают геометрический барьер*, действующий как плоскость отражения, перпендикулярная направлению сдвига. Наличие такого барьера изменяет схему расположения специальных точек решетки, при попадании в которые атомов симметрия структуры может повыситься. На рисунке 5.10б видно, что учет этого фактора уменьшает период функции параметра порядка в полтора раза с  $a\sqrt{2}$  (как на Рис.5.9а) до  $2a\sqrt{2}/3$ . Следовательно,

экспоненциальные слагаемые  $\exp\{\pm(4\pi i/a\sqrt{2})\cdot\xi\}$  в (5.21) трансформируются в  $\exp\{\pm(6\pi i/a\sqrt{2})\cdot\xi\}$ , а функция параметра порядка  $|\eta(\xi)|$  приобретает вид:

$$|\eta(\xi)| = \eta_0 \cdot \sin \frac{6\pi}{a\sqrt{2}} \xi, \quad (5.23)$$

чей график представлен на Рис.5.10в. Из рисунка понятно, что структура периодически возвращается в исходную ОЦК (при  $\xi = 0, 1/2, 1, \dots$  в единицах  $a\sqrt{2}/3$ ) и оказывается в ГПУ при  $\xi = 1/4, 3/4, 5/4, \dots$  в полном согласии с кристаллогеометрическим описанием.

### 5.3.4. Альтернативное описание перехода ОЦК-ГПУ: ГПУ как исходная фаза

Отметим два важных момента, касающихся функции  $|\eta(\xi)|$ , которая представлена на Рис.5.10в:

(1) Функция была получена после уточнения ее периода, связанного с «чистым» механизмом антипараллельных смещений, учетом условия сохранения межплоскостных расстояний при переходе и рассмотрением смещающихся объектов как «твердых сфер». Эти отличительные детали представлены вторичным параметром порядка в модифицированном механизме Бюргерса.

(2) Синусоидальная кривая на Рис.5.10в *симметрична* относительно оси смещений для фазы  $R\bar{6}_3/mmc$ . Согласно общему рассмотрению, проведенному в разделе 4.6.2, это означает, что ГПУ структура тоже может играть роль альтернативной исходной для переходов между ОЦК и ГПУ фазами.

Для проверки такого утверждения запишем решеточную функцию в ГПУ структуре. Антипараллельные смещения, приводящие к структуре ОЦК, происходят вдоль гексагонального направления  $[1\bar{1}0]_{\text{ГПУ}}$ . Для произвольной величины смещения  $\pm\xi$  решеточная функция имеет вид:

$$\psi(\xi) = A \left\{ \exp \left[ \frac{4\pi i}{a\sqrt{3}} \left( -\frac{a\sqrt{3}}{12} + \xi \right) \right] + \exp \left[ \frac{4\pi i}{a\sqrt{3}} \left( \frac{a\sqrt{3}}{12} - \xi \right) \right] + c. c. \right\}. \quad (5.24)$$

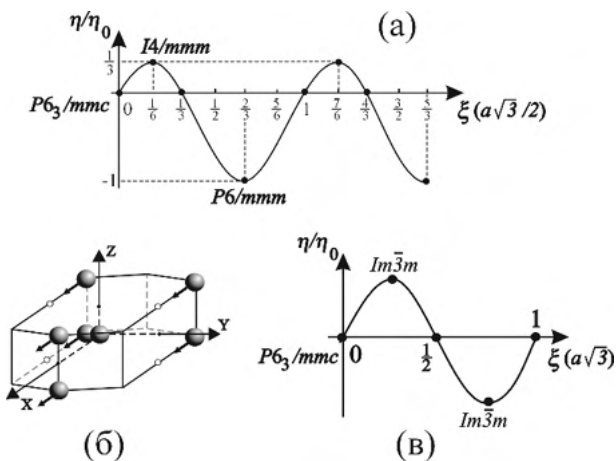


Рис.5.11. (а) Периодичность механизма ГПУ-ОЦК перехода согласно (5.25). (б) Голоэдриа, соответствующая структуре  $Smct$ . Белые кружки отмечают специальные позиции, в которых ромбическая симметрия повышается до кубической. (в) Периодическая зависимость параметра порядка перехода ГПУ-ОЦК в соответствие с (5.26).

В альтернативной исходной фазе (ГПУ):  $\xi=0$  и  $\psi_{НСР}=1$ . Изменение функции  $\delta\psi(\xi) = \psi_{НСР} - \psi(\xi)$  пропорционально величине параметра порядка:

$$\delta\psi = 2A \cdot \left[ \sin\left(\frac{4\pi}{a\sqrt{3}} + \frac{\pi}{6}\right) - \frac{1}{2} \right]. \quad (5.25)$$

Функциональная зависимость (5.25), представленная на Рис.5.11а, демонстрирует асимметричное поведение по отношению оси  $\xi$  - максимумы кривой соответствуют тетрагональной структуре симметрии  $I4/mmm$  ( $Z=1$ ) (с учетом макроскопической деформации), а мини-мумы - примитивной гексагональной структуре симметрии  $P6/mmm$  ( $Z=1$ ). Объёмно-центрированная тетрагональная структура симметризуется до ОЦК при приложении деформации растяжения вдоль гексагонального направления  $[110]_{ГПУ}$ , которое совпадает с осью  $Z$  тетрагональной решетки. Этот вторичный механизм увеличивает угол между двумя осями второго

порядка гексагональной решетки от  $\pi/3$  до  $0.392\pi$ . Заметим, что пространственная группа  $Im\bar{3}m$  фигурирует среди групп, которые соответствуют специальным точкам голоэдри  $Стст$ , как это видно на Рис.5.11б, при специальных величинах смещений вдоль осей координат.

Следует сделать два замечания относительно кривой на Рис.5.11а. (1) Функциональная зависимость была получена в чисто геометрической модели, в которой смещаются не объемные атомы, а *безразмерные точки*. Это позволяет получить структуру симметрии  $R6/m\bar{3}m$ , в которой позиции одного слоя находятся в точности над позициями следующего, то есть при учете размеров атомов должно заметно возрастет межплоскостное расстояние или же, для сохранения этих расстояний, должны заметно деформироваться атомы. Поскольку ни первое, ни второе в плотноупакованных структурах *никогда не наблюдалось*, логично ввести дополнительные геометрические ограничения, принимающие во внимание эффективный размер атомов и инвариантность межплоскостных расстояний при переходе из одной структуры в другую. В частности, на Рис.5.6б видно, что атомы в структуре ГПУ могут смещаться в одном из эквивалентных направлений  $[120]_{ГПУ}$ ,  $[210]_{ГПУ}$  или  $[110]_{ГПУ}$ , то есть двигаться вдоль «долин», образованных соприкасающимися атомами. Это *исключает образование фазы примитивной гексагональной симметрии  $R6/m\bar{3}m$*  и упрощает, таким образом, функциональную форму параметра порядка по сравнению с (5.25) до вида:

$$\eta = \eta_0 \cdot \sin \frac{8\pi}{3a\sqrt{3}} \xi. \quad (5.26)$$

Соответствующая кривая на Рис.5.11с отражает уже более реалистичную ситуацию, чем кривая на Рис.5.11а. В частности, она *симметрична* относительно альтернативной исходной структуры ОЦК.

(2) Кривые на Рис.5.11а и 5.11в, а также лучшее соотношение исходной структуры ГПУ с голоэдрией ромбической решетки, представленной на Рис.5.11б, позволяют предположить, что ГПУ

структура является более «естественной» исходной фазой, чем ОЦК, при построении модели взаимопревращений ГПУ и ОЦК структур. На экспериментальной фазовой диаграмме  $^3\text{He}$ , показанной на Рис.5.4д, область существования ГПУ фазы, действительно, оказывается *выше по температуре* области устойчивости ОЦК. На диаграмме металлического  $\text{Ba}$  (Рис.5.4е) две эти фазы появляются приблизительно при одинаковой температуре, но ГПУ фаза оказывается стабильной при более высоких температурах. Интересно напомнить факт, следующий из Табл.5.3, что у двух этих элементов межплоскостные расстояния в структурах ГПУ и ОЦК отличаются на 10%, указывая на «смягчение» эффективных атомных сфер.

Экспериментальные факты заставляют полагать, что при нестрогом соблюдении условий модели твердых сфер (как это имеет место в  $^3\text{He}$  или  $\text{Ba}$ ) предпочтительной исходной фазой рассматривается ГПУ структура, а для твердых сфер естественной исходной фазой является ОЦК. Подобная аргументация вполне соответствует общепринятым представлениям о предпочтительном плотном заполнении пространства атомами: с ростом температуры увеличивается фактор Дебая-Уоллера, увеличивая диаметр внешней «рыхлой» части электронной оболочки атома, что делает более аргументированной модель взаимопроникающих сфер. В этом случае заполнение пространства укладкой атомов именно по типу ОЦК становится оптимальной. При понижении температуры возможность перекрытия оболочек уменьшается, и упаковка атомов более строго следует принципу плотной упаковки в ГПУ структуру. В кристаллах  $^3\text{He}$  и  $\text{Ba}$ , образованных «мягкими» атомами, температура меньше влияет на тип укладки и ГПУ структура играет роль исходной фазы.

### ***5.3.5. Термодинамика перехода ОЦК-ГПУ: несобственные деформации, изменяющие симметрию***

Обе функции, описывающие зависимость параметров порядка от величин критических смещений для переходов ОЦК-ГПУ и ГПУ-ОЦК, которые выражаются уравнениями (5.23) и (5.26),



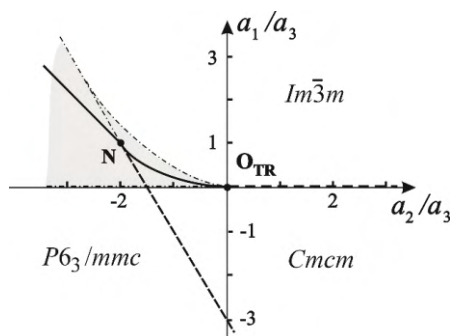


Рис.5.12. Фазовая диаграмма, включающая ОЦК и ГПУ фазы и соответствующая потенциалу (5.27). Сплошные, штриховые и штрих-пунктирные линии – линии переходов первого и второго рода и линии потери устойчивости, соответственно. N – трехфазная точка;  $O_{TR}$  – трикритическая точка.

соответственно, *симметричны* относительно оси смещений и, следовательно, порождают единственную форму разложения эффективного термодинамического потенциала, которое должно содержать члены, как минимум, шестой степени для выполнения условия структурной устойчивости модели и описывать линию прямых переходов из исходной в предельную фазу:

$$F(|\boldsymbol{\eta}(\xi)|) = F_0(P, T) + \frac{\alpha}{2} |\boldsymbol{\eta}(\xi)|^2 + \frac{\beta}{4} |\boldsymbol{\eta}(\xi)|^4 + \frac{\gamma}{6} |\boldsymbol{\eta}(\xi)|^6. \quad (5.27)$$

Разложение (5.27) идентично такому же (4.9), обсуждавшемуся в Главе 4. Именно поэтому топологии фазовых диаграмм, представленных на Рис.4.4 и Рис.5.12, идентичны. Термодинамические пути, соответствующие переходам в элементах, перечисленных в Таб.5.3, проходят вдали от области устойчивости ромбической промежуточной фазы, которая найдена только у урана [9].

Разложение потенциала (5.27) полностью отражает симметрию первичного параметра порядка ОЦК-ГПУ перехода. Однако для полного феноменологического описания этого перехода необходимо дополнить (5.27) членами, учитывающими взаимодействие с макроскопическими деформациями, индуцируе-

мыми в процессе перехода. Соответствующие компоненты тензора деформаций могут быть установлены путем разложения симметричного квадрата представления  $\tau_4(\mathbf{k}_9)$  на неприводимые представления точечной группы  $m\bar{3}m$ :

$$[\tau_4(\mathbf{k}_9)]^2 \cong A_{1g} + E_g + F_{2g}, \quad (5.28)$$

здесь  $A_{1g}$ ,  $E_g$  и  $F_{2g}$  это одномерное, двух- и трехмерное неприводимые представления, соответственно, группы  $m\bar{3}m$ , по которым преобразуются следующие комбинации компонент тензора деформаций:

- (1)  $e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}$  преобразуется по  $A_{1g}$ , выражает изменение объема при переходе и отражает жесткость кристалла;
- (2)  $(\zeta_1, \zeta_2)$ , определяемые уравнением (5.19) и имеющие симметрию  $E_g$ , описывают сжатие или растяжение вдоль осей четвертого порядка;
- (3)  $(e_{xyz}, e_{xz}, e_{xy})$  преобразуются по  $F_{2g}$  и являются компонентами тензора сдвиговых деформаций, отвечающих за изменения межплоскостных расстояний.

При построении модели перехода ОЦК-ГПУ можно пренебречь, в первом приближении, изменениями объема ячейки и межплоскостных расстояний. Поскольку равновесные значения тетрагональной деформации имеют вид:  $\zeta_1 = \zeta \neq 0$ ,  $\zeta_2 = 0$  (см. раздел 5.4), член в потенциале, описывающий взаимодействие первичного микроскопического и вторичного упругого механизмов приобретает следующую форму:

$$F(\eta, \zeta) = \delta \cdot |\eta(\xi)|^2 \cdot \zeta, \quad (5.29)$$

где  $\delta$  это отрицательная константа взаимодействия.

Обратим особое внимание на то, что хотя форма взаимодействия указывает на «несобственный» характер индуцированных деформаций  $\zeta$ , именно они в рамках нашего механизма *повышают* до гексагональной  $P6_3/mmc$  через ромбическую симметрию ячейки  $Sm\bar{3}m$ , по крайней мере при рассмотрении ОЦК

Таблица 5.4. Величины макроскопических спонтанных деформаций  $e_{zz}$ , индуцированных переходом ОЦК-ГПУ, для элементов, перечисленных в столбце (а). Отметим повышенные значения  $e_{zz}$  у  ${}^3\text{He}$  и  $\text{Ba}$ .

Элемент	ГПУ $a_h(\text{\AA}^\circ)$	ОЦК $a_c(\text{\AA}^\circ)$	$e_{zz}$
<i>Ti</i>	2.976	3.33	0.11
<i>Zr</i>	3.24	3.62	0.11
<i>Hf</i>	3.33	3.61	0.08
<i>Be</i>	2.291	2.55	0.1
<i>Ca</i>	3.94	5.38	0.1
<i>Ba</i>	3.901	5.05	0.23
<i>Fe</i>	2.705	2.87	0.06
<i>Ti</i>	3.48	3.882	0.1
${}^3\text{He}$	3.046	3.963	0.23
${}^4\text{He}$	3.555	5.11	0.14
<i>Gd</i>	3.629	5.06	0.11
<i>Tb</i>	3.601	5.02	0.1
<i>Dy</i>	3.5903	3.98	0.1
<i>Yb</i>	3.8799	5.44	0.13
<i>Y</i>	3.6474	5.11	0.11

как исходной фазы, и стабилизируют ГПУ структуру. Таким образом, в отличие от общепринятого восприятия вторичных параметров порядка как не нарушающих симметрию (см. Главу 1, раздел 1.2.4), *индуцированные деформации в рамках механизма реконструктивного фазового перехода могут нарушать симметрию кристалла* (в частности, «повышать» ее). Следовательно, они играют роль еще одного параметра порядка, хотя и индуцируются первичным механизмом. Такое противоречие разрешается следующими соображениями:

(1) Взаимодействие вида (5.29) выражает связь между деформациями и критическими смещениями  $\xi$ . Тогда немалые значения смещений  $\xi$  вносят вклад в виде немалых же специальных значений  $\zeta$ , которые и повышают симметрию ромбической структуры.

(2) Из таблицы 5.4 видно, что величины деформаций, возникающих при ОЦК-ГПУ переходе, в среднем превышают 10%, то есть в два раза превышают величины, типичные для сегнетоэластических переходов [22].

Симметричные функции первичной неустойчивости, которые преобразуются по неприводимому представлению  $\tau_4(k_9)$ , образуют собственные функции оптического фонона в точке N ОЦК зоны Бриллюэна. Однако, из всех перечисленных в Таб.5.3 и 5.4 элементов, только в кристаллах *Li* и *Na* (см. раздел 5.5) наблюдалось четко выраженное температурное смягчение соответствующей моды, что, с одной стороны, подтверждает корректность предсказания теории для прямого перехода из исходной в предельную фазу, а с другой стороны, указывает на то, что переход происходит вдали от области устойчивости промежуточной ромбической фазы. В то же время, у многих кристаллов, таких как *Ti*, *Zr*, *Hf*, *Na*, *Ba*, и *Fe* [23], а также в ОЦК фазах элементов, в которых ГПУ фаза обнаружена не была: *Mo*, *Cr*, *Nb*, *W*, *K* or *Cs* [23], на дисперсионной кривой в точке N наблюдается отчетливо выраженный минимум.

Вторичные деформации  $\zeta$  связаны с поперечной акустической модой  $\Sigma_4$ . Их действие может проявляться двумя способами: *непосредственное действие* будет изменять наклон кривой дисперсии  $\Sigma_4$  при изменении температуры (смягчение модуля упругости  $c_{11}$ - $c_{12}$ ), а *непрямой эффект* будет иметь место вследствие взаимодействия с первичной фононной неустойчивостью и выразится в сдвиге минимума на дисперсионной кривой из точки N  $[0.5 \ 0.5 \ 0]$ , соответствующему изменению параметров элементарной ячейки структуры ниже точки перехода.

В заключение, среди различных следствий перехода ОЦК-ГПУ, предсказываемых обобщенной феноменологической теорией, рассмотрим сопутствующую ему доменную структуру. При переходе из исходной кубической фазы мы можем ожидать образование в ГПУ фазе шести ориентационных доменов, переводимых друг в друга осью третьего порядка, утрачиваемой кубической структурой, и двух типов антифазных (трансляци-

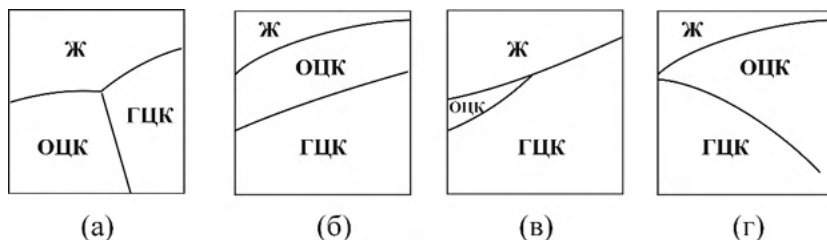


Рис. 5.13. Линии ОЦК-ГЦК переходов на фазовых диаграммах некоторых элементов. Типичными являются диаграммы *Rb* (а), *Mn* (б), *La* (в) и *Yb* (г).

онных) доменов, отвечающих утрате решеткой инвариантных трансляций  $a_c$  и  $b_c$ . При обратном переходе, никаких антифазных доменов в кубической фазе образовываться не может, поскольку переход индуцируется нестабильностью в центре зоны Бриллюэна, но должны образоваться три поворотных домена, соответствующие утрате оси шестого порядка.

## 5.4. ОЦК-ГЦК переход

### 5.4.1. Деформация Бейна

Фазовый переход ОЦК-ГЦК наблюдается в кристаллах элементов почти так же часто, как переход ОЦК-ГПУ. Он обнаружен в десятке элементов, на фазовой диаграмме которых область стабильности ОЦК фазы находится сразу ниже линии плавления. В металлах *K*, *Cs* и *Rb* ГЦК структура, в которой атомы упакованы более плотно, чем в ОЦК, имеет область устойчивости при более высоких давлениях, но при тех же температурах, что ОЦК фаза. Рисунки 5.13.а-г демонстрируют основные типы диаграмм элементов, на которых существуют обе фазы. Подобно переходу ОЦК-ГПУ, превращение ОЦК в ГЦК регистрируется как переход сильного первого рода и связан со значительными, порядка параметра ячейки, смещениями атомов.

Трансформация ОЦК решетки в ГЦК можно представить как растягивание кубической ячейки вдоль одной из осей четвертого

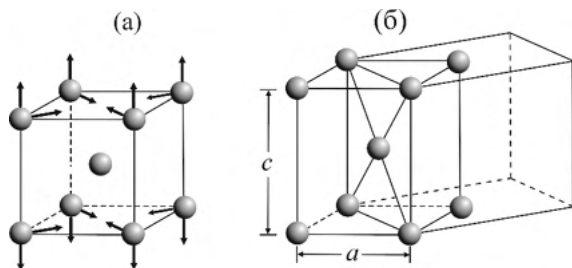


Рис. 5.14. Макроскопическая деформация, соответствующая механизму Бейна: (а) смещения атомов; (б) вложение ячеек ОЦК и ГЦК.

порядка (например,  $[001]$ ) при одновременном сжатии по направлениям двух других осей. Такая деформация, представленная на Рис.5.14а и 5.14б, получила наименование *деформации Бейна* [24]. На Рис.5.14б показана связь между ячейками ОЦК и ГЦК ( $Fm\bar{3}m$ ,  $Z=1$ ), которая выражается следующими ориентационными соотношениями между объемно-центрированной ( $\mathbf{a}_c, \mathbf{b}_c, \mathbf{c}_c$ ) и гранецентрированной ( $\mathbf{a}_1^F, \mathbf{a}_2^F, \mathbf{a}_3^F$ ), соответственно:

$$\mathbf{a}_1^F \parallel \mathbf{a}_c, \quad \mathbf{a}_2^F \parallel (\mathbf{a}_c + \mathbf{b}_c + \mathbf{c}_c), \quad \mathbf{a}_3^F \parallel (\mathbf{a}_c + \mathbf{c}_c). \quad (5.30)$$

Эти соотношения указывают на волновой вектор из центра ОЦК зоны Бриллюэна (Г-точка). Спонтанные деформации, идентичные деформации Бейна, выражается теми же комбинациями компонент тензора деформаций  $\zeta_1$  и  $\zeta_2$ , представленными уравнениями (5.19), что и игравшие роль вторичного параметра порядка в механизме Бюрджера. Матрицы-генераторы соответствующего двумерного неприводимого представления  $E_g$  ( $\tau_3(\mathbf{k}_{11})$  в обозначениях Ковалева [8]) имеют вид:

$\{2_x, 2_y, \bar{1} 0\}$	$\{2_{xy} 0\}$	$\{3^{xyz} 0\}$
$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\frac{1}{2} \begin{bmatrix} -1 & -\sqrt{3} \\ \sqrt{3} & -1 \end{bmatrix}$

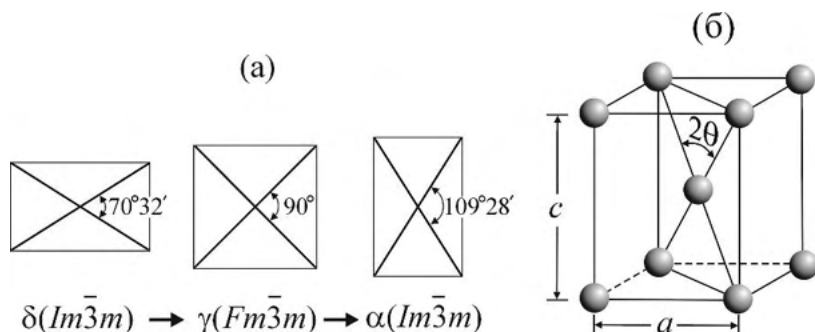


Рис 5.15. (а) Периодический характер деформации Бейна. (б) Угол  $\theta$  между диагоналями деформированного куба как вариационный параметр в уравнении (5.31).

Соответствующая группа образа дает два низкосимметричных устойчивых состояния:  $I4/m\bar{m}m$  ( $Z=1$ ) при  $\zeta_1=\zeta\neq 0$ ,  $\zeta_2=0$  (или  $\zeta_2=\zeta\neq 0$ ,  $\zeta_1=0$ ), и  $Im\bar{m}m$  ( $Z=1$ ) при  $\zeta_1\neq\zeta_2\neq 0$ . Пространственная группа  $I4/m\bar{m}m$ , соответствующая первому решению, при специальном отношении параметров структуры  $c/a=\sqrt{2}$ , где  $a$  и  $c$  – параметры тетрагональной решетки, приобретает дополнительные элементы симметрии и идентифицируется как *гранецентрированная кубическая пространственная группа*  $Fm\bar{3}m$ . Указанное выше отношение параметров означает увеличение исходных ОЦК параметров в  $\sqrt{3}/2$  раза вдоль в  $X$  и  $Y$  и уменьшение в  $\sqrt{(3/2)}$  вдоль  $Z$ . Следовательно, компоненты спонтанной деформации равны:  $e_{xx} = e_{yy} = \sqrt{3}/2 - 1$ , и  $e_{zz} = \sqrt{(3/2)} - 1$ , что дает  $\zeta = 1 - 1/\sqrt{2} \cong 0.293$ . Кроме того, для сохранения контактов между атомами в плотноупакованной структуре следует учесть вторичный параметр порядка, уменьшающий объем кристалла, то есть принять во внимание его жесткость:  $\delta = (e_{xx} + e_{yy} + e_{zz})/\sqrt{3}$ , которую можно измерить как уменьшение объема при переходе. Численное значение вторичного параметра  $\delta = 1 + 1/\sqrt{2} - \sqrt{3} \cong -0.025$ .

Так же, как и переход ОЦК-ГПУ, деформация Бейна имеет *периодический характер*, который возможно увидеть, анализируя изменение угла  $\theta$  между диагоналями плоскости  $(110)$  кубической структуры, как это продемонстрировано на Рис.5.15а. В ОЦК

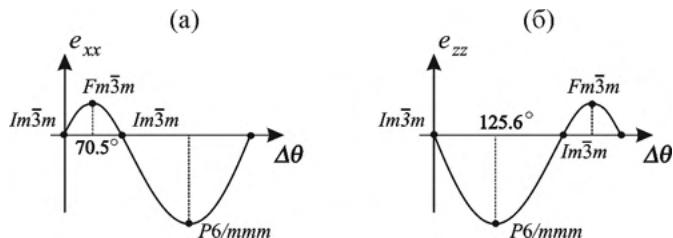


Рис. 5.16. Деформации  $e_{xx}$  и  $e_{zz}$  при ОЦК-ГЦК переходе как функции изменения угла  $\Delta\theta$  между диагоналями кубической ячейки.

структуре этот угол равен  $\theta \cong 70^\circ 32' \cong 0.392\pi$ . При  $\theta = 90^\circ = \pi/2$  плоскость  $(110)_{\text{ОЦК}}$  превращается в  $(010)_{\text{ГЦК}}$ . Последующее увеличение угла  $\theta$  до  $\theta \cong 109^\circ 28' \cong (1 - 0.392)\pi$  возвращает кристалл в фазу с ОЦК структурой, решетка которой повернута на  $\pi/2$  относительно исходной ОЦК. Легко вывести соответствующую функцию  $\zeta(\theta) = 2[e_{xx}(\theta) - e_{zz}(\theta)]/\sqrt{6}$ , выразив  $e_{xx}$  и  $e_{zz}$  как функции угла  $\theta$  (Рис.5.15б). В результате получаем:

$$e_{xx} = \sqrt{\frac{3}{2}} \sin[2(\theta_0 + \Delta\theta)] - 1, \quad e_{zz} = \sqrt{3} \cos[2(\theta_0 + \Delta\theta)] - 1, \quad (5.31)$$

где  $\theta_0 = \frac{1}{2} \sin^{-1} \sqrt{3/2} = \frac{1}{2} \cos^{-1} \sqrt{1/3} \sin^{-1} \sqrt{3/2} \cong 27^\circ 22'$  это четвертая часть большего угла  $[109^\circ 28' \cong (1 - 0.392)\pi]$  между диагоналями ОЦК ячейки, а  $\Delta\theta$  - изменение угла. Рисунки 5.16а и 5.16б показывают изменение  $e_{xx}$  и  $e_{zz}$  в зависимости от  $\Delta\theta$ . Легко видеть, что *три структуры* периодически появляются при специальных значениях  $\Delta\theta$ : ОЦК структура при  $e_{xx} = e_{zz} = 0$ , ГЦК в точках максимумов  $e_{xx}$  и  $e_{zz}$ , и однослойная гексагональная структура симметрии  $P6/mmm$ . Последняя соответствует нереалистичной конфигурации атомов, а происходит это из-за того, что уравнение (5.31) непригодно для всех значений  $\theta$  (или  $\Delta\theta$ ), поскольку эти переменные отвечают абсолютным значениям углов между диагоналями, а те ограничены следующими условиями:



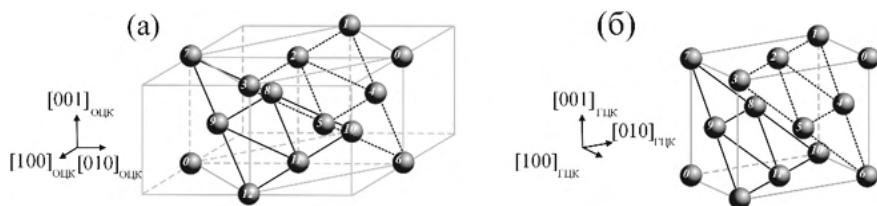


Рис. 5.17. Элементарные ячейки ОЦК (а) и ГЦК (б) структур. Нумерация атомов, представленная на рисунке, используется в тексте.

- (1) аргументы функций  $e_{xx}(\Delta\theta)$  или  $e_{zz}(\Delta\theta)$  ограничены, так как означают макроскопическую деформацию кристалла;
- (2) по достижении ГЦК плотной упаковки атомов дальнейшая деформация решетки вдоль направления  $[100]_{\text{ОЦК}} \parallel [100]_{\text{ГЦК}}$  невозможна, по крайней мере, в модели твердых сфер; также как и в предыдущем направлении, и в этом направлении формируется плотноупакованная цепочка атомов, находящихся в контакте друг с другом.

Чтобы избежать этих и подобных ограничений, *необходимо выразить параметр порядка в функции средних смещений атомов*. Это заставляет более внимательно рассмотреть атомистические механизмы, реализующие деформацию Бейна.

#### 5.4.2. Модифицированная модель деформации Бейна

В модели сдвиговых деформаций для перехода ОЦК-ГЦК [25], существующей в настоящее время в качестве эквивалента механизму деформации Бейна, исходная структура теряет устойчивость относительно однородных сдвигов атомных слоев  $(011)_{\text{ОЦК}}$  в направлении  $\pm[0\bar{1}1]_{\text{ОЦК}}$ , которые и приводят к образованию структуры ГЦК. Экспериментальным подтверждением такой модели является смягчение модуля ( $c_{11}-c_{12}$ ), наблюдавшееся в ряде металлов со структурой ОЦК при приближении к точке перехода в ГЦК фазу. Мы можем представить следующий процесс, демонстрируемый на Рис.5.17а и 5.17б, который реализует описанные выше деформации на атомистическом уровне.

(1) Слой, в котором лежат атомы  $7\div 12$ , сдвигается на расстояние  $a\sqrt{2}/6$  ( $a$  - параметр кубической ячейки) в направлении  $[011]_{\text{ОЦК}}$  так, что неподвижный атом 0 оказывается под центром треугольника, образованного атомами 8, 9 и 11.

(2) Следующий слой атомов  $1\div 6$  сдвигается подобным образом уже на  $a\sqrt{2}/3$ . Этот сдвиг помещает атом 0 над центрами треугольников и этого слоя.

(3) Наконец, сдвиг третьего по высоте слоя в том же направлении на  $a\sqrt{2}/2$  приведет атомы этого слоя в позиции, идентичные первому слою, то есть угловые атомы (0,0) окажутся на прямой, проходящей через центры треугольников (8,9,11) и (2,4,5) и перпендикулярной плоскостям соответствующих слоев.

Таким образом, слои, в которых лежат атомы 0 (Рис.5.17), становятся кристаллографически эквивалентными, то есть новая структура будет представлять собой трехслойную укладку плотно-упакованных слоев (ГЦК структуру), поскольку описанные сдвиги избавят слои атомов от расталкивающего действия предыдущих слоев на последующие.

Отметим очевидное подобие описанного механизма деформации Бейна механизму деформации Бюргерса, так как оба они сохраняют неизменными межплоскостные расстояния и учитывают тем самым расталкивающее действие атомов одного слоя на атомы соседнего слоя. Существенным отличием механизма ОЦК-ГЦК превращения от ОЦК-ГПУ является то, что в последнем последовательные слои атомов смещаются в противоположных направлениях, то есть связаны они с оптической фононной нестабильностью на поверхности ОЦК зоны Бриллюэна, в то время как при ОЦК-ГЦК превращении *последовательные слои смещаются в одном направлении* и, таким образом, мягкая акустическая мода принадлежит центру зоны Бриллюэна.

Периодический характер механизма ОЦК-ГЦК при описанных смещениях атомов продемонстрирован на Рис.5.18. Механизм этот можно представить как антипараллельные смещения слоев атомов  $(\bar{1}10)$  в направлении  $\pm[110]$ . Плоскость нулевых смещений выбирается посередине между двумя произвольно

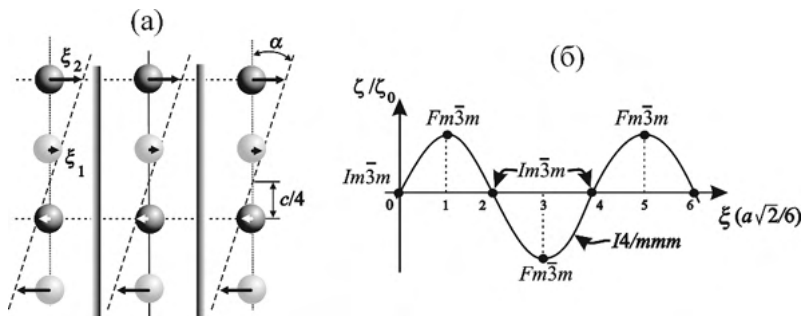


Рис. 5.18. (а) Периодичность механизма антипараллельных смещений при ОЦК-ГЦК переходе. (б) Периодическая функция параметра порядка в соответствие с уравнением (5.34).

выбранными соседними слоями (Рис.5.18а), а увеличивающийся сдвиг последующих слоев обозначаем как  $\xi_n$ , нумеруя слои как 1, 2, 3,...,  $n$ . В результате, атомы слоя номер  $n$  сдвигаются на величину:

$$\xi_n = \frac{c}{4} (2n + 1) \cdot \tan \alpha, \quad (5.32)$$

где  $\alpha$  это угол между осью  $Z$  и линией, соединяющей ранее вертикально расположенные атомы (Рис.5.18а), который является характеристикой макроскопической деформации структуры.

Решеточная функция, связанная со сдвигами атомов  $\xi$  имеет вид:

$$\psi(\xi) = A \left\{ \exp \left( \frac{2\pi i}{c} \cdot \frac{c}{4} \right) \cdot \exp \left( \frac{4\pi i}{\tilde{a}} \xi \right) + \exp \left( -\frac{2\pi i}{c} \cdot \frac{c}{4} \right) \cdot \exp \left( -\frac{4\pi i}{\tilde{a}} \xi \right) + c. c. \right\}, \quad (5.33)$$

где  $\tilde{a} = (2a\sqrt{2})/3$ . При  $\xi = 0$  (структура ОЦК)  $\psi(0) = 0$ , а изменение  $\delta\psi(\xi)$ , связанное с ОЦК-ГЦК переходом, сводится к простой функции:

$$\delta\psi(\xi) = A \cdot \sin \frac{3\pi}{a\sqrt{2}} \xi. \quad (5.34)$$

Такая функция показана на Рис.5.18б. Она отражает физически реалистичную схему, в отличие от Рис.5.16а и 5.16б, и допускает неограниченное изменение величины сдвига  $\xi$ , так как даже бесконечные сдвиги приводят лишь к ограниченным величинам макроскопических деформаций и не нарушают условий плотной упаковки атомов. В частности, примитивная «однослойная» фаза симметрии  $P6/mmm$  не появляется среди устойчивых на кривой Рис.5.18б.

### 5.4.3. Фазовая диаграмма феноменологической модели перехода ОЦК-ГЦК

На синусоидальной кривой Рис.5.18б фаза ГЦК занимает положение, симметричное по оси  $\xi$ . Мы видели, что такая симметрия позволяет рассматривать ГЦК как исходную структуру для перехода ОЦК-ГЦК. На фазовой диаграмме  ${}^3\text{He}$  (Рис.5.13в) [17] ГЦК фаза занимает положение выше по температуре, чем ОЦК. На диаграмме железа (Рис.5.13а) ГЦК фаза располагается между двумя ( $\delta$  и  $\alpha$ ) ОЦК фазами [17], иллюстрируя тесную связь ОЦК и ГЦК структур, продемонстрированную на Рис.5.18б. На диаграммах  $K$ ,  $Cs$ , и  $Rb$  ОЦК и ГЦК фазы локализованы при близких температурах, но область устойчивости ГЦК структуры распространяется на более высокие давления (Рис.5.13г).

Форма разложения свободной энергии по степеням параметра порядка  $(\xi_1, \xi_2)$  определяется симметрией последнего и равновесными условиями на его компоненты ( $\xi_1 \neq 0$  или  $\xi_2 \neq 0$ ), которые определяют ориентацию вектора  $\eta$  в  $\varepsilon_2$ -пространстве и указывают на существование антиизоструктурных конфигураций. Таким образом имеем:

$$F[T, P, \zeta(\xi)] = F_0(T, P) + b_1 \zeta(\xi)^2 + b_2 \zeta(\xi)^3 + b_3 \zeta(\xi)^4 \quad (5.35)$$

с  $|\zeta(\xi)| = \zeta_0 \cdot \sin \frac{3\pi i}{a\sqrt{2}} \xi$ . Симметричная форма разложения относительно переменной  $\zeta$  не противоречит существованию кубического

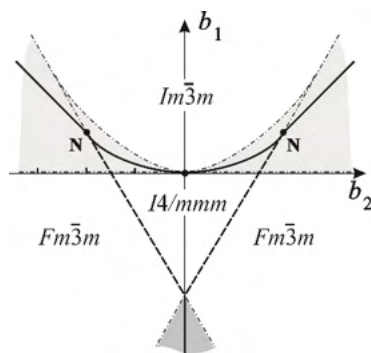


Рис. 5.19. Фазовая диаграмма, связанная с переходом ОЦК-ГЦК и потенциалом (5.35). Симметричный характер фазовой диаграммы является результатом «развертывания» правой части диаграммы Рис.5.3 по оси  $a_1$ . Сплошные, штриховые и штрих-пунктирные линии – линии переходов первого, второго рода и линии потери устойчивости. N – трехфазные точки. Две симметрично расположенные области стабильности ГЦК фаз соответствуют антиизоструктурным фазам.

инварианта в (5.35), так как эта симметричность возникает вследствие ограничений, наложенных на асимметричные функции, показанные на Рис.5.16а и 5.16б, которые принимают во внимание физические ограничения, существующие в модели деформации Бейна. Таким образом, фазовая диаграмма Рис.5.19, соответствующая потенциалу (5.35), получается из диаграммы Рис.5.3 сохранением только правой полуплоскости (физически допустимая часть) и последующим отражением ее относительно оси  $a_1$ . В результате получается диаграмма, симметричная относительно  $b_1$  в потенциале (5.35).

Кристаллогеометрическая картина фазового перехода ОЦК-ГЦК, представленная выше, демонстрирует периодичность параметра порядка, которая может быть корректно выражена только при использовании критических смещений атомов как первичных вариационных параметров, но никак не макроскопических переменных, что полностью укладывается в рамки формализма волн плотности. Подтверждение справедливости такого подхода может быть найдено, прежде всего, в существовании промежуточной фазы Ландау, которая обнаружена в ряде

сплавов (симметрия «мартенсита» в углеродистых сталях -  $I4/m\bar{m}m$  [18]) и элементов. Например, в плутонии наблюдается полная последовательность предсказываемых структур:  $\varepsilon(I\bar{m}\bar{3}m) \leftrightarrow \delta'(I4/m\bar{m}m) \leftrightarrow \delta(Fm\bar{3}m)$ . Та же последовательность фаз обнаружена и в протактинии [17]. Три тетрагональных домена наблюдаются обычно в тетрагональных фазах, которые должны появляться и в ГЦК фазе или в ОЦК, превращающейся в ГЦК.

#### 5.4.4. Фазовые переходы ОЦК-ГЦК: сравнение с экспериментальными диаграммами

Приведенное выше описание ОЦК-ГПУ и ОЦК-ГЦК переходов показывает, что и ГПУ фаза, и ОЦК могут использоваться в качестве *исходных* структур при феноменологическом анализе. Однако такая возможность исчезает, если на фазовой диаграмме одновременно представлены все три фазы, но линия переходов между ГЦК и ГПУ находится вдали от области существования ОЦК фазы. Подобное наблюдается, например, на диаграммах таких элементов как *He*, *Co*, *Pb*, *Si*, *La*, *Ce*, *Pr*, *Nd* или на диаграммах соединений *ZnS* и *SiC* [2, 17]. В этом случае ГЦК-ГПУ превращение характеризуется не как переход типа смещения, а носит черты перехода *упорядочения (переупорядочения)* в плотноупакованных структурах, механизм которого будет рассмотрен в Главе 6.

Возможна и иная конфигурация фаз, при которой все три фазы, ГЦК-ГПУ-ОЦК, сосуществуют и граничат друг с другом на фазовой диаграмме. Примером этого являются диаграммы *Fe* и *Tl*, на которых все три фазы сходятся в трехфазных точках. В этом случае процесс может описываться как комбинация механизмов деформации Бюргерса и Бейна исходной структуры ОЦК [20]. Для описания возможности сосуществования трех фаз следует рассматривать термодинамический потенциал:

$$F(T, P, |\boldsymbol{\eta}|, |\boldsymbol{\zeta}|) = F_0(T, P) + F_1[|\boldsymbol{\eta}(\boldsymbol{\xi}_1)|] + F_2[|\boldsymbol{\zeta}(\boldsymbol{\xi}_2)|] + F_3(|\boldsymbol{\eta}|, |\boldsymbol{\zeta}|), \quad (5.36)$$

где  $F_1[\eta(\xi_1)]$  и  $F_2[\zeta(\xi_2)]$  совпадают с потенциалами (5.27) и (5.35), соответственно, и могут быть записаны в единых обозначениях как:

$$F_1(\eta) = \frac{a_1}{2}\eta^2 + \frac{a_2}{4}\eta^4 + \frac{a_3}{6}\eta^6, \text{ и } F_2(\zeta) = \frac{b_1}{2}\zeta^2 + \frac{b_2}{3}\zeta^3 + \frac{b_3}{4}\zeta^4,$$

$\xi_1$  и  $\xi_2$  обозначают смещения атомов при ОЦК-ГПУ и ОЦК-ГЦК переходах, соответственно. Член  $F_3$  описывает взаимодействие между двумя параметрами порядка. Симметрия последних определяет их форму:

$$F_3(\eta, \zeta) = \delta\zeta\eta^2 + (\gamma\zeta^2\eta^2)/2. \quad (5.37)$$

Минимизация потенциала  $F$  относительно  $\xi_1$  и  $\xi_2$ , приводит к уравнениям состояния:

$$\eta(a_1 + a_2\eta^2 + a_3\eta^4 + 2\delta\zeta + \zeta^2)\frac{\partial\eta}{\partial\xi_1} = 0, \quad (5.38)$$

$$(b_1\zeta + b_2\zeta^2 + b_3\zeta^3 + \delta\eta^2 + \gamma\zeta^2)\frac{\partial\zeta}{\partial\xi_2} = 0. \quad (5.39)$$

Ограничившись областью вблизи трехфазной точки, получаем фазовую диаграмму, представленную на Рис.5.20а. Отличительной особенностью этой диаграммы, содержащей две *предельные фазы*, ГПУ и ГЦК, является то, что все линии фазовых переходов и линии потери устойчивости оказываются прямыми, в полном соответствии с общими выводами в Главе 4 (раздел 4.4.3). Уравнения линий переходов первого рода имеют вид:

$$a_1 + a_2 + a_3 = 0 \text{ (BCC-HCP)}, \quad b_1 + b_2 + b_3 = 0 \text{ (BCC-FCC)}, \\ a_1 + a_2 + a_3 = b_1 + b_2 + b_3 \neq 0 \text{ (FCC-HCP)}.$$

Они сходятся в трехфазной точке Т с координатами  $(-a_2 - a_3; -b_2 - b_3)$  в плоскости  $(a_1, b_1)$ . Уравнения линий потери устойчивости:

$$(1) a_1 = -(\gamma + \delta) \text{ (устойчивость ОЦК фазы относительно ГПУ)},$$

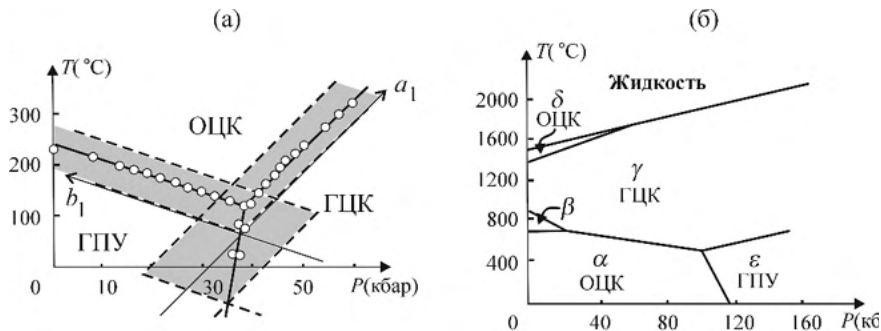


Рис. 5.20. (а) Область фазовой диаграммы вблизи трехфазной точки, соответствующая потенциалу (5.36). Линии - наилучшая подгонка к экспериментальным точкам, определенным для таллия [28]. (б) Фазовая диаграмма железа в координатах давление-температура [17].

- (2)  $b_1 = -(3b_2 + b_3)$  (устойчивость ГЦК относительно ГПУ),
- (3)  $b_1 = -\gamma$  (устойчивость ОЦК относительно ГЦК),
- (4)  $a_1 = (2a_2 + a_3)$  (устойчивость ГПУ относительно ОЦК).

Фазовая диаграмма давление-температура железа, схематически показанная на Рис.5.20б, убедительно иллюстрирует корректность теоретической диаграммы. При атмосферном давлении железо кристаллизуется из расплава в структуру ОЦК ( $\delta\text{-Fe}$ ) и при понижении температуры превращается в ГЦК ( $\gamma\text{-Fe}$ ), а затем вновь в ОЦК структуру ( $\alpha\text{-Fe}$ ). При повышении давления обнаружена трехфазная точка с координатами  $P_T \approx 97$  кбар и  $T_T \approx 450^\circ\text{C}$  [26], в которой сходятся фазы  $\gamma$  и  $\alpha$  и ГПУ  $\varepsilon$ -фаза. Область метастабильности ОЦК фазы в областях стабильности ГЦК и ГПУ, показанная на Рис.5.20а, была подтверждена Понятовским [27], наблюдавшим переохлаждение ОЦК железа при переходе в ГЦК или ГПУ. Даже при малом количестве экспериментальных точек на диаграмме Рис.5.20б из [2] их достаточно для заключения о том, что линии фазовых переходов прямые в полном соответствии с предсказанием теории. Еще более убедительным подтверждение корректности предсказаний теории является диаграмма таллия [28], тщательно изученная вблизи тройной точки и представляющая прямые линии



переходов между ОЦК, ГЦК и ГПУ фазами. На Рис.5.20а через эти точки проведены теоретические линии переходов и добавлены линии потери устойчивости фаз. Для количественного сравнения плоскость феноменологических коэффициентов ( $a_1$ ,  $b_1$ ) линейным преобразованием превращена в плоскость температура-давление. Рисунок 5.20а демонстрирует полное совпадение теоретических кривых с экспериментальными точками [20].

Ранее уже отмечалось, что ОЦК фазы  $\delta$  и  $\alpha$  железа можно рассматривать как идентичные, но по-разному ориентированные структуры, как это следует из периодической зависимости параметра порядка, показанному на Рис.5.15а. К сожалению, доступные экспериментальные данные не позволяют сделать какие-либо заключения о взаимной ориентации решеток  $\delta$  и  $\alpha$  структур. Монокристалльные дифрактограммы двух фаз могли бы прояснить ситуацию, так как циклирование перехода между двумя фазами должно приводить к постепенному замещению пиков, соответствующих наличию осей второго порядка (например, вдоль направления  $[110]$ ) такими же, но соответствующих наличию в этих направлениях оси четвертого порядка.

Модели фазовых переходов между ГЦК и ГПУ фазами в железе и таллии построены в предположении их фононного механизма (типа смещения) как переходов между двумя низкосимметричными фазами при исходной ОЦК для обеих. Такая модель не является адекватной при отсутствии ОЦК фазы на фазовой диаграмме или в случае, когда она не граничит ни с одной из плотноупакованных фаз, что будет показано в Главе 6.

## **5.5. Мартенситные превращения в Литии и Натрии: феноменологическая теория в рамках обобщенного подхода**

Анализ фазовых переходов, проведенный в разделах 5.5.2-5.5.4 показывает, что кристаллогеометрический метод позволяет однозначно выявить первичные параметры порядка и установить симметрию их образов. Вполне в духе теории Ландау оказывается возможным рассматривать реконструктивные преобразования как *однородные* деформации исходной структуры в конечную

низкосимметричную. Однако, теория по-прежнему изображает смещения атомов как сдвиги безразмерных точек. Такой упрощенный подход позволяет получать адекватную топологию  $P$ - $T$  фазовых диаграмм, определять области устойчивости предельных фаз и фаз Ландау, но теория остается неполной, упуская из внимания ряд важных эффектов, таких, например, как возникновение экстремально сложных структур, недавно обнаруженных в кристаллах элементов при высоких давлениях [29, 30].

Приходится заключить, что так же, как и в классической задаче о теоретической прочности кристаллов [31], из-за необходимости оперировать немалыми значениями параметра порядка обобщенная теория переходов сильного первого рода и реконструктивных переходов должна учитывать возможность существования *неоднородных* структур. Адекватная термодинамическая модель таких переходов должна (А) рассматривать *плотность* свободной энергии (термодинамического потенциала); (Б) эта последняя должна содержать не только вклад от первичного периодического параметра порядка, но и учитывать наличие поля макроскопических деформаций, включая деформации вследствие неоднородного пространственного распределения первичного параметра порядка.

Для демонстрации применения обобщенного метода, рассмотрим примеры мартенситных превращений в легких щелочных металлах.

### **5.5.1. Экспериментально наблюдаемые особенности мартенситных превращений в $Na$ и $Li$**

Фазовые диаграммы  $Na$  и  $Li$  (Рис.5.21) были подробно изучены методами синхротронной рентгенографии при высоких давлениях сравнительно недавно, но кристаллические структуры разных фаз при атмосферном давлении и низких температурах были достоверно расшифрованы еще в 1980-90-е годы.

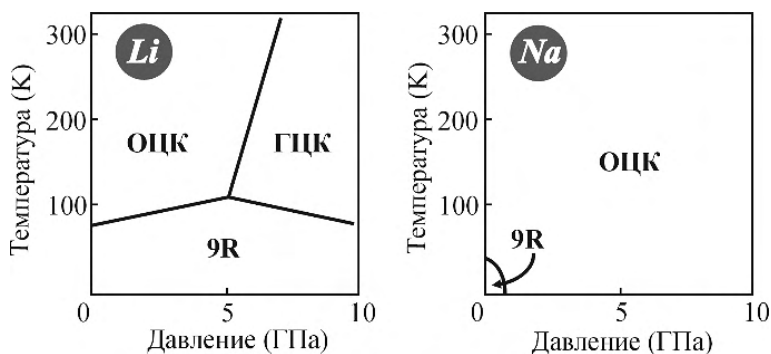


Fig. 5.21. Схематические фазовые  $P$ - $T$  диаграммы металлических  $Li$  и  $Na$  [32-35].

Детальные нейтронные исследования натрия и лития при атмосферном давлении были выполнены Блашко с соавторами [36-40] и Смитом с сотрудниками [41-46]. Эти работы позволили создать полную картину мартенситных превращений, происходивших при 35 К в  $Na$  и 77 К в  $Li$ . Одной из важных особенностей, интенсивно обсуждавшейся в литературе, было обнаруженное при рентгеновских дифракционных исследованиях [47, 48], сосуществование сильно дефектной ГПУ структуры со значительным количеством непревращенной ОЦК матрицы. Однако, нейтронные дифракционные исследования показали [49], что порошковые дифрактограммы не могут быть проиндексированы в рамках простой двухслойной ГПУ структуры. Было показано [50], что лучшее совпадение достигается при использовании модели девятислойной ромбоэдрической (9R) политипной структуры. Последовавшее изучение неупругого рассеяния нейтронов в монокристаллическом  $Li$  [38, 44] подтвердило наличие структуры 9R, но при нагревании выше 80 К появлялась чистая ГЦК структура и затем она сосуществовала, в интервале от 120 К до 180 К, с ОЦК фазой. Существование чистой ГЦК фазы при нагревании было подтверждено независимыми экспериментами с высоким разрешением [45] в том же температурном интервале как при атмосферном давлении, так и при 6,5 кбар.

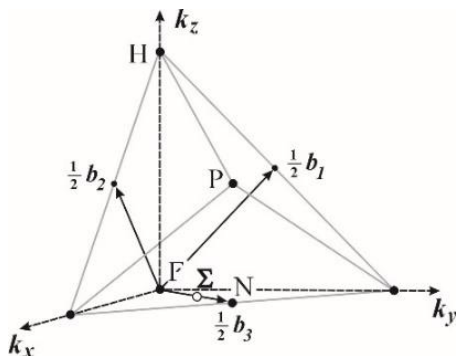


Рис. 5.22. Независимый октант объемно-центрированной кубической зоны Бриллюэна.

Первоначально *Na* рассматривался как полный структурный аналог *Li* [47, 48], однако последующие исследования показали, что его низкотемпературная фаза имеет ряд отличительных особенностей. В результате, с одной стороны, в работе [37] не было обнаружено никаких признаков короткопериодических упорядоченных плотноупакованных упаковок слоев, а наблюдаемые дифрактограммы интерпретировались как сосуществование трех плотноупакованных структур (ГПУ, 9R и ОЦК), соотношение объемов которых зависело от температуры и некоторых особенностей приготовления образцов. С другой стороны [42], экспериментальные данные о структуре низкотемпературной фазы *Na* можно было интерпретировать как получаемых от сложной смеси почти гексагональных и ромбоэдрических коротко- и длинно-периодических политипов, образующих последовательности однородных структур, стыкующихся с образованием дефектов упаковки. Общим результатом обеих работ [37, 42] был вывод об отсутствии в образцах ГЦК фазы.

Еще одним из пунктов противоречий были данные о решеточной нестабильности, которую измерения неупругого рассеянных нейтронов локализовало выше температуры перехода на фононной ветви  $\Sigma_4$ . Однако, несмотря на утверждения работ [42, 44, 46] об отсутствии предпереходных явлений в *Na* и *Li*, авторы [40] наблюдали в *Li* частичное смягчение целого участка акустической фононной ветви  $[110]$ , поляризованной вдоль  $[1\bar{1}0]$ , от  $k=0,1[110]$

до  $k=0,5[110]$ , то есть до границы ОЦК зоны Бриллюэна (точки N): при изменении температуры от 200 К до 100 К соответствующий минимум смещался к границе зоны, в то время как в интервале температур 100-80 К слабый минимум наблюдался вблизи  $\frac{1}{3}[110]$ . В *Na* [36] смягчение этой же фоновой ветви наблюдалось около  $k = 0,42[110]$ , что было подтверждено последующими исследованиями [51].

### **5.5.2. Термодинамические модели фазовых переходов в натрии и литии**

Покажем, как адекватное теоретическое описание большей части экспериментальных особенностей фазовых переходов в литии и натрии может быть проведено при учете специфической природы мартенситных механизмов, приводящих к нарушению симметрии системы. При температурах ниже области существования ОЦК фазы наблюдаются и сосуществуют три плотноупакованных структуры: ГПУ и 9R в *Na*, 9R и ГЦК в *Li*. Убедимся, что различные последовательности фаз, наблюдаемые при охлаждении или нагревании этих кристаллов, могут быть объяснены в рамках достаточного простой термодинамической модели, учитывающей взаимодействие между соответствующими параметрами порядка. Все три плотноупакованные структуры образуются в результате фазовых переходов, индуцированных первичными неустойчивостями фононов, принадлежащих ветви  $\Gamma$ - $\Sigma$ -N ОЦК зоны Бриллюэна (Рис.5.22). Переходы приводят к установлению компактного гексагонального порядка в плоскости (110) ОЦК структуры и к новой трансляционной симметрии в направлении  $[110]_{\text{ОЦК}}$ . В дополнение к этим первичным механизмам возникают три типа макроскопических деформаций, которые и довершают реалистичную картину низкосимметричных структур:

$$e_6 = e_{xy}; \quad e_3 = (e_{xx} + e_{yy} - 2e_{zz})/\sqrt{6}; \quad e_1 = (e_{xx} + e_{yy} + e_{zz})/\sqrt{3}. \quad (5.40)$$

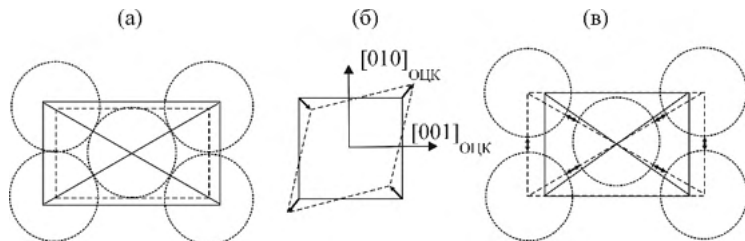


Рис.5.23. Действие макроскопических деформаций  $e_z$  (а) и  $e_6$  [(б) и (в)] на элементарную ячейку ОЦК структуры. (а)-(в) показывают проекции на кубические плоскости  $(1\bar{1}0)_{\text{ОЦК}}$ ,  $(001)_{\text{ОЦК}}$ , и  $(1\bar{1}0)_{\text{ОЦК}}$ , соответственно. Штриховыми линиями показана деформированная структура, сплошными – исходная ОЦК.

Деформация  $e_6$  не устанавливает контакта между атомами в направлении  $[001]_{\text{ОЦК}}$ , но уменьшает межплоскостные расстояния в направлении  $[110]_{\text{ОЦК}}$  (Рис.5.23а и 5.23б). Деформация  $e_z$  устанавливает плотную упаковку атомов в слое ( $e_{zz}$ ) и между слоями ( $e_{xx}+e_{yy}$ ) (Рис.5.23в). Деформация  $e_1$  – это жесткость, не понижающая симметрию, которая учитывает изменение объема при переходе.

1) Переход ОЦК-ГПУ индуцируется фононной нестабильностью, развивающейся в точке N ОЦК зоны Бриллюэна (см. раздел 5.5.2), и соответствующее разложение свободной энергии по степеням параметра порядка (5.27) может быть представлено в компактном виде:

$$F_1(\eta) = a_1 \eta^2 + a_2 \eta^4 + a_3 \eta^6. \quad (5.41)$$

Полный термодинамический потенциал включает дополнительно взаимодействие со вторичными индуцированными деформациями:

$$F_1(\eta, e_1, e_3, e_6) = F_1(\eta) + \eta^2(\delta_1 e_3 + \delta_2 e_6 + \delta_3 e_1). \quad (5.42)$$

Рассмотрев изолированный переход ОЦК-ГПУ в  $Na$ , получим для компонент тензоров спонтанных деформаций следующие величины:

$$e_3 = -0.29015, e_6 = -0.1518, e_1 = 0.08625. \quad (5.43)$$

2) Переход ОЦК-ГЦК индуцируется первичной неустойчивостью в центральной точке Г ОЦК зоны Бриллюэна и связан с эффективным потенциалом (5.35), в котором положим  $\zeta=e_3$ :

$$F_2(e_3) = b_1 e_3^2 + b_2 e_3^3 + b_3 e_3^4. \quad (5.44)$$

Учет взаимодействия  $e_3$  с  $e_6$  и  $e_1$  приводит к полному термодинамическому потенциалу:

$$F_2(e_1, e_3, e_6) = F_2(e_3) + \mu_1 e_3^2 e_1 + \mu_2 e_3^2 e_6. \quad (5.45)$$

3) Переход ОЦК-9R ранее нами не анализировался. Механизм этого перехода был предложен ранее в [52]. Он представлялся как сдвиг атомов, лежащих в девяти идентичных слоях, на одинаковые относительные расстояния в направлении  $[110]_{\text{ОЦК}}$  (Рис.5.24а). Однако, рассматривая смещения, связанные со сдвиговой деформацией  $e_3$ , при переходе ОЦК-9R, мы вновь приходим к модели механизма антипараллельных смещений на идентичные величины  $a\sqrt{2}/6$ , при которых каждый третий слой остается неподвижным. При таких критических смещениях моноклинная структура симметрии  $C2/m$  ( $z=3$ ), образующаяся при произвольной величине смещений вдоль направления  $[1\bar{1}0]_{\text{ОЦК}}$ , превращается в структуру 9R. Отметим, что описывающая ее пространственная группа  $R\bar{3}m$  ( $z=3$ ) не является подгруппой исходной  $Im\bar{3}m$ , так как ось третьего порядка структуры 9R, параллельная  $[110]_{\text{ОЦК}}$ , не совпадает с осью третьего порядка (диагональю куба) структуры ОЦК. В такой модели механизм, нарушающий симметрию, характеризуется двенадцатимерным неприводимым представлением  $\tau_3(k_4)=\Sigma_3$  с  $k_4=2/3(\pi/a, \pi/a, 0)$  [9]. Равновесные соотношения между значениями компонент двенадцатимерного параметра порядка ( $\zeta_i$ ) ( $i=1 \dots 12$ ) в фазе 9R имеют вид:

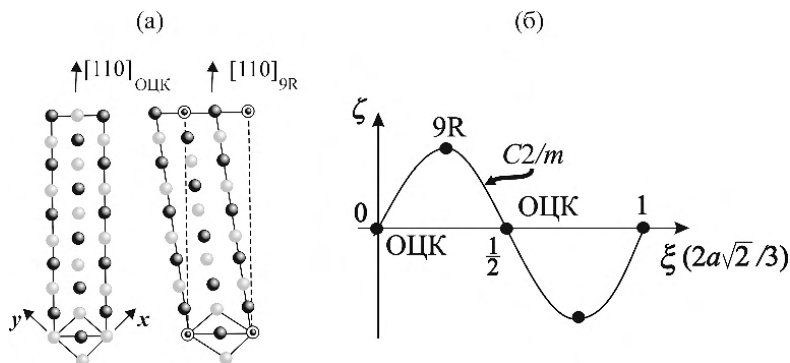


Рис.5.24. (а) Механизм перехода ОЦК-9R, предложенный в [52]. (б) Параметр порядка перехода ОЦК-9R как функция величины критических смещений, выражаемая уравнением (5.47).

$$\zeta_1 = \zeta_2 = \zeta \neq 0, \quad \zeta_i = 0 \quad \text{при } i=3 \div 12. \quad (5.46)$$

Зависимость  $\zeta$  от величин  $\xi$  критических смещений вдоль  $[1\bar{1}0]$  имеет тот же период, что и  $e_3(\xi)$ :

$$\zeta(\xi) = \zeta_0 \cdot \sin[(3\pi/a\sqrt{2})\xi]. \quad (5.47)$$

Рисунок 5.24б показывает функцию  $\zeta(\xi)$  и демонстрирует повторяющуюся последовательность возникающих фаз: ОЦК-моноклинная-9R. Используя законы преобразования компонент  $\zeta_i$  ( $i=1 \div 12$ ), задаваемые матрицами неприводимого представления  $\tau_3(\mathbf{k}_4)$ , и равновесные значения компонент (5.46), можно построить разложение эффективного потенциала по параметру порядка:

$$F_3[\zeta(\xi)] = F_{03}(T, P) + c_1 \zeta(\xi)^2 + c_2 \zeta(\xi)^4 + c_3 \zeta(\xi)^6. \quad (5.48)$$

$F_3[\zeta(\xi)]$  формально идентично  $F_1(\eta)$  из уравнения (5.27). Соответственно, минимизация  $F_3[\zeta(\xi)]$  относительно  $\xi$  приведет к диаграмме, аналогичной Рис.5.12, на которой фазы 9R и моноклинная  $C2/m$  занимают место ГПУ и  $Cmcm$ .



### 5.5.3. Несобственные деформации, нарушающие симметрию

При описании механизма перехода ОЦК-ГПУ мы обращали внимание на то, что для получения реальной ГПУ структуры в дополнение к первичному искажению необходим учет дополнительных спонтанных деформаций. Такие деформации взаимодействуют с первичным параметром порядка и, следовательно, в потенциале кроме  $F_1[\eta(\xi)]$  (5.27) должны появиться члены, описывающие такие взаимодействия. Например, в случае перехода ОЦК-ГПУ список таких вторичных макроскопических параметров порядка получается [22] при разложении симметричного квадрата неприводимого представления:  $[\tau_4(k_9)]^2 = A_{1g} + E_g + F_{2g}$  [см. уравнение (5.28)], где  $A_{1g}$ ,  $E_g$  и  $F_{2g}$  это, соответственно, одно-, двух- и трехмерные неприводимые представления точечной группы  $m\bar{3}m$  в стандартных (спектроскопических) обозначениях. Напомним, что по этим неприводимым представлениям преобразуются следующие компоненты тензоров деформации.

(1)  $A_{1g}$  соответствует деформации  $e_1 = (e_{xx} + e_{yy} + e_{zz})/\sqrt{3}$  (жесткости), описывая изменение объема при переходе.

(2)  $E_g$  преобразуется как компоненты  $(\zeta_1, \zeta_2)$  тензора сжатия-растяжения (5.19), относящиеся к деформации Бейна ОЦК структуры  $(\zeta_1 = e_3 \neq 0, \zeta_2 = 0)$ . Рисунок 5.23а демонстрирует действие  $e_3$ , которое сводится к восстановлению плотной упаковки атомов как в слоях ( $e_{zz}$ ), так и между слоями ( $e_{xx} + e_{yy}$ ).

(3) По представлению  $F_{2g}$  преобразуются три компоненты тензора  $(e_{yz}, e_{xz}, e_{xy})$ , описывающие в механизме перехода изменение межплоскостных расстояний. В фазе ГПУ  $e_{yz} = e_{xz} = 0$ ,  $e_{xy} = e_6 \neq 0$ . На рисунках 5.23b и 5.23c видно, что  $e_6$  не отвечает за контакты вдоль направления  $[001]_{\text{ОЦК}}$ , но уменьшает межплоскостные расстояния вдоль  $[110]_{\text{ОЦК}}$ . Таким образом, полный термодинамический потенциал, описывающий переход ОЦК-ГПУ приобретает эффективную форму:

$$F_1[\eta(\xi), e_i] = F_1[\eta(\xi)] + \eta(\xi)^2(\delta_1 e_3 + \delta_2 e_6 + \delta_3 e_1). \quad (5.49)$$

Отметим, что в классической феноменологической теории [22] взаимодействие вида  $\eta^2 e_i$  приводит к возникновению «несобственных», не нарушающих симметрию, спонтанных деформаций  $e_i$ . В нашей модели перехода ОЦК-ГПУ, как показано выше, возникновение  $e_3$  приводит к повышению симметрии от  $Стст$  до  $P6_3/mmc$ . Следовательно, в отличие от классического понимания вторичных деформаций как симметрию не изменяющих, вторичные деформации при переходе ОЦК-ГПУ изменяют симметрию низкосимметричной фазы. А именно, они «повышают» ее симметрию и играют роль еще одного параметра порядка, хотя таковыми не являются и индуцируются первичным параметром порядка. Это кажущееся противоречие разрешается, если принять во внимание, что взаимодействие, описываемое уравнением (5.49), устанавливает обязательную связь между макроскопическими деформациями и критическими смещениями  $\zeta_c$ . Значительные величины смещений  $\zeta_c$ , происходящих при переходе, индуцируют значительные деформации решетки кристалла. Например, рассматривая изолированно механизм перехода ОЦК-ГПУ в  $Na$ , мы получим для деформаций следующие величины:  $e_3 = -0.29015$ ,  $e_6 = -0.1518$ ,  $e_1 = 0.08625$  [см. уравнение (5.43)], которые более чем на порядок превышают типичные для обычных сегнетоэластических переходов спонтанные величины. Такой же порядок имеют «несобственные» деформации, сопровождающие переходы ОЦК-ГПУ в других кристаллах элементов. Например, сжатие  $e_{zz}$  имеет величину более 10% в  $Ti$ ,  $Zr$ ,  $or Yb$  и достигает 20% в  $Ba$  или  $^3He$  (см. Табл.5.3).

Такое свойство несобственных деформаций играть роль величин, изменяющих симметрию, сохраняется при всех мартенситных превращениях реконструктивного типа, то есть нарушающих соотношение группа-подгруппа между исходной и конечной фазами. Для ОЦК-ГЦК перехода, при котором деформация растяжения  $e_3$  является первичным параметром порядка, потенциал принимает вид:

$$F_2[e_3, e_1, e_6] = F_2[e_3(\xi)] + \mu e_3^2 e_1, \quad (5.50)$$

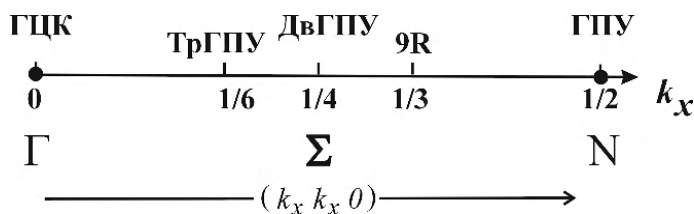


Рис.5.25. Длины компоненты  $k_x$  волновых векторов, связанных с преобразованием структуры ОЦК в ГЦК ( $k_x=0$ ), ГПУ ( $1/2$ ), 9R ( $1/3$ ), ДвГПУ ( $1/4$ ) или ТрГПУ ( $1/6$ ) структуры, на линии  $\Sigma (k_x, k_x, 0)$  ОЦК зоны Бриллюэна.

а для перехода ОЦК-9R:

$$F_3[\zeta, e_i] = F_3[\zeta(\xi)] + \zeta^2 (v_1 e_1 + v_3 e_6 + v_2 e_3). \quad (5.51)$$

Такие же взаимодействия вполне корректно учитывались в [53] в модели перехода ОЦК-9R. Однако, авторы этой работы не принимали во внимание трансцендентный характер зависимости первичного параметра порядка  $\zeta$  от критических смещений  $\xi$  и не учли, таким образом, возможность нарушения симметрии спонтанными деформациями в точках, соответствующих максимумам  $\zeta(\xi)$ .

Любой из параметров порядка, описывающих переход из ОЦК фазы в ГПУ, ГЦК или 9R, устанавливает правильный гексагональный порядок в слоях  $(110)_{\text{ОЦК}}$  и новую периодичность в направлении  $[110]_{\text{ОЦК}}$ . Соответствующие волновые вектора располагаются на линии  $\Gamma_5$ - $\Sigma_4$ - $N_4$  ОЦК зоны Бриллюэна (Рис.5.22).

На Рис.5.25 показано, как такие векторы располагаются вдоль диагонали  $(k_x, k_x, 0)$  плоскости  $(x, y)$  обратного пространства, и соответствующие критические точки для фаз ГЦК, 9R и ГПУ при  $k_x=0$ ,  $k_x=1/3$  и  $k_x=1/2$ . Заметим, что при  $k_x=1/4$  и  $k_x=1/6$  можно получить двойную и тройную гексагональные плотноупакованные структуры, которые действительно обнаруживаются в некоторых элементах ряда лантанидов.

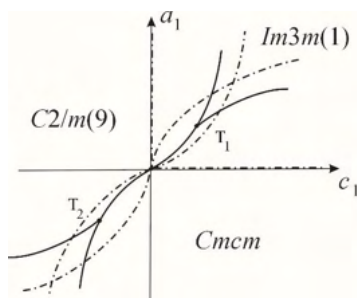


Рис.5.26. Фазовая диаграмма потенциала (5.52) со связанными параметрами порядка. Описание диаграммы см. в тексте. Сплошные и штрих-пунктирные линии это линии переходов первого рода и границы стабильности фаз, соответственно. Предполагается сильное взаимодействие между параметрами  $\eta$  и  $\zeta$  ( $\delta > 0$ ),  $a_2$  и  $c_2$  полагаются отрицательными.  $T_1$  и  $T_2$  – трехфазные точки.

#### 5.5.4. Фазовые диаграммы натрия и лития

Результаты анализа, проведенного в разделах 5.2 и 5.3, могут быть использованы при построении фазовых диаграмм натрия и лития. Для начала рассмотрим экспериментальные данные, приведенные в [37] для *Na*. Наблюдаемый в [37] набор фаз содержит ОЦК, 9R и ГПУ. Исходя из эффективных термодинамических потенциалов, выведенных для ОЦК-ГПУ [уравнение (5.49)] и ОЦК-9R [уравнение (5.51)] переходов, модельный термодинамический потенциал для наблюдаемого набора фаз имеет вид:

$$\Phi_1[\eta(\xi_1), \zeta(\xi_2), e_i] = F_1[\eta(\xi_1), e_i] + F_3[\zeta(\xi_2), e_i] + \gamma \eta^2(\xi_1) \zeta^2(\xi_2), \quad (5.52)$$

где  $\xi_1$  и  $\xi_2$  это смещения атомов при ОЦК-ГПУ и ОЦК-9R переходах, соответственно. Инвариант с коэффициентом  $\gamma$  учитывает биквадратичное взаимодействие между параметрами порядка  $\eta$  и  $\zeta$ .

Рисунок 5.26 представляет теоретическую фазовую диаграмму в плоскости феноменологических коэффициентов  $(c_1, a_1)$  при квадратичных инвариантах в  $F_1$  и  $F_3$ , полученную минимизацией  $\Phi_1$  относительно  $\xi_1$  и  $\xi_2$ , и отражающую наиболее общие особенности системы. Поскольку эти коэффициенты линейно

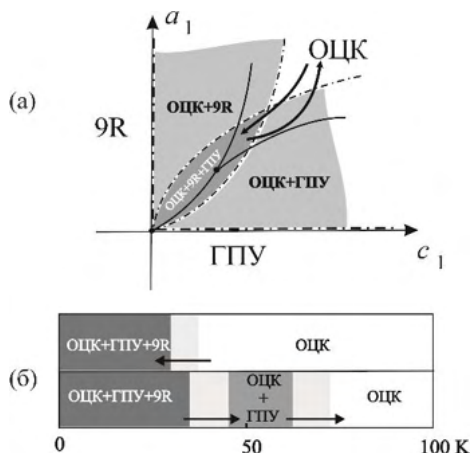


Рис.5.27. (а) Область фазовой диаграммы Рис.5.26 вблизи трехфазной точки  $T_1$ . Стрелки 1 и 2 обозначают последовательности фаз в натрии [37], представленные на рисунке (б).

зависят от температуры и давления, топология диаграммы, форма особых линий и набор фаз на ней сохраняются на соответствующей диаграмме «температура-давление». Следует обратить внимание на то, что коэффициенты  $a_2$  и  $c_2$  предполагаются отрицательными. Это приводит к нестабильности и отсутствию на диаграмме (в отличие от Рис.5.12) промежуточных фаз Ландау. Из рисунка диаграммы следует, что в дополнение к фазам  $9R$  ( $\eta=0$ ,  $\zeta \neq 0$ ) и  $ГПУ$  ( $\eta \neq 0$ ,  $\zeta=0$ ) при  $\eta \neq 0$ ,  $\zeta \neq 0$  стабильна новая восемнадцатислойная политипная структура ( $18R$ ). В соответствующую фазу можно попасть из  $ОЦК$  либо через область существования фазы  $9R$ , либо через  $ГПУ$  фазу (Рис.5.26).

Рисунок 5.27а представляет область фазовой диаграммы вокруг трехфазной точки  $T_1$  (Рис.5.26). Последовательности фаз, показанные стрелками и обозначенные цифрами 1 и 2, совпадают с термодинамическим путем, которым следовали авторы [37] при изучении переходов методами неупругого рассеяния нейтронов и который схематически представлен на Рис.5.27б. При охлаждении наблюдался переход из  $ОЦК$  в многофазную область

(ОЦК+9R+ГПУ), а при нагревании эта смесь (ОЦК+9R+ГПУ) превращалась в (ОЦК+ГПУ), а затем в ОЦК. Различие в наборе фаз соответствует обычному гистерезису, который типичен для переходов первого рода. Менее типичным оказывается кинетика переходов в Na и Li при повторном охлаждении, во время которого количество ГПУ фазы значительно уменьшалось и наблюдалась почти чистая фаза 9R в матрице ОЦК [37]. Следовательно, циклирование перехода приводит к сдвигу термодинамического пути в направлении области устойчивости фазы 9R. Такая тенденция совпадает с наблюдениями при исследовании перехода методами нейтронной дифракции [46], при котором было найдено сосуществование малого количества ГПУ фазы со значительным количеством смеси ОЦК и 9R фаз.

Полный эффективный термодинамический потенциал, отражающий наличие пары других переходов ОЦК-9R и ОЦК-ГЦК записывается в виде:

$$\Phi_2[\zeta(\xi_2), e_3(\xi_3), e_i] = F_3[\zeta(\xi_2), e_i] + F_2[e_3(\xi_3), e_i] + \gamma_2 \zeta^2(\xi_2) e_3(\xi_2) + \gamma_3 \zeta(\xi_3)^2 e_3(\xi_3)^2, \quad (5.53)$$

где  $\xi_2$  и  $\xi_3$  критические смещения, вызывающие, соответственно, переходы ОЦК-9R и ОЦК-ГЦК. Члены с коэффициентами  $\gamma_2$  и  $\gamma_3$  это низшие по степени инварианты, учитывающие взаимодействия между параметрами порядка, и позволяющие корректно описать все наблюдаемые экспериментально фазы: ОЦК, 9R, и ГЦК, в рамках одной модели и единой фазовой диаграммы. В отличие от стандартного «несобственного» взаимодействия (см. раздел 2.4.3) имеются две независимые деформации  $e_3$ : (1) индуцируемая  $e_3(\xi_2) \sim T$  и (2) первичная  $e_3(\xi_3) \sim \sqrt{T}$ . Мы учитываем этот факт, считая инвариант  $\gamma_2$  относящимся к механизму установления внутрислойной гексагональной метрики при переходе в девятислойную структуру, то есть взаимодействующему исключительно с параметром порядка  $\zeta$ , в то время как  $\gamma_3$  в (5.53) отвечает взаимодействию с деформацией, повышающей тетрагональную симметрию промежуточной структуры до кубической, то есть мы пренебрегаем некрити-

ческим вкладом  $e_3$ , которая также индуцируется параметром порядка  $\zeta$ .

Локальные потенциалы  $F_3$  и  $F_2$  задаются уравнениями (5.35), (5.48), (5.50) и (5.51). Минимизация  $F_2$  относительно  $\xi_2$  и  $\xi_3$  приводит к уравнениям состояния:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \Phi_2}{\partial \xi_2} &= 2\zeta \frac{\partial \zeta}{\partial \xi_2} \cdot (c_1 + 2c_2\zeta^2 + c_3\zeta^4 + 3/2 \cdot \gamma_2\zeta e_3) = 0, \\ \frac{\partial \Phi_2}{\partial \xi_3} &= e_3 \frac{\partial e_3}{\partial \xi_3} \cdot (2b_1 + 3b_2e_3 + 4b_3e_3^2 + 2\gamma_3\zeta^2) = 0.\end{aligned}\quad (5.54)$$

Предполагая промежуточные фазы Ландау (симметрии  $I4/mmm$  и  $C2/m$ ) нестабильными, то есть считая  $|b_2| > b_2^N$  на Рис.5.19, а  $c_2 < c_2^N$  на Рис.5.12, получаем фазовую диаграмму, изображенную на Рис.5.28 в плоскости  $(b_1, c_1)$ . В дополнение к исходной фазе ОЦК ( $\eta = \zeta = 0$ ) на ней представлены области устойчивости следующих фаз:

- (1) Фазе ГЦК соответствует  $\zeta = 0$  и  $\partial e_3 / \partial \xi_3 = 0$ . Она реализуется при фиксированных деформациях  $e_1^S(\xi_3^c)$ , где  $\xi_3^c = a\sqrt{2}/6$  (см. раздел 5.5.2).
- (2) Фазе 9R отвечают  $\zeta(\xi_2) \neq 0$  и  $\partial \zeta / \partial \xi_2 = 0$ . Она также реализуется при фиксированных деформациях  $e_2^S(\xi_2^c) \neq 0$  (см. раздел 5.5.2).
- (3) Политипная структура 27R реализуется при  $\zeta(\xi_2) \neq 0$ ,  $e_3(\xi_3) \neq 0$  и является минимальной общей сверхструктурой для ГЦК и 9R. В ней индуцируются деформации растяжения  $e_3$ , изменяющиеся от  $e_1^S$  до  $e_2^S$ .

Иными словами, стабильность фазы 9R требует возникновения несобственных (но нарушающих симметрию) вторичных деформаций  $e_3$ , индуцируемых благодаря нелинейному взаимодействию между параметрами порядка, описываемому инвариантом  $\gamma_2$ . Поскольку  $e_3$  к тому же играет роль первичного параметра порядка, приводящего систему в ГЦК фазу, промежуточная политипная фаза 27R вполне может граничить с областью устойчивости фазы 9R.





давлении циклирование увеличивало концентрацию фаз с длинно-периодическими укладками в структуре, например, уменьшение количества двухслойной структуры в образце, наблюдавшееся в [40], и увеличение девятислойной. Влияние оказывало и отличающаяся концентрация дефектов упаковки в разных образцах, которая зависела от методов подготовки образцов.

Фазовая диаграмма лития несколько отличается от диаграммы натрия. Наличие фазы 9R в ОЦК матрице было изучено в деталях методами нейтронной [38,39,43,44,46] и синхротронной [34,35] дифракции в литиевом мартенсите. Нейтронографические исследования подтвердили наличие в образцах заметных объемов ГЦК фазы, появлявшейся при нагревании как при атмосферном давлении, так и при 6,5 кбар [39,44]. Исследование диффузного рассеяния в значительной части обратного пространства [44] выявило сосуществование при низких температурах заметных объемов фазы 9R с дефектной политипной структурой, причем в малых областях образца наблюдалось сосуществование фаз ГПУ, ГЦК и 9R. Экспериментальные данные, используемые для построения фазовой диаграммы Рис.5.28, указывают на то, что область устойчивости ГЦК структуры, граничащая с 9R и происходящая из ОЦК, не может существовать при реализующихся условиях эксперимента, так как эти фазы для своей реализации требуют разных значений деформации растяжения  $\varepsilon_3$ .

На Рис.5.28а показана часть диаграммы вблизи трехфазной точки. Стрелки показывают последовательности фаз, наблюдавшиеся в [44] (Рис.5.28б) при охлаждении и нагревании образца, соответственно. При охлаждении реализовывалась последовательность ОЦК  $\rightarrow$  (ОЦК+9R), а при нагревании (ОЦК+9R+ГЦК)  $\rightarrow$  (ОЦК+ГЦК)  $\rightarrow$  ОЦК.

Остается понять те особенности механизма мартенситных превращений в *Li* и *Na*, которые способствуют развитию одновременно двух или трех нестабильностей на разных участках линии  $\Sigma$  ОЦК зоны Бриллюэна. Можно было бы сослаться на отсутствие данных о большей части фазовых диаграмм этих элементов [17]. Это означало бы предположить, что в литии и натрии низкотемпературная область диаграммы, где и наблюдаются мартенситные

переходы, находится в *окрестности трехфазной точки*, то есть в области метастабильности трех или четырех фаз, впоследствии превращающихся в стабильные, что, кстати, подтверждается псевдопотенциальными и зонными расчетами [33].

Фазовая диаграмма «температура-давление» лития [17], приведенная на Рис.5.21а, демонстрирует, как области стабильности фаз ОЦК, ГЦК и 9R сходятся в трехфазной точке, существующей при 3 кбар. Теоретические расчеты [32] предсказывают в дополнение наличие вблизи 9R узкой области стабильности фазы ГПУ. В натрии область стабильности мартенситной фазы 9R находится вокруг точки атмосферного давления и комнатной температуры (Рис.5.21б), поэтому стабилизация фазы ГЦК при положительных давлениях не выглядит реальной, хотя расчеты из первых принципов [32] и предсказывают такую возможность вблизи областей существования фаз 9R и ГЦК.

Две подобных совокупности результатов позволяют внести некие уточнения в механизмах фазовых переходов в *Li* и *Na*. Выше температуры перехода, в предмартенситной области, в экспериментах [54] наблюдался сложный процесс зародышеобразования, при котором возникающие микродомены имели разную микроструктуру, идентифицируемую как 9R, ГЦК или ГПУ. Такая неопределенность в структуре мартенситных «зародышей» хорошо коррелирует с наблюдавшейся в *Li* [39] протяженной смягчающейся частью акустической фоновой ветви [110], которая занимала промежуток от 0,1[110] до 0,5[110] при температурах выше 100 К и концентрировалась в районе 0,33[110] при охлаждении ниже 100 К, а в кристаллах, потерявших свое исходное качество даже вблизи центра зоны Бриллюэна. В *Na* протяженность смягчающейся части аналогичной фоновой ветви оказалась меньше [36], но, тем не менее, занимала сегмент от 0,4[110] до точки  $N \sim 0,5[110]$ .

Перечисленные экспериментальные факты позволяют построить в первом приближении сценарий перехода: разные микроструктуры порождаются разными полями деформаций [55], в результате чего первичные параметры порядка оказываются под действием неоднородных полей (вследствие взаимодействий, описываемых уравнениями (5.49), (5.50) и (5.51)) и, в результате,

возникает возможность *стабилизации при низких температурах несоизмерных структур* с характерной температурной зависимостью модуля вектора  $\mathbf{k}$ , варьирующегося вдоль линии  $\Sigma$ , и несоизмерными значениями  $|\mathbf{k}|$  в смягчающихся сегментах фононной ветви [36, 39, 43]. При немалых смещениях атомов, имеющих место в процессе перехода, происходят *запирающие (lock-in)* переходы, при которых векторы одновременно фиксируются в точках 0 (ГЦК),  $1/3$  (9R) и  $1/2$  (ГПУ), реализуя сосуществование микродоменов разных политипов.

Описанный механизм может быть формализован в рамках теории зародышеобразования [56] и теории несоизмерных фаз, «индуцированных деформациями» [57] (раздел 5.6). Необычное поведение предпереходных нестабильностей в ОЦК фазах *Li* и *Na* находит объяснение в рамках более общего рассмотрения особенностей поведения фононных спектров при мартенситных переходах (раздел 5.7).

## **5.6. Мартенситные переходы и неоднородные состояния, порожденные макроскопическими деформациями**

Заметный прогресс в развитии методов рентгеновской дифракции высокого разрешения при высоких давлениях позволил обнаружить и расшифровать ряд новых структур, причины стабильности которых остаются не до конца понятыми. В кристаллах некоторых элементов в значительных интервалах изменений давления были обнаружены сложные кристаллические структуры, элементарные ячейки которых содержали сотни атомов. Наибольшей из наблюдавшихся структурных единиц является *BaIV*, в элементарной ячейке которого, согласно [58], содержится 768 атомов. Классический феноменологический подход (Главы 1 и 2, а также [22]) не предсказывает возможности существования таких фаз.

В настоящем разделе мы дополним наш обобщенный феноменологический формализм учетом упругих свойств кристаллических решеток. Это позволит сформулировать универсальный сценарий появления несоизмерных фаз, индуцированных фазовы-

ми переходами в предельные фазы. Низкотемпературные мартенситные переходы в щелочных металлах оказываются прекрасной моделью для демонстрации общих термодинамических причин возникновения подобных фаз со сложной структурой.

Напомним (см. раздел 2.3), что несоразмерные фазы являются специфическим состоянием твердого тела, которое отличается от обычного кристалла отсутствием периодичности в одном или двух направлениях с сохранением при этом, в отличие от аморфного состояния, длинномасштабного порядка. Причины и закономерности появления таких структур исчерпывающе описывает классическая феноменологическая теория Ландау [22].

### 5.6.1. Несоразмерные фазы в теории Ландау фазовых переходов

Обычно плотность свободной энергии в теории Ландау несоразмерных фаз имеет вид:

$$F(y) = \bar{F} + \frac{\alpha}{2}(\eta_1^2 + \eta_2^2) + \frac{\beta_1}{4}(\eta_1^2 + \eta_2^2)^2 + \frac{\beta_2}{4}[(\eta_1^2 - \eta_2^2)^2 - (2\eta_1\eta_2)^2] + \sigma\left(\eta_2 \frac{d\eta_1}{dy} - \eta_1 \frac{d\eta_2}{dy}\right) + \frac{\delta}{2}\left[\left(\frac{d\eta_1}{dy}\right)^2 + \left(\frac{d\eta_2}{dy}\right)^2\right]. \quad (5.55)$$

Здесь  $\eta_1$  и  $\eta_2$  это компоненты параметра порядка. Член с коэффициентом  $\sigma$  получил название инварианта Лифшица (раздел 2.3). Такой инвариант возможен только при наличии у параметра порядка двух и более компонент. В случаях, когда такой инвариант разрешен симметрией, у уравнений состояния неизбежно появляются решения, соответствующие фазам с несоразмерными решетками. Если в одном из направлений кристалл имеет длину  $L$ , то выражение для свободной энергии на единицу длины имеет вид:

$$F = \frac{1}{L} \int_0^L F(y) dy. \quad (5.56)$$

Напомним, что в теории Ландау принято предполагать, что только коэффициент  $\alpha$  зависит от температуры, причем линейно.

В отсутствие инварианта Лифшица минимуму энергии  $F$  соответствует однородное решение  $\eta_1 = \text{const}$  и  $\eta_2 = \text{const}$ , что определяется последним из членов в (5.55), который всегда представлен в разложении (мы предполагаем  $\delta > 0$ ). Минимизация свободной энергии  $F(y)$  дает два нетривиальных решения, соответствующих двум несоразмерным фазам:

$$(1) \quad \eta_1 = \eta \neq 0, \quad \eta_2 = 0 \text{ или наоборот,}$$

$$\eta^2 = -\frac{\alpha}{\beta_1 + \beta_2}, \quad F = \bar{F} - \frac{\alpha^2}{4(\beta_1 - \beta_2)}. \quad (5.57)$$

$$(2) \quad \eta_1^2 = \eta_2^2 = -\frac{\alpha}{2(\beta_1 - \beta_2)}, \quad F = \bar{F} - \frac{\alpha^2}{4(\beta_1 - \beta_2)}. \quad (5.58)$$

Первое решение устойчиво при  $\beta_2 < 0$ , второе - при  $\beta_2 > 0$ .

При переходах между соразмерными структурами смягчение фононов происходит на границе зоны Бриллюэна, то есть в точке, характеризуемой вектором  $\mathbf{K} = \mathbf{b}_2/2$ , где  $\mathbf{b}_2$  это базисный вектор обратной решетки, направленный вдоль оси  $y$  (Рис. 5.29).

Существование инварианта Лифшица для параметра порядка, характеризуемого вектором  $\mathbf{K} = \mathbf{b}_2/2$ , означает наличие ненулевого наклона фононной ветви в точке Р (Рис. 5.29). В таком случае она обязательно пересечется в точке Р с другой дисперсионной ветвью при проекции их на первую зону. Более низкая по энергии ветвь должна иметь минимум внутри зоны Бриллюэна и понижать свою энергию при понижении температуры так, что в конечном итоге этот минимум первым достигнет оси (нулевой энергии) в точке М, хотя коэффициент  $\alpha$  все еще будет положительным (см. Рис. 2.19). В результате стабилизируется сверхструктура, задаваемая вектором  $\mathbf{K} = \mathbf{b}_2/2 - \mathbf{k}$ , причем не существует причин для соотношения  $\mathbf{k}/\mathbf{b}_2$  быть рациональным числом. Таким образом, в кристалле одновременно существуют два периодические подструктуры, несоразмерные друг другу: исходная кристаллическая с периодом этой фазы и вторая, в которой структура модулирована периодическими смещениями атомов. Эта последняя обладает

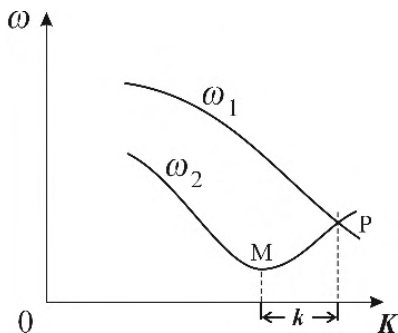


Рис. 5.29. Фононные ветви вблизи границы зоны Бриллюэна в исходной фазе.

периодичностью несоизмерной исходной регулярной кристаллической решеткой, но при этом обладает строгой длинноволновой периодичностью.

Подставляя уравнение (5.56) в (5.57) и минимизируя функционал  $F$ , получаем следующие уравнения Эйлера-Лагранжа:

$$\begin{aligned} \delta \frac{d^2 \eta_1}{dy^2} + 2\sigma \frac{d\eta_2}{dy} - \alpha \eta_1 - \beta_1 \eta_1 (\eta_1^2 + \eta_2^2) - \beta_2 \eta_1 (\eta_1^2 - 3\eta_2^2) &= 0, \\ \delta \frac{d^2 \eta_2}{dy^2} + 2\sigma \frac{d\eta_1}{dy} - \alpha \eta_2 - \beta_1 \eta_2 (\eta_1^2 + \eta_2^2) - \beta_2 \eta_2 (\eta_2^2 - 3\eta_1^2) &= 0. \end{aligned} \quad (5.59)$$

Вблизи точки фазового перехода, когда  $\eta_1$  и  $\eta_2$  малы, можно пренебречь нелинейными членами в уравнениях (5.59). В результате получается система линейных уравнений, обладающая решением:

$$\eta_1 = \rho \cdot \cos(ky), \quad \eta_2 = \rho \cdot \sin(ky) \quad (5.60)$$

с  $\rho = \text{const}$  и

$$k = \frac{1}{\delta} [\sigma \pm (\sigma^2 - \alpha\delta)^{1/2}]. \quad (5.61)$$

Это последнее выражение показывает, что максимальным значением коэффициента  $\alpha$ , при котором существует действительное значение модуля вектора  $k$  является  $\alpha = \alpha_0 = \sigma^2/\delta$ , при этом  $k = \sigma/\delta$ . Следовательно, при  $\alpha = \alpha_0 > 0$  происходит фазовый переход в несоразмерную фазу. Такие уравнения были решены только численно в [60, 61], но при отдельных отношениях между коэффициентами в разложении потенциала (5.55) возможны и точные аналитические решения [62]. Полученные решения показывают, что при понижении температуры величина  $k$  уменьшается и стремится к нулю. При обращении  $k$  в ноль происходит фазовый переход в одну из соразмерных фаз, параметры которых задаются уравнениями (5.57) и (5.58). Такой переход получил название *запирающего* (*lock-in*) и он имеет специфические отличия от обычного перехода второго рода. Вблизи запирающего перехода несоразмерная структура напоминает доменную структуру. Структура несоразмерной фазы внутри каждого домена практически совпадает с соответствующей в низкосимметричной соразмерной фазе, а отличия сосредоточены в доменных стенках, называемых в этом случае нарушениями соразмерности. Если запирающий переход имеет характер непрерывного, что случается в случае, когда расстояние между стенками-нарушениями соразмерности становится бесконечным, то кристалл состоит из крайне ограниченного числа доменов или даже становится монодоменным с соразмерной периодичностью структуры.

Следует напомнить, что все колебательные моды в кристалле взаимодействуют, а это приводит к необходимости учитывать вторичные параметры порядка в разложении свободной энергии, причем роль этих вторичных параметров порядка возрастает по мере понижения температуры и роста величины первичного параметра порядка. В случае наличия несоразмерной фазы более высокие чем первые производные от параметров порядка и их более высокие степени могут существенно влиять на свойства фазы даже если температура еще далека от точки перехода.

### 5.6.2. Эффекты, индуцируемые деформациями при переходе ОЦК-9R

Рассмотрим, в рамках развиваемого обобщенного феноменологического формализма, реконструктивный мартенситный переход ОЦК-9R, который наблюдали в металлических  $Li$  ( $T_M \sim 77K$ ),  $Na$  ( $T_M \sim 35K$ ) и, предположительно, в  $K$  [17].

Характеристические функции первичного механизма, нарушающего симметрию при переходе ОЦК-9R, как было показано ранее (см. раздел 5.5.2 и [63]), преобразуются по двенадцати-мерному неприводимому представлению  $\tau_3(k_4)$  с вектором  $k_4 = 0.33(\pi/a, \pi/a, 0)$ . Соответствующий термодинамический потенциал содержит «смешанные» инварианты эффективной 3-ей степени, которые учитывают взаимодействие параметра порядка с его пространственными производными  $\nabla_i$  (неприводимое представление  $F_{1u}$ ) и компонентами тензора сдвиговых деформаций  $u_{jk}$  ( $F_{2g}$ ), последние выбираются в виде симметрических комбинаций  $\varepsilon_1 = (u_{xx} - u_{yy})/\sqrt{2}$  и  $\varepsilon_2 = (u_{xx} + u_{yy} - 2u_{zz})/\sqrt{6}$  (представление  $E_g$ ):

$$I_1^c = u_{xy} \cdot \nabla_z [(\eta_1^3 - 3\eta_1^2\eta_2 + \eta_2^3 + \eta_3^3 - 3\eta_3^2\eta_4 + \eta_4^3) + (\eta_5^3 - 3\eta_5^2\eta_6 + \eta_6^3 + \eta_7^3 - 3\eta_7^2\eta_8 + \eta_8^3)] + \dots \quad (5.62)$$

Чтобы продемонстрировать типичную структуру инварианта, мы приводим в (5.62) лишь первый член, который и остается после перехода к эффективной форме потенциала. Остальные члены получают при необходимости путем перестановки индексов.

В литературе, как и ранее в наших рассмотрениях, при характеристике реконструктивного перехода основное внимание уделялось нарушению подгрупповых связей между исходной и предельной фазами. Лишь малое внимание обращалось на менее очевидный факт, что существуют геометрически определяемые условия, которые контролируют в предельной фазе величины параметра порядка и индуцированных деформаций таким образом, что они оказываются независимыми от изменения внешних параметров (температуры, давления и пр.) [9]. В результате такой



особенности их поведения эффективная степень инвариантов вида (5.62) понижается, что приводит, в свою очередь, к существенному возрастанию влияния градиентных членов потенциала.

Для изменения симметрии от  $Im\bar{3}m(1)$  до  $R\bar{3}m(3)$  необходимо возникновение двух из двенадцати отличных от нуля компонент параметра порядка ( $\eta_i$ ,  $i=1\div 12$ ), для которых в  $9R$  выполняются следующие условия:

$$\eta_1 = \eta_2 = \eta_0 \neq 0, \text{ и } \eta_j = 0 \text{ при } j=3\div 12, \quad (5.63)$$

где равновесное значение параметра порядка есть  $\eta_0 = const$ . Учитывая, что компоненты спонтанных деформаций  $u_{xy}^0$  и  $\varepsilon_2^0$  в  $9R$  также величины постоянные [63], легко увидеть, что соответствующие смешанные инварианты принимают форму, подобную собственно инвариантам Лифшица:

$$\begin{aligned} I_{1c}^{eff} &= u_{xy}^0 \cdot \eta_0^2 \cdot (\nabla_z \eta_1 + \nabla_z \eta_2), \\ I_{2c}^{eff} &= \eta_0^2 \cdot [\sqrt{3}\varepsilon_1(\nabla_x \eta_1 + \nabla_x \eta_2) + \varepsilon_2^0(\nabla_y \eta_1 + \nabla_y \eta_2)]. \end{aligned} \quad (5.64)$$

Подчеркнем, что в отличие от перехода «типа Ландау», рассматриваемое изменение симметрии не связано с малостью нормированных констант взаимодействия параметра порядка с индуцируемыми величинами. Эффективную плотность свободной энергии теперь можно записать следующим образом ( $\eta_1 = \eta_2 = \eta$ ):

$$F[\eta, u_{ik}] = F_1[\eta] + F_2(u_{ik}) + F_3[\nabla \eta] + F_4(\eta, u_{ik} \nabla \eta). \quad (5.65)$$

Часть потенциала  $F_1[\eta(\Delta)] = a_1 \eta^2 + a_2 \eta^4 + a_3 \eta^6$  описывает неравновесный вклад первичного параметра порядка. При этом параметр порядка  $\eta$  является периодической функцией смещений  $\Delta$  атомных слоев вдоль направления  $[\bar{1}10]_{\text{ОЦК}}$ , то есть  $\eta(\Delta) = \eta_0 \cdot \sin(3\pi\Delta/a\sqrt{2})$  [63].  $F_2$  это энергия упругих деформаций, которая включает и важные по своей роли члены взаимодействия первичного параметра порядка  $\{\eta_i\}$  с компонентами тензора сдвиговых деформаций  $I_s^{eff} \approx$

$(\eta_1^2 + \eta_2^2) \cdot u_{xy}$  и его диагональными компонентами  $I_e^{eff} \approx (\eta_1^2 + \eta_2^2) \cdot (e_1 + e_2)$ . Потенциал  $F_3[\nabla \eta]$  учитывает вклад обычных членов, содержащих производные от параметра порядка. Наконец,  $F_4$ , будучи пропорциональным  $I_{jc}^{eff}$  (5.64), учитывает энергию взаимодействия неоднородно распределенных компонент параметра порядка с полем деформаций. Особо отметим, что собственно инвариант Лифшица не присутствует в (5.62) вследствие симметричных запретов. Тем не менее полученные нами инварианты, содержащие линейные градиенты параметра порядка, обеспечивают появление и стабильность несоразмерных фаз. Такие фазы вызываются либо индуцированными спонтанными деформациями, либо наличием девиаторных напряжений в ячейке высокого давления, существующих вследствие негидростатических условий сжатия.

Уже равновесные соотношения (5.63) и форма вклада неоднородного распределения энергии (5.64) позволяет нам предсказать некоторые кристаллогеометрические характеристики несоразмерной фазы, индуцированной деформациями. Уравнение (5.63) определяет атомную плоскость  $(110)_{\text{ОЦК}}$  как плоскость, превращающуюся в гексагональную плотноупакованную  $(001)_{\text{ГР}}$ , и указать направление новой оси третьего порядка параллельно  $[110]_{\text{ОЦК}} \parallel [001]_{\text{ГР}}$ . Смешанный инвариант в  $F_2$  указывает на то, что в новой структуре будут индуцированы спонтанные деформации  $u_{xy}$  и  $\varepsilon_{1 \div 2}$ . Последние, вследствие существования  $I_{1c}^{eff}$ , могут породить в ромбоэдрической фазе несоразмерные модуляции структуры в направлении  $[001]_{\text{ОЦК}}$ , а наличие инварианта  $I_{2c}^{eff}$  благоприятствует возникновению несоразмерных модуляций вдоль  $[110]_{\text{ОЦК}} \parallel [001]_{\text{ГР}}$ .

Для получения полной информации о несоразмерной фазе необходимо решить не простые алгебраические, а дифференциальные уравнения в частных производных, начиная рассмотрение с функционала (5.62) с учетом определенных граничных условий. Решение в общем случае оказывается крайне сложным, но в некоторых частных случаях возможно. В частности, если дефор-

мации приблизительно однородны, возможно решение получающегося тройного уравнения синус-Гордона.

Простейшее решение, описывающее фазу несоразмерную в одном направлении, имеет вид:

$$x = \int_{x_0}^{\Delta} \frac{du}{\sqrt{u(1-u^2)(E+a_1u-a_2u^2-a_3u^3)}}, \quad (5.66)$$

где  $x_0$  и  $E$  это константы интегрирования.

Возможные несоразмерные фазы получают при инвертировании гиперэллиптического интеграла  $x=x(\Delta)$ . В общем случае такая операция дает несколько периодических решений, определяемых параметрами связанных действительных корней уравнений, получающихся при приравнении нулю знаменателя в (5.66) и сохраняющих положительным выражение под корнем. Период каждой фазы задается численными значениями (5.66), при условии равенства выбранных корней верхнему и нижнему пределам интегрирования. Минимизируя потенциал (5.65) находим соответствующие решения  $\Delta_0(x)$ . Они зависят от феноменологических параметров  $a_i$  и  $E$ , а также от компонент однородных деформаций, связанных в потенциале с градиентами параметра порядка. Эти последние играют роль химического потенциала в несоразмерных фазах и определяют пределы их стабильности. Обратим внимание на то, что появление и стабилизация при реконструктивном переходе несоразмерной фазы вследствие влияния индуцированных деформаций имеет полную аналогию с формированием сверхструктур при обычном переходе типа Ландау в системе, где симметрией разрешено наличие инварианта Лифшица [64]. Единственной математической особенностью является то, что для перехода в предельную фазу полный набор периодических решений содержит несколько новых ветвлений соответствующих различным параметрам корней, а решениями являются гиперболические интегралы. Последние достаточно редко встречаются в физике, в отличие от эллиптических, достаточно распространенных. Физический смысл этих отличий более заметен, так как наличие подобных ветвлений отражает возможность фазовых переходов между различными

несоразмерными структурами. Анализ таких последовательных фазовых переходов, наблюдаемых, например, в *Eu* [65] представил бы самостоятельный интерес.

Иной сценарий переходов становится возможным, по крайней мере, теоретически, если после избавления от членов, описывающих неоднородные деформации, положить отрицательным коэффициент при градиентном от параметра порядка инварианте. Тогда вблизи точки непрерывного перехода в несоразмерную фазу соответствующие линеаризованные уравнения приобретают вид, идентичный уравнениям вблизи точки Лифшица при обычном переходе типа Ландау. Однако, получающаяся несоразмерная структура не совпадает с классическим вариантом, так как термодинамический потенциал реконструктивного фазового перехода имеет более сложный вид по сравнению с тем, что описывает переход в несоразмерную фазу в теории Ландау.

Сравним модель, полученную в рамках обобщенного феноменологического подхода, с существующими моделями промежуточных неоднородных состояний, наблюдаемых при реконструктивных переходах. В рамках традиционных кристаллогеометрических моделей мартенситных переходов сильного первого рода происхождение наблюдавшихся аномальных сателлитов в дифрактограммах объяснялось наличием дефектов упаковки, минимизирующих деформации в сдвойникованных мартенситных пластинах при их адаптации к аустенитной матрице [66]. Для кристаллов, испытывающих мартенситные фазовые переходы, часто используются разложения свободной энергии по компонентам тензора деформаций (см., например, [67]). Это соответствует случаю собственных сегнетоэластических переходов в теории Ландау, а неоднородные структуры при этом считаются индуцированными дефектами. Подобной логике, то есть аналогии с сегнетоэластическим переходом, следует модель [53, 68], в которой фоновая мода, соответствующая изменению порядка укладки слоев при мартенситном переходе, играет роль первичного параметра порядка, взаимодействующего с вторичными однородными деформациями. Обратим, однако, внимание на то, что такие теории не учитывают специфических особенностей реконструк-

тивных переходов и их параметров порядка. Конкретно, в первой из упомянутых моделей игнорируется вклад первичного параметра порядка в термодинамический потенциал (5.65) и свободная энергия раскладывается в ряд только по компонентам тензора деформаций. Однако понятно, что такой подход способен предсказать мезоскопическую структуру поверхности образца в области сосуществования фаз только при условии доминирования упругой энергии в потенциале. Последняя же модель страдает тем недостатком, что слишком неточно аппроксимирует поле смещений  $\Delta(x)$  исключительно фононами в точке зоне Бриллюэна, характеризуемой вектором с рациональными значениями координат, определёнными сверхструктурой в мартенситной фазе. Это же не отвечает действительности, так как обычно пространственное распределение смещений  $\Delta(x)$ , минимизирующее периодический термодинамический потенциал при реконструктивном переходе, не может быть представлено в виде «замороженного фонона». Все это было подтверждено в случае *Li* экспериментально [69]. Более того, параметры решеток фаз аустенита ( $Im\bar{3}m$ ) и мартенсита ( $R\bar{3}m$ ) в *Li* позволяют практически идеально совместить их в виде совершенной, когерентной плоскости интерфейса, то есть исходная структура ОЦК идеально состыкуется со структурой 9R, *не содержащей дефектов упаковки*. Казалось бы, логично предположить, что адекватной является простейшая кристаллогеометрическая модель, а мартенситный переход сможет протекать путем роста идеальных пластин новой мартенситной фазы. Однако, вместо такой простой картины перехода в реальности происходит образование мозаики нерегулярных мартенситных областей, содержащих к тому же области крайне дефектной полностью разупорядоченной политипной структуры. Стоит отметить, что авторы работы [67] использовали образцы *высокой чистоты*, а вот в экспериментах с образцами твердых растворов на основе *Li* таких разупорядоченных структур не наблюдалось [70]. Следовательно, образование разных политипов – процесс естественный для сценария перехода, а наличие примесей подавляет его. Логично предположить, что нестабильность фазы 9R относительно комплексной политипной

структуры связана с наличием в термодинамическом потенциале несобственного инварианта Лифшица, упоминавшегося выше.

Общие соображения симметрии применительно к параметру порядка позволяют вывести форму членов, описывающих его взаимодействие с другими вкладками в свободную энергию. Стандартная теоретико-групповая процедура (см., например, [22]) может быть приложена к выражению общего вида  $\{\eta^n \cdot u_{ik} \cdot \nabla \eta_j\}$ . Анализируя такую форму, приходим к выводу, что симметричные ограничения в случае классического инварианта Лифшица гораздо строже, чем такие же для новых градиентных инвариантов. Действительно, симметричные свойства инварианта Лифшица  $\{\eta \nabla \eta_k\}$  аналогичны тензорному произведению антисимметричного квадрата  $\{\eta^2\}$  неприводимого представления параметра порядка и векторного представления, по которому преобразуются пространственные координаты  $x_i$ . Для допустимости необходимого инварианта антисимметричный квадрат представления параметра порядка должен содержать в своем разложении векторное представление  $V$ :  $\{\eta^2\} \supset V$ . В рассмотренном выше случае реконструктивного перехода градиентный оператор  $\nabla$ , преобразующийся как представление  $V$ , превращается в  $u_{ik} \nabla$ , и соответствующее представление является прямым произведением того, по которому преобразуются  $[U_{ik}]$ , то есть произведением представления тензора второго ранга деформаций на векторное  $V$ . Выведенное выше условие преобразуется теперь в  $\{\eta^2\} \supset V \otimes [U_{ik}]$ . Произведение представлений, как правило, *приводимо* и, следовательно,  $\{\eta^n\}$  ( $n \geq 2$ ) может содержать любую из неприводимых частей.

Например, в кубической точечной группе  $m\bar{3}m$  векторным является неприводимое представление  $F_{1u}$ , и именно оно должно содержаться в разложении представления  $\{\eta^n\}$ . А вот оператор  $u_{ik} \nabla$  преобразуется по представлению  $F_{2g} \otimes F_{1u} = A_{2u} \oplus E_u \oplus F_{1u} \oplus F_{2u}$ , и любое из четырех представлений, а не только  $F_{1u}$ , может входить в  $\{\eta^n\}$ . Следует, однако, отметить, что приведенные выше правила отбора могут формально-математически запрещать существование неких смешанных инвариантов, но не могут, без анализа физики фазового перехода, запретить появление несоразмерных фаз,

поскольку последние могут стабилизироваться вследствие доминирования энергетических факторов.

Общим, таким образом, является утверждение, что в свободной энергии систем, испытывающих переходы в предельные фазы (в частности, реконструктивные), возможны инварианты высоких степеней вида  $\{\eta^n \cdot u_{ik} \cdot \nabla \eta_j\}$ , что создает тенденцию к образованию несоразмерных структур при приложении сильных напряжений или же их стабилизации вблизи области существования сильно напряженных мартенситных фаз, а также в пластически деформированных кристаллах. Этому способствует, как в рассмотренном выше случае, возрастание влияния взаимодействий, ответственных за образование неоднородных структур, индуцированных сильными деформациями. И экстремально сложные многоатомные структуры, наблюдаемые при высоких давлениях в кристаллах элементов (см. обзоры [29, 30]), иллюстрируют наличие такого эффекта.

В заключение следует отметить, что вышеприведенный анализ *лишен модельных предположений*. Он исходит лишь из *симметричных свойств* и использует базисные особенности фазовых переходов в предельные состояния. И периодическая зависимость параметра порядка  $\eta(\Delta)$ , и наличие несобственных инвариантов Лифшица в термодинамическом потенциале определяются исключительно симметрией системы. А вследствие слишком строгих симметричных ограничений на допустимость смешанных градиентных инвариантов переходы в несоразмерные фазы, индуцированные сильными деформациями, более вероятны, чем переходы в такие же классические фазы.

## 5.7. Фононы и реконструктивные мартенситные переходы

На примере реконструктивного перехода ОЦК-ГПУ вычислим вклад вторичных деформаций в межфазный барьер при переходе в предельную фазу. Форма энергетического барьера в каждой части фазовой диаграммы Рис.5.12 показана на Рис.5.30а, а на

Рис.5.30б - форма барьера конкретно на границе между фазами ОЦК и ГПУ. Уравнение этой линии определяется, во-первых равенством:  $\partial\eta/\partial\xi = 0$ , в которое следует подставить  $\eta = \eta_0$  из уравнения (5.23), и уравнениями, выражающими равенство энергий на линии переходов  $F_1(\eta=0) = F_1(\eta=\eta_0)$ , где  $F_1(\eta)$  задается уравнением (5.27). В результате, уравнение линии переходов ОЦК-ГПУ имеет вид:

$$\frac{a_1}{a_3} = -\frac{a_2}{a_3}\eta_0^2 - \eta_0^4 \quad (5.67)$$

и описывает прямую линию в плоскости  $(a_1, a_2)$ . Обычно предполагают  $\eta_0 = 1$ , тогда координаты минимума барьера на Рис.5.30б, соответствующего ненулевым значениям параметра порядка:

$$\eta_{min}^2 = -\frac{a_2}{2a_3}, \quad (5.68)$$

а координаты ближайшего максимума:

$$\eta_{max}^2 = -\frac{a_2}{6a_3}. \quad (5.69)$$

Из уравнений (5.68) и (5.69) можно вычислить высоту  $h$  энергетического барьера:

$$h = F_1(\eta_{max}) - F_1(\eta_{min}) = -\frac{a_2^3}{54a_3^2}, \quad (5.70)$$

величина которого положительна, так как  $a_2 < -2a_3\eta_0^2$  в области стабильности фазы ГПУ. Чтобы оценить вклад деформаций  $e_3$ ,  $e_6$  и  $e_1$  в  $h$  необходимо использовать полную форму потенциала  $F_1[\eta(\xi), e_i]$ , приведенную в (5.49), к которой добавить упругую энергию, связанную с этими деформациями:

$$F_1^{el}(e_i) = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})e_3^2 + \frac{1}{2}c_{44}e_6^2 + \frac{1}{2}(c_{11} + 2c_{12})e_1^2, \quad (5.71)$$



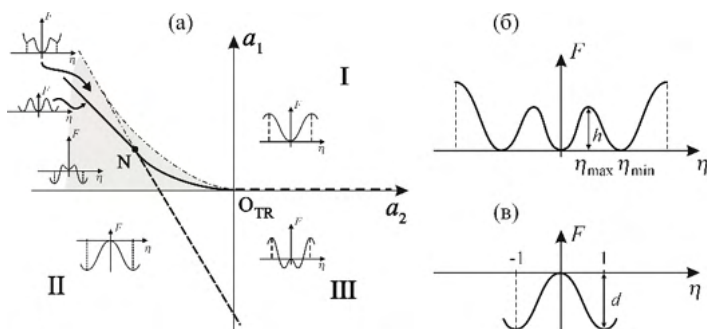


Рис.5.30. (а) Профиль энергии в областях устойчивости фаз на диаграмме Рис.5.12. (б) Энергетические барьеры на линии реконструктивных фазовых переходов ОЦК-ГПУ.  $h$  – высота барьера. (в) Глубина  $d$  потенциальной ямы в ГПУ фазе.

где  $c_{ij}$  ( $i=1\div 6$ ,  $j=1\div 6$ ) это константы упругости. Минимизация потенциала  $\{F_1[\eta(\xi), e_i] + F_1^{el}(e_i)\}$  относительно  $e_i$  позволяет получить равновесные значения спонтанных вторичных деформаций, как функций эффективного параметра порядка  $\eta$ :

$$e_3^e = -\frac{\delta_1 \eta^2}{c_{11} - c_{12}}, \quad e_6^e = -\frac{\delta_2 \eta^2}{c_{44}}, \quad e_1^e = -\frac{\delta_3 \eta^2}{c_{11} + 2c_{12}}. \quad (5.72)$$

Подставляя выражения для  $e_i$  в  $F_1[\eta, e_i]$ , получим ренормированное выражение для его разложения по параметру порядка:

$$F_1[\eta(\xi), e_i] = a_1 \eta^2 + \tilde{a}_2 \eta^4 + a_3 \eta^6, \quad (5.73)$$

где  $\tilde{a}_2 = a_2 - \frac{\delta_1^2}{c_{11} - c_{22}} - \frac{\delta_2^2}{c_{44}} - \frac{\delta_3^2}{c_{11} - 2c_{22}}$  меньше, чем  $a_2$ .

Соответственно, ренормированная высота энергетического барьера будет:

$$\tilde{h}(e_i) = -\frac{\tilde{a}_2^3}{54a_3^2}, \quad (5.74)$$

что меньше начального значения  $h$ . Следовательно, понижая межафазный барьер, *вторичные деформации способствуют переходу из ОЦК в ГПУ*. Это утверждение распространяется вообще на все переходы реконструктивного типа и соответствуют результатам кристаллогеометрической модели [71] перехода ОЦК-9R.

В противоположность общепринятому представлению о том, что переходы сильного первого рода связаны с сильной же ангармоничностью кристаллической решетки, покажем, что *мартенситные реконструктивные переходы могут происходить как перескок системы между двумя гармоническими энергетическими минимумами*.

В феноменологической теории Ландау ангармоничность системы объясняется одной из следующих причин: (1) Переход описывается единственным параметром порядка. На степень ангармоничности в этом случае оказывают влияние инварианты степени выше второй в термодинамическом потенциале, а отражается это влияние на профиле потенциального рельефа и неэквидистантности уровней энергии (величин частот), относящихся к разным возможным стабильным фазам. Непрерывный переход происходит вследствие монотонного изменения профиля, проходящего через форму плоского дна, которое соответствует обращению в ноль частоты мягкой моды  $\omega_{sm}=0$ . Ангармоничность при этом мала, поскольку в существенной степени определяется квадратичным инвариантом потенциала. Переход первого рода соответствует перескоку между двумя минимумами, а описание изменений профиля энергии требует ангармонических уравнений. Это, однако, не означает, что критический фонon демонстрирует заметную ангармоничность, так как для оценки такой ангармоничности следует сравнить энергию мягкой моды  $\omega_{sm}$  с высотой межафазного барьера  $h$ . Если  $\omega_{sm} \ll h$ , то кристалл будет оставаться в гармоническом режиме при переходе в другую фазу. Если же они сравнимы, то режим окажется ангармоническим. Отметим, что в этом последнем случае, чувствительность фононной энергии (частоты) будет выше, чем в первом.

(2) Понижение симметрии описывается двумя или более параметрами порядка. В этом случае ангармоничность определяется еще и взаимодействиями между параметрами порядка, которая

описывается смешанными инвариантами. Ситуация оказывается более сложной, поскольку энергетические уровни в потенциале приобретают конечную ширину, а мягкая мода - связанной с несколькими волновыми векторами. Впрочем, и в случае единственного параметра порядка может возникнуть подобная картина при определённых соотношениях между энергией мягкой моды и высотой энергетического барьера.

Проиллюстрируем это на примере реконструктивного перехода ОЦК-ГПУ в *Ba*. Величину скачка энтропии [72], которая выражается в нашей модели выражением  $\Delta S = -(\partial a_1 / \partial T) \cdot \eta^2(T_1)$ , где  $T_1$  это температура перехода ОЦК-ГПУ, оценивается как:

$$a_1 = -1.084 \text{ кал} \cdot \text{мол}^{-1} \text{K}^{-1} \text{ и } a_2 = -0.084 \text{ кал} \cdot \text{мол}^{-1} \text{K}^{-1}. \quad (5.75)$$

Предположив, что  $a_3=1$ , получаем оценку для высоты барьера  $h = 5$  мэВ/атом. Поскольку параметр порядка остается в ГПУ фазе неизменным  $\eta=\eta_0=1$ , глубина потенциальной ямы оказывается (Рис. 5.30в)  $d=F_1(1)=a_1+a_2+a_3$ . Ее минимальное значение достигается на линии непрерывного перехода (Рис.5.30а), по которой фаза ГПУ граничит с промежуточной ромбической фазой. Уравнением этой линии является  $a_1=-2a_2-3a_3$ , что дает нам  $|d_{\min}|=|-a_2-2a_3|\cong 25$  мэВ/атом. Отметим, что такие оценки находятся в отличном согласии с результатами расчетов из первых принципов общей энергии [73] ( $h \cong 4$  мэВ/атом,  $d_{\min} \cong 27.2$  мэВ/атом), что и подтверждает адекватность нашего подхода.

Сравнение величин  $h$  и  $d_{\min}$  показывает, что высота барьера численно приблизительно в пять раз меньше, чем глубина минимума. Такое соотношение обнаружено и для экспериментальных значений частот фононной моды  $T_1(N)$  *Ba*, у которого она равна 3.1 мэВ [73], что позволяет предполагать существование в достаточной степени гармонического режима в случае ОЦК-ГПУ перехода. У *Zr* [72],  $\Delta S = -1.37 \text{ кал} \cdot \text{мол}^{-1} \text{K}^{-1}$ , что приводит к похожим оценкам  $h \cong 15.5$  мэВ/атом и  $d_{\min} \cong -69$  мэВ/атом, то есть величины того же порядка  $d_{\min} \cong -45$  мэВ/атом, полученным при псевдопотенциальных расчетах [74]. Глубина минимума опять в пять раз больше высоты

барьера. Это, при сравнении с частотой критической моды 5.17 мэВ [74], также указывает на строгий гармонический режим. К подобному же заключению приходим и в случае  $Ti$ , у которого скачок энтропии [51] при переходе ОЦК-ГПУ ( $\Delta S = -0.866$  кал·мол<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>) соответствует величине  $h = 53.5$  мэВ/атом, а частота мягкой моды при этом  $\sim 5$  мэВ [74].

На примере фазовой диаграммы Рис.5.30а можно проследить в деталях, как ведет себя мягкая мода при приближении системы к точке перехода из фазы ОЦК в ГПУ в предположении «перескока» системы из одного гармонического минимума (минимума параболической кривой) в другой. Обозначим ОЦК, ГПУ и ромбическую фазы как I, II, и III, соответственно, а ось  $a_1$  будем отождествлять с температурной осью.

При  $a_2 > 0$  переход второго рода I-III происходит, когда  $a_1 \sim \omega_{sm}^2 = 0$ . Линия нулевых значений частоты мягкой моды  $a_1 = 0$  продолжается, при  $a_2 < 0$ , как линия потери устойчивости фазы I относительно фазы III. В области, где  $-3a_3/2 < a_2$ , переход I-III становится переходом первого рода и увеличение частоты (ужесточение) критической моды отражает увеличение искажения структуры фазы I в фазе III. Максимум такое искажение достигает на линии непрерывного перехода между фазами III и II.

Так как в фазе II искажение исходной фазы I остается температурно-независимым, частота мягкой моды  $\omega_{sm}$  достигает максимума в трехфазной точке N и затем сохраняет это значение насыщения  $\omega_{max}$  при переходе I-II. Оценочным для смягчения моды при приближении из I к фазам II и III можно считать отношение  $(\Delta\omega/\omega)^2 \cong \delta/\delta_{max}$ , в котором  $\delta$  и  $\delta_{max}$  обозначают проекции термодинамического пути на ось  $a_1$ , как это показано на Рис.5.31, то есть проекции термодинамического пути между линиями потери устойчивости I-II и II-III, а  $\delta_{max}$  это максимальное значение  $\delta$ , достигаемое при  $a_2 = 0$ . Воспользовавшись уравнениями линий потери устойчивости и разницей их координат вдоль оси  $a_1$  (Рис. 5.31), получим величины:

$$\delta = \frac{a_2^2 + 8a_2a_3 + 12a_3^2}{4a_3}, \quad \delta_{max} = \frac{(a_2 + 3a_3)^2}{3a_3},$$

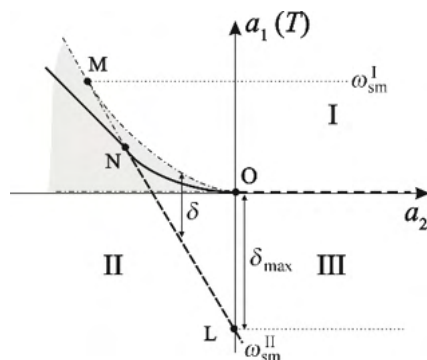


Рис.5.31. Интервалы смягчения критической моды  $\omega_{sm}$  вдоль разных термодинамических путей из фазы ОЦК в ГПУ и промежуточную ромбическую фазу. Величины  $\delta$  и  $\delta_{max}$  используются для оценки частичного смягчения (5.76).

$$\text{и } \frac{\delta}{\delta_{max}} = \frac{3}{4} + \frac{3a_3(2a_2+3a_3)}{4(a_2+3a_3)^2}, \quad (5.76)$$

последнее изменяется от нуля в точке N ( $a_1 = 3a_3$ ,  $a_2 = 3a_3$ ), в которой сходятся линии I-II и II-III, до 1 в начале координат ( $a_1 = a_2 = 0$ ). Другими словами, смягчение не должно наблюдаться выше точки N ( $a_2 > 3a_3$ ,  $\Delta\omega/\omega = 0$ ), а в начале координат оно должно быть максимальным. Такое поведение, однако, имело бы место в идеальной ситуации, когда режим был бы полностью гармоническим, и переход индуцировался бы единственным параметром порядка, не взаимодействующим с другими степенями свободы. При реальных реконструктивных переходах следует ожидать *слабое смягчение* фононной моды при мартенситном переходе, происходящем вблизи области устойчивости промежуточной фазы III, и *отсутствие сколько-нибудь заметного смягчения* вне этой области (для больших отрицательных значений  $a_2$  на Рис. 5.31).

Для объяснения особенностей мартенситных переходов в *Li* и *Na* выше было сделано предположение, во-первых, о сосуществовании фаз в области метастабильности структур, порождаемых разными параметрами порядка. К этому мы допустили критическое

влияние вторичных деформаций, а также гармонический характер решеточных колебаний при переходе сильного первого рода и, наконец, несоразмерный характер мартенситной фазы. Все эти и подобные предположения находят экспериментальные подтверждения при мартенситных переходах во многих сплавах, при которых существенную роль играет нестабильность фононов на линии  $\Sigma_4$  в исходной фазе со структурой либо ОЦК ( $\beta$ -фаза сплавов), либо типа  $CsCl$ , производной от ОЦК. Несоразмерные модуляции структур были обнаружены, например, между исходной фазой типа  $CsCl$  и низкотемпературным мартенситом 7М в сплаве  $NiAl$  [75-78]. Переход относится к другой точке на линии  $\Sigma$  вблизи  $\mathbf{k} = \frac{1}{7} \left[ \frac{2\pi}{a}, \frac{2\pi}{a}, 0 \right]$ , в которой уверенно наблюдалось смягчение поперечной акустической моды [76]. Несоразмерные модуляции структур были обнаружены в сплавах  $TiNi(Fe)$  [79-81] и  $VR_4$  [82]. Обычные интерпретации эффектов подчеркивают роль взаимодействия первичного микроскопического параметра порядка с макроскопическими деформациями, но не учитывают предельных характер мартенситной фазы.

## 5.8. Литература

1. S. K. Sikka, Y. K. Vohra and R. Chidambaram, *Progress in Materials Science* **27** (1982) 245.
2. Е.Ю.Тонков, *Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении* (Наука, Москва, 1979).
3. D. J. Cometto, G.L. Houze Jr. and R. F. Hehemann, *Trans. Metall. Soc. AIME* **233** (1965) 30.
4. J. Silcock, *Acta Met.* **6** (1958) 481.
5. Y. Bagariatskii, T. Tagunova and G. Nosova, *Dokl. Acad. Nauk SSSR* **105** (1955) 1225; *Acta Cryst.* **14** (1961) 1087.
6. S. Sass, *J. Less Common Metals* **28** (1972) 157; *Acta Met.* **17** (1969) 813.
7. D. De Fontaine, N. Paton and J. Williams, *Acta Met.* **19** (1971) 1153.

8. О.В.Ковалев, *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп* (Наука, Москва, 1986).
9. P. Toledano and V. Dmitriev, *Reconstructive Phase Transitions in Crystals and Quasicrystals* (World Scientific, Singapore, 1996).
10. V. P. Dmitriev, S. B. Rochal, Yu. M. Gufan and P. Toledano, *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 1958.
11. D. De Fontaine and O. Buck, *Phil. Mag.* **27** (1973) 967.
12. H. Cook, *Acta Met.* **21** (1973) 1445; *Acta Met.* **22** (1974) 239; H. Cook and W. Pardee, *Acta Met.* **25** (1977) 1043.
13. S. C. Moss, D. T. Keating and J. D. Axe, *Solid State Commun.* **13** (1973) 1465; *Phys. Rev. Lett.* **35** (1975) 530.
14. C. Stassis, J. Zaretsky and N. Wakabayashi, *Phys. Rev. Lett.* **41** (1978) 1726.
15. W. Petry et al., *Phys. Rev. B* **43** (1991) 10933; A. Heiming et al., *Phys. Rev. B* **43** (1991) 10948; J. Trampenau et al., *Phys. Rev. B* **43** (1991) 10963.
16. S. L. Sass and B. Borie, *J. Appl. Crystallogr.* **5** (1972) 236.
17. D. A. Young, *Phase Diagrams of the Elements* (Univ. California Press, Berkeley, 1991).
18. Z. Nishiyama, *Martensitic Transformations* (Academic Press, New York, 1978).
19. W. G. Burgers, *Physica* **1** (1934) 561.
20. V. P. Dmitriev, Yu. M. Gufan and P. Toledano, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 7248.
21. H. T. Stokes and D. M. Hatch, *Isotropy Subgroups of the 230 Crystallographic Space Groups* (World Scientific, Singapore, 1989).
22. Ж.-К.Толедано, П.Толедано, *Теория Ландау фазовых переходов*. Пер. с англ. (Мир, Москва, 1994), гл.3.
23. Landolt-Bornstein Tables: *Metals: Phonon States, Electron States and Fermi Surfaces* (Springer-Verlag, Berlin, 1983), Vols. 13a, b, c.
24. E. C. Bain, *Trans. AIME* **70** (1924) 25.
25. H. Warlimont and L. Delaey, *Martensitic Transformations in Copper-Silver and Gold Based Alloys* (Pergamon, Oxford, 1974), Chap. 3.
26. H. M. Strong, R. E. Tuft and R. E. Hanneman, *Metal. Trans.* **4** (1973) 2657.

27. Е.Г.Понятовский, *Кристаллография* **4** (1959) 257.
28. A. Jayaraman, W. Klement, R. C. Newton and G. C. Kennedy, *J. Phys. Chem. Solids* **24** (1963) 7.
29. O. Degtyareva, *High Pressure Res.* **30** (2010) 343.
30. M. McMahon and R. Nelmes, *Z. Krystallogr.* **219** (2004) 742.
31. J. P. Hirt and J. Lothe, *Theory of Dislocations* (McGraw-Hill, New York, 1968).
32. V. Vaks, M. I. Katsnelson, V. G. Koreshkov *et.al.*, *J.Phys.: Condens. Matter* **1** (1989) 5319.
33. C. Guillaume, E. Gregoryanz, O. Degtyareva *et al.* *Nature Phys* **7** (2011) 211.
35. A. M. Schaeffer, W. Cai, E. Olejnik *et al.*, *Nat. Comm.* **6** (2015) 8030.
35. G. J. Ackland, M. Dunuwil, M. Martinez-Canales *et al.*, *Science* **356** (2017) 1255.
36. O. Blaschko and G. Krexner, *Phys. Rev. B* **30** (1984) 1667.
37. W. Schwarz, O. Blaschko and I. Gorgas, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 14448.
38. G. Ernst, C. Artner, O. Blaschko and G. Krexner, *Phys. Rev. B* **33** (1986) 6465.
39. W. Schwarz and O. Blaschko, *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 3145.
40. W. Schwarz, O. Blaschko and I. Gorgas, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 6785.
41. H. G. Smith, R. Berliner, J. D. Jorgensen and J. Trivisonno, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 4525.
42. R. Berliner, H. G. Smith, J. R. D. Copley and J. Trivisonno, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 14436.
43. H. G. Smith, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 1228.
44. H. G. Smith, R. Berliner, J. D. Jorgensen, M. Nielsen and J. Trivisonno, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 1231.
45. H. G. Smith, R. Berliner and J. Trivisonno, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 8547.
46. R. Berliner, O. Fajen, H. G. Smith and R. L. Hitterman, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 12086.
47. C. S. Barrett and O. R. Trauz, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.* **175** (1948) 579.



48. C. S. Barrett, *Acta Crystallogr.* **9** (1956) 671.
49. C. M. McCarthy, C. W. Tomson and S. A. Werner, *Phys. Rev. B* **22** (1980) 575.
50. A. W. Overhauser, *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) 65.
51. H. Abe, K. Ohshima, T. Suzuki, S. Hoshino and K. Kakurai, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 3739.
52. J. A. Wilson and M. de Podesta, *J. Phys. F: Met. Phys.* **16** (1986) L121.
53. R. Gooding and J. A. Krumhansl, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 1697.
54. H. Abe and K. Ohshima, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 2952.
55. W. Pichl, *Scripta Metall.* **31** (1994) 1593.
56. А.А.Бульбич, В.П.Дмитриев, О.А.Желнова, П.Е.Пумпян, *ЖЭТФ* **98** (1990) 1108.
57. A. L. Korzhenevskii and V. Dmitriev, *J. Phys.: Condens Matter* **27** (2015) 375401.
58. I. Loa, R. J. Nelms, L. F. Lundegard and M. I. McMahon, *Nat. Mater.* **11** (2012) 627.
59. A. Arakcheeva, M. Bykov, E. Bykova et al., *IUCrJ* **4** (2017) 152.
60. Y. Ishibashi and V. Dvořak, *J. Phys. Soc. Jpn.* **44** (1978) 32.
61. H. Shiba and Y. Ishibashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **44** (1978) 1592.
62. В.А.Головко, *ЖЭТФ* **87** (1984) 1092.
63. O. Blashko, V. Dmitriev, G. Krexner and P. Toledano, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 9095.
64. Ю.А.Изюмов, В.Н.Сыромятников, *Фазовые переходы и симметрия кристаллов* (Наука, Москва, 1984).
65. E. Hackmann, V. Kargamanova, J. Kunz, and C. Lämmerzahl, *Phys. Rev. D* **78** (2008) 124018.
66. A. G. Khachaturyan, S. M. Shapiro, and S. Semenovskaya, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 10832.
67. S. R. Shenoy, T. Lookman, A. Saxena, and A. R. Bishop, *Phys. Rev. B* **60** (1999) R12537.
68. R. J. Husband, I. Loa, K. A. Munro et al., *Phys. Rev. B* **90** (2014) 214105.
69. M. Krystian and W. Pichl, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 13956.
70. Ch. Maier, R. Glas, O. Blaschko, and W. Pichl, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 779.

71. R. G. Gooding, Y. Y. Ye, C. T. Chou, K. M. Ho and B. N. Harmon, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 13626.
72. Е.Ю.Тонков, *Фазовые превращения соединений при высоком давлении* (Металлургия, Москва, 1988).
73. Y. Chen, K. M. Ho and B. N. Harmon, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 283.
74. K. M. Ho, C. L. Fu and B. N. Harmon, *Phys. Rev. B* **29** (1984) 1575.
75. S. M. Shapiro, J. Z. Larese, Y. Noda, S. S. Moss and L. E. Tanner, *Phys. Rev. Lett.* **57** (1986) 3199.
76. S. M. Shapiro, B. X. Xang, G. Shirane, Y. Noda and L. E. Tanner, *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 1298.
77. S. M. Shapiro, B. X. Yang, Y. Noda, L. E. Tanner and D. Schayvers, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 9301.
78. Y. Noda, S. M. Shapiro, G. Shirane, Y. Yamada and L. E. Tanner, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 10397.
79. S. M. Shapiro, Y. Noda, Y. Fujii and Y. Yamada, *Phys. Rev. B* **30** (1984) 4315.
80. S. K. Satija, S. M. Shapiro, M. B. Salamon and C. M. Wayman, *Phys. Rev. B* **29** (1984) 6031.
81. P. Moine, J. Allain and B. Reuker, *J. Phys. F: Met. Phys.* **14** (1984) 2517.
82. Y. Yamada, *J. Phys. Soc. Japan* **59** (1990) 2517.
83. I. Folkins and B. M. Walker, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 255.
84. R. J. Gooding and J. A. Krumhansl, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 1535.
85. Y. Yamada, Y. Noda, M. Takimoto and K. Furukawa, *J. Phys. Soc. Japan* **54** (1985) 2940.
86. Y. Yamada, Y. Noda and K. Fuchizaki, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 10405.

## Глава 6

### Реконструктивные Переходы Типа Упорядочения

#### 6.1. Введение

В вводном примере перехода типа упорядочения в Главе 4 (раздел 4.2.2) было показано, что нарушение подгрупповых связей между группами симметрии разупорядоченной и упорядоченной фаз возможно только в предположении частичной заселенности позиций исходной структуры. Переход создает упорядоченное распределение вакансий в структуре и соответствующее повышение симметрии оставшихся упорядоченно расположенных атомов по отношению к симметрии заполненной структуры. Нет особой надобности напоминать, что подобная ситуация не является полностью реалистичной, так как в конденсированном состоянии системы демонстрируют тенденцию образования плотноупакованных структур, в которых атомы полностью заполняют позиции, обеспечивающие такую плотную упаковку. Структуры с регулярно распределенными вакансиями являются скорее исключением, а переходы порядок-беспорядок, в общем случае, не имеют реконструктивного характера: в большинстве случаев они оказываются непрерывными или слабого первого рода и для них выполняется соотношение группа-подгруппа [1, 2].

Существует, однако, иной тип переходов типа упорядочения, которые происходят в плотноупакованных совокупностях атомов, и, которые, в определенном смысле, *типичны* для таких конфигураций – это *переходы между плотноупакованными структурами*. При простейшей гексагональной упаковке идентичных атомов укладки идентичных слоев формируют различные политипы, переходы между которыми прекрасно иллюстрируют логику нашего подхода.

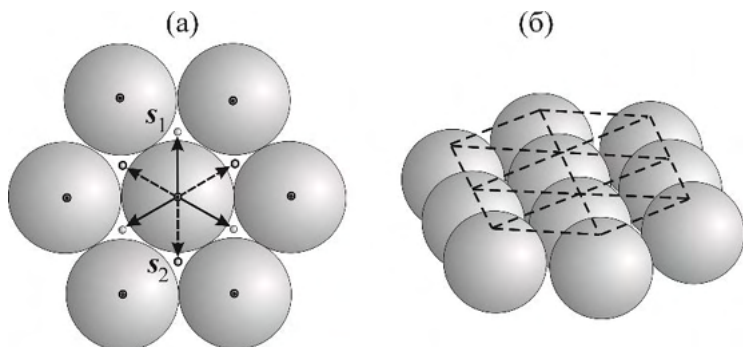


Рис. 6.1. Плотная упаковка твердых сфер. (а) Проекция слоя на плоскость (001). Центры больших сфер занимают позицию А; маленькие серые круги находятся в позиции В, а маленькие двойные окружности – в позиции С. (б) Слой идентичных плотноупакованных шаров равного радиуса.

### 6.1.1 Политипные структуры

Международный Союз Кристаллографов определяет политипизм следующим образом: «Элемент или соединение считается политипным, если существует в нескольких разных структурных модификациях, каждая из которых может рассматриваться как последовательность атомных слоев, имеющих идентичный состав и структуру, но отличающихся порядком укладки. Политипизм является частным случаем полиморфизма: двумерные трансляции (кристаллическая решетка) в слое сохраняются от слоя к слою, в то время как периодичность в направлении перпендикулярном слоям изменяется от политипа к политипу, отражая порядок укладки» [3]. В плотной упаковке идентичных твердых шаров положение любого последующего слоя (иногда называемого «модулярным слоем») описывается *векторами укладки*:

$$\mathbf{s}_1 = \frac{1}{3}\mathbf{a}_h + \frac{2}{3}\mathbf{b}_h + \mathbf{e}; \quad \mathbf{s}_2 = -\frac{1}{3}\mathbf{a}_h - \frac{2}{3}\mathbf{b}_h + \mathbf{e}, \quad (6.1)$$

где  $\mathbf{a}_h$  и  $\mathbf{b}_h$  это базисные векторы гексагональной решетки в слое (Рис. 6.1), а  $\mathbf{e}$  вектор элементарной трансляции перпендикулярно  $\mathbf{a}_h$

и  $b_h$ , чей модуль равен минимальному межатомному расстоянию  $|e|=d_{[001]}$  [4].

Кристаллическая структура многих металлов, сплавов и неорганических соединений может быть описана как плотная упаковка одинаковых шаров. В неорганических соединениях и сплавах «маленькие» атомы или ионы занимают поры в плотной упаковке «больших» сферических атомов. В природе наблюдается большое многообразие политипных структур. Наиболее известными, вошедшими в учебники примерами являются сульфид цинка ( $ZnS$ ), карбид кремния ( $SiC$ ), иодид кадмия ( $CdI_2$ ) и селенид галлия ( $GaSe$ ) (см. [5]). Эти соединения демонстрируют развитый политипизм, каждый имея стабильные модификации с различным порядком укладки идентичных слоев. Такое многообразие политипов в одном соединении указывает на слабость межслоевых взаимодействий и возможность легкого изменения порядка их укладки из более упорядоченных в разупорядоченные. Это, в свою очередь, естественным образом способствует образованию *дефектов упаковки* в упорядоченных структурах и, следовательно, стабилизации структур со статистически беспорядочной последовательностью гексагональных плотноупакованных слоев – *неупорядоченных политипов*. Существование разупорядоченных политипов подтверждено экспериментально в таких материалах, как  $ZnS$  или  $SiC$  [3]. Упорядочение в этих структурах приводит как к короткопериодическим политипам типа ГПУ (2Н, 4Н, 6Н) или ГЦК (3R), так и к среднемасштабным (7R, 9R,...) или длиннопериодическим укладкам (27R, 45R,...) гексагональных слоев.

### 6.1.2 Разупорядоченный политип как исходная структура

Проблема образования или стабилизации разупорядоченной политипной структуры имеет два аспекта. С одной стороны, формальные кристаллогеометрические модели политипных фазовых переходов с исходной гипотетической разупорядоченной структурой-прафазой не только не запрещены, но и успешно используются при кристаллохимических и минералогических классификациях кристаллических семейств. С другой стороны,

подобный подход не опирается на рассмотрении и сравнении энергии различных политипов, то есть с точки зрения классической физики твердого тела не имеет удовлетворительного обоснования. И хотя обнаружение разупорядоченных политипов во многих неорганических соединениях и минералах может служить достаточно сильным аргументом в пользу правомерности такого подхода, сомнения оставались. В конечном итоге статистическая физика обеспечила нас необходимым обоснованием, решив так называемую «проблему кристаллического состояния» в применении к политипизму.

«Проблема кристаллического состояния» в статистической физике, остающаяся до настоящего времени нерешенной, ставит своей целью понимание того, является ли основным состоянием твердого тела кристаллическое или таковым является разупорядоченное, «некристаллическое» в терминах статистической физики (см., например, [6] и ссылки в этой работе). Политипизм это частный случай проблемы, при котором трехмерная структура рассматривается как полностью упорядоченная кристаллическая в двух измерениях, но варьирующая степень порядка в третьем. В такой интерпретации, в рамках классической одномерной задачи о дискретных состояниях [7], становится обоснованным заключение о возможности разных последовательностях укладок в реальных политипах. Утверждается, что любое из политипных семейств не должно в обязательном порядке иметь упорядоченное (кристаллическое) основное состояние – возможно и устойчивое неупорядоченное [6]. Этот строгий результат теории дает физическое обоснование кристаллогеометрическим моделям, развиваемым в данной главе.

Механизмы многих реконструктивных переходов могут быть представлены как процесс упорядочения исходной разупорядоченной политипной структуры. Таким, например, является переход ГЦК-ГПУ в *Co*, *He*, *Pr* или *Nd*, когда обе фазы, ГЦК и ГПУ, не граничат на фазовой диаграмме температура-давление непосредственно с ОЦК как с исходной [8]. Переход ГЦК-ГПУ в упомянутых элементах имеет характер перехода слабого первого рода [9-11], что исключает возможность больших коллективных смещений атомов,

которых потребовал бы реконструктивный переход типа смещения. Для металлического кобальта и углерода механизм переупорядочения при трансформации одной структуры в другую предполагается на основании их склонности к образованию разупорядоченных политипных структур выше областей стабильности ГЦК (или алмаза) и ГПУ фаз [12, 13]. Однако в большинстве примеров, обсуждаемых в этой главе, наличие разупорядоченной политипной фазы как исходной лишь *предполагается*, то есть такая структура является гипотетической прафазой, потому что ее использование позволяет наиболее адекватно установить кристаллогеометрические связи между фазами, переходящими друг в друга при реконструктивных переходах. При таком рассмотрении выбор механизма упорядочения, а не смещения, обусловлен и убедительными экспериментальными указаниями, такими как наличие регулярного распределения дефектов упаковки [14] или однозначным экспериментальным наблюдением упорядочения атомов в некоторых фазах льда [15].

При излагаемом здесь подходе к описанию фазовых переходов существует дополнительный критерий, позволяющий идентифицировать реконструктивный переход типа упорядочения – отсутствие на теоретической диаграмме промежуточной фазы Ландау, которая обязательна для переходов типа смещения, но не существует при механизме упорядочения. В связи с этим отметим, что диффузионный процесс, обычно предполагаемый для переходов порядок-беспорядок, из-за плотной упаковки атомов в структурах имеет частично коррелированный характер при реконструктивных переходах. Еще одним признаком переходов типа упорядочения является наличие дефектов упаковки различного типа, которые, в нашей интерпретации, соответствуют доменным стенкам между антифазными доменами.

В случае переходов чистого типа упорядочения, обсуждаемым в настоящей главе, формализм волн плотности не играет решающей роли, так как теория, в основном, оперирует изменяющимися *амплитудами* таких волн. В случае же, когда оба типа механизмов вовлечены в процесс превращения, как в случае перехода графит-алмаз, описание перехода в терминах волн плот-

ности является необходимым для понимания полной картины процесса трансформации материала.

Так же, как в Главе 5, мы начнем рассмотрение с простейшего примера реконструктивного перехода типа упорядочения - перехода ГЦК-ГПУ (и его вариантов), который для подобных переходов играет ту же роль, что механизм Бюргерса для реконструктивных переходов типа смещения.

## 6.2. Реконструктивный переход ГЦК-ГПУ

### 6.2.1. Кристаллографическое описание и параметр порядка перехода

Фазовый переход ГЦК-ГПУ был найден в кристаллах элементов  ${}^3\text{He}$ ,  ${}^4\text{He}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Tl}$ ,  $\text{Al}$  и в большинстве лантанидов [8]. Структуры ГПУ и ГЦК представляют собой наиболее простые плотноупакованные конфигурации атомов, моделируемых твердыми сферами. Их элементарные ячейки образованы укладкой *трех* или *двух* гексагональных слоев, соответственно, как это показано на Рис.6.2а и 6.2б. Каждый из слоев сдвинут относительно другого на  $a_h\sqrt{3}$  в направлении  $[120]_{\text{ГПУ}}$ , где  $a_h$  это базисный вектор примитивной ромбоэдрической ячейки ГЦК, данный в гексагональных координатах.

Для лучшего понимания особенностей геометрии структур ГЦК и ГПУ подчеркнем, что хотя плотная упаковка атомов, представляемых твердыми сферами, занимающими минимальный объем, может осуществляться в разных пространственных конфигурациях [5, 16], в реальных кристаллах плотная упаковка всегда реализуется в виде *слоевых* структур, что позволяет к тому же рассматривать изолированные слои атомов уложенных плотнейшим образом. Эти плоскости для заполнения пространства укладываются таким образом, что каждый атом гексагонального плотноупакованного слоя находится в контакте с шестью ближайшими соседями в этом же слое (позиция А на Рис.6. 1а). В центрах треугольников, образованных ближайшими атомами, находятся геометрически эквивалентные позиции В и С (Рис.6.1а).



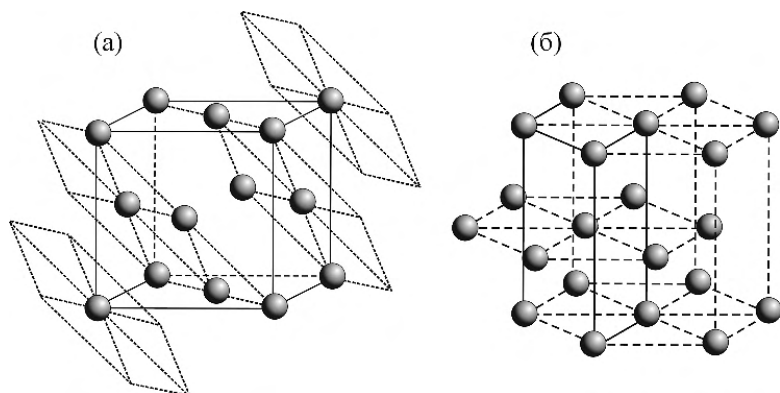


Рис. 6.2. (а) Трехслойная ГЦК структура. (б) Двухслойная ГПУ структура.

В пространстве плотнейшая упаковка осуществляется тогда, когда каждый последующий слой помещается в свободное пространство в нижнем, то есть над эквивалентными позициями В или С. Последовательное чередование слоев создает трехмерную плотноупакованную структуру.

На Рис.6.1б показан изолированный плоский слой плотноупакованных сфер одинакового радиуса ( $R$ ). Внутри слоя условием плотной упаковки сфер является равенство  $a_h = b_h = 2R$ , где  $a_h$  и  $b_h$  это параметры гексагональной решетки. Для последовательных слоев должно выполняться еще и условие, обеспечивающее плотную укладку слоев в третьем измерении:  $c_h = a_h\sqrt{8/3}$  для двухслойной структуры (ГПУ),  $c_h = a_h\sqrt{6}$  для трехслойной (ГЦК) и т.д.

Базисные векторы ГПУ структуры, показанные на Рис.6.2б, можно связать с базисными векторами примитивной ромбоэдрической ячейки ГЦК структуры следующим образом:

$$a_h = b_c - a_c, \quad b_h = a_c - c_c, \quad c_h = 2(a_c + b_c + c_c)/3. \quad (6.2)$$

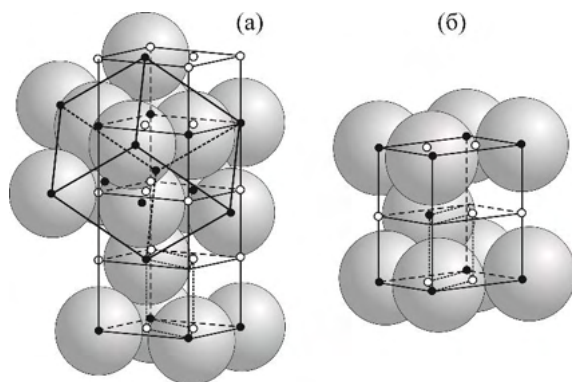


Рис.6.3. Вложение элементарной ячейки разупорядоченного политипа в структуры ГЦК (а) и ГПУ (б).

Из уравнений (6.2) или непосредственно из Рис.6.3 несложно увидеть, что *максимальной подструктурой* общей для ГПУ и ГЦК является *единичный гексагональный слой*. Легко идентифицировать симметрию такой подструктуры, обозначаемой далее  $L$ , как пространственную группу  $P6/mmm$ , а объем ее элементарной ячейки  $V_L = V_H/6 = V_C/3$ , где  $V_H$  и  $V_C$  это объемы примитивных ячеек ГПУ и ГЦК структур, соответственно. Элементарная ячейка структуры  $L$ , представленная на Рис.6.3а и 6.3б, *заполнена атомами на одну треть*, то есть степень заполнения позиции (концентрация атомов) в структуре  $L$  равна  $\chi = 1/3$ . Такое нецелое число следует понимать следующим образом: в выбранном монослое  $L$  атомы занимают позицию  $1(a):(000)$ , но только одна из трех позиций А, В и С (Рис.6.1а) занята в монослое. В следующем слое атомы не могут находиться в этой же позиции А, они должны быть локализованы в В или С, для определённости - в В. В следующем слое они могут быть в позиции С или А и так далее. Иными словами, укладка слоев в  $L$  соответствует статистически разупорядоченной политипной структуре, в которой позиции А, В и С эквивалентны, то есть кристаллографическая позиция  $1(a)$  с равной вероятностью занята атомами и вакансиями.

Предположим, что разупорядоченный политип L является исходной структурой и на этой основе опишем реконструктивный переход ГЦК-ГПУ. Для этого, прежде всего, перепишем уравнения, связывающие между собой базисные трансляции ГПУ и ГЦК структур, добавив их соотношения с базисными векторами [ $\mathbf{a}_L = \mathbf{s}_1$ ,  $\mathbf{b}_L = \mathbf{s}_2$ ,  $\mathbf{c}_L = \mathbf{e}$  из уравнений (6.1)] прафазы L:

$$\mathbf{a}_h = 2\mathbf{a}_c = \mathbf{b}_L \quad \mathbf{b}_h = \mathbf{a}_L + 2\mathbf{b}_L, \quad \mathbf{c}_h = 2\mathbf{c}_L; \quad (6.3)$$

$$\mathbf{a}_c = \mathbf{a}_L + \mathbf{b}_L + \mathbf{c}_L, \quad \mathbf{b}_c = -\mathbf{a}_L + \mathbf{c}_L, \quad \mathbf{c}_c = -\mathbf{b}_L + \mathbf{c}_L. \quad (6.4)$$

Из уравнений (6.3) и (6.4) можно вывести векторы обратного пространства, выражающие понижение симметрии при *виртуальных* переходах L-ГПУ и L-ГЦК. Такими векторами оказываются, соответственно,  $\mathbf{k}_{15} = \frac{1}{3}(\mathbf{a}_L^* + \mathbf{b}_L^*) + \frac{1}{2}\mathbf{c}_L^*$ , и  $\mathbf{k}_{10} = \frac{1}{3}(\mathbf{a}_L^* + \mathbf{b}_L^* + \mathbf{c}_L^*)$ , где  $\mathbf{a}_L^*$ ,  $\mathbf{b}_L^*$ , и  $\mathbf{c}_L^*$  это базисные векторы обратной решетки гексагональной зоны Бриллюэна прафазы L. Вектор  $\mathbf{k}_{15}$  направлен в точку H этой зоны и его группа инвариантности -  $\hat{G}(\mathbf{k}_{15}) = \bar{6}m2$ . Звезда вектора  $\mathbf{k}_{15}^*$  включает два луча:  $\mathbf{k}_{15}^1 = -\mathbf{k}_{15}^2 = (4\pi/3a, 0, \pi/c)$ . Малое представление  $\hat{t}_1$  группы  $\bar{6}m2$ , которое описывает перестановки атомов в структуре L, это единичное полносимметричное неприводимое представление, и несложно построить двумерные матрицы-генераторы неприводимого представления  $\tau_1(\mathbf{k}_{15}^*)$  пространственной группы  $P6/mmm$ :

$$\begin{array}{ccccc} \{6|0\} & \{\bar{1}|0\} & \{1|3\mathbf{c}_L\} & \{1|\mathbf{a}_L\} & \{1|4\mathbf{a}_L\} \\ \begin{bmatrix} 0 & \\ 1 & 0 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} \varepsilon & 0 \\ 0 & \varepsilon^2 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} & \end{array} \quad (6.5)$$

с  $\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$ . Используя трансформационные свойства матриц (6.5), получим группы симметрии фаз, реализующихся при переходах с двухкомпонентным параметром порядка  $(\eta_1, \eta_2)$ , который преобразуется по неприводимому представлению  $\tau_1(\mathbf{k}_{15}^*)$ . Таких оказывается три:

- I)  $P6/mmm$  ( $V \times 6$ ) при  $\eta_1 = \eta_2 \neq 0$ ;  
 II)  $P6_3/mmc$  ( $V \times 6$ ) при  $\eta_1 = -\eta_2 \neq 0$ ;  
 III)  $P\bar{6}m2$  ( $V \times 6$ ) при  $\eta_1 \neq \eta_2 \neq 0$ .

Второе из решений соответствует мультиплицированной (по сравнению с L) в шесть раз ячейке с симметрией структуры ГПУ. Таким образом, виртуальный переход L-ГПУ связан с направлением вектора в обратном пространстве  $\mathcal{E}_2$  (двухкомпонентного параметра порядка), задаваемым соотношениями  $\eta_1 = -\eta_2 = \eta \neq 0$ . Обратим внимание на то, что это переход обычного типа Ландау и группа симметрии низкосимметричной фазы  $P6_3/mmc$  ( $Z=2$ ) является неэквивалентной подгруппой симметрии группы прафазы [ $P6/mmm$  ( $Z=1/3$ )].

С кристаллографической точки зрения при переходе L-ГПУ происходит расщепление исходной однократной позиции 1(a) на три двукратных позиции группы  $P6_3/mmc$ , как это показано на Рис.6.3а: 2(b): (000,00 1/2), 2(c):  $\pm (1/3 \ 2/3 \ 1/4)$ , и 2(d):  $\pm (1/3 \ 2/3 \ 3/4)$ . Так как концентрация атомов в исходной структуре  $x=1/3$ , после перехода в одной из этих двукратных позиций локализуются два ( $1/3 \times 6$ ) атома, которые и образуют упорядоченную ГПУ структуру. Вследствие стремления к плотной упаковке атомы могут занять либо позицию 2(c), либо 2(d), которые с кристаллографической точки зрения эквивалентны (Рис.6.3б). Таким образом, упорядоченный кристалл имеет двухслойную плотноупакованную структуру с характеристическим отношением параметров элементарной ячейки  $|c_h|/|a_h| = a_h \sqrt{(8/3)} \cong 1.63$ .

Критический вектор перехода L-ГЦК, соответствующий понижению трансляционной симметрии типа (6.4), заканчивается на ребре гексагональной зоны Бриллюэна между точками K и H. Его группа инвариантности  $\hat{G}(\mathbf{k}_{10})=3m$ , а четыре луча звезды имеют координаты:

$$\mathbf{k}_{10}^1 = \left( \frac{4\pi}{3a}, 0, \frac{2\pi}{3c} \right) = -\mathbf{k}_{10}^2, \quad \mathbf{k}_{10}^3 = \left( \frac{4\pi}{3a}, 0, -\frac{2\pi}{3c} \right) = -\mathbf{k}_{10}^4.$$

Четырехмерное перестановочное представление  $\tau_1(\mathbf{k}_{10}^*)$  (группа образа  $3m$ ) генерируется матрицами  $4 \times 4$ :

Таблица 6.1. Устойчивые состояния, соответствующие неприводимому представлению  $\tau_1(\mathbf{k}_{10})$ . В колонках (б), (в) и (г) даны для всех семи устойчивых состояний, пронумерованных в (а), равновесные величины компонент параметра порядка, группы симметрии фаз и мультипликация объема элементарной ячейки структуры L.  $\varepsilon = \exp\{2i\pi/3\}$ .

(а)	(б)	(в)	(г)
1	$\zeta \ \zeta \ \zeta \ \zeta$	$P6/mmm$	9
2	$\zeta_1 \ \zeta_2 \ \zeta_3 \ \zeta_4$	$P3m$	9
3	$\zeta_1 \ \zeta_1 \ \zeta_2 \ \varepsilon^2 \zeta_2$	$P\bar{3}m$	9
4	$\zeta \ \zeta \ 0 \ 0$	$R\bar{3}m$	3
5	$0 \ 0 \ \zeta_1 \ \zeta_2$	$R3m$	3
6	$\zeta_1 \ \zeta_2 \ \zeta_1 \ \zeta_2$	$P\bar{6}m2$	9
7	$\zeta_1 \ \zeta_2 \ \zeta_2 \ \varepsilon^2 \zeta_2$	$P6mm$	9

$$\begin{array}{ccccc}
 \{6|0\} & \{\bar{1}|0\} & \{1|3c_h\} & \{1|a_h\} & \{1|4a_h\} \\
 \left[ \begin{array}{cccc} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{array} \right] & \left[ \begin{array}{cccc} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{array} \right] & \left[ \begin{array}{cccc} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{array} \right] & \left[ \begin{array}{cccc} \varepsilon & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon^* & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon^* \end{array} \right] & \left[ \begin{array}{cccc} \varepsilon & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon^* & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon^* & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon \end{array} \right] \\
 & & & & \cdot \\
 & & & & (6.6)
 \end{array}$$

Исследуя соответствующую группу образа можно получить симметрию всех возможных стабильных фаз и соответствующие соотношения между компонентами четырехмерного параметра порядка  $(\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3, \zeta_4)$ , которые приведены в Табл.6.1. Из таблицы можно заключить, что две фазы соответствуют утроению ячейки исходной структуры, как это и выражают уравнения (6.4). Фазы имеют симметрию  $R3m$  и  $R\bar{3}m$ . Структура именно последней совпадает с ГЦК в силу специфических кристаллогеометрических условий, выполняемых в решетке прафазы L. А именно: (1) концентрация атомов в структуре L, то есть  $x=1/3$ ; (2) соотношение

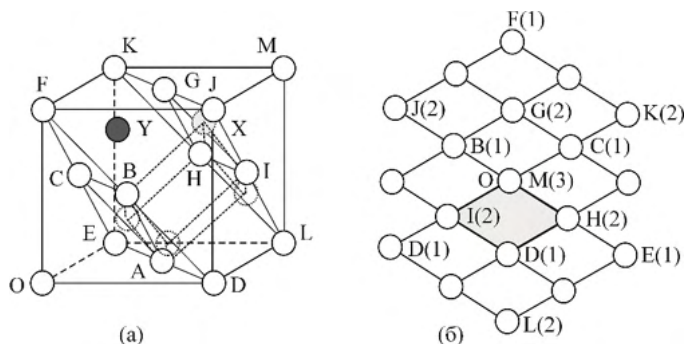


Рис. 6.4. Иллюстрация того, как концентрация атомов в исходной прафазе влияет на повышение симметрии  $R\bar{3}m \rightarrow Fm\bar{3}m$ . На рисунке (а) ось четвертого порядка существует только если атом в позиции X отсутствует. (б) Проекция на плоскость (111) структуры ГЦК.

параметров гексагональной ячейки  $|c_L| / |a_L| = \sqrt{2}$  соответствует плотной упаковке сфер.

Для того, чтобы понять, каким образом выполнение этих условий обеспечивает совпадение групп симметрии  $R\bar{3}m$  и  $Fm\bar{3}m$ , опишем в деталях кристаллогеометрию механизма превращения  $P6/mmm \rightarrow R\bar{3}m$ . В процессе такого превращения исходная позиция 1(а) расщепляется на две: 1(а) и 2(с):  $\pm(1/3 \ 1/3 \ 1/3)$ . Поскольку атомы занимают в ромбоэдрической структуре позицию 1(а) (Рис.6.3а), они оказываются в вершинах ромбоэдрической ячейки, а не внутри ее объема. На рисунках 6.4а и 6.4б видно, например, что позиция X пуста. Как следствие, в структуре возникают поворотные оси четвертого порядка (например,  $\{4_z|0\}_c$ ), которые производят действие, подобное оси шестого порядка исходной структуры (соответственно,  $\{6_z|c_L\}_L$ ). Это соответствие осей продемонстрировано на Рис.6.4а, из которого ясно, что ось четвертого порядка возможна только если атомы типа X отсутствуют. Если же такой атом имеется в структуре, ось четвертого порядка переводила бы его в позицию Y, которая пуста.

Совпадение структур разных симметрий  $R\bar{3}m \leftrightarrow Fm\bar{3}m$  обусловлено еще и выполнением условия плотной упаковки  $|c_L| / |a_L| = \sqrt{2}$ , которое эквивалентно условию равенства углов между базис-

Таблица 6.2. Выполнение условия плотной упаковки в кристаллах элементов, испытывающих переход ГЦК-ГПУ. Параметры ячейки: (а) гексагональный (эксп.); (б) кубической (вычислен из экспериментального)

	$a_h$ (Å)		$c_h$ (Å)		$c_h/a_h$
	(а)	(б)	(а)	(б)	
<i>Tl</i>	3.457	3.392	5.525	5.518	1.52
<i>Pb</i>	3.265	3.514	5.387	5.717	1.65
<i>Fe</i>	2.461	2.589	3.952	4.412	1.61
<i>La</i>	3.770	3.770	6.080	6.133	1.61
<i>Ce</i>	3.673	3.444	5.901	5.602	1.61
<i>Pr</i>	3.672	3.465	5.918	5.636	1.61
<i>Nd</i>	3.658	3.408	5.899	5.544	1.61
<i>Yb</i>	3.880	3.895	6.386	6.336	1.64
<i>He</i>	3.450	3.010	5.519	4.897	1.62
<i>Co</i>	2.505	2.516	4.089	4.093	1.63
<i>Sm</i>	3.618	3.621	5.830	6.880	1.61
<i>Am</i>	3.468	3.475	5.620	5.652	1.62

ными векторами  $a_c$ ,  $b_c$ , и  $c_c$  выделенному значению  $\pi/3$  (в ромбоэдрической решетке этот угол по определению произволен). Из Табл.6.2 видно, что условие плотной упаковки выполняется во всех элементах, испытывающих переход ГЦК-ГПУ.

Подводя итог, можем утверждать, что фазовый переход L-ГЦК описывается четырехкомпонентным параметром порядка, у которого лишь две отличны от нуля и равны между собой:  $\zeta_1 = \zeta_2 = \zeta \neq 0$ . Переход ГЦК-ГПУ можно рассматривать как *переход между двумя «низкосимметричными» упорядоченными фазами*, индуцированными разными параметрами порядка, из единой разупорядоченной (гипотетической) политипной прафазы гексагональной симметрии  $P6/mmm$ . Таким образом, переход индуцируется приводимым шестикомпонентным параметром порядка, но только четыре компоненты активны:  $\eta_1 = \eta_2 \neq 0$ ,  $\zeta_1 = \zeta_2 \neq 0$ . Заметим, что

Таблица 6.3. Стабильные состояния, соответствующие приводимому параметру порядка  $\tau_1(k_{10}) \oplus \tau_1(k_{15})$ . В колонках (б), (в) и (г) даны для устойчивых состояний, пронумерованных в (а), равновесные величины компонент параметров порядка, группы симметрии фаз и мультипликация объема элементарной ячейки структуры L.  $\varepsilon = \exp\{2i\pi/3\}$ ,  $\omega = \exp\{i\pi/3\}$ .

(а)	(б)						(в)	(г)
1	$\zeta_1$	$\zeta_2$	$\zeta_2$	$\zeta_1$	$\eta_1$	$\eta_1$	$P6mm$	18
2	$\zeta_1$	$\zeta_2$	$\zeta_1$	$\zeta_2$	$\eta_1$	$\eta_2$	$P\bar{3}m$	18
3	$\zeta_1$	$\zeta_2$	$\zeta_2$	$\zeta_1$	$\eta_1$	$-\eta_1$	$P6_3mc$	18
4	$\zeta_1$	$\zeta_1$	$\varepsilon^*\zeta_1$	$\varepsilon\zeta_2$	$\eta_1$	$\omega^*\eta_1$	$P6_3/mmc$	18
5	$\zeta_1$	$\zeta_1$	$\varepsilon^*\zeta_1$	$\varepsilon\zeta_2$	$\eta_1$	$\varepsilon\eta_1$	$P6/mmm$	18
6	$\zeta_1$	$\zeta_1$	$\zeta_2$	$\varepsilon^*\zeta_2$	$\eta_1$	$\omega^*\eta_1$	$P\bar{3}m1$	18
7	$\zeta_1$	$\zeta_1$	$\zeta_2$	$\varepsilon^*\zeta_2$	$\eta_1$	$\varepsilon\eta_2$	$P\bar{3}m1$	18
8	$\zeta_1$	$\zeta_2$	$\zeta_3$	$\zeta_4$	$\eta_1$	$\eta_2$	$P3m$	18

группа образа соответствующего приводимого представления  $\tau_1(k_{10}) \oplus \tau_1(k_{15})$  дает три типа низкосимметричных состояний: два типа, связанных исключительно с  $(\eta_1, \eta_2)$  или  $(\zeta_i)$ , которые уже были перечислены выше, и третий тип – решения возникшие в результате взаимодействия двух этих параметров порядка. Дополнительные состояния, в которых отличны от нуля компоненты обоих параметров порядка, приведены в Табл.6.3. В таких фазах происходит 18-кратная мультипликация элементарной ячейки структуры L, а их области устойчивости, как будет показано ниже, располагаются между областями устойчивости фаз первых двух типов.

### 6.2.2. Термодинамическое описание: фазовая диаграмма гелия

На основании данных о механизме и симметрии параметра порядка фазового перехода ГЦК-ГПУ, полученных в предыдущем разделе, построим фазовую диаграмму, включающую две эти фазы



Таблица 6.4. Целый рациональный базис инвариантов, соответствующий шестимерному приводимому представлению  $\tau_1(\mathbf{k}_{10}) \oplus \tau_1(\mathbf{k}_{15})$  группы  $P6/mmm$ .

Степень инварианта	Инварианты
2	$I_1 = \zeta_1 \zeta_2 + \zeta_3 \zeta_4; I_2 = \eta_1 \eta_2$
3	$I_3 = \zeta_1^3 + \zeta_2^3 + \zeta_3^3 + \zeta_4^3$
4	$I_4 = \zeta_1 \zeta_3 \eta_2^2 + \zeta_2 \zeta_4 \eta_1^2; I_5 = \zeta_1 \zeta_2 \zeta_3 \zeta_4$
5	$I_6 = \zeta_1 \zeta_2 (\zeta_3^3 + \zeta_4^3) + \zeta_3 \zeta_4 (\zeta_1^3 + \zeta_2^3);$ $I_7 = \eta_1^2 (\zeta_1^2 \zeta_4 + \zeta_2^2 \zeta_3) + \eta_2^2 (\zeta_3^2 \zeta_2 + \zeta_4^2 \zeta_1)$
6	$I_8 = \zeta_1^3 \zeta_3^3 + \zeta_2^3 \zeta_4^3; I_9 = \zeta_1 \zeta_3 \eta_1^4 + \zeta_2 \zeta_4 \eta_2^4;$ $I_{10} = \zeta_1^2 \zeta_3^2 \eta_1^2 + \zeta_2^2 \zeta_4^2 \eta_2^2; I_{11} = \eta_1^6 + \eta_2^6;$ $I_{12} = \zeta_1^3 \zeta_4^3 + \zeta_2^3 \zeta_3^3$
7	$I_{13} = \zeta_2 \zeta_4 \eta_1^2 (\zeta_2^3 + \zeta_4^3) + \zeta_1 \zeta_3 \eta_2^2 (\zeta_1^3 + \zeta_3^3);$ $I_{14} = \eta_1^4 (\zeta_4^2 \zeta_1 + \zeta_3^2 \zeta_2) + \eta_2^4 (\zeta_1^2 \zeta_4 + \zeta_2^2 \zeta_3)$
8	$I_{15} = \eta_1^2 (\zeta_1^2 \zeta_4^4 + \zeta_2^4 \zeta_3^2) + \eta_2^2 (\zeta_1^4 \zeta_4^2 + \zeta_2^2 \zeta_3^4)$

и исходную прафазу L, и, для начала, сравним ее с экспериментальной диаграммой  ${}^4\text{He}$  [17, 18].

Инварианты, входящие в целый рациональный базис группы образа шестимерного приводимого представления  $\tau_1(\mathbf{k}_{10}) \oplus \tau_1(\mathbf{k}_{15})$ , приведены в Табл.6.4. Принимая же во внимание равновесные соотношения между компонентами двухкомпонентного  $(\eta_1, \eta_2)$  и четырехкомпонентного  $(\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3, \zeta_4)$  параметров порядка, описывающих переходы между фазами L, ГЦК и ГПУ, которые имеют вид  $\eta_1 = \eta_2 = \eta \neq 0$ , и  $\zeta_1 = \zeta_2 = \zeta \neq 0$ ,  $\zeta_3 = \zeta_4 = 0$ , получаем эффективный термодинамический потенциал, разложение которого ограничиваем четвертой степенью:

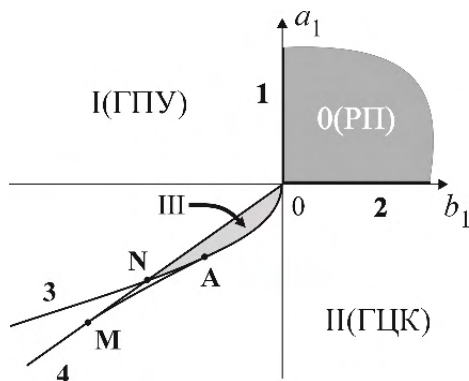


Рис. 6.5. Фазовая диаграмма, соответствующая потенциалу (6.7) при  $\Delta = 4a_3b_2 - c^2 < 0$  и  $c > 0$ . Показаны только линии потери устойчивости фаз. Диаграммы соответствуют положительным значениям параметра порядка  $\zeta$ .

$$F(\eta, \zeta) = a_1\zeta^2 + a_2\zeta^3 + a_3\zeta^4 + b_1\eta^2 + b_2\eta^4 + c\zeta^2\eta^2, \quad (6.7)$$

Соответствующие уравнения состояния имеет вид:

$$\zeta(2a_1 + 3a_2\zeta + 4a_3\zeta^2 + c\eta^2) = 0, \quad (6.8)$$

$$\eta(2b_1 + 4b_2\eta^2 + 2c\zeta^2) = 0 \quad (6.9)$$

и могут быть решены подобно тем, что рассматривались в Главе 2 (раздел 2.4). В зависимости от знаков коэффициентов  $c$ ,  $a_2$  и  $\Delta = 4a_3b_2 - c^2$  в (6.7) можно получить диаграммы разной топологии. На Рис.6.5. показаны диаграммы, получающиеся при  $c > 0$  и  $\Delta < 0$ . Они содержат четыре фазы, обозначенные как 0, I, II, III: 0 это фаза L, для которой  $\eta = 0$ ,  $\zeta = 0$ ; I – фаза со структурой ГПУ, для которой  $\eta \neq 0$ ,  $\zeta = 0$ ; II – ГЦК ( $\eta = 0$ ,  $\zeta \neq 0$ ), и III это фаза с шестислойной структурой (тройная ГПУ), стабильная при  $\eta \neq 0$ ,  $\zeta \neq 0$ .

На диаграмме Рис.6.5 показаны линии устойчивости фазы L относительно ГЦК и ГПУ при значениях коэффициентов  $b_1=0$  (линия 0-1) и  $a_1=0$  (линия 0-2), соответственно. Предел устойчивости фазы ГПУ относительно ГЦК проходит по прямой линии

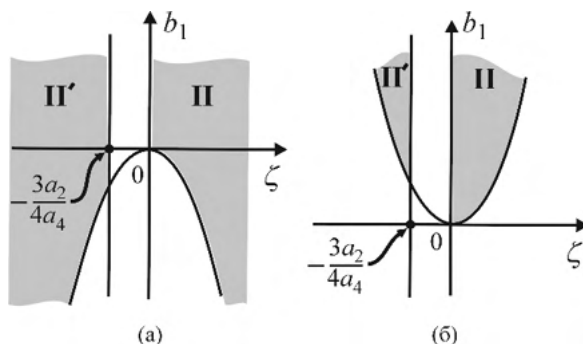


Рис.6.6. Области устойчивости ГЦК фазы в зависимости от величины параметра порядка  $\zeta$ : (a)  $c > 0$  и (b)  $c < 0$ .

$a_1 = cb_1/2b_2$  (линия 0-4), а величина параметра порядка в фазе I (ГПУ) равна  $\eta^2 = -b_1/2b_2$ . Границы фазы II (ГЦК) определяются уравнениями:

$$\zeta(3a_2 + 6a_3\zeta) > 0, \text{ и } b_1 + c\zeta > 0. \quad (6.10)$$

Таким образом, при положительных значениях параметра порядка  $\zeta$  имеем ситуацию, изображенную на Рис. 6.5, когда границами фазы II являются парабола 3-A-0 и прямая линия  $a_1=0$ . В этом случае в области, заключённой между линиями 3-A-0 и 4-0 стабильна фаза III, а линия AM ограничивает область устойчивости фазы III относительно II.

Более сложную топологию диаграмма имеет, если параметр порядка  $\zeta$  перехода в фазу ГЦК меняет знак. На Рис.6.6а и 6.6б (при  $c > 0$  и  $c < 0$ , соответственно) видно, что ГЦК фаза имеет две области устойчивости (II и II'), которые разделены интервалом неустойчивости  $\zeta$ :  $(-3a_2/4a_3) < \zeta < 0$ , где  $a_2$  и  $a_3$  предполагаются положительными (то есть предположение  $a_2 < 0$  эквивалентно смене знака  $\zeta$ ).

Рисунок 6.7 представляет фазовую диаграмму, соответствующую тем же условиям  $c > 0$ ,  $\Delta < 0$ , но с двумя областями устойчивости фазы ГЦК: II ( $\zeta > 0$ ) и II' [ $\zeta < (-3a_2/4a_3)$ ], и с параболической границей  $b_1 = \pm c\zeta^2$ . Видно, что границы фазы II'



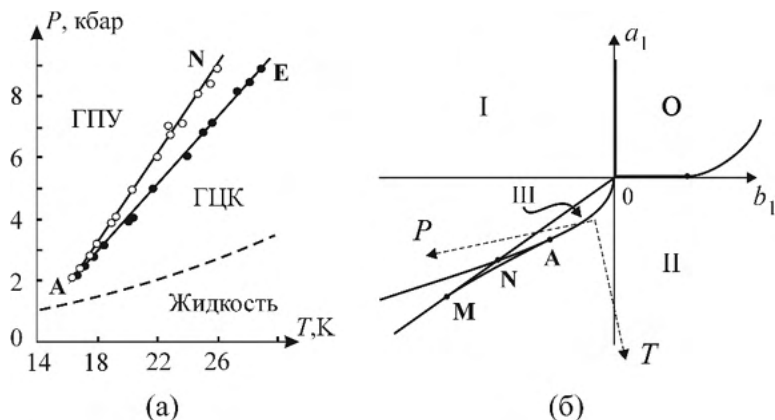


Рис. 6.9. Фазовый переход ГЦК-ГПУ в  $^4\text{He}$ . (а) Экспериментальные точки взяты из [17,18], а линии описываются полученными выше уравнениями. Светлые точки соответствуют охлаждению, черные – нагреванию. (б) Детали теоретической фазовой диаграммы Рис.6.5 в области экспериментальных измерений. Штриховые линии схематически показывают экспериментальные оси температура-давление.

Для проверки адекватности развиваемой модели сравним теоретическую фазовую диаграмму с диаграммами гелия, полученными экспериментально. Экспериментальные точки для перехода ГЦК-ГПУ на Рис.6.9а взяты из работ [17, 18], в которых изучалась диаграмма температура-давление в  $^4\text{He}$  при нагревании и охлаждении при давлениях до 9 кбар. Эти данные можно сравнить с линиями переходов и областями метастабильности вблизи точки N на Рис.6.5. Рисунок 6.9б воспроизводит в большем масштабе окрестности этой точки и показывает расположение осей температуры и давления, для чего использованы обычные линейные преобразования коэффициентов  $a_1$ ,  $b_1$  и  $a_2$ :

$$a_1 = \gamma_1 P + \delta_1 T + \varepsilon_1, \quad b_1 = \gamma_2 P + \delta_2 T + \varepsilon_2, \quad a_2 = \alpha a_1 + \beta b_1 + B.$$

Это позволяет получить аналитическое выражение для линии 3-N:

$$a_1 = (3\beta c \tau^3 - 4a_3 \tau^2 - 3B\tau) \cdot (2 + \alpha\tau)^{-1}, \quad b_1 = c \tau^2, \quad (6.11)$$

где  $\tau$  это вариационный параметр. Линия 4-N описывается линейным уравнением:

$$a_1 = \frac{cb_1}{2b_2}. \quad (6.12)$$

На Рис.6.9а показаны результаты численной подгонки методом наименьших квадратов уравнений (6.11) и (6.12) к экспериментальным точкам. Предполагая безразмерность термодинамического потенциала (6.7), получаем при условии нормировки  $b_2=1$ :  $\alpha=-0,5$ ;  $\beta=3,286$ ;  $B=-0,648$ ;  $c=3,76$ ;  $\varepsilon_1=4,89$ ;  $\varepsilon_2=-2,6$ ;  $\delta_1=-0,471 \text{ K}^{-1}$ ;  $\delta_2=0,159 \text{ K}^{-1}$ ;  $\gamma_1=0,327 \text{ бар}^{-1}$ ;  $\gamma_2=-0,942 \text{ кбар}^{-1}$ . Полученные величины позволяют оценить «расстояние» точки N от линии плавления материала, которое оказывается порядка 0,25 K, и максимальную ширину области существования фазы III вдоль оси температур, которая получается менее 0,15 K. Область устойчивости разупорядоченного политипа на Рис.6.9б оказывается вне области существования кристаллического  $^4\text{He}$ .

Уменьшение области гистерезиса перехода ГЦК-ГПУ при понижении температуры и давления, как это видно на Рис.6.9а, демонстрирует тот факт, что реконструктивные переходы типа упорядочения могут быть близкими ко второму роду, то есть они могут происходить с малыми изменениями вероятности заполнения позиций атомами при фазовом переходе. Такое сужение ширины гистерезиса невозможно отнести действию принципа Нернста или объяснить особенностями микроскопических свойств  $^4\text{He}$ , так как наша модель построена исходя из общих принципов и не содержит предположений о микроскопических деталях механизма превращения.

## 6.3. Мартенситное превращение в кобальте

### 6.3.1. Введение

Переход ГЦК-ГПУ в Co в настоящее время однозначно классифицируется как мартенситный [19] вследствие его бездиффузионного характера, значительного температурного гистерезиса

и типичного процесса зародышеобразования новой фазы. При циклировании через точку перехода наблюдается нечто подобное эффекту памяти формы, проявляющееся в сохранении взаимной ориентации структур фаз ГЦК и ГПУ. Более того, температура перехода  $T_m$  и количество превращенной фазы в существенной степени зависят от ряда факторов, таких как наличие внешних напряжений или наличие в матрице кобальта добавок других металлов (например,  $Fe$  или  $Ni$ ) или малых количеств неметаллических элементов. Обнаружен и ряд особенностей, отличающих переход в  $Co$  от аналогичного в металлах и сплавах с исходной ОЦК структурой. Таким образом, переход имеющий место при  $T_m \cong 695$  К и атмосферном давлении является переходом слабого первого рода, о чем свидетельствуют малые изменения энтропии ( $\Delta h = 113$  кал·мол<sup>-1</sup> при нагревании) и объема ( $\Delta V/V \cong 3,33 \times 10^{-3}$ ), а также острый пик на температурной зависимости теплоемкости [21]. С другой стороны, при этом не наблюдалось смягчения критического фона [22-26] ни в низкотемпературной ГПУ, ни в высокотемпературной ГЦК фазах, а лишь малое уменьшение гексагонального сдвигового модуля  $c_{44}$  при приближении к  $T_m$  со стороны ГПУ фазы [24,26]. Наблюдалась заметная тенденция к разупорядочению структуры, проявляющаяся в сильной температурной зависимости ширины дифракционных пиков [27] и наличии аномального диффузного рассеяния вдоль некоторых направлений обратного пространства, которое может объясняться присутствием значительного числа дефектов упаковки [28]. В чистом кобальте в области сосуществования двух фаз вблизи точки перехода  $T_m$  разупорядочение проявляется в появлении модулированных структур и стабилизации длиннопериодических политипов.

### 6.3.2. Особенности перехода в $Co$

Переход ГПУ( $\alpha$  или  $\varepsilon$ )-ГЦК( $\beta$  или  $\gamma$ ) в  $Co$  происходит при  $T_m \cong 695$  К при атмосферном давлении, около тысячи градусов ниже температуры его плавления ( $T_f = 1768$  К) [8]. При повышении

давления вплоть до 70 ГПа линия перехода ГЦК-ГПУ остается параллельной линии плавления [29]. Несмотря на отсутствие отношения группа-подгруппа между группами симметрии двух фаз, характер перехода в *Co* близок к непрерывному. Это видно и по лишь небольшим скачкам энтальпии ( $\Delta h = 113$  кал·мол<sup>-1</sup> при нагревании) [30] и объема ( $\Delta V/V \cong 3,33 \times 10^{-3}$ ) [21], наблюдаемым при  $T_m$ , а также относительно узкому интервалу гистерезиса ( $\sim 20$  К) при атмосферном давлении [30]. Проявляется это и в совпадении деталей структур двух фаз, а именно: (1) расстояние между атомными слоями изменяется всего лишь на 0,3% в точке  $T_m$  и обе структуры сохраняют почти идеальное для плотно-упакованных структур отношение параметров  $c/a \cong 1,623$ ; (2) каждый атом сохраняет неизменным ближайшее окружение (две координационные сферы) и (3) ГЦК и ГПУ решетки обратимо связаны ориентационными соотношениями  $(111)_{\text{ГЦК}} // (001)_{\text{ГПУ}}$  и  $[11\bar{2}]_{\text{ГЦК}} // [120]_{\text{ГПУ}}$ .

Главной же отличительной особенностью перехода в *Co* является заметная асимметрия термодинамических путей ГЦК  $\rightarrow$  ГПУ и ГПУ  $\rightarrow$  ГЦК, которая проявляется следующим образом.

(1) Средняя энтропия перехода при нагревании ( $113$  кал·мол<sup>-1</sup>) заметно отличается от такой же при охлаждении ( $84$  кал·мол<sup>-1</sup>) [30].  
 (2) При переходе ГПУ-ГЦК образец всегда превращается полностью, тогда как при обратном переходе в ГПУ фазу даже при комнатной температуре еще наблюдаются дифракционные пики от ГЦК структуры.

(3) Фаза  $\varepsilon'$  с двойной ГПУ структурой (четырёхслойная ДвГПУ), найденная при высоких давлениях [31], остается стабильной при закалке до температуры существования ГЦК фазы, но не при нагревании из ГПУ фазы.

(4) Существенно отличается процесс разупорядочения фаз ГПУ и ГЦК [32]. ГЦК фаза выше  $T_m$ , непосредственно после перехода строго упорядочена. В противоположность этому в ГПУ фазе беспорядок в укладке слоев представлен даже на ранних стадиях превращения. Этот факт проявляется в наблюдении протяженного диффузного рассеяния вдоль направления  $[10\zeta]_{\text{ГПУ}}$ , но отсутствие



его в ГЦК структуре [32]. При этом поведение фактора Дебая-Уоллера в ГПУ фазе не демонстрирует никаких аномалий, а вот в ГЦК указывает на возрастание квадратов амплитуд атомных колебаний при приближении к  $T_m$  от более высоких температур [26]. Различны и предпереходные явления в ГЦК и ГПУ фазах [26]. Например, в отличие от кубической фазы, в гексагональной упругий модуль  $c_{44}$  уменьшается в интервале температур 50 К ниже  $T_m$  на 27% [22], но при этом соответствующий модуль  $(c_{11}-c_{12}+c_{44})/3$  в кубическом домене не демонстрирует подобного поведения [26].

К особенностям перехода в  $Co$  можно отнести и форму кривой удельной теплоемкости по обе стороны от  $T_m$ , которая демонстрирует значительную крутизну и практически симметрична [33], в отличие от типичной для переходов первого рода зависимости  $c_p(T)$  (см. Раздел 4.4.1). Упомянувшиеся выше отсутствие смягчения какой-либо моды при приближении к  $T_m$  и со стороны ГЦК фазы, и со стороны ГПУ, сопровождающееся, тем не менее, аномальным поведением модуля  $c_{44}$  и увеличение внутреннего трения [34], происходят на фоне общего изменения наклона одной из акустических ветвей. Покажем, как на основании модели, развитой в разделе 6.2, возможно описание особенностей фазового перехода в  $Co$  в рамках единого подхода.

### **6.3.3. Фононные спектры кобальта и упругие аномалии при переходе**

Динамика кристаллической решетки кобальта исследовалась целым рядом авторов [22-26]. Их целью, в первую очередь, было обнаружения мягких мод, существование которых было бы логичным, принимая во внимание мартенситный характер превращения и предположение [35], что его механизм может привести к малому уменьшению энергии вследствие малых смещений атомов. Вопреки ожиданиям, никаких признаков смягчения мод обнаружено не было ни при приближении к точке перехода со стороны ГПУ фазы [27], ни со стороны фазы ГЦК [22,26]. Такое поведение фононных мод, однако, полностью соответствует механизму чистого переупорядочения, предполагаемому представленной выше

моделью, поскольку усредненные кристаллографические позиции атомов остаются неизменными при переходе между фазами механизмом упорядочения, а связанные с ним перебросы атомов между позициями носят некоррелированный характер. Этот процесс приобретает даже большую «жесткость», так как реконструктивный характер перехода которого, как было показано в разделе 4.5.1, не предполагает развития критических флуктуаций.

Отсутствие температурной зависимости фононных ветвей, которые могли бы относиться к механизму смещения, не является, однако, окончательным подтверждением действия альтернативного смещения механизма переупорядочения. Более убедительные указания на природу механизма можно найти в фононных спектрах кристалла, то есть в зависимостях частот фононов  $\omega(k)$  от приведенных векторов обратного пространства, с помощью которых мы можем убедиться в совпадении дисперсионных кривых до и после перехода в направлениях, сохраняемых при реконструкции решеток и даже увидеть смягчение фононных ветвей в точках зоны Бриллюэна, ответственных за изменение трансляционной симметрии кристалла. Покажем, что сравнение экспериментальных фононных спектров кубического [22,23,26] и гексагонального кобальта позволяет увидеть даже следы неупорядоченного политипа.

Для четкого представления структурных соотношений фаз ГЦК и ГПУ рассмотрим в обратном пространстве вложения соответствующих зон Бриллюэна в зону структуры L. На Рис.6.10а-в показаны, соответственно, зоны ГЦК и ГПУ структур и их вложение в зону Бриллюэна гексагональной прафазы L. В таком представлении (Рис.6.10в) видно, что совпадающими направлениями трех зон являются  $\Gamma_{AL} = \Gamma_{LC} = 2\Gamma_{AH}$  и  $\Gamma_{ML}/\Gamma_{KH}/\Gamma_{KC}$ , где индексы L, C, и H обозначают структуры прафазы, ГЦК и ГПУ. На Рис.6.11а и 6.11б приведены экспериментальные фононные спектры кобальта в ГПУ и ГЦК фазах, полученные в указанных направлениях. Рисунок 6.11в представляет суперпозицию двух этих спектров, экспериментальные точки для гексагонального кристалла из [25] показаны черным, а данные для кубического кобальта [22,27] – белыми кружками. Легко видеть что: (а) в направлении  $\Gamma_{AL}$  обе

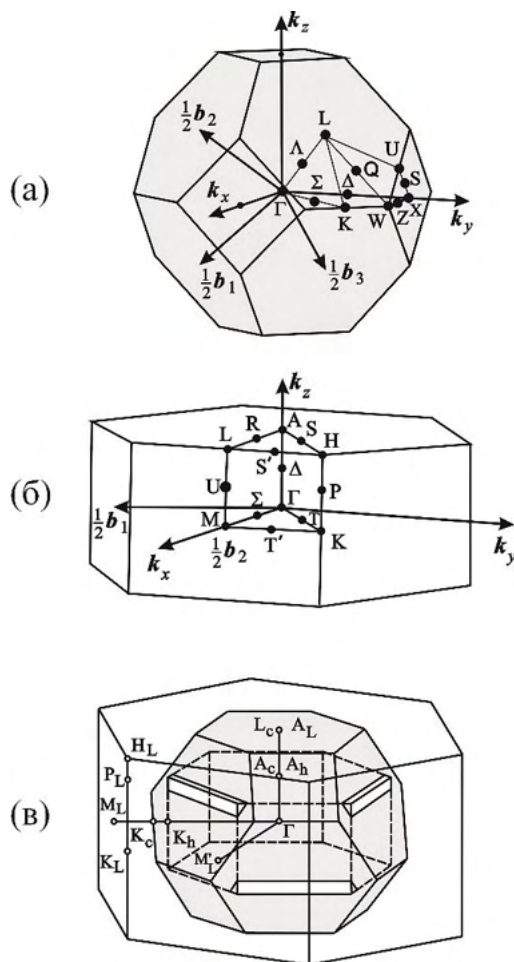


Рис.6.10. (а) Зона Бриллюэна структуры ГЦК. (б) Гексагональная зона Бриллюэна ГПУ. (в) Вложение зон Бриллюэна структур ГЦК, ГПУ и L

системы точек лежат на единых кривых – фононных ветвях в полном соответствии с удвоением трансляции в данном направлении; (б) вдоль направления ГКМ обратного пространства полностью совпадают две фононные ветви, в то время как третья имеет в разных фазах разный наклон.

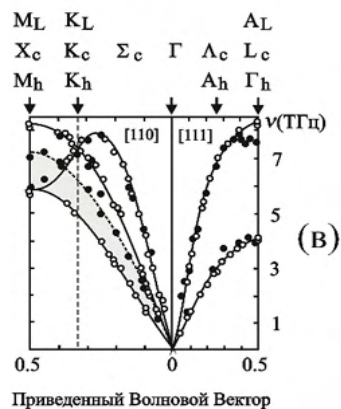
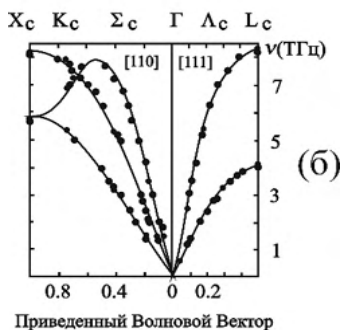
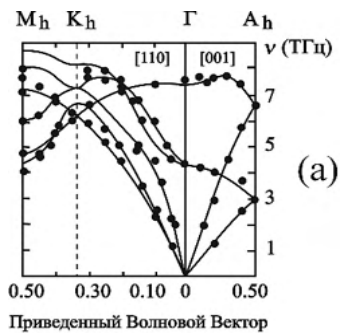


Рис.6.11. (а) Фононный спектр гексагонального кобальта по данным [25].  
 (б) Фононный спектр кубического кобальта по данным [22,23].  
 (в) Суперпозиция двух вышеприведенных спектров; здесь темные и светлые точки соответствуют гексагональному и кубическому кобальту, соответственно.

Это последнее несовпадение получает объяснение при исследовании температурных эволюций спектров до 700 К [22,23,25] и прямом наблюдении в [24] увеличения угла наклона всей ветви при понижении температуры. При приближении к температуре перехода  $T_m$  положение ветвей сближается. Отметим, что спектр гексагонального кобальта получен от образцов чистого металла [25], а кубического - от допированного  $Co_{0.92}Fe_{0.08}$  [22,23].

(в) Пересечение двух кривых гексагонального спектра в точке  $K_h$  (Рис.6.11а) объясняется симметричными причинами: в этой точке симметрия направления повышается от ромбической до гексагональной и два одномерных малых представления точечной группы направления  $mm2$  вырождаются в двумерное неприводимое представление точечной группы  $\bar{6}m2$ . Однако такое же пересечение ветвей в соответствующей точке в ГЦК зоны Бриллюэна, не выделенной по симметрии, подтверждает «генетическую» связь кубической структуры с гексагональной структурой прафазы L, в зоне Бриллюэна которой точка  $K_h$  и соответствующая точка кубической зоны совпадают (Рис.6.11в) с точкой  $K_L$  зоны Бриллюэна прафазы L.

Фононный спектр может служить для оценки влияния макроскопических деформаций, возникновение которых сопровождается реконструктивным превращением в кристалле и включается в его механизм, так как изменяет расстояния между позициями атомов в исходной и конечных структурах (то есть изменяют *метрику* структуры). Кривые дисперсии оптических фононов низкосимметричных структур не будут совпадать с такими же в исходной недеформированной фазе, а дисперсионные кривые акустических фононов будут изменять свой наклон.

При таком рассмотрении неглубокий минимум, образующийся при приближении к  $T_m$  на ветви оптического фонона в направлении  $\Gamma A_h$  при  $2(0,0,\pi/c)/3$  в гексагональной фазе, может быть связан с взаимодействием первичной оптической неустойчивости с вторичной сдвиговой деформацией  $e_4$ , которая, как мы показали в разделе 6.2.1, необходима для образования ГЦК структуры. Действительно, получаем  $\frac{2}{3}c_h^* = \frac{1}{3}c_L^*$ , что соответствует

волновому вектору  $k_{10}$ , критическому в случае L-ГЦК виртуального перехода.

Упомянутый выше аномальный минимум, наблюдаемый в гексагональной фазе, оказывается предпереходным индикатором сдвиговой деформации  $e_4 = e_{yz}$ , индуцируемой в структуре ГЦК. Соответствующая акустическая неустойчивость будет проявляться в уменьшении наклона ветви, соответствующей упругой константе  $c_{44}$ . Модуль  $c_{44}$  уменьшается начиная с температур на 50 К ниже  $T_m$  от  $0,73 \times 10^{12}$  до  $0,53 \times 10^{12}$  дин/см<sup>3</sup> при  $T_m$ , то есть  $\Delta c_{44}/c_{44} \cong 27\%$ . Этот эффект впервые наблюдался авторами [24] и позже был подтвержден в [26]. Аномалия в поведении упругого модуля соотносится с минимумом фактора Дебая-Уоллера, измеренного в [36], и с увеличением коэффициента внутреннего трения, о котором сообщалось в [34] и который был связан со сдвиговыми модами параллельными гексагональным плоскостями. Отсутствие в рассматриваемой модели вторичной спонтанной деформации при переходе в ГПУ фазу, совпадает с отсутствием аномалий в температурном поведении упругих констант внутри ГПУ фазы при приближении к  $T_m$ , в частности, у характеристического модуля  $c' \sim c_{11} - c_{12} + c_{44}$ .

### 6.3.4. Асимметрия межфазной области

Переход ГЦК-ГПУ в разделе 6.2.1 рассматривался как превращение одной упорядоченной фазы в другую упорядоченную с иной структурой. Эти фазы соответствуют различным наборам ненулевых компонент различных параметров порядка:  $(\eta, -\eta)$  в ГПУ фазе и  $(\zeta, \zeta, 0, 0)$  в ГЦК. Как было показано для реконструктивных переходов между разными полиморфными модификациями  $SiO_2$  (см. раздел 6.5 и [37]), когда две граничащие фазы соответствуют двум подгруппам группы симметрии исходной фазы, но не связаны при этом между собой подгрупповыми связями, межфазная область должна быть асимметричной. Более того, если эта область не сводится к одному-двум атомным слоям, внутри межфазной стенки имеется слой  $S_m$ , на котором величина

деформации соседствующих структур оказывается минимальной. Вследствие этого величина объемов фаз по обе стороны такой поверхности  $S_m$  будет разной, а их симметрии будут совпадать с симметрией прилегающей фазы. С другой стороны, так как через поверхность  $S_m$  происходит переход от одного набора равновесных значений параметра порядка к другому,  $(\eta, -\eta) \rightarrow (\zeta, \zeta, 0, 0)$ , симметрия структуры поверхности будет соответствовать, в общем случае, пересечению групп симметрии исходных фаз, а в случае единой прафазы – симметрии этой прафазы.

Все вышесказанное полностью применимо к случаю перехода ГЦК-ГПУ в *Co*. В этом случае в области сосуществования фаз действительно толщина слоя, примыкающего к ГПУ фазе, больше толщины слоя на стороне ГЦК фазы. Поверхность  $S_m$  в *Co* имеет симметрию разупорядоченного политаипа  $P6/mmm$ , структура межфазной области должна быть макроскопически искажена сдвиговой деформацией  $e_{xy}$ , необходимой для формирования плотноупакованных слоев в ГЦК фазе, но отсутствующей в ГПУ структуре.

### 6.3.5. Особенности тепловых аномалий

Поскольку переход происходит между двумя по-разному упорядоченными структурами, модули параметров порядка, соответствующих упорядочению в ГЦК и ГПУ фазы, должны удовлетворять условию

$$\frac{\eta}{\eta_{\max}^k} = \frac{\zeta}{\zeta_{\max}^k} = 1, \quad (6.13)$$

где  $k$  это вектор, лежащий на линии ГА гексагональной зоны Бриллюэна или ГЛ кубической зоны. Температурная зависимость эффективного параметра порядка, описывающего переход ГЦК-ГПУ, будет испытывать скачок, как это показано на Рис.6.12а. Такое поведение типично для реконструктивных фазовых переходов между полностью упорядоченными фазами.

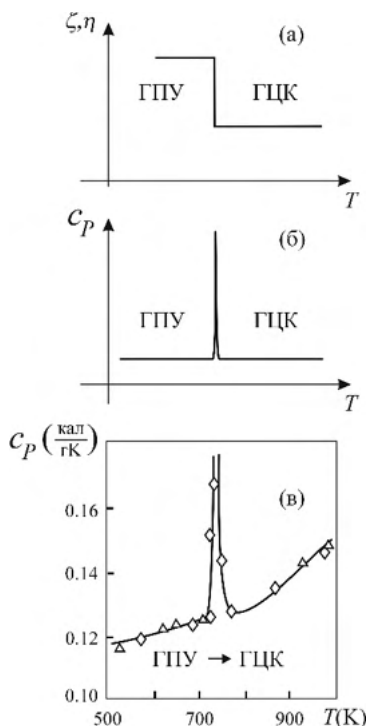


Рис.6.12. Температурная зависимость (а) параметра порядка и (б) удельной теплоемкости  $c_p$  при переходе между полностью упорядоченными ГПУ и ГЦК фазами. (в) Аномалия удельной теплоемкости, измеренная экспериментально при переходе ГЦК-ГПУ в кобальте [33].

Из условия (6.13) можно вывести, что функция удельной тепло-емкости  $c_p = -T(\partial^2 F / \partial T^2)_P$ , где  $F$ , задаваемая уравнением (6.7), имеет один и тот же вид по обе стороны от  $T_m$ :  $c_p^{\text{ГПУ}} = c_p^{\text{ГЦК}} = -T(\partial^2 F_0 / \partial T^2)_P$ . Следовательно,  $(\Delta c_p)_{T=T_m} = 0$ , то есть при переходе не происходит скачка удельной теплоемкости. С одной стороны, это отличает скачкообразное поведение этой величины ( $\Delta c_p > 0$ ) при охлаждении через точку перехода второго или первого рода между фазами, не нарушающими подгрупповых связей [31]. С другой стороны, предполагая  $a_1 = a_0(T - T_{c1})$  и  $b_1 = b_0(T - T_{c2})$  в уравнении (6.6),



где  $a_0$  и  $b_0$  – положительные константы, можно получить конечный скачок энтропии  $S = -\partial F/\partial T$  в точке  $T_m$ , который при охлаждении имеет величину

$$S_{\text{ГЦК}} - S_{\text{ГПУ}} = b_0(\eta_{\text{max}}^k)^2 - a_0(\zeta_{\text{max}}^k)^2. \quad (6.14)$$

Удельная теплоемкость  $c_p(T)$  будет иметь острый пик в точке  $T_m$ , как это представлено на Рис.6.12б. Вышеуказанные особенности поведения удельной теплоемкости ( $\Delta c_p = 0$  и  $\delta$ -образный пик в  $T_m$ ), как было показано в разделе 4.4.2, являются отличительными для реконструктивных превращений, что прекрасно иллюстрируется экспериментально измеренной в кобальте кривой  $c_p(T)$  [33], воспроизведенной на Рис.6.12в.

### 6.3.6. Дефекты упаковки и доменная структура

Анализ модели ГЦК-ГПУ перехода, описанной выше, естественным образом приводит к заключению, что обе фазы, ГЦК и ГПУ, должны содержать то или иное количество дефектов упаковки двух типов. Во-первых, должны образовываться симметрично-обусловленные и температурно-независимые дефекты укладки, соответствующие стенкам между доменами как антифазными (трансляционными), так и поворотными, образующимися при виртуальных переходах L-ГПУ и L-ГЦК. Во-вторых, образуются дефекты укладки, концентрация которых зависит от температуры и которые обязаны своим появлением особенностям параметров порядка типа упорядочения. Начнем наш анализ с рассмотрения дефектов, являющихся частью доменной структуры упорядоченных фаз.

При переходе L-ГПУ точечная группа симметрии не изменяется ( $P6/mmm - P6_3/mmc$ ), но понижается трансляционная симметрия, что приводит к шестикратной мультипликации объема элементарной ячейки структуры [см. уравнение (6.2)]. В результате образуются анти-фазные домены, переводимые друг в друга утраченными элементами симметрии – трансляциями. В таблице 6.5

Таблица 6.5. Антифазные домены, образующиеся в результате перехода Л-ГПУ. (б) Равновесные значения двухкомпонентного параметра порядка ( $\eta_1$ ,  $\eta_2$ ) для каждого из шести типов антифазных доменов, пронумерованных в столбце (а). (в) Последовательности укладки слоев, соответствующие каждому из доменов. (г) Элементы симметрии, преобразующие домен 1 в данный домен.  $\omega = \exp\{i\pi/3\}$ ,  $\varepsilon = \exp\{2i\pi/3\}$ .

(а)	(б)	(в)	(г)
1	$\eta \ -\eta$	<i>CBCB...</i>	$\{1 0\}$
2	$-\eta \ \eta$	<i>BCBC...</i>	$\{1 c_L\}$
3	$\varepsilon\eta \ \omega\eta$	<i>ABAB...</i>	$\{1 a_L\}$
4	$\omega^*\eta \ \varepsilon^*\eta$	<i>BABA...</i>	$\{1 (a_L + c_L)\}$
5	$\varepsilon^*\eta \ \omega^*\eta$	<i>ACAC...</i>	$\{1 (-a_L)\}$
6	$\omega\eta \ \varepsilon\eta$	<i>CACA...</i>	$\{1 (-a_L + c_L)\}$

приведены равновесные значения двухкомпонентного параметра порядка ( $\eta_1$ ,  $\eta_2$ ), соответствующие каждому из шести антифазных доменов [столбец (б)], и порядок укладки слоев в каждом из них [столбец (в)]. Например, в домене, соответствующем решению ( $\eta \ -\eta$ ), слои укладываются в порядке ...*CBCB*..., а в ( $-\eta \ \eta$ ) последовательность укладки ...*BCBC*... . Элементы симметрии, преобразующие первый из них, обозначенный номером 1, во второй и другие, приведены в столбце (г). Стыковка различных доменов в ГПУ фазе должна сохранять плотность упаковки структуры. Это требование исключает ряд контактов, таких как *AA*, *BB* или *CC*. Следовательно, число возможных сопряжений доменов ограничено. Используя стандартные обозначения [38], которые маркируют как *h* гексагональный слой, имеющий идентичное окружение (то есть *B* в *ABA*), и *c* гексагональный слой, окруженный несимметрично (то есть *B* в *ABC*), находим два типа возможных контактов ...*hhhchhhh*... и ...*hhhcchhh*..., оба соответствующих так называемым *деформационным* дефектам упаковки [38].

Таблица 6.6. Антифазные и поворотные домены, образующиеся при переходе L-ГЦК. (б) Равновесные значения четырехкомпонентного параметра порядка ( $\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3, \zeta_4$ ) для каждого из шести типов доменов, пронумерованных в столбце (а). (в) Последовательности укладки слоев, соответствующие каждому из доменов. (г) Элементы симметрии, преобразующие домен 1 в данный домен.  $\varepsilon = \exp\{2i\pi/3\}$ .

(а)	(б)	(в)	(г)
1	$\zeta \ \zeta \ 0 \ 0$	$ACBACB...$	$\{1 0\}$
2	$\varepsilon\zeta \ \varepsilon^*\zeta \ 0 \ 0$	$BACBAC...$	$\{1 \mathbf{b}_L\}$
3	$\varepsilon^*\zeta \ \varepsilon\zeta \ 0 \ 0$	$CBACBA...$	$\{1 (-\mathbf{a}_L)\}$
4	$0 \ 0 \ \zeta \ \zeta$	$ABCABC..$	$\{m_z 0\}$
5	$0 \ 0 \ \varepsilon\zeta \ \varepsilon^*\zeta$	$CABCBAC...$	$\{m_z \mathbf{a}_L\}$
6	$0 \ 0 \ \varepsilon^*\zeta \ \varepsilon\zeta$	$BCABCA...$	$\{m_z 2\mathbf{a}_L\}$

Изменение точечной симметрии ( $6/mmm \rightarrow \bar{3}m$ ) и одновременная трехкратная мультипликация ячейки при переходе L-ГЦК приводят к образованию двух групп доменов: (1) *два* поворотных домена, переводимых друг в друга утраченными осями шестого порядка, и (2) *три* антифазных домена. В таблице 6.6 приведены шесть отличающихся типов доменов и соответствующие им равновесные значения четырехкомпонентного параметра порядка ( $\zeta_i$ ). В столбце (в) Табл.6.6 приведены возможные последовательности укладки слоев, характерные для каждого из доменов. Например,  $...ACBACB...$  для  $(\zeta, \zeta, 0, 0)$  или  $...BACBAC...$  для  $(\varepsilon\zeta, \varepsilon^*\zeta, 0, 0)$ . В столбце (г) указаны элементы симметрии, которые переводят домен номер 1 в указанный.

Так же, как и в случае перехода в ГПУ фазу, сопряжения доменов после перехода L-ГЦК не должны нарушать плотную упаковку атомов. В отличие от перехода в гексагональную фазу, переход в кубическую порождает два типа дефектов укладки: (1) деформационные дефекты упаковки, такие как, например, между

доменами 1 и 3 из Табл.6.6. Сопряжение таких доменов приводит к последовательности слоев ...АСВАВАСВ..., или, в более общих обозначениях, ...ссчhссс...; (2) Двойниковые дефекты (или дефекты роста), такие, например, как контакт между доменами 1 и 4. Последовательность слоев в этом случае имеет вид ...АСВАВАСВ..., что эквивалентно ...ссчhссс....

Наличие мезоскопической доменной структуры и микроскопической структуры междоменных границ приводит к дефектным структурам фаз ГПУ и ГЦК, типы и распределение дефектов упаковки в них определяются изменением симметрии. Такие дефекты (их концентрация) не зависят от температуры, то есть от них невозможно избавиться с помощью внешних воздействий (старением, отжигом и пр.) и получить таким образом монодоменные образцы, так как их возникновение связано с механизмом упорядочения, для которого нет поля, сопряженного параметру порядка.

Температурно-зависимые дефекты упаковки могут быть идентифицированы в плотноупакованных ГЦК и ГПУ структурах, образование которых произошло при ненасыщенном (непредельном) значении параметров порядка, что возможно в случае механизма упорядочения. В разупорядоченной политипной структуре каждый плотноупакованный слой соответствует дефекту укладки. Процесс упорядочения приводит к тому, что структуры ГПУ и ГЦК характеризуются числом

$$\Delta = 1 - \frac{N_d}{N}, \quad (6.15)$$

где  $N$  это полное число плотноупакованных слоев, а  $N_d$  – число дефектов упаковки. Отношение  $N_d / N$  выражает концентрацию дефектов упаковки слоев, причем  $\Delta = 0$  в полностью разупорядоченном политипе, а  $\Delta = 1$  в идеально уложенных плотноупакованных структурах. Промежуточным состояниям соответствует  $0 < \Delta < 1$ . Таким образом, величина параметра  $\Delta$  при фиксированной температуре и давлении будет характеризовать концентрацию именно таких дефектов. Вдали от точки перехода, уже в

плотнупакованных структурах, концентрация  $\Delta$  будет относиться исключительно к дефектам упаковки, образование которых контролируется только симметрией. Вблизи же точки перехода вклад вносят оба класса дефектов, включая зависящие от температуры. В последующих разделах мы опишем указанные процессы в рамках феноменологического подхода к переходам типа упорядочения в плотнупакованных структурах, что позволит нам в дальнейшем построить модель сегрегационных переходов в комплексных жидкостях (лиотропных жидких кристаллах) (Глава 7 и [39]). Все это позволит более реалистично взглянуть на разупорядоченные политипы, используемые в наших моделях.

### **6.3.7. Степень порядка в ГЦК и ГПУ структурах**

Итак, сведения об антифазных и поворотных доменах, связанных с переходами из разупорядоченной политипной структуры в ГПУ и ГЦК фазы собраны в таблицах 6.5 и 6.6. Как подчеркивалось ранее (см. раздел 6.3.6) при описании процесса упорядочения в плотнупакованные структуры, такие переходы должны происходить в различных областях кристалла с частично упорядоченной структурой, которые образуются при кристаллизации из расплава. Именно поэтому деформационные дефекты упаковки и дефекты роста уже существуют в ГПУ фазе независимо от возможного при понижении температуры мартенситного превращения между двумя плотнупакованными фазами. При переходе из одной фазы в другую домены образуются также вследствие утраты ряда элементов симметрии, нарушающих соотношение группа-подгруппа между группами симметрии плотнупакованных структур.

При переходе ГЦК-ГПУ образуются четыре типа поворотных доменов, чередование слоев в которых может быть выведено друг из друга вращением структуры вокруг осей четвертого порядка или, что эквивалентно, отражениями в плоскостях типа (111) кубической решетки. В ГПУ фазе два соседних домена, как это было определено в работах [20] и [40], ориентированы относительно друг

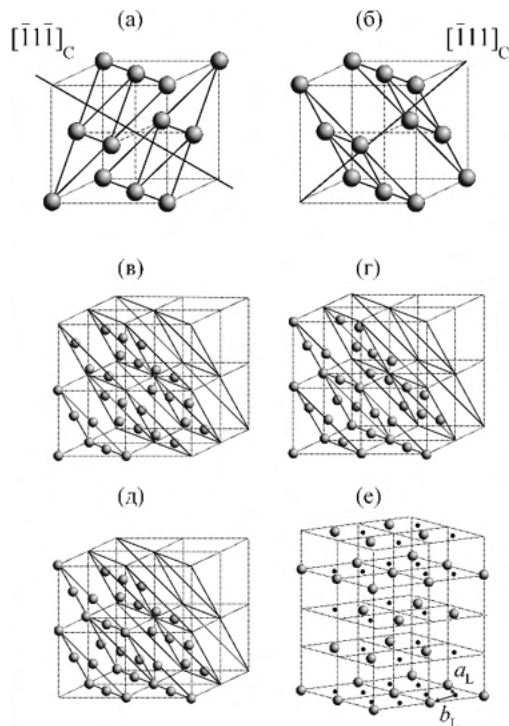


Рис.6.13. (а) и (б): Два из четырех возможных кубических доменов (ориентация относительно решетки ГПУ), образованных укладками гексагональных плотноупакованных слоев в направлении  $[0001]$  гексагональной решетки. (в)–(д) Три антифазных домена ГПУ структуры, соответствующие укладкам  $ABAB\dots$  (в),  $ACAC\dots$  (г) и  $CBCB\dots$  (д). (е) Один из трех вариантов антифазных доменов, образующихся при ГПУ-ГЦК переходе и соответствующих порядку укладки слоев  $ABCABC\dots$

друга под углом  $70.5^\circ$ . Рисунки 6.13а и 6.13б показывают два домена кубической фазы, образованных структурами с порядком укладки гексагональных плотноупакованных слоев  $BCBVCB\dots$  в направлении, эквивалентном  $[0001]$  гексагональной решетки прафазы. В дополнение к этому каждый поворотный домен кубической фазы, вследствие понижения трансляционной симметрии при переходе в ГЦК структуру, содержит в себе три типа антифазных доменов, как

это следует из (6.1). Три таких антифазных домена соответствуют, например, укладкам  $ABAB...$ ,  $ACAC...$  и  $CB CB...$ , которые показаны на Рис.6.13в-д. Полный набор из двенадцати (антифазных и поворотных) доменов наблюдался авторами работ [20,40-42]. При обратном превращении ГПУ-ГЦК также создается три типа антифазных доменов, структуры которых связаны смещениями вдоль направлений  $\{2\bar{1}\bar{1}0\}_L // \{\bar{1}010\}_H$  и  $\{\bar{1}2\bar{1}0\}_L // \{0\bar{1}10\}_H$  на расстояние  $|a_a|/\sqrt{3}$ . На Рис.6.13е показан один из таких доменов с последовательностью укладки гексагональных слоев  $ABCABC....$  Два других вида доменов ( $BCABCA...$  и  $CAB CAB...$ ) могут быть получены путем указанных выше сдвигов структуры с порядком укладки  $ABCABC...$  Так как структура кубической фазы является результатом повышения симметрии фазы ромбоэдрической симметрии  $R\bar{3}m$ , в ней могут образовываться два типа поворотных домена, структуры которых связаны между собой отражением в плоскости (001) гексагональной прафазы. Однако в реальных экспериментах после перехода в фазу ГПУ наблюдался только один из вариантов [28].

В разделе 6.3.6 мы показали, что концентрация дефектов упаковки на границах таких доменов, формирование которых контролируется симметрией, не должна зависеть от температуры (концентрация деформационных дефектов и дефектов роста), в противоположность концентрации дефектов, связанных с варьируемым неопределенным значением параметра порядка упорядочения внутри каждой из фаз. Тщательные исследования монокристаллических образцов методами нейтронной дифракции [32] показали, что степень разупорядоченности фаз ГПУ (концентрация дефектов 2,5%) и ГЦК (0,5%) в  $Co$  меньше, чем об этом сообщалось ранее в работах, выполненных на порошковых образцах [27,43]. Причем беспорядок в ГПУ фазе связан главным образом с дефектами роста, и он не меняется при приближении температуры к точке перехода и не устраняется при старении образцов. Фаза ГЦК при этом как ниже, так и выше точки перехода остается полностью упорядоченной и в ней отсутствуют дефекты роста. Более того, в [20,41] было обнаружено, что кристалл кобальта после цикли-

рования через температуру перехода и последующей выдержки при температуре ниже  $600^{\circ}\text{C}$  при дальнейшем понижении температуры остается в монокристаллическом варианте ГПУ фазы, что свидетельствует в пользу того, что выше температуры перехода в нем существуют индуцированные изменением симметрии (деформационные) дефекты упаковки.

Суммируя результаты анализа процесса переупорядочения при переходе между ГПУ и ГЦК фазами, который предполагает наша модель, можно заключить, что переход этот происходит из менее упорядоченной ГПУ структуры в более упорядоченную ГЦК. В обеих фазах вблизи температуры превращения наблюдается незначительное, но уверенно наблюдаемое разупорядочение, связанное с дефектами укладки, возникшими в результате изменения симметрии, которые относятся к типу дефектов роста в ГПУ фазе и к деформационным дефектам в ГЦК. Остаточное разупорядочение, связанное с неопределенным значением параметров порядка, является пренебрежимо малым.

### **6.3.8. Механизм преобразования ГЦК структуры кобальта в ГПУ**

Покажем теперь, что выбранный в разделе 6.2.1 на основании лишь симметричных соображений параметр порядка для механизма упорядочения, в случае перехода между двумя плотноупакованными структурами, ГЦК и ГПУ, позволяет получить, как минимум, качественное согласие между экспериментальными данными, полученными разными авторами для переходов ГЦК-ГПУ и ГПУ-ГЦК [44-47] в чистом кобальте и в *Co-Ni* сплавах, а также соотнести их с результатами, полученными ранее [48-58]. В разделе 6.2.1 мы показали, что ГЦК структура получается при выполнении определённых кристаллогеометрических условий в структуре ромбоэдрической симметрии  $R\bar{3}m$  в процессе упорядочения пфаза, при котором симметрия повышается от ромбоэдрической до кубической. Следовательно, переход ГЦК-



ГПУ, как и обратный ГПУ-ГЦК, происходят через промежуточную ромбоэдрическую структуру.

В разделе 6.2.1 мы обращали внимание на то, что изменение симметрии  $Fm\bar{3}m-R\bar{3}m$  может интерпретироваться как «псевдособственный» сегентоэластический переход [59], при котором спонтанная деформация  $e_4 = e_{yz}$  билинейно связывается с параметром порядка  $\zeta$ . Сдвиговое напряжение  $s_{yz}$ , сопряженное деформации  $e_{yz}$ , действует параллельно плоскости плотноупакованных слоев и индуцирует, как вторичный эффект, деформацию  $e_{xx}$ , реализующуюся между гексагональными слоями, в которых атомы находятся, например, в позициях  $A$  и  $C$ . Эта деформация создает напряжение, которое вследствие геометрических ограничений приводит к скачкообразному перебросу части атомного слоя из позиции  $A$  в позицию  $B$ , как это показано на Рис.6.14. На рисунке видно, что сдвиг части плотноупакованного слоя приводит к образованию неполных (частичных) дислокаций Шокли, характеризуемых одним из эквивалентных векторов Бюргерса  $\mathbf{p}_i$  с модулем  $(a_H/3) \langle 1\bar{1}00 \rangle$ , где  $a_H$  - базисный вектор гексагональной решетки. Обратим внимание на то, что образование частичной дислокации в слое атомов  $A$  не деформирует прилегающий слой  $C$ , поскольку атомы  $A$  лежат в углублениях между атомами  $C$ . Атомы типа  $C$ , расположенные непосредственно над или под дислокацией, могут испытать незначительный сдвиг в направлении  $[111]$  кубической решетки, но такой сдвиг не является обязательным компонентом механизма превращения. Цепочка таких внеслоевых атомов служит, таким образом, зародышем для дислокаций в слое  $C$ . Подобный процесс, повторяясь, приводит к росту гексагональных ламелл в кубической структуре. К тому же появление частичных дислокаций в последовательно уложенных атомных слоях приводит к образованию резкой границы, параллельной гексагональной плоскости  $(10\bar{1}0)$ , которая, в свою очередь, параллельна кубической плоскости  $(210)$  (Рис. 6.14).

Такой механизм превращения подобен большинству механизмов с участием дислокаций, предложенных ранее для ГЦК-ГПУ

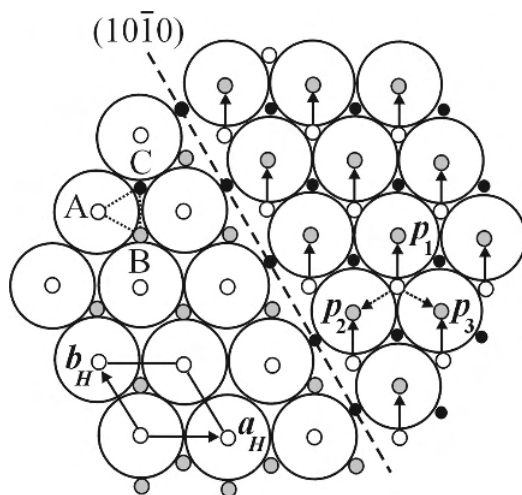


Рис.6.14. Создание частичной дислокации в плотноупакованном слое. Малые светлые окружности представляют позицию  $A$ , а малые черные кружки – позицию  $C$ , серые кружки – позиция  $B$ . Штриховая линия показывает частичную дислокацию Шокли, характеризуемую вектором Бюргерса  $p_i$  и лежащую в гексагональной плоскости  $(10\bar{1}0)$ .

перехода, и находится в согласии с результатами его электронно-микроскопического изучения [60]. Механизм, приводящий к образованию частичных дислокаций в плотноупакованных гексагональных слоях, может рассматриваться и для обратного превращения ГПУ-ГЦК, хотя он в меньшей степени опирается на симметрию параметра порядка. Изменение симметрии  $P6/mmc \rightarrow R\bar{3}m$  типично для «несобственного» сегнетоэластического перехода [61], то есть он сопровождается возникновением спонтанных деформаций, индуцируемых за счет «несобственного» взаимодействия с параметром порядка вида  $\eta^2 \cdot e_{ij}$ . За счет такого взаимодействия возникают деформации  $e_{xx}$  и  $e_{yz}$ , которые способствуют сдвигу атомов и образованию частичных дислокаций, представленных на Рис.6.14. Таким образом, образование частичных дислокаций может рассматриваться как вторичный эффект при ГПУ-ГЦК превращении. Более реалистичный механизм образова-

ния кубической фазы из гексагональной состоит в накоплении дефектов упаковки, на которых происходит зародышеобразование ГЦК ламелл толщиной в несколько атомных слоев в объеме ГПУ фазы, которые разрастаются и замещают таким образом гексагональную фазу на кубическую. Реалистичность этой модели механизма подтверждается наблюдавшейся беспорядочной укладкой слоев (дефектов) (см. раздел 6.3.7), являющихся симметрично заданными (антифазными доменами), как описывалось в разделе 6.3.6, но не соответствует ранее предлагавшейся их интерпретации как беспорядочного распределения дефектов упаковки [54,58]. Отметим, однако, что наличие небольшой доли беспорядка в распределении дефектов упаковки относится в нашей модели к неопредельному значению параметра порядка  $\Delta$ , определяемому уравнением (6.15).

### 6.3.9. Фазовая диаграмма кобальта

Фазовая Р-Т диаграмма кобальта, детально исследованная в [31,62], приведена на Рис.6.15а. Легко видеть, что фаза ГПУ находится внутри области существования ГЦК кобальта. Сравнение экспериментальной диаграммы с теоретическими Рис.6.5-6.8 показывает, что разложение по параметру порядка до четвертой степени (6.6) явно недостаточно для адекватного описания экспериментальных данных. На Рис.6.15б приведена теоретическая диаграмма, полученная для разложения свободной энергии до шестой степени по  $\eta$  :

$$F(T, P, \zeta, \eta) = F_0(T, P) = a_1 \zeta^2 + a_2 \zeta^3 + a_3 \zeta^4 + b_1 \eta^2 + b_2 \eta^4 + b_3 \eta^6 + c \zeta^2 \eta^2, \quad (6.16)$$

отличительной особенностью которой, по сравнению с Рис.6.5-6.8, является нелинейная форма линий потери устойчивости фаз ГПУ и ГЦК, причем кривизна линий соответствует экспериментальным наблюдениям. Для успешной подгонки теоретических кривых к экспериментальным точкам необходимо, как обычно, предположить линейную зависимость коэффициентов потенциала ( $a_1$ ,  $a_2$ , и

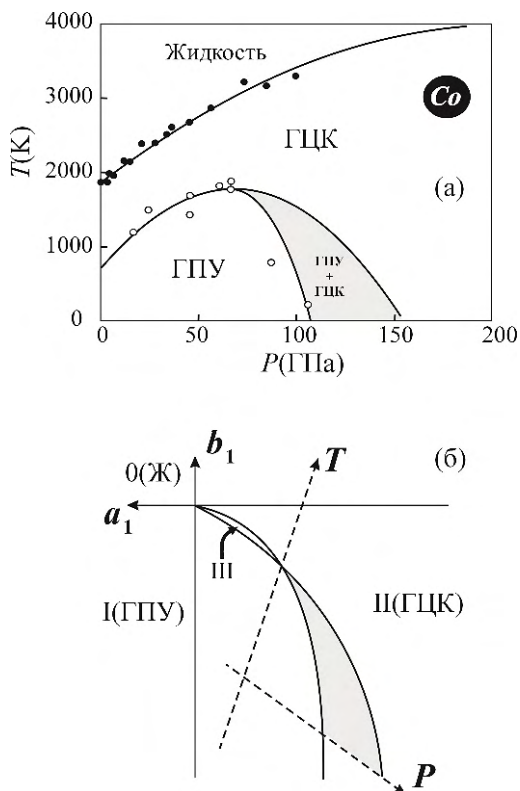


Рис.6.15. (а) Экспериментальная фазовая диаграмма кобальта по данным [31,62]. Область, выделенная серым цветом, это область сосуществования фаз ГЦК и ГПУ. (б) Теоретическая фазовая диаграмма в плоскости  $(a_1, b_1)$ , полученная при разложении свободной энергии до шестой степени (6.16). Штриховые стрелки схематически показывают оси температуры и давления для сравнения с диаграммой Рис.6.15а.

$b_1$ ) от температуры и давления. При получении диаграммы Рис.6.15б предполагается, что  $b_3 > 0$  и  $\Delta_1 = b_2^2 - 3b_1b_3 > 0$ . Однако, для точной численной подгонки, предполагающей получение численных значений коэффициентов в разложении энергии, необходимо большее число экспериментальных точек в более широком диапазоне давлений.

## 6.4. Реконструктивное превращение графит-алмаз

### 6.4.1. Степень заполнения ячейки разупорядоченного политипа и симметрия упорядоченной кубической структуры

В феноменологической модели перехода между ГЦК и ГПУ фазами важную роль играет такой параметр, как степень заполнения  $x$  ячейки разупорядоченного политипа (концентрация атомов): для концентрации  $1/3$  (или меньше) симметрия упорядоченной фазы, к которой приводит параметр порядка  $\tau_1(\mathbf{k}_{10})$  оказывается  $Fm\bar{3}m$ , в то время как при  $x=1/2$  симметрия остается ромбоэдрической  $R\bar{3}m$ . Однако, зависимость симметрии «низко-симметричных фаз» от концентрации  $x$  не так очевидна – она также зависит от геометрии ячейки прафазы: как это демонстрирует Рис.6.16, при использовании модели в случае  $BaTiO_3$ , например, величина угла  $\pi/2$  между базисными векторами кубической решетки приводит к группе симметрии  $Pm\bar{3}m$  с концентрацией  $x=1/12$  (Рис.6.16б), но с тем же углом получаем уже октаэдрическую структуру типа  $ReO_3$  при концентрации  $x=1/4$  (Рис.6.16в), или при  $x=1/3$ , но в предположении упорядоченной прафазы, в структуре которой заполнены две разные кристаллографические позиции (Рис.6.16г) [63].

На Рис.6.16д видно, что при тех же геометрических условиях, выполняемых в модели ГЦК-ГПУ перехода, а именно равенстве  $c_L/a_L=\sqrt{2}$  или, что эквивалентно, равенстве угла  $\pi/3$  между базисными векторами  $\mathbf{a}_c, \mathbf{b}_c, \mathbf{c}_c$ , но при концентрации атомов  $x=2/3$ , получается структура ромбоэдрического графита ( $R\bar{3}m, Z=2$ ) [64]. Мы используем эту информацию в данном разделе как основу при рассмотрении механизма превращения (гексагонального) графита в (кубический) алмаз. Конкретно, мы покажем, что механизм перехода между двумя упорядоченными фазами может быть представлен как переход из неупорядоченной политипной прафазы комбинированным механизмом упорядочения и смещений для получения структуры алмаза, и упорядочение и макроскопическое растяжение при формировании структуры графита [63].

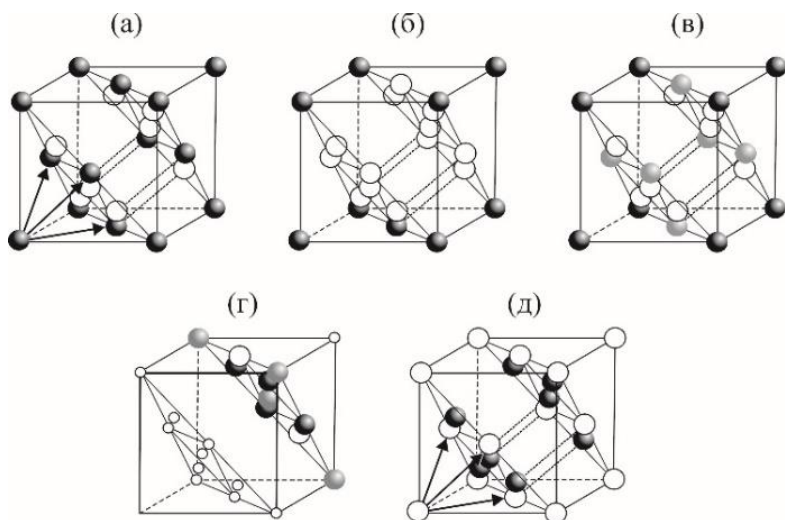


Рис. 6.16. Связь симметрии кубической структуры с ее кристаллогеометрическими параметрами (углом между базисными векторами упорядоченной структуры и концентрацией атомов в ячейке прафазы L). Комментарии см. тексте.

#### 6.4.2. Кристаллогеометрические особенности структур гексагонального графита и кубического алмаза

Структура алмаза описывается пространственной группой  $Fd\bar{3}m$  и содержит два атома в примитивной (ромбоэдрической) ячейке или восемь атомов в кубической ячейке Браве (Рис.6.17а). Параметр последней равен  $a_c=3.567 \text{ \AA}$ , а минимальное расстояние между атомами в структуре равно  $1.445 \text{ \AA}$  [65]. Хотя атомы углерода плотно заполняют пространство, было бы некорректным говорить о плотной упаковке совокупности атомов, связанных ковалентными связями.

Рисунок 6.17б представляет структуру алмаза в гексагональной установке. Ее ячейка (в три раза большая, чем примитивная ромбоэдрическая ячейка) имеет параметры  $a_d=2.52 \text{ \AA}$  и  $c_d=6.3 \text{ \AA}$  и содержит шесть атомов. Структура образована тремя

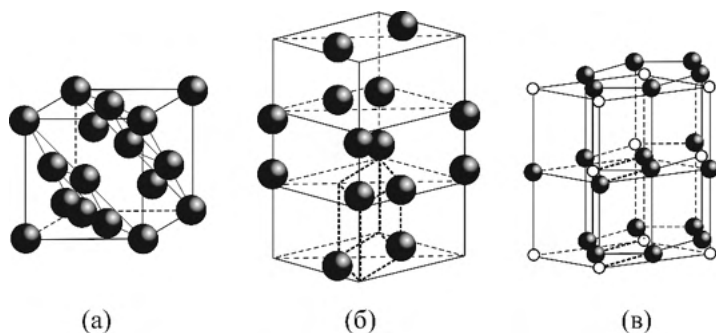


Рис. 6.17. Структура алмаза в кубической (а) и гексагональной (б) установках. (в) Структура графита.

слоями атомов, подобно ГЦК, но *слои эти не плоские*: половина атомов слоя смещена вверх, а половина вниз на  $0.26 \text{ \AA}$  относительно средней плоскости. Отношение параметров  $c_d/a_d=2,50$ , что менее чем на 2% отличается от такого же у ГЦК структуры ( $\sqrt{6} \approx 2,45$ ). Таким образом, если не учитывать малые смещения атомов из средней плоскости, *структура алмаза оказывается обратной структуре ГЦК*: позиции, занятые атомами в структуре алмаза, вакантны и наоборот.

Структура графита (Рис.6.17в) описывается пространственной группой  $R\bar{6}_3/mmc$  и содержит четыре атома в элементарной ячейке. Параметры этой ячейки равны  $a_g=2.46 \text{ \AA}$  и  $c_g=6.7076 \text{ \AA}$  [66]. Разница между гексагональным и кубическим параметрами  $a_g$  и  $a_d$  менее 2%: структура плоскости  $(001)_g$  гексагонального графита практически идентична плоскости  $(111)_d$  кубической. Так же, как в случае алмаза, двухслойная структура графита может рассматриваться как обратная ГПУ: в ней также позиции, занятые атомами в графите, вакантны в ГПУ и наоборот.

Кроме отмеченного подобия структур графита и алмаза существует и существенное различие, а именно, в расстоянии между гексагональными слоями:  $d_d=2,1 \text{ \AA}$  в алмазе, но  $d_g=3,39 \text{ \AA}$  в графите. Это различие структур, естественно, должно быть отражено в механизме перехода графит-алмаз, который мы рассмотрим в следующем разделе [63].

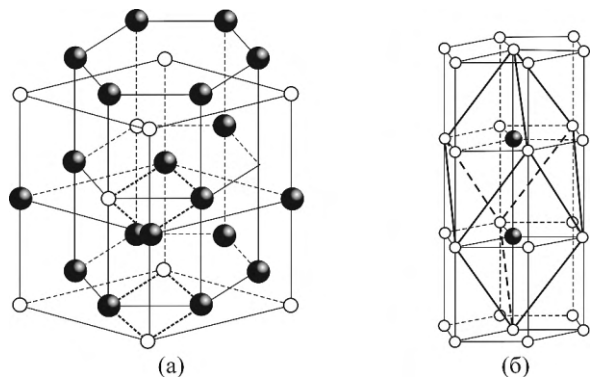


Рис. 6.18. (а) Элементарная ячейка гексагонального графита. (б) Утроенная ячейка ромбоэдрического графита. Пунктирными линиями показана максимальная надструктура-прафаза L двух структур графита.

### 6.4.3. Механизм превращения графит-алмаз

Рисунки 6.18а и 6.18б представляют структуры двух модификаций графита, гексагональной и ромбоэдрической. Там же показана их максимальная надструктура (прафаза), которая представляет из себя однослойную структуру симметрии  $R\bar{6}/mmm$ , в которой элементарная ячейка заполнена атомами на  $2/3$ , то есть и структура прафазы оказывается обратной относительно прафазы структур ГЦК и ГПУ, но также оказывается разупорядоченным политипом. Поэтому мы будем использовать ее, как и в случае превращения между плотноупакованными структурами, в качестве прафазы (фаза L) для перехода графит-алмаз.

Столбцы (б) и (в) Табл.6.7 содержат информацию о неприводимых представлениях и механизмах, которые отвечают виртуальным превращениям  $L \rightarrow$  графит и  $L \rightarrow$  алмаз. Легко видеть, что они характеризуются теми же векторами обратного пространства  $\mathbf{k}_{15} = \frac{1}{3}(\mathbf{a}_L^* + \mathbf{b}_L^*) + \frac{1}{2}\mathbf{c}_L^*$  (точка H) и  $\mathbf{k}_{10} = \frac{1}{3}(\mathbf{a}_L^* + \mathbf{b}_L^* + \mathbf{c}_L^*)$  в гексагональной зоне Бриллюэна прафазы L, что использовались для описания изменения симметрии при переходах в ГЦК и ГПУ



Таблица 6.7. Элементарные механизмы, составляющие полный механизм превращения структуры прафазы ( $P6/mmm$ ,  $Z=2/3$ ) в гексагональный графит (б), алмаз (в) и ромбоэдрический графит (г).

(а)	(б)	(в)	(г)
Механизм	Гексагональный Графит ( $P6_3/mmc$ , $Z=4$ )	Алмаз ( $Fd\bar{3}m$ , $Z=2$ )	Ромбоэдрический Графит ( $R\bar{3}m$ , $Z=4$ )
Упорядочение $\tau_1(\mathbf{k}_{15})$			
Упорядочение $\tau_1(\mathbf{k}_{10})$			
Смещение $\tau_1(\mathbf{k}_{10})$			
Расширение $\tau_1(\mathbf{k}_{16})$			

структуры. С помощью Табл.6.7 можно следующим образом описать механизмы превращений:

1) Структура гексагонального графита формируется в результате упорядочения атомов в структуре прафазы  $L(P6/mmm, Z=2/3) \rightarrow P6_3/mmc$  ( $Z=4$ ), двухкомпонентный параметр порядка  $(\eta_1, \eta_2)$  которого преобразуется по неприводимому представлению  $\tau_1(\mathbf{k}_{15})$ . При ненулевых равновесных значениях параметра порядка  $\eta_1 = -\eta_2 = \eta$  образуется структура симметрии  $P6_3/mmc$ , ушестерённый объем которой содержит четыре атома в элементарной ячейке. Однако по сравнению со структурой графита эта новая структура сжата вдоль оси шестого порядка так, что соотношение  $c_h/a_h$  равно 1.63 (вследствие  $c_L/a_L = \sqrt{2}$ ) и отличается от характерного для структуры графита  $c_g/a_g = 2.73$ . Следовательно, необходимо включить в механизм этого виртуального перехода расширение решетки вдоль оси  $Z$ , то есть учесть возможность возникновения спонтанной деформации  $e_{zz}$ , которая преобразуется по

полносимметричному неприводимому представлению  $\tau_1(\mathbf{k}_{16})$  группы симметрии прафазы  $P6/mmm$ , принадлежащему центру зоны Бриллюэна ( $\Gamma$ -точка). Необходимо подчеркнуть, что поскольку возникновение  $e_{zz}$  не понижает симметрию кристалла (то есть член, описывающий «несобственное» взаимодействие такой деформации с параметром порядка  $\eta$  имеет вид  $\eta^2 e_{zz}$ ), то она может рассматриваться как «вторичный» параметр порядка, приводящий к увеличению межплоскостных расстояний в 1,67 раза.

2) Структура алмаза формируется совместным действием механизмов упорядочения и смещения из прафазы L. Оба механизма имеют идентичную симметрию, соответствующий четырехкомпонентный параметр порядка  $\zeta_i$  ( $i=1\div 4$ ) преобразуется по неприводимому представлению  $\tau_1(\mathbf{k}_{10})$ . Равновесные значения, естественно, также идентичны  $\zeta_1 = \zeta_2 = \zeta \neq 0$ ,  $\zeta_3 = \zeta_4 = 0$ , то есть два параметра порядка в свободной энергии связаны билинейно («псевдособственным» образом). Упорядочение приводит к образованию трехслойной ромбоэдрической структуры симметрии  $R\bar{3}m$  ( $Z=2$ ), которая имеет утроенный по сравнению с L объем элементарной ячейки. Однако эта фаза является лишь промежуточной, типа Ландау. Для окончательного формирования структуры алмаза необходимы дополнительные антипараллельные смещения атомов углерода вдоль направления  $[111]$  ромбоэдрической решетки (или эквивалентного направления  $[001]$  гексагональной), которые превращают плоскую укладку гексагональных слоев в каркасную структуру алмаза. При выделенных значениях смещений  $c_L/8 \cong 0,26 \text{ \AA}$  атомы оказываются в центрах правильных тетраэдров, а симметрия соответствующих позиций повышается от  $3m$  до  $\bar{4}3m$ , общая пространственная группа симметрии структуры при этом повышается от  $R\bar{3}m$  до  $Fd\bar{3}m$ . Отметим, что в полном согласии с общей схемой реконструктивных переходов типа смещения, группа  $Fd\bar{3}m$  соответствует симметрии специальной точки голоэдрии  $Fd\bar{3}m$  (то есть голоэдрии ромбоэдрической решетки со специальными геометрическими соотношениями параметров), как это показано на Рис.6.19.

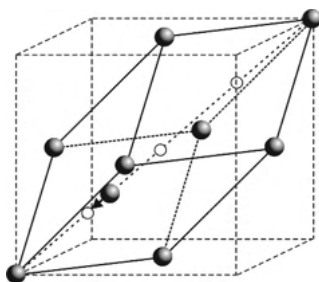


Рис. 6.19. Голоэдрия группы  $R\bar{3}m(Fm\bar{3}m)$  и особые точки, в которых происходит повышение симметрии до  $Fd\bar{3}m$ .

3) В столбце (г) Табл.6.7 отмечены механизмы, которые формируют в структуре прафазы еще одну ромбоэдрическую полиморфную модификацию углерода – ромбоэдрический графит, обнаруженный авторами работы [64]. Он получается при активации того же механизма упорядочения, что и при превращении L-алмаз [ $\tau_1(\mathbf{k}_{10})$ ], но включает еще и растяжение гексагональной решетки  $e_{zz}$  [ $\tau_1(\mathbf{k}_{16})$ ], подобно тому, как это происходит при формировании гексагонального графита. О синтезе разупорядоченной структуры гексагонального алмаза, принадлежащей к кристаллическому классу вюрцита, сообщалось в работе [67], но механизм образования такой структуры требует иной комбинации упорядочения и смещений. Следует подчеркнуть, что в нашем рассмотрении механизмов полиморфных превращений углерода мы произвольно выбрали «сжатую» решетку для политипной структуры прафазы L. Выбор «растянутой» структуры в качестве исходной свел бы механизмы образования гексагонального и ромбоэдрического графита к простому упорядочению. А вот переход  $L \rightarrow$  алмаз в таком случае потребовал бы дополнительного сжатия решетки, выражаемого компонентой тензора деформаций  $e_{zz}$ .

В заключение отметим, что в последние десятилетия проблеме построения модели перехода графит-алмаз и проведению такого превращения в лабораторных условиях было уделено огромное внимание. Наш анализ показывает, что процесс мог бы

быть менее энергозатратным, если термодинамический путь пройдет через промежуточную фазу ромбоэдрического графита.

#### **6.4.4. Изменение химических связей при переходе графит-алмаз: Физическая природа параметра порядка**

Согласно классификации Бюргера [68], превращение графит-алмаз является типичным представителем группы переходов, при которых существенным образом затрагиваются химические связи в кристалле, то есть реконструктивных переходов, при которых разрываются связи между ближайшими соседями. Продemonстрируем этот процесс, а также его связь с развиваемой выше моделью, на примере изменения химических связей при переходе графит-алмаз. Известно, что атомы углерода имеют основную конфигурацию электронов  $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$ , а при образовании химических связей находятся в возбужденном состоянии  $1s^2 2s 2p_x 2p_y 2p_z$ , при этом имеет место гибридизация  $s$ -орбиталей атома с  $p$ -орбиталями соседнего [69]. Участие  $p$ -электронов в связывании атомов придает ковалентный характер химической связи и, таким образом,  $sp^2$  гибридизация, определяющая *слоевой характер* структуры графита, описывается линейными комбинациями атомных электронных функций [69]:

$$\begin{aligned}\psi_{sp}^1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\varphi_{2s} + \sqrt{2}\varphi_{2p_x}); \quad \psi_{sp}^2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{2}\varphi_{2s} + \varphi_{2p_x} + \sqrt{3}\varphi_{2p_y}); \\ \psi_{sp}^3 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{2}\varphi_{2s} + \sqrt{2}\varphi_{2p_x} + \sqrt{3}\varphi_{2p_y}).\end{aligned}\quad (6.17)$$

Симметрично  $p_z$ -орбитали независимы от  $p_x$ - и  $p_y$ -орбиталей и их роль состоит в образовании межслоевых связей, определяющих соответствующие межплоскостные расстояния. Межатомные расстояния *внутри* атомных плоскостей определяются гибридизированными  $p_x$ - и  $p_y$ -орбиталями.

В структуре алмаза имеются три эквивалентные пары атомов и, следовательно, иной тип гибридизации,  $sp^3$ , которому соответствуют линейные комбинации атомных функций следующего вида [69]:

$$\begin{aligned}
\psi_{sp}^1 &= \frac{1}{2}(\varphi_{2s} + \varphi_{2p_x} + \varphi_{2p_y} + \varphi_{2p_z}); \\
\psi_{sp}^2 &= \frac{1}{2}(\varphi_{2s} + \varphi_{2p_x} - \varphi_{2p_y} - \varphi_{2p_z}); \\
\psi_{sp}^3 &= \frac{1}{2}(\varphi_{2s} - \varphi_{2p_x} + \varphi_{2p_y} - \varphi_{2p_z}); \\
\psi_{sp}^4 &= \frac{1}{2}(\varphi_{2s} - \varphi_{2p_x} - \varphi_{2p_y} + \varphi_{2p_z}).
\end{aligned} \tag{6.18}$$

Из уравнений (6.18) следует, что распределение электронной плотности имеет максимумы в направлениях вершин тетраэдра, что и определяет *каркасный тип* структуры алмаза. Кроме того, поскольку базисные функции  $s$ -электронов имеют сферическое распределение, функции (6.18) имеют симметрию, определяемую  $p$ -орбиталями, которые преобразуются как *бивекторы* [69]. Таким образом, мы можем представить эффективное распределение электронной плотности как набор бивекторов, локализованных на позициях атомов углерода.

В разупорядоченной политипной прафазе химические связи можно схематически представить в виде, приведенном на Рис.6.20а-б. Наличие осей шестого порядка и разупорядочение в прафазе L формируют шестилучевую плоскую звезду, каждый луч которой направлен на позицию ближайшего атома в гексагональной плоскости. К тому же имеется система бивекторов, ориентированных вдоль оси шестого порядка. Получаются два набора бивекторов, которые образуют два независимых базиса неприводимого представления  $\tau_1(k_{15})$ . На Рис.6.20в показана равновесная конфигурация упорядоченных бивекторов в гексагональном графите. Легко видеть, что  $p_z$ - и  $(p_x-p_y)$ -орбитали не смешиваются в новые функции, оставаясь по-прежнему независимыми наборами.

Сохраняющаяся в упорядоченной фазе  $sp^2$  гибридизация определяет слоистый характер гексагонального графита. В противоположность этому упорядоченная структура алмаза, представленная на Рис.6.20г, отвечает гибридизации электронных орбиталей типа  $sp^3$ , которая смешивает  $p_x$ -,  $p_y$ - и  $p_z$ -орбитальные функции в

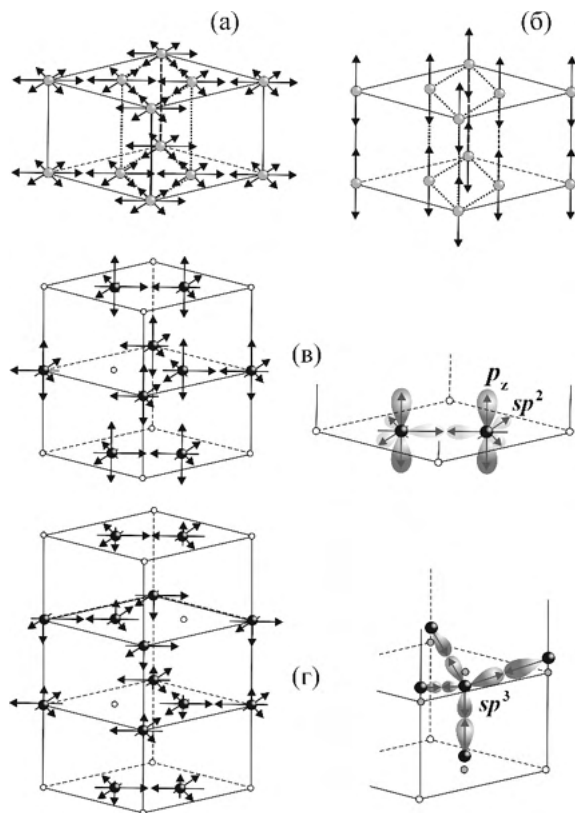


Рис.6.20. Пространственное распределение  $p$ -орбиталей в структуре прафазы L, представленных бивекторами: (а)  $p_x$  и  $p_y$ , (б)  $p_z$ . (в) Упорядоченные  $p_x$  и  $p_y$  в  $sp^2$ -гибридизированные орбитали в гексагональном графите. (г) Упорядоченные и гибридизированные в  $sp^3$  орбитали в кубическом алмазе.

базисные для неприводимого представления  $\tau_1(\mathbf{k}_{10})$ . Это приводит к образованию, в результате упорядочения, каркасной, а не слоистой структуры.

Следует отметить определенный произвол в выборе микроскопического механизма, преобразующего разупорядоченный политип в структуру алмаза — возможны три эквивалентных сценария: упорядочение, смещения или изменение электронного распределения. Однако, все три механизма имеют одну и ту же

симметрию, преобразуясь по неприводимому представлению  $\tau_1(k_{10})$  прафазы, и, конечно же, лишь полный набор экспериментальных данных, а не единственно симметричный анализ, может позволить выбрать первичный дестабилизирующий механизм.

## 6.5. Политипные структуры сульфида цинка

Реконструктивный переход между структурными типами вюрцит-сфалерит наблюдается в ряде сульфидов ( $MnS$ ,  $ZnS$ ,  $CdS$ ,  $Ga_2S_3$ ,...) и селенидов ( $MnSe$ ,  $CdSe$ ,...). Среди этих соединений  $ZnS$  выделяется заметным разнообразием политипных модификаций [3]. При кристаллизации из расплава в нем образуется вюрцитная структура ( $P6_3mc$ ,  $Z=2$ ), стабильная при высоких температурах, которая при  $T=1024^\circ\text{C}$  превращается структуру сфалерита ( $F\bar{4}3m$ ,  $Z=2$ ), причем никогда этот переход не происходит во всем объеме кристалла, так что его окончательной формой оказывается некая политипная «микродвойниковая» структура, содержащая до 10% дефектов упаковки [70].

Модель с прафазой в форме разупорядоченного политипа, сформулированная для ГЦК-ГПУ перехода, с небольшими модификациями применима для описания перехода и в  $ZnS$ . На Рис.6.21а-б представлены структуры гексагональной и кубической структур  $ZnS$ . В обеих структурах большие анионы  $S$  плотно упакованы, именно, они занимают позицию 2(b):(1/3 2/3 0) в гексагональной структуре вюрцита и позицию 1(a) в кубическом сфалерите. Сравнительно малый атом  $Zn$  находится в позициях 2(b):(1/3 2/3 3/8)<sub>h</sub> (1/12 1/12 1/12)<sub>c</sub> в гексагональной и кубической модификациях, соответственно. У элементарных ячеек структур, представленных на Рис.6.21а-б максимальной надструктурой для гексагональной и кубической модификаций является однослойный политип, элементарная ячейка которого показана на Рис.6.21а. Она описывается пространственной группой  $P6_3mc$ , в которой анионы занимают позицию 2(a):(0 0 z) с  $z=0$ , а катионы находятся в той же позиции, но с координатами  $z=3/4$ . Концентрация атомов в такой

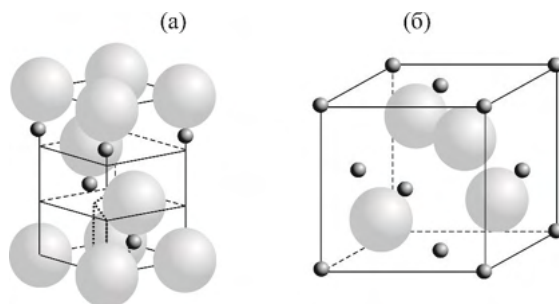


Рис. 6.21. Политипные формы  $ZnS$ : (а) вюрцит, (б) сфалерит. Малые черные сферы представляют  $Zn$ , большие серые –  $S$ .

надструктуре равна  $x=1/3$ , то есть атомы  $Zn$  и  $S$  неупорядоченно заполняют свои позиции, занимая лишь единственную из возможных трех в каждом слое. Таким образом мы имеем дело с разупорядоченной политипной структурой, которая играет роль прафазы  $L$ , как и в случае ГЦК-ГПУ перехода.

Геометрические соотношения, идентичные (6.2), имеют место и для параметров ячеек вюрцита и сфалерита, а также соотношения (6.3) и (6.4) для ячеек кубической и гексагональной фаз относительно ячейки прафазы, соответственно. Эти соотношения, вытекающие из плотноупакованного характера структур, приводят к следующим выражениям для параметров решеток:

$$a_c = a_L \sqrt{6}, \quad a_h = a_L \sqrt{3}, \quad \text{и} \quad c_h = 2c_L = 2a_L \sqrt{3} \quad (6.19)$$

и между параметрами гексагональной и кубической структур:

$$a_h = a_c / \sqrt{2}, \quad \text{и} \quad c_h = 2a_c / \sqrt{3}. \quad (6.20)$$

Из Табл.6.8 видно, что для большинства соединений, в которых происходит переход между фазами со структурами вюрцита и сфалерита, соотношение для «идеальных» параметров выполняется с высокой точностью. Это подтверждает применимость модели



Таблица 6.8. Экспериментально измеренные значения параметров ячеек для соединений, приведенных в столбце (а). Расчетные значения получены из выражений (6.17) и (6.18).

	Сфалерит	Прафаза L	Вюрцит			
	$a_h^{exp}(\text{Å})$	$a_L^{calc}(\text{Å})$	$a_h^{exp}(\text{Å})$	$a_h^{calc}(\text{Å})$	$c_h^{exp}(\text{Å})$	$c_h^{calc}(\text{Å})$
<i>MnS</i>	5.610	2.29	3.996	3.996	6.446	6.48
<i>ZnS</i>	5.406	2.21	3.811	3.823	6.234	6.25
<i>CdS</i>	5.892	2.38	4.132	4.124	6.730	6.73
<i>Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub></i>	5.182	2.12	3.685	3.664	6.028	5.97
<i>MnSe</i>	5.830	2.38	4.130	4.122	6.730	6.73
<i>CdSe</i>	6.050	2.47	4.300	4.278	7.070	6.97

ГЦК-ГПУ перехода в этом случае даже без добавления каких-либо вторичных деформаций.

Такой предварительный анализ перехода вюрцит-сфалерит показывает, что его можно представить как переход между двумя низкосимметричными упорядоченными структурами, получаемыми из единой прафазы, имеющий структуру разупорядоченного политипа. Теоретико-групповое описание оказывается таким же, как и в случае перехода ГЦК-ГПУ, но *симметрия фаз в новой схеме получается ниже*. А именно, параметры порядка, преобразующиеся по двух- и четырехмерному неприводимым представлениям [ $\tau_1(\mathbf{k}_{15})$  и  $\tau_1(\mathbf{k}_{10})$ ] пространственной группы  $P6_3mc$  симметрии прафазы, индуцируют, соответственно, переходы в фазу вюрцита  $P6_3mc(Z=1/3) \rightarrow P6_3mc(Z=2)$  с ушестеренным объемом элементарной ячейки, и в фазу сфалерита  $P6_3mc(Z=1/3) \rightarrow F\bar{4}3m(Z=1)$  с утроением элементарной ячейки прафазы. Равновесные значения двух- и четырехкомпонентного параметров порядка  $(\eta, -\eta)$  и  $(\zeta, \zeta, 0, 0)$ , соответственно, позволяют использовать эффективный термодина-

мический потенциал (6.7) и, следовательно, получить фазовые диаграммы Рис.6.5-6.8.

Заметим, что изменение симметрии от неполярной группы симметрии к полярной при виртуальном переходе между двумя гипотетическими политипными структурами-прафазами  $P6_3/mmc$  ( $Z=1/3$ )  $\rightarrow P6_3mc$  ( $Z=1/3$ ) сопровождается смещениями атомов вдоль оси шестого порядка на величину  $c_1/4$ , что приводит катионы  $Zn$  в центры тетраэдров, образованных плотноупакованными анионами  $S$ . Тот же механизм смещения понижает симметрию структур ГЦК и ГПУ. В сульфиде цинка  $ZnS$  мы находим дополнительные подтверждения корректности модели перехода, так как в нем наблюдаются оба типа дефектов упаковки, описанных в разделе 6.3.6 (деформационные дефекты и дефекты роста), в форме, с одной стороны, множественности наблюдаемых политипных последовательностей укладки слоев, а с другой стороны, наличия микродоменов [71,72]. Эти дефекты упаковки, будучи контролируемыми симметричными условиями, не исчезают при отжиге, а их концентрация лишь асимптотически стремится к 10% в низкотемпературной сфалеритной структуре [70]. В противоположность этому, концентрация температурно-зависимых дефектов, отражающая в нашей модели величину параметра порядка (6.15), возрастает при циклировании образцов через температуру перехода и уменьшается при отжиге при температуре вдаль от точки перехода [71,72].

## **6.6. Комбинированные механизмы упорядочения и смещения: реконструктивные переходы в $SiO_2$**

### **6.6.1. Введение**

Кристаллы минералов, *несмотря* на сложность их структур, но также и *благодаря* сложности их структур, представляют собой перспективную область приложения обобщенного феноменологического подхода к анализу фазовых переходов. В самом деле, за редким исключением превращения в них являются переходами

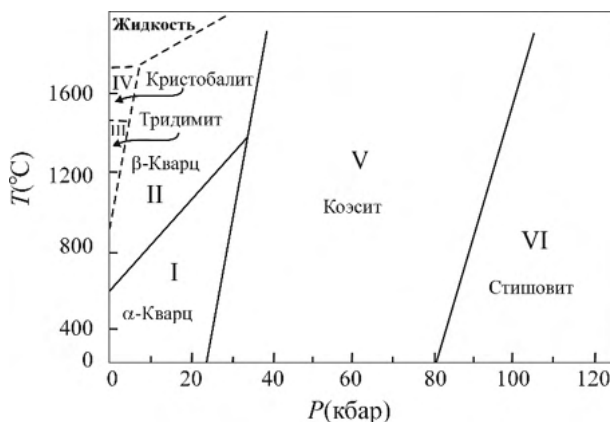


Рис. 6.22. Фазовая диаграмма температура-давление двуокиси кремния  $\text{SiO}_2$

первого рода, а часто и реконструктивными [73,74]. Однако, механизмы таких превращений в большинстве своем не до конца поняты, в частности, из-за того, что плотность полиморфных модификаций даже одного соединения значительно повышается при росте приложенного давления и переход, таким образом, проявляет черты морфотропного, сопровождаясь скачкообразными изменениями топологии структур минералов. Именно поэтому анализ, основанный на предположении о существовании прафазы с варьируемой (неполной) степенью заполнения структуры  $x$  и легко совмещающая разные по природе механизмы превращения (упорядочение и смещения, например), выглядит достаточно привлекательной и многообещающей для описания разных полиморфных модификаций минералов. Проиллюстрируем возможности феноменологической теории на одном из классических примеров полиморфизма минералов – переходах сильного первого рода и реконструктивных переходах между структурами, стабильными при разных условиях в диоксиде кремния  $\text{SiO}_2$ .

На Рис.6.22 представлена часть фазовой диаграммы температура-давление  $\text{SiO}_2$ , которая содержит *десять* различных фаз, структуры которых установлены с высокой степенью достоверности. В Табл.6.9 приведены их стандартные названия, симметрия их структур, параметры решеток и плотности. Легко видеть, что

Таблица 6.9. Стабильные и метастабильные формы  $\text{SiO}_2$  [75,76]

Номер	Название	Пространств. группа	Параметры решетки (Å)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
I	$\alpha$ -кварц	$P3_121$ (Z=3)	$a=4.4, c=5.29$	2.655
II	$\beta$ -кварц	$P6_222$ (Z=3)	$a=4.44, c=5.45$	2.655
III	$\beta$ -тридимит	$P6_3/mmc$ (Z=4)	$a=5.03, c=8.22$	2.37
IV	$\beta$ -кристобалит	$Fd\bar{3}m$ (Z=2)	$a=7.05$	2.33
IV'	$\alpha$ -кристобалит	$P4_12_12$ (Z=4)	$a=4.97, c=6.92$	2.33
V	Коэсит	$C2/c$ (Z=16)	$a=b=7.17, c=12.38,$ $\gamma=120^\circ$	3.01
VI	Стишовит	$P4_2/mnm$ (Z=2)	$a=4.179, c=2.665$	4.29
VII	Стр.тип $\alpha\text{-PbO}_2$	$Pbcn$ (Z=4)	$a=4.181, b=4.617,$ $c=3.824$	4.26
(VIII)	Кеатит	$P3_121$ (Z=12)	$a=7.456, c=8.604$	2.50
(IX)	Стр.тип $\text{CaCl}_2$	$Pnnm$ (Z=2)	$a=4.30, b=4.77,$ $c=4.50$	4.35

плотность полиморфов при движении от низких давлений (кристобалит, тридимит) к высоким (стишовит, тип  $\text{CaCl}_2$ ) возрастает в 1,85 раза. Это указывает на логичность предположения о существовании для них прафазы с различной (неполной) степенью заполнения позиций атомами.

## 6.6.2. ОЦК прафаза для полиморфов $\text{SiO}_2$

### 6.6.2.1. Стишовит

Начнем наш анализ с рассмотрения стишовита – фазы высокого давления  $\text{SiO}_2$ , стабильной при давлениях выше 80 кбар [77]. Стишовит принадлежит к структурному типу рутила (пр.гр.  $P4_2/mnm$ , Z=2), его структура приведена на Рис.6.23. Атомы  $\text{Si}$

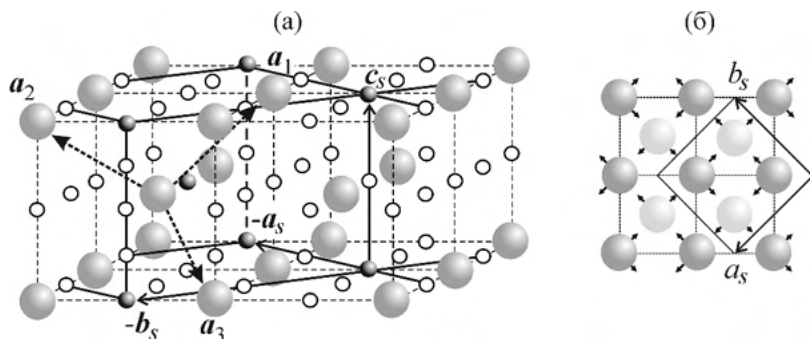


Рис.6.23. (а) Вложение структуры стишовита (показана сплошными линиями) в учетверенную ОЦК ячейку Браве. Большие серые сферы – атомы кислорода. Черные сферы и пустые окружности представляют атомы кремния и вакансии, соответственно. (б) Смещения атомов кислорода, имеющие место в плоскости  $(001)_{\text{ОЦК}}$  при переходе ОЦК-стишовит. Тёмно-серые и светло-серые сферы соответствуют атомам кислорода, находящимся на высоте  $z=0$  и  $z=1/2$ . Стрелками показаны смещения, соответствующие двум отличным от нуля компонентам параметра порядка (см. в тексте).

занимают в ней вершины и центр [позиция 2(а)] тетрагональной ячейки. Атомы кислорода имеют октаэдрическую координацию [78] и лежат на диагоналях граней, перпендикулярных оси  $c$ . Их положение соответствует слегка деформированной решетке ОЦК, как это показано на Рис.6.23а, причем элементарная ячейка стишовита представляет собой учетверенную ячейку ОЦК, для которой выполняются следующие соотношения базисных трансляций:

$$\mathbf{a}_{\text{st}} = \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + 2\mathbf{a}_3, \quad \mathbf{b}_{\text{st}} = \mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2, \quad \mathbf{c}_{\text{st}} = \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2, \quad (6.21)$$

где  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ , и  $\mathbf{a}_3$  это *примитивные* векторы ОЦК (ромбоэдрической) решетки.

ОЦК подрешетка кислорода заполнена и упорядочена [позиция 1(а),  $x=1$ ], а вот атомы  $Si$  в прафазе неупорядоченно ( $x=1/3$ ) заполняют октаэдрически координированную позицию 3(б). Таким образом структура стишовита образуется в результате упорядочения гипотетической частично разупорядоченной ОЦК структуры.

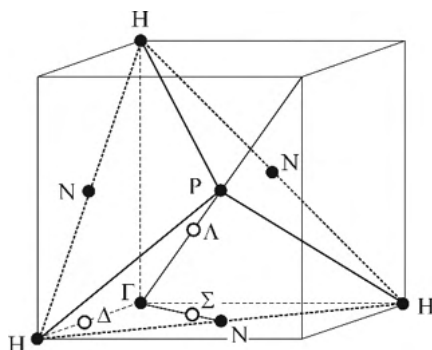


Рис.6.24. Особые точки и линии ОЦК зоны Бриллюэна, с которыми связаны механизмы переходов из ОЦК прафазы в различные полиморфные модификации  $\text{SiO}_2$ .

Механизм такого перехода включает локализацию (упорядочение) атомов кремния на позиции 2(a), оставляющее вакантными позиции 4(f) и 4(c) тетрагональной структуры. Одновременно происходит смещение атомов кислорода в направлениях  $[110]$  и  $[1\bar{1}0]$  тетрагональной решетки на величину порядка  $0.08|a_{\text{st}}| = 0.33\text{\AA}$ , как это показано на Рис.6.23б. Понижение трансляционной симметрии, выражаемое соотношениями (6.21), описывается волновым вектором  $\mathbf{k}_9 = \frac{1}{2}(\mathbf{a}_1^* + \mathbf{a}_2^*)$  с базисными векторами

$$\mathbf{a}_1^* = \left(0, \frac{2\pi}{a}, \frac{2\pi}{a}\right), \mathbf{a}_2^* = \left(\frac{2\pi}{a}, 0, \frac{2\pi}{a}\right), \mathbf{a}_3^* = \left(\frac{2\pi}{a}, \frac{2\pi}{a}, 0\right), \quad (6.22)$$

который определяет точку N на поверхности ОЦК зоны Бриллюэна (Рис.6.24). Звезда вектора  $\mathbf{k}_9$  имеет шесть лучей [79] и, следовательно, неприводимое представление  $\tau_4(\mathbf{k}_9)$ , по которому преобразуется параметр порядка перехода ОЦК-стишовит является шестимерным. В тетрагональной фазе со структурой стишовита только две из шести компонент параметра порядка отличны от нуля  $(\eta, -\eta, 0, 0, 0, 0)$ , то есть переход можно описать эффективным двухкомпонентным параметром порядка. Предположив для параметров ячейки кубической прафазы  $a = 2.9\text{\AA}$ , что наилучшим образом совпадает со средним значением, полученным из геометрии разных

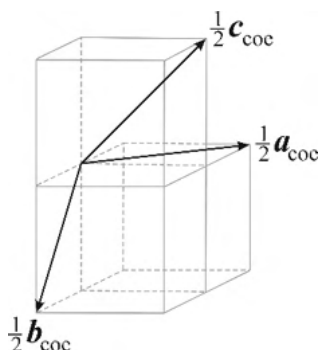


Рис. 6.25. Направления примитивных трансляций структуры коэсита в ОЦК решетке (показаны только половины векторов).

полиморфных структур  $\text{SiO}_2$ , получим расчетные значения параметров ячейки для стишовита:  $a_{st}^c = 4.1 \text{ \AA}$  и  $c_{st}^c = 2.9 \text{ \AA}$ . Сравнивая с экспериментально определенными величинами ( $a_{st}^{exp} = 4.179 \text{ \AA}$ ,  $c_{st}^{exp} = 2.665 \text{ \AA}$ ) [74], делаем вывод о необходимости учесть дополнительное сжатие решетки вдоль оси  $z$  на 2% и расширение вдоль  $x$  и  $y$  на  $\approx 8\%$ .

Покажем теперь, что ОЦК прафаза, которую мы использовали выше для получения структуры стишовита, является *максимальной надструктурой, общей для всех полиморфов  $\text{SiO}_2$ , но степень ее заполнения атомами варьируется от структуры к структуре*. Следовательно, мы можем использовать ее для описания механизмов формирования коэсита, кварца, тридимита, кристобалита, структур типа  $\text{CaCl}_2$  и  $\alpha\text{-PbO}_2$  (колумбита).

#### 6.6.2.2. Коэсит

Вложение исходной ОЦК ячейки в моноклинную структуру коэсита [80] [ $C2/c$  ( $Z=16$ )] показано на Рис.6.25. В элементарной ячейке прафаза атомы кислорода занимают две из трех эквивалентных позиций 1(a), то есть концентрация атомов равна  $x=2/3$ , в это же время один атом  $\text{Si}$  занимает одну из девяти эквивалентных позиций 3(b). Для формирования структуры коэсита из ОЦК прафаза необходимо участие двух независимых механиз-

мов: (1) упорядочение и атомов кислорода, и атомов кремния, которое приведет к ушестерённой ромбоэдрической структуре, ячейка которой описывается векторами  $\mathbf{a}_r = \mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{b}_r = -\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_3$ ,  $\mathbf{c}_r = 2(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3)$ , и (2) смещениями части позиций, занимаемых кислородом, с образованием ячейки

$$\mathbf{a}_{\text{coe}} = 2(\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2), \mathbf{b}_{\text{coe}} = 2(-\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_3), \mathbf{c}_{\text{coe}} = 4(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3). \quad (6.23)$$

Атомы кислорода, находящиеся в конечном итоге в позиции 4(а), не смещаются, а атомы в позиции 8(ф) смещаются в направлении  $[111]_{\text{ОЦК}}$  на  $0.15 \text{ \AA}$ . Остальные атомы кислорода, также занимающие позиции 4(а) и 8(ф), также смещаются вдоль  $[111]_{\text{ОЦК}}$ , но на  $\cong 1.25 \text{ \AA}$ .

Такой комбинированный механизм перехода ОЦК-коэсит описывается приводимым параметром порядка, преобразующимся по представлению  $\tau_1(\mathbf{k}_7) \oplus \tau_4(\mathbf{k}_9)$  группы симметрии прафазы  $Im\bar{3}m$ , вектор  $\mathbf{k}_7 = \frac{1}{6}(\mathbf{a}_1^* + \mathbf{a}_2^* + \mathbf{a}_3^*)$  лежит на линии  $\Lambda$  ОЦК зоны Бриллюэна (Рис.6.24). Равновесные соотношения компонент параметров порядка имеют вид  $(\eta, 0, 0, 0, \eta, 0, 0, 0)$  и  $(0, \xi, 0, 0, 0, 0)$ , соответственно. Параметры элементарной ячейки новой структуры, рассчитанные для такого механизма, оказываются  $a_{\text{coe}}^c = b_{\text{coe}}^c = 8.2 \text{ \AA}$ ,  $c_{\text{coe}}^c = 10.05 \text{ \AA}$  и  $\gamma = 120^\circ$ . Они заметно отличаются от экспериментально найденных ( $a_{\text{coe}}^{\text{exp}} = b_{\text{coe}}^{\text{exp}} = 7.17 \text{ \AA}$ ,  $c_{\text{coe}}^{\text{exp}} = 12.38 \text{ \AA}$  [80]), поскольку механизм требует включения дополнительной деформации ячейки на 13% вдоль  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{c}$ .

### 6.6.2.3. $\beta$ -Кварц

Таковую же, как в коэсите, степень заполнения ( $x=2/3$ ) ОЦК решетки прафазы атомами кислорода находим и в структуре  $\beta$ -кварца [73] ( $P6_3/mmc$ ,  $Z=3$ ), показанной на Рис.6.26. В этом случае комбинированный механизм виртуального перехода ОЦК- $\beta$ -кварц, состоящий из упорядочения и смещений, проще продемонстрировать, используя в качестве исходной ГЦК структуру, образованную в результате деформации Бейна ОЦК прафазы.



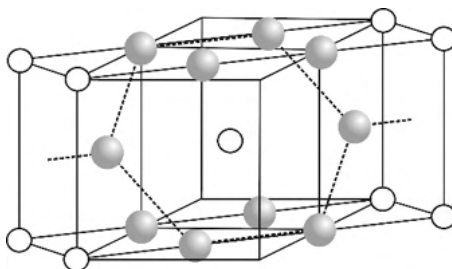


Рис.6.26. Деформированные гексагональные плоскости  $\beta$ -кварца в ромбической структуре, полученной при действии механизма перехода ОЦК– $\beta$ -кварц. Толстыми линиями показана решетка ГЦК. Заполненные сферы и пустые окружности показывают атомы кислорода и вакансии, соответственно.

Механизм Бейна представляет собой сдвиговую деформацию ( $2e_{zz} - e_{xx} - e_{yy}$ ), которая растягивает ОЦК структуру вдоль одной из осей четвертого порядка и сжимает вдоль двух других эквивалентных осей (см. разделы 5.4.1-2). Взаимные вложения ячеек ОЦК, ГЦК и кварца показаны на Рис.6.26 и 6.27а. В результате базисные векторы  $\beta$ -кварца и примитивной ячейки ОЦК (ромбоэдрической) соотносятся следующим образом:

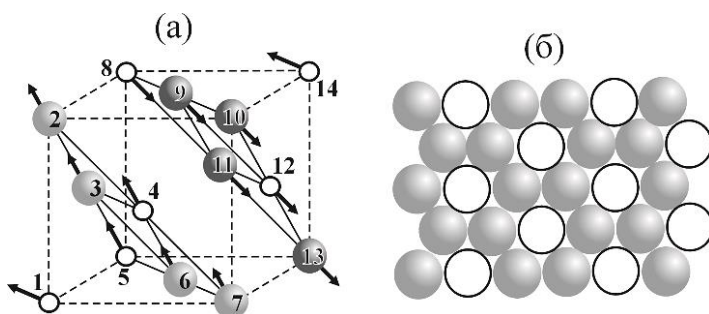


Рис.6.27. (а) Упорядоченная структура ОЦК, испытавшая деформацию Бейна, которая превращается в структуру  $\beta$ -кварца после смещений атомов (показаны стрелками). (б) Расположение атомов в плоскости  $(111)_{\text{ГЦК}}$ , после деформации Бейна превращающейся в плоскость  $(001)_{\text{гекс}}$   $\beta$ -кварца. Серые сферы и белые круги – атомы кислорода и вакансии, соответственно.

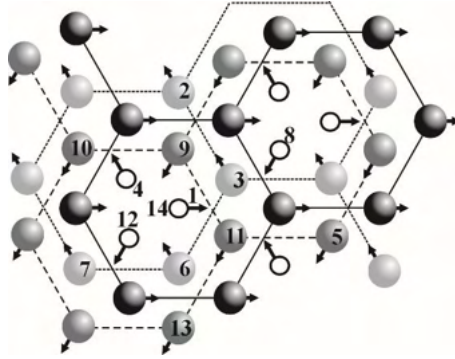


Рис.6.28. Проекция трехслойной структуры  $\beta$ -кварца на плоскость  $(0\bar{1}2)_{\text{ОЦК}} || (001)_{\text{hex}}$ . Черные, тёмно-серые и светло-серые сферы – атомы кислорода на высоте  $z=0, 1/3$  и  $2/3$ , соответственно. Светлые кружки – вакантные позиции. Стрелками показано поле смещений при переходе в структуру  $\beta$ -кварца.

$$\mathbf{a}_q = -(\mathbf{a}_2 + 2\mathbf{a}_3), \quad \mathbf{b}_q = 2\mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3, \quad \mathbf{c}_q = 3\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + 2\mathbf{a}_3. \quad (6.24)$$

Из приведенных рисунков видно, что упорядочение локализует атомы кислорода в позиции 2(e), а вакансии - в позиции 1(a), что приводит к формированию ромбической структуры ( $Immm$ ,  $Z=3$ ), утроенного по сравнению с ОЦК объема элементарной ячейки:  $\mathbf{a}_{orth} = \mathbf{a}_1^F + \mathbf{a}_3^F$ ,  $\mathbf{b}_{orth} = -(\mathbf{a}_2^F + \mathbf{a}_3^F)$ ,  $\mathbf{c}_{orth} = 2\mathbf{a}_1^F + \mathbf{a}_2^F + \mathbf{a}_3^F$ , где  $\mathbf{a}_1^F$ ,  $\mathbf{a}_2^F$ , и  $\mathbf{a}_3^F$  это базисные векторы ГЦК структуры. Структура  $\beta$ -кварца (Рис.6.27б и 6.28) получается при смещениях атомов кислорода вдоль объемных диагоналей ГЦК ячейки на величины порядка 0,42 Å.

Механизм превращения ОЦК– $\beta$ -кварц, совмещающий упорядочение атомов и их смещение, имеет симметрию приводимого представления  $\tau_1(\mathbf{k}_8) \oplus \tau_4(\mathbf{k}_4)$ , где  $\mathbf{k}_8 = \frac{1}{3}(\mathbf{a}_1^* + \mathbf{a}_2^* + \mathbf{a}_3^*)$  и  $\mathbf{k}_4 = \frac{1}{3}\mathbf{a}_3^*$  лежат на линиях  $\Lambda$  и  $\Sigma$  ОЦК зоны Бриллюэна, соответственно. Набор ненулевых равновесных компонент шестикомпонентного параметра порядка, преобразующегося по  $\tau_1(\mathbf{k}_8)$  имеет вид  $(\eta, 0, 0, \varepsilon^* \eta, 0, 0)$ , где  $\varepsilon^* = 2\pi i/3$ . У второго, двенадцатикомпонентного, параметра порядка, преобразующегося по неприводимому пред-

ставлению  $\tau_4(\mathbf{k}_4)$ , отличными от нуля оказываются тоже лишь две компоненты  $(\zeta, -\zeta, 0, \dots)$ .

Величины параметров элементарной ячейки  $\beta$ -кварца, рассчитанные в рамках такой модели:  $a_q^c = 4.81 \text{ \AA}$ ,  $c_q^c = 6.48 \text{ \AA}$ . Сравнение с экспериментально определенными параметрами ( $a_q^{exp} = 5.45 \text{ \AA}$ ,  $c_q^{exp} = 4.99 \text{ \AA}$  [73]) указывает на значительное сжатие (около 30%) решетки вдоль осей  $y$  и  $z$ .

#### 6.6.2.4. Тридимит

Структура прафазы, из которой формируется тридимит ( $P6_3/mmc$ ,  $Z=4$ ) [81], заполнена атомами наполовину,  $x=1/2$ , то есть один атом занимает две позиции 1(a), а один атом кремния – шесть позиций типа 3(b) (Рис. 6.29а). Переход ОЦК-тридимит реализуется двумя механизмами: один – это упорядочение, локализирующее атомы кислорода в позициях 2(c) и 6(g), а кремния – в позиции 4(f). Упорядоченная структура представляет из себя слоистые ромбоэдрические группы, как это показано на Рис.6.29а. На рисунке атомы, изображенные тёмно-серыми сферами – это кислород, а светло-серыми – неупорядоченная смесь кислорода и вакансий. Окончательное формирование структуры подразумевает активацию процесса типа механизма Бюргерса (см. разделы 5.3.1-5.3.2 и [63]), который окончательно упорядочивает атомы на позиции 4(f) и смещает их антипараллельно в направлении  $\pm[1\bar{1}0]$  в каждой второй плоскости типа (110). Структура тридимита получается при выделенных величинах смещений, равных  $a\sqrt{2}/12 \cong 0.34 \text{ \AA}$ , при которых слоистые конфигурации атомов приобретают форму правильных шестиугольников (Рис.6.29б). Базисные векторы структуры тридимита связаны с такими же для ОЦК структуры следующими соотношениями:

$$\mathbf{a}_{tr} = 2\mathbf{a}_1, \quad \mathbf{b}_{tr} = 2\mathbf{a}_2, \quad \mathbf{c}_{tr} = 2(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3). \quad (6.25)$$

Элементарная ячейка упорядоченной структуры увеличивается при этом в шесть раз.

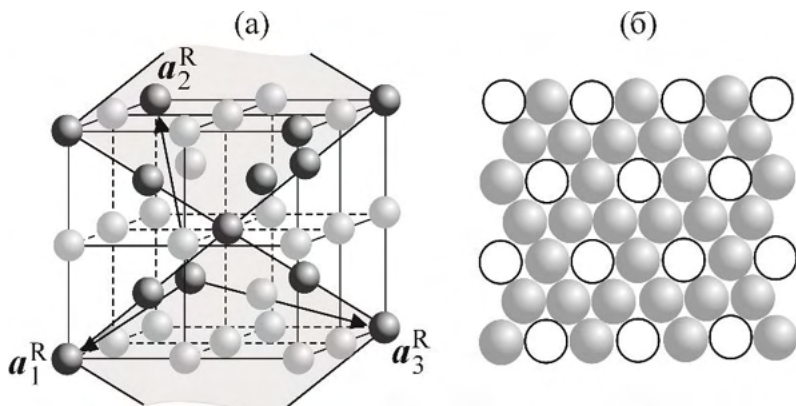


Рис. 6.29. (а) Связь между ячейкой ОЦК структуры (тонкие линии) с решеткой ромбоэдрической структуры, образующейся при переходе ОЦК-тридимит. Векторами показан базис ромбоэдрической ячейки. Черные и серые сферы – смесь атомов кислорода и вакансий (см. текст). (б) Расположение атомов в плоскости  $(001)_{\text{hex}}$  тридимита. Серые сферы и белые круги – атомы кислорода и вакансии, соответственно.

Уже простой анализ соотношений (6.25) указывает на то, что переход ОЦК-тридимит описывается двумя параметрами порядка, преобразующимися по (1) шестимерному представлению  $[\tau_1(\mathbf{k}_9)]$  группы симметрии прафазы  $Im\bar{3}m$ , отнесенном в разделе 6.2.1 к механизму упорядочения, с равновесными значениями  $(0, \eta, 0, -\eta, 0, -\eta)$ , и (2) двенадцатикомпонентным параметром порядка (комбинация упорядочения и смещения), преобразующимся по  $[\tau_4(\mathbf{k}_4)]$  и имеющим равновесные значения  $(\zeta, -\zeta, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0)$ . Расчетные параметры элементарной ячейки тридимита  $a_{tr}^c = 5.023 \text{ \AA}$  и  $c_{tr}^c = 8.20 \text{ \AA}$  оказываются весьма близки к экспериментально найденным ( $a_{tr}^{exp} = 5.03 \text{ \AA}$ ,  $c_{tr}^{exp} = 8.22 \text{ \AA}$  [81]), то есть в этом случае нет необходимости в заметных дополнительных макроскопических деформациях.

#### 6.6.2.5. $\beta$ -Кристобалит

Структура  $\beta$ -кристобалита ( $Fd\bar{3}m$ ,  $Z=2$ ) [82] и соответствующая ей ОЦК прафаза, решетка которой заполнена

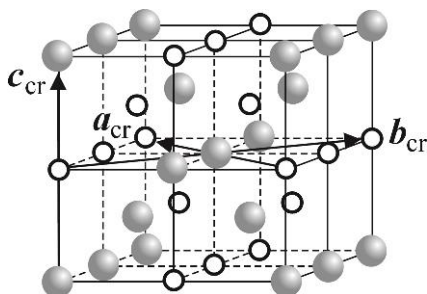


Рис.6.30. Базисные векторы решетки  $\beta$ -кварца, ориентированные относительно решетки ОЦК прототипа не искаженной деформацией Бейна. Серые сферы – атомы кислорода, белые кружки – вакансии.

атомами кислорода наполовину ( $x=1/2$ ), показаны на Рис.6.30. Базисные векторы элементарных ячеек двух структур связаны следующими уравнениями:

$$\mathbf{a}_{cr}^{\beta} = 2(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2), \quad \mathbf{b}_{cr}^{\beta} = 2(\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2), \quad \mathbf{c}_{cr}^{\beta} = 2\mathbf{a}_3. \quad (6.26)$$

Принципиальной составляющей механизма виртуального перехода ОЦК– $\beta$ -кварц является упорядочение, которое локализует атомы кислорода в позициях 4(c) и 4(d). Этот процесс формирует структуру тетрагональной симметрии ( $I4_1/amd$ ,  $Z=2$ ), которая превращается в «идеальную» структуру  $\beta$ -кварца макроскопическим искажением типа деформации Бейна, состоящая в растяжении вдоль оси  $c$  тетрагональной ячейки и сжатии вдоль перпендикулярных ей осей второго порядка. В результате такой деформации (см. разделы 5.4.1-2) атомы кислорода оказываются в позиции 4(c) ГЦК ячейки, а атомы распределяются по тетраэдрам  $SiO_4$  в соответствии с «правилом алмаза» то есть в позиции 2(a) структуры. Для  $\beta$ -кварца в [83] предполагалась и «неидеальная» структура ( $I\bar{4}2d$ ,  $Z=2$ ), которая может быть выведена из ГЦК смещениями атомов кислорода из позиции 4(c) в 4(d) при сохранении положения атомов кремния  $Si$  в позиции 2(a). Аналогично, структура  $\alpha$ -кварца ( $P4_12_12$ ,  $Z=4$ ) может быть получена из структуры  $\beta$ -кварца малыми вращениями

тетраэдрических  $SiO_4$ , которые переместят атомы кислорода из позиции 2(a) в 4(a) новой структуры. Связь между базисными векторами элементарных ячеек структур  $\alpha$ - и  $\beta$ -кристобалита выражают следующие уравнения:

$$\mathbf{a}_{cr}^{\alpha} = \mathbf{c}_{cr}^{\beta}, \mathbf{b}_{cr}^{\alpha} = \mathbf{a}_{cr}^{\beta}, \mathbf{a}_{cr}^{\alpha} = \mathbf{a}_{cr}^{\beta} + \mathbf{b}_{cr}^{\beta} + \mathbf{c}_{cr}^{\beta}. \quad (6.27)$$

Параметр порядка перехода ОЦК– $\beta$ -кристобалит преобразуется по тому же неприводимому представлению  $\tau_1(\mathbf{k}_9)$ , что и переходы ОЦК-тридимит и ОЦК-коэсит, но набор ненулевых его компонент иной, а именно,  $(0, 0, -\eta, \eta, \eta, \eta)$ . Сравнение вычисленных параметров решетки  $a_{cr}^c = b_{cr}^c = 8.2 \text{ \AA}$  и  $c_{cr}^c = 5.8 \text{ \AA}$  с экспериментально определёнными  $a_{cr}^{exp} = 7.05 \text{ \AA}$  [82] указывает на необходимость участия «модифицированного» механизма деформации Бейна, которая должна восстановить ГЦК структуру кристобалита. Это потребует сжатия решетки по направлениям  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$  на 13%, а вдоль  $\mathbf{c}$  на  $\cong 21\%$ . Тетрагональная структура, предложенная для  $\beta$ -кристобалита индуцируется параметром порядка, преобразующимся по трехмерному неприводимому представлению  $\tau_8(\mathbf{k}_{11})$  пространственной группы  $Fd\bar{3}m$ . Еще один параметр порядка этой же группы  $[\tau_4(\mathbf{k}_{10})]$  опишет переход  $\beta$ – $\alpha$  между двумя модификациями кристобалита, где  $\mathbf{k}_{10}$  задает точку X на поверхности ГЦК зоны Бриллюэна.

#### 6.6.2.6. $CaCl_2$ -тип $SiO_2$

Ромбическая модификация  $SiO_2$  ( $Pnmm$ ,  $Z=2$ ), которая была получена при сжатии материала до 350 кбар методом ударных волн [84], имеет структуру слегка искаженного стишовита, в которой атомы кислорода смещены в позицию общего положения в плоскости  $(x, y)$  на равные расстояния вдоль  $x$  и  $y$  (см. Рис.6.23б).

Проще всего описать такое искажение, используя структуру типа рутила в качестве исходной и идентифицируя активное неприводимое представление  $\tau_5(\mathbf{k}_{17})$  из центра тетрагональной зоны Бриллюэна. Но в целях унификации описания полиморфных моди-

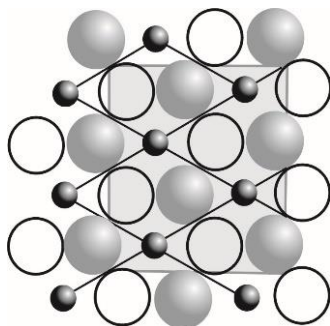


Рис.6.31. Вложение ячейки структуры  $\alpha\text{-PbO}_2$  в гексагональную решетку.

фикаций  $\text{SiO}_2$  укажем, что это искажение преобразуется по тому же неприводимому представлению  $\tau_4(\mathbf{k}_9)$ , что и в случае перехода ОЦК-стишовит. Структура же  $\text{CaCl}_2\text{-SiO}_2$  получается при возникновении неравенства двух ненулевых компонент соответствующего параметра порядка  $(\eta_1, \eta_2, 0, 0, 0, 0)$ . Рассчитанные параметры элементарной ячейки новой структуры ( $a_{CC}^c = 4.06 \text{ \AA}$ ,  $b_{CC}^c = 2.9 \text{ \AA}$ ) значительно отличаются от экспериментально полученных величин ( $a_{CC}^{exp} = 4.09 \text{ \AA}$ ,  $b_{CC}^{exp} = 3.79 \text{ \AA}$ ,  $c_{CC}^{exp} = 4.50 \text{ \AA}$  [84]) и указывают на участие механизма несобственных макроскопических деформаций:  $e_{xx} = e_{yy} = 7.3\%$ ,  $e_{zz} = -17.9\%$ ,  $e_{xy} = 8.8\%$ .

#### 6.6.2.7. $\alpha\text{-PbO}_2\text{-}m\text{-}n \text{ SiO}_2$

Колумбит (структурный тип  $\alpha\text{-PbO}_2$ , пр.гр.  $Pbcn$ ,  $Z=4$ ) был синтезирован под давлением выше 350 кбар и температуре более  $1000^\circ\text{C}$  [85]. На Рис.6.31 показано вложение элементарной ячейки этой структуры в гексагональную типа  $\text{FeN}$ , которая, в свою очередь, является деформированной ОЦК структурой [деформация Бюржера, показана плоскость  $(110)_{\text{ОЦК}} // (001)_{\text{ГПУ}}$ ]. Соотношения между базисными векторами ОЦК структуры и структуры колумбита имеют следующий вид:

$$\mathbf{a}_{\text{col}} = \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3, \quad \mathbf{b}_{\text{col}} = 2(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2), \quad \mathbf{c}_{\text{col}} = -\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2. \quad (6.28)$$

При виртуальном переходе ОЦК– $\alpha\text{-PbO}_2$  атомы кислорода, которые упорядочены в ОЦК структуре, оказываются в позиции 8(d). Атомы кремния, первоначально разупорядоченные по октаэдрически координированной позиции 3(b), упорядоченным образом занимают позиции 4(c) новой структуры. Такой процесс формирования комбинирует два механизма: (1) смещения типа Бюргерса, при котором атомы кислорода сдвигаются вдоль направлений  $[110]_{\text{ОЦК}}$  и  $[1\bar{1}0]_{\text{ОЦК}}$ , приводя к гексагональной укладке кислородных атомов в плоскости  $(110)_{\text{ОЦК}}$ ; (2) упорядочение атомов кремния на позиции 2(a) гексагональной структуры.

Первый из механизмов, участвующих в виртуальном превращении  $\text{SiO}_2$  из ОЦК в структуру типа  $\alpha\text{-PbO}_2$ , преобразуется по уже неоднократно упоминавшемуся, как, например, в случае стишовита, неприводимому представлению  $\tau_4(k_9)$ . Параметр порядка дополнительного упорядочения атомов кремния по гексагональным позициям преобразуется по неприводимому представлению  $\tau_2(k_8)$ , ненулевыми оказываются две из шести его компонент  $(\eta, 0, 0, \eta, 0, 0)$ . Для оценки дополнительных макроскопических деформаций сравниваем расчетные параметры элементарной ячейки новой полиморфной модификации ( $a_{\text{PbO}}^c = c_{\text{PbO}}^c = 4.06 \text{ \AA}$  и  $b_{\text{PbO}}^c = 5.8 \text{ \AA}$ ) с экспериментально найденными ( $a_{\text{PbO}}^{\text{exp}} = 4.181$ ,  $c_{\text{PbO}}^c = 3.842 \text{ \AA}$  and  $b_{\text{PbO}}^{\text{exp}} = 4.617 \text{ \AA}$ ) и заключаем, что необходимо сжатие решетки вдоль всех трех направлений  $z$  ( $e_{xx} = e_{yy} = 2.9\%$ ,  $e_{zz} = 17.9\%$ ) и растяжение вдоль диагонали  $(x, y)$  ( $e_{xy} = -4.4\%$ ).

### 6.6.3. Исходная ОЦК структура: степень заполнения атомами и плотность материала

На рисунке 6.32 представлены теоретическая схема связей полиморфов  $\text{SiO}_2$  с их общей ОЦК прафазой, вытекающая из рассмотренной выше модели. Возможность существования при высоких давлениях ОЦК структуры для молекул  $\text{SiO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  ранее предполагалась рядом авторов [86-88], как конфигурации, позволяющей упаковать комплексы  $AB_2$  максимально плотным образом, чего можно было бы достичь путем повышения давления. Такая же



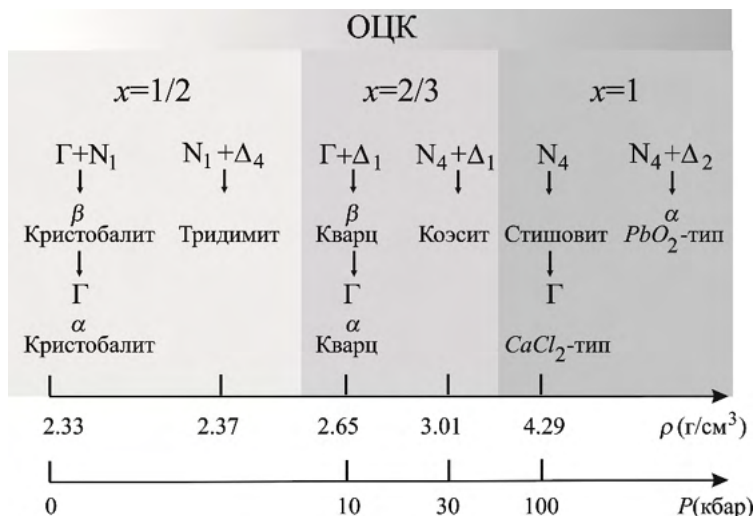


Рис.6.32. Связь между прафазой ОЦК и полиморфными модификациями  $SiO_2$ , описанными в настоящем разделе. Греческими и латинскими буквами обозначены точки ОЦК зоны Бриллюэна, относящиеся к механизмам виртуальных переходов, выше указаны соответствующие степени заполнения ОЦК структуры атомами. Внизу даны плотности полиморфных модификаций и давление, при котором они стабильны.

структура является наиболее реалистичной для расположения тетраэдрически координированных кластеров  $AB_2$  (в противоположность ГЦК и ГПУ их упаковке), способной даже образовываться локально в расплавах в предпереходной области при приближении к температуре кристаллизации. ОЦК кластер реализует наилучшим образом тетраэдрическую и октаэдрическую ориентацию химических связей, создавая мотив, типичный для ковалентно связанных  $AB_2$  полиморфов.

Рисунок 6.32 позволяет понять, что имеет место простая связь между давлением  $P$ , плотностью  $\rho$  и степенью заполнения  $x$  ОЦК решетки атомами кислорода, а также их влияние на структурные изменения в  $SiO_2$ . У фаз низкого давления (кристаллит, тридимит) наблюдается наинизшая плотность  $\sim 2.35$  г/см³ и

минимальная степень заполнения  $x=1/2$ . При возрастании давления до 80 кбар плотность возрастает уже до  $2.65 \div 3$  г/см<sup>3</sup>, а степень заполнения увеличивается до  $x=2/3$ . При давлениях выше 80 кбар плотность материала достигает величины  $\sim 4.3$  г/см<sup>3</sup> и структура прафазы становится полностью заполненной атомами кислорода ( $x=1$ ). Такая явная связь параметров  $P$ ,  $\rho$  и  $x$  указывает на морфотропный характер последовательности реконструктивных переходов между полиморфами, которые превращаются друг в друга под действием давления: тридимит  $\rightarrow$  кристобалит  $\rightarrow$  кварц  $\rightarrow$  коэсит  $\rightarrow$  стишовит  $\rightarrow \dots$ , то есть степень заполнения ОЦК прафазы играет роль концентрации в открытых системах, таких, как твердые растворы.

Следует отметить, что наличие вакансий в ОЦК решетке, предполагаемое в вышеизложенной модели, должно способствовать аморфизации материала, так как создает условия для некоррелированного образования кластеров  $SiO_2$ , которое, в свою очередь, способно приводить в области промежуточных значений степени заполнения ( $x=2/3$ ) к образованию микрокристаллических агломератов с разной степенью порядка и деформации относительно прафазы ОЦК. Такие микрокристаллы наблюдались методами электронной микроскопии при аморфизации кварца [89]. Следовательно, аморфная фаза  $a-SiO_2$  может рассматриваться как ансамбль микрокристаллических областей с разной координацией, которая в своей совокупности не совместима с кристаллическим периодическим порядком.

#### **6.6.4. ОЦК структура прафазы: японские двойники в кварце**

Одним из следствий наличия ОЦК прафазы для кварца служит существование так называемых японских двойников, ортогональных друг другу, которые наблюдаются в обеих его модификациях, в  $\beta$ - и  $\alpha$ -кварце [73]. Из кристаллогеометрии описанного выше виртуального перехода ОЦК– $\beta$ -кварц, следует что ориентация приобретаемых осей шестого порядка в структуре упорядоченной фазы совпадает с направлениями  $[120]_{\text{ОЦК}}$  и

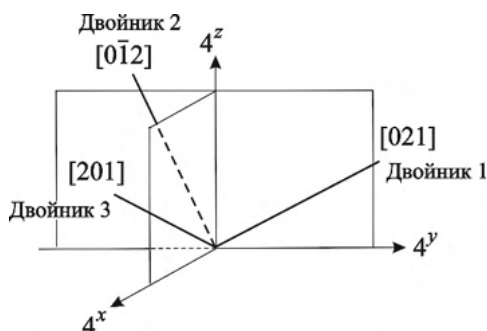


Рис.6.33. Ориентационные двойники (домены), соответствующие направлениям  $[021]$  (двойник 1),  $[0\bar{1}2]$  (двойник 2), и  $[201]$  (двойник 3) кубической структуры.

$[0\bar{1}2]_{\text{ОЦК}}$  (Рис.6.33), которые переходят друг в друга под действием оси четвертого порядка  $4^x$ , а ось  $4^z$  преобразует их в  $[201]_{\text{ОЦК}}$ , то есть соответствующие двойники ортогональны. Более того, структура стенок, разделяющих японские двойники, должна быть производной от ОЦК прафазы, то есть представлять собой искаженное механизмом Бейна сечение ОЦК структуры усредненной ромбической симметрии. Чтобы установить симметрию границы между двойниками 1  $\sim (\zeta, -\zeta, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0)$  и 2  $\sim (0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, \zeta, -\zeta, 0, 0)$ , следует воспользоваться описанием механизма, предложенного в разделе 6.6.2.3 для перехода ОЦК– $\beta$ -кварц. Механизм такого перехода описывается двумя различными, двенадцати- и шестимерным, параметрами порядка, преобразующимися по неприводимым представлениям  $\tau_3(k_4)$  и  $\tau_1(k_8)$ , соответственно. При перемещении внутри стенки на средней плоскости  $S_m$ , в минимальной степени затронутой деформациями, двенадцати-мерный параметр порядка переходит от равновесного значения  $(\zeta, -\zeta, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0)$  к  $(0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, \zeta, -\zeta, 0, 0)$ . Следовательно, он имеет нулевые значения всех компонент на поверхности  $S_m$  и не оказывает никакого влияния на ее форму. В отличие от этого, шестикомпонентный параметр порядка изменяется от  $(\eta, 0, 0, \varepsilon^* \eta, 0, 0)$  к  $(\varepsilon^* \eta, \eta, 0, 0, 0, 0)$  и, следовательно, компоненты  $\zeta_1$  и  $\zeta_4$

испытывают скачок  $\pm(\zeta - \varepsilon^* \zeta)$  на поверхности  $S_m$ . Таким образом, поверхность  $S_m$  должна иметь *тетрагональную* структуру, соответствующую сечению ОЦК, подвергнутую искажению равно-весным параметром порядка  $[(\zeta - \varepsilon^* \zeta), 0, 0, (\varepsilon^* \zeta - \zeta), 0, 0]$ . Следовательно, на поверхности  $S_m$  компонента деформации  $M_{yz}$  изменяет знак, а  $M_{yy}$  и  $M_{zz}$  испытывают скачок  $\pm(\zeta_1 - \zeta_4)$  без смены знака [90], и поверхность  $S_m$ , как и вся стенка, разделяющая двойники 1 и 2, будет деформирована вдоль осей  $y$  и  $z$ .

## 6.7. Литература

1. Н. Парсонидж, Л. Стейвли, *Беспорядок в кристаллах*. В 2-х томах. Пер. с англ. (Мир, Москва, 1982).
2. *Order-Disorder Transformations in Alloys*, ed. H. Warlimont (Springer Verlag, Berlin, 1974).
3. A. Guinier, G. B. Bokij, K. Boll-Dornberger, et al. *Acta Cryst.* A **40** (1984) 399.
4. K. Dornberger-Schiff, *Acta Cryst.* **9** (1956) 593.
5. А. Верма, П. Кришна, *Полиморфизм и политунизм в кристаллах*. Пер.с англ.(Мир, Москва, 1969).
6. D. P. Varn and G. S. Canright, *Acta Cryst.* A **57** (2001) 4.
7. G. Canright and G. Watson, *J. of Stat. Physics.* **84** (1996) 1095.
8. D. A. Young, *Phase Diagrams of the Elements* (University of California Press, Barkcley, 1991).
9. J. C. Dugdale and J. P. Frank, *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)* A **257** (1964) 1.
10. A. Jayaraman, *Phys. Rev.* A**139** (1965) 690.
11. G. J. Piermarini and C. E. Weir, *Science* **144** (1964) 69.
12. O. S. Edwards and H. Lipson, *Proc. Roy. Soc. (London)* A **180** (1942) 268.
13. K. Lonsdale, *Nature* **155** (1945) 572; C. V. Raman, *Nature* **156** (1945) 22.
14. M.T.Sebastian and P. Krishna, *Random, Non-Random and Periodic faults in Crystals* (Gordon and Breach, New York, 1994).
15. P. V. Hobbs, *Ice Physics* (Clarendon Press, Oxford, 1974).

16. Н. В. Белов, *Структура неорганических кристаллов и металлических фаз* (Изд. АН СССР, Москва, 1947).
17. J. P. Frank, *Phys. Rev. B* **22** (1980) 4315.
18. J. P. Frank and W. B. Daniels, *Phys. Rev. Lett.* **44** (1980) 259.
19. Z. Nishiyama, *Martensitic Transformations* (Academic Press, New York, 1978).
20. J.O. Nelson and C.J. Altstetter, *Trans. AIME* **230** (1964) 1577.
21. A. Goldsmith, *Handbook of Thermophysical Properties of Solid Materials. I. Elements* (Pergamon Press, Oxford, 1961) p. 142.
22. S.M. Shapiro and S. Moss, *Phys. Rev. B* **15** (1977) 2726.
23. E.C. Svensson, B.M. Powell, D.B. Woods, and W. Teuchert, *Can. J. Phys.* **57** (1979) 253.
24. F. Frey, W. Prandl, J. Schneider, C. Zeyen, and K. Ziebeck, *J. Phys. F: Met. Phys.* **9** (1979) 603.
25. N. Wakabayashi, R.H. Schermand, and H.G. Smith, *Phys. Rev. B* **25** (1982) 5122.
26. B. Strauss F. Frey, W. Petry, J. Trampenau, K. Nikolaus, S.M. Shapiro, and J. Bossy, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 6035.
27. O.S. Edwards and H. Lipson, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **180** (1942) 268.
28. O. Blaschko, G. Krexner, J. Pleschiutchnig, G. Ernst, C. Hitzenberger, H.P. Karnthaler, and A. Korner, *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 2800.
29. T. Onozuka, S. Yamaguchi, M. Hirabayashi, and T. Wakiyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **37** (1974) 687.
30. R. Adams and C. Altstetter, *Trans. AIME* **242** (1968) 139.
31. C.S. Yoo, P. Soderlind, and H. Cynn, *J. Phys.: Condens. Matter* **10** (1998) L311.
32. F. Frey and H. Boysen, *Acta Crystallogr. A* **37** (1981) 819.
33. Ref. [21], p. 233.
34. J.E. Bidaux, R. Schaller, and W. Benoit, *Acta. Metall.* **37** (1989) 803.
35. J.A. Krumhansl and R.J. Gooding, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 3047.
36. Б. С. Бокштейн, Ю. Б. Войтовский, Г. С. Никольский, И. М. Разумовский, *ЖЭТФ* **64** (1973) 553.

37. V.P. Dmitriev, P. Toledano, V.I. Torgashev, and E.K.H. Salje, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 11911.
38. H. Jagodinski, *Acta Crystallogr.* **7**(1954) 300.
39. V. Dmitriev, P. Toledano, A.M. Figueiredo Neto, and I.V. Lebedyuk, *Phys. Rev. E* **59** (1999) 771.
40. H. Bibring and F. Sebillieu, *Rev. Met.* **52** (1955) 569.
41. P. Gaunt and J.W. Christian, *Acta Metall.* **7** (1959) 529.
42. A.Yu. Babkevich, F. Frey, and H. Kahlert, *Philos. Mag. A* **72**, (1995) 1341.
43. S. Kajiwarra, *Jpn. J. Appl. Phys.* **9**, (1970) 385.
44. T. Wartz and H.P. Karnthaler, *Philos. Mag. A* **73** (1996) 365, and references therein.
45. C. Hitzenberger, H.P. Karnthaler, and A. Korner, *Acta Metall.* **33** (1985) 1293.
46. C. Hitzenberger, H. Karnthaler, and A. Korner, *Acta Metall.* **36** (1988) 2719.
47. T. Waitz and H.P. Karnthaler, *Phase Transitions* **67** (1999) 695.
48. B.I. Nikolin, A.Yu. Babkevich, T.V. Izdkovskaya, and S.N. Petrova, *Acta Metall. Mater.* **41** (1993) 513.
49. S.A. Demin, A.A. Nekrasov, and A.I. Ustinov, *Acta Metall. Mater.* **41** (1993) 2091.
50. J.W. Christian, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **206** (1951) 61.
51. Z.S. Basinski and J.W. Christian, *Philos. Mag.* **44** (1953) 791.
52. A. Seeger, *Z. Metallkd.* **44** (1956) 247; **47** (1956) 653.
53. W. Bollmann, *Acta Metall.* **9** (1961) 972.
54. H. Fujita and S. Veda, *Acta Metall.* **20** (1972) 759.
55. G.B. Olson and M. Cohen, *Metall. Trans. A* **7** (1976) 1897.
56. S. Mahajan, M.L. Green, and D. Brasen, *Metall. Trans. A* **8** (1977) 283.
57. J. Singh and S. Ranganathan, *Phys. Status Solidi A* **73** (1981) 243.
58. D. Pandey and S. Lele, *Acta Metall.* **34** (1986) 415.
59. J.-C. Toledano and P. Toledano, *Phys. Rev. B* **21** (1980) 1139.
60. T. Waitz and H.P. Karnthaler, *Acta Metall.* **45** (1997) 837.
61. J.-C. Toledano and P. Toledano, *Phys. Rev. B* **16** (1976) 386.
62. C.S. Yoo, H. Cynn, P. Soderlind, and V. Iota, *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000) 4132.

63. P. Toledano and V. Dmitriev, *Reconstructive Phase Transitions* (World Scientific, Singapore, 1996).
64. H. Lipson and A. R. Stokes, *Nature* **149** (1942) 328.
65. W. H. Bragg, *Proc. Phys. Soc. (London)* **33** (1921) 304; W. Ehrenberg, *Z. Krist.* **63** (1926) 320.
66. J. D. Bernal, *Proc. Roy. Soc. (London)* **106A** (1924) 749; O. Hassel and H. Mark, *Z. Physik* **25** (1924) 317.
67. F. P. Bundy and J. S. Kasper, *J. Chem. Phys.* **46** (1967) 3437.
68. M. J. Buerger, in *Phase Transformations in Solids*, eds. E. Smoluchowski, J. Mayer and W. A. Weil (Wiley, New York, 1951), p. 183.
69. Л. Паулинг, *Природа химической связи*. Пер. с англ. (ГНТИ химической литературы, Москва - Ленинград, 1947), Гл. 4.
70. M. P. Kulakov and S. Z. Shmurak, *Phys. Stat. Sol. A* **59** (1980) 147.
71. O. Brafman and I. T. Steinberger, *Phys. Rev.* **143** (1966) 501.;
72. B. A. Abdikamalov, M. P. Kulakov, V. Sh. Shekhtman and S. Z. Shmurak, *Sov. Physics: Solid State* **17** (1975) 2262.
73. У. Л. Брэгг, Г. Ф. Кларингбулл, Кристаллическая структура минералов. Пер. с англ. (Мир, Москва, 1967)
74. Lin-gun Liu and W. A. Basset, *Elements, Oxides, Silicates* (Oxford University Press, New York, 1986).
75. R. B. Sosman, *The Phase of Silica* (Rutgers University Press, New Brunswick, NJ, 1965).
76. L. G. Liu, in *High Pressure Research in Geophysics*, edited by S. Akimoto and M. H. Manghnani (CAPI, Tokyo, 1982), p. 349.
77. L. G. Liu, W. A. Bassett, and T. Takahashi, *J. Geophys. Res.* **79** (1974) 1160.
78. E. C. T. Chao, J. J. Fahey, and J. Littler, *J. Geophys. Res.* **67** (1962) 419.
79. О.В.Ковалев, *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп* (Наука, Москва, 1986).
80. T. Zoltai and M. J. Buerger, *Z. Kristallogr.* **111** (1959) 129.
81. J. E. Fleming and H. Lynton, *Phys. Chem. Glasses*, **1** (1960) 148.
82. R. W. G. Wyckoff, *Z. Kristallogr.* **62** (1925) 189.
83. W. Nieuwenkamp, *Z. Kristallogr.* **92** (1935) 82.
84. K. T. Park, K. Terakura, and V. Matsui, *Nature* **336** (1988) 670.

85. L. G. Liu, W. A. Bassett, and J. Sharpy, *J. Geophys. Res.* **78** (1978) 2301.
86. H. Sowa, *Z. Kristallogr.* **184** (1988) 257.
87. R. H. Hazen, W. L. Finger, R. J. Hemley, and H. K. Mao, *Solid State Commun.* **72** (1989) 507.
88. V. Dmitriev, S. Rochal and P. Toledano, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 553.
89. K. J. Kingma, C. Meade, R. J. Hemley, *et al.*, *Science* **259** (1993) 666.
90. V. Dmitriev, P. Toledano, V. Torgashev and E. K. H. Salje, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 11911.



## Глава 7

### Фазовые Переходы из Изотропного Состояния: Кристаллизация

#### 7.1. Введение

Хотя во всех известных материалах при тех или иных условиях происходит переход из жидкого в кристаллическое состояние, такие фазовые превращения считаются наиболее трудными для теоретического описания. Уже в своих первых революционных работах, представивших феноменологический метод анализа фазовых переходов, основанный на учете симметрии систем [1], Л.Д.Ландау обсуждал процесс кристаллизации из изотропного жидкого состояния в периодическое кристаллическое. Однако в работе [1] это было скорее мотивирующее введение, чем строгое рассмотрение перехода. Главная сложность рассмотрения состоит в том, что кристаллизация типично происходит как переход *сильного I-го рода*, а феноменологическая теория Ландау оперирует свободной энергией в виде *ограниченного* разложения по *малым значениям* параметра порядка. Тем не менее, позже было предположено, что если процесс кристаллизации не проявляет признаков такой сильной первородности (например, переход скачкообразный, но скрытая теплота мала), то можно воспользоваться термодинамической моделью, в которой разложение свободной энергии ограничено членами четвертой степени, но присутствует кубический инвариант (кристаллизация симметричных объектов, описываемая ска-

лярным параметром порядка) [1], или степени в разложении энергии только четные (кристаллизация асимметричных объектов, параметр порядка – псевдоскаляр), но добавлены члены, учитывающие наличие в изотропном состоянии сильных гетерофазных флуктуаций параметра порядка [2], что приведет к «срыву» непрерывного поначалу перехода в скачкообразный режим.

Для преодоления указанного ограничения феноменологической теории было предложено рассматривать два типа периодических структур: (1) *обычные кристаллы*, в которых атомы строго локализованы в узлах регулярных решеток, и (2) *когерентные кристаллы*, характеризующиеся слабо модулированным распределением плотности вероятности распределения атомов [3]. К последним относится обширный класс материалов – термотропные жидкие кристаллы, в которых фазовый переход из изотропного состояния в периодически модулированные структуры происходит как переход слабого первого рода. В противоположность таким материалам, все известные простые жидкости, включая расплавы металлов и сплавов, кристаллизуются переходом сильно первого рода и все они относятся к классу (1). Группу соединений, объединяющих оба класса, составляют так называемые лиотропные жидкие кристаллы (другой термин – комплексные жидкости), которые представляют собой регулярные молекулярные системы, состоящие из амфифильных органических молекул, растворенных в жидкости, чаще всего в воде.

В этой главе мы продемонстрируем, как феноменологическая теория описывает различные типы кристаллизационного процесса, и обсудим те модификации, в которых она нуждается в конкретных случаях переходов из изотропного в периодическое состояние.

## 7.2. Слабая кристаллизация в классической теории Ландау

Первый этап кристаллизационного процесса в изотропной жидкости состоит в появлении коротковолновой слабой модуляции плотности. Нормированная амплитуда модуляции  $\rho = \rho_{\text{short}}/\rho_0$  может служить параметром порядка такого фазового перехода [1].

Функция  $\rho_{\text{short}} = (\rho_0 - \rho_d)$  выражает разность распределения плотности в жидком ( $\rho_{\text{short}} = 0$ ) и твердом кристаллическом ( $\rho_{\text{short}} \neq 0$ ) состоянии. Параметр порядка  $\rho$  является скаляром, поэтому соответствующий потенциал Ландау  $F(\rho)$  (неравновесная свободная энергия) должен содержать кубический инвариант. Следовательно, кристаллизация обязана быть переходом первого рода, что полностью соответствует экспериментальным наблюдениям. Поскольку классическая теория Ландау применима только для переходов с *малым* параметром порядка, в рамках этой теории могут рассматриваться только фазовые переходы из изотропного в анизотропное состояние со *слабо модулированной плотностью*. Именно такие переходы и принято называть *слабой кристаллизацией*. Исчерпывающий обзор результатов, полученных в рамках теории Ландау для процессов слабой кристаллизации можно найти в публикациях [4,5].

Группой симметрии изотропного состояния является расширенная евклидова группа  $\tilde{E}_3$ , которая включает все непрерывные собственные и несобственные вращения и трансляции в трехмерном пространстве [6]. Следует помнить, что в системах с бесконечной степенью вырождения флуктуации являются немалыми при любой температуре даже в анизотропном состоянии [7]. Именно поэтому любые модели слабой кристаллизации должны учитывать эти случайные отклонения от равновесных значений параметра порядка.

Подобно формализму волн плотности (см. Главу 4) средняя плотность  $\langle \rho \rangle$  представляется суммой бесконечного ряда Фурье, но затем, не теряя общности, ограничиваются несколькими характеристическими гармониками. Тогда

$$\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle = 2 \cdot \text{Re} \sum_{j=1}^N a_j \cdot \exp(i\mathbf{q}_j \cdot \mathbf{r}),$$

где  $N$  это число учтенных гармоник, а  $a_j$  их амплитуды. Вследствие отсутствия в изотропной жидкости базисной длины, логичным выглядит учет флуктуаций и амплитуд гармоник, и их волновых векторов. Свободная энергия  $f(\rho)$  как функция параметра порядка  $\rho$

и его флуктуаций в Фурье-пространстве выглядит типичным разложением потенциала Ландау:

$$\begin{aligned}
 f(\rho) &= \frac{F(\rho)}{V} = \sum_{\mathbf{q}} \omega(\mathbf{q}) \rho(\mathbf{q}) \rho(-\mathbf{q}) \\
 &- \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3} \lambda_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) \rho(\mathbf{q}_1) \rho(\mathbf{q}_2) \rho(\mathbf{q}_3) \\
 &+ \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4} \lambda_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4) \rho(\mathbf{q}_1) \rho(\mathbf{q}_2) \rho(\mathbf{q}_3) \rho(\mathbf{q}_4), \quad (7.1)
 \end{aligned}$$

здесь  $V$  - объем системы, а  $|\mathbf{q}_i| = |\mathbf{q}|$  [5]. Так как  $\rho(\mathbf{q}_i)$  это фурье-компоненты поля  $\rho$ , а  $f(\rho)$  - действительный функционал, суммирование в (7.1) должно выполняться для  $\sum_i \mathbf{q}_i = 0$ , то есть по таким конфигурациям векторов, которые образуют в обратном пространстве равносторонние многоугольники. Например, кубический инвариант существует только если из  $\{\mathbf{q}_i\}$  можно построить равносторонние треугольники, члены четвертого порядка соответствуют либо комбинациям  $\pm \mathbf{q}_i$  с  $\pm \mathbf{q}_j$ , либо если четыре равных вектора  $\mathbf{q}_i$  образуют неплоский четырехугольник.

Параметр порядка  $\rho$  это переменная, обеспечивающая коротковолновые модуляции, поэтому коэффициенты в разложении Ландау (7.1) могут зависеть еще и от векторов  $\mathbf{q}$ . Межатомные взаимодействия устанавливают масштаб, определяющий период модуляции при кристаллизации, и поэтому зависимость от соответствующих векторов должна быть включена в члены второго порядка. Эти члены должны быть малы вблизи точки фазового перехода внутри сферы радиуса  $|\mathbf{q}| = q_0$ . Тогда коэффициент при квадратичном члене принимает вид

$$\omega(\mathbf{q}) = t_n + b(\mathbf{q} - \mathbf{q}_0)^2, \quad (7.2)$$

где  $t_n = \alpha(T - T_C)/T_C$  это нормализованная (безразмерная) температура,  $T_C$  - температура потери устойчивости фазы, а  $\alpha$  и  $b$  - феноменологические константы.

Внутри и вблизи упомянутой выше сферы  $|\mathbf{q}| = q_0$  критический волновой вектор  $|\mathbf{q} - \mathbf{q}_0| \ll q_0$ , и квадратичный член в (7.2) можно аппроксимировать выражением

$$(\mathbf{q} - \mathbf{q}_0)^2 \cong \frac{(q^2 - q_0^2)^2}{4q_0^2}.$$

Тогда потенциал Ландау (7.1) преобразуется в

$$F = \int d^3r \left\{ a_1 \rho^2 + \frac{\beta}{8q_0^2} [(\nabla^2 + q_0^2)\rho]^2 - b_1 \rho^3 + a_2 \rho^4 \right\}. \quad (7.3)$$

В потенциале Ландау в форме (7.3), введенном для описания слабой кристаллизации, выделяются два вклада: (1) градиентный член, учитывающий влияние флуктуаций и (2) неравновесная часть свободной энергии. Минимизируя эту последнюю, находят равновесную звезду векторов  $\mathbf{q}$  модуляции и равновесные значения компонент параметра порядка.

Сравнивая стандартные термодинамические модели, представленные в Главе 2 (теории среднего поля), и модель слабой кристаллизации из изотропной жидкости, можно отметить два момента. Во-первых, нефлуктуационная часть потенциала, минимумы которой определяют кристаллогеометрию твердого состояния, подобна стандартным моделям теории Ландау [раздел 1.3.3.3(б)]. Следовательно, соответствующий переход слабого первого рода происходит вблизи точки Ландау ( $a_1 = b_1 = 0$ ), которая есть изолированная точка перехода второго рода на линии переходов первого рода (см. [1] и раздел 1.3.3.2д). Во-вторых, особенности описания эффектов, индуцированных флуктуациями параметра порядка. Мы уже подчеркивали, что в изотропной системе флуктуации параметра порядка могут играть существенную роль даже вдали от точки перехода. Уравнение (7.3) математически выражает это утверждение. В отличие от кристаллических систем, в которых градиентный член пропорционален  $\nabla^2$  (см. раздел 5.6.1), амплитуда флуктуаций в изотропной системе описывается градиентным членом четвертой степени  $\nabla^4$ . Это и подтверждает заключение, что

даже малые флуктуации могут существенно затрагивать процесс слабой кристаллизации.

В теории слабой кристаллизации нахождение всех возможных структур, которые могли бы возникнуть переходом слабого первого рода, оказывается непростой задачей – группа исходной фазы непрерывная, а параметр порядка  $\rho$  имеет бесконечное число компонент, то есть необходимо учесть как бесконечное число векторов  $q_i$ , определяющих кристаллические решетки, так и бесконечное число фурье-гармоник, описывающих возможные структуры. Однако, если принять условие  $\langle \rho \rangle \ll 1$ , то если слабая кристаллизация действительно происходит вблизи точки Ландау, функционал Ландау (7.3) гарантировано будет иметь четыре минимума, соответствующих четырем фазам: (1) изотропной жидкости как исходной фазе; (2) одномерно модулированной слоистой структуре, остающейся изотропной в перпендикулярной плоскости; (3) двумерно модулированной (цилиндрического типа) структуре и (4) объемно-центрированной кубической структуре [5].

Приходится, однако, сделать вывод, что теория слабой кристаллизации рассматривает лишь переходы слабого первого рода между жидким (однородным в пространстве) и подобными твердому телу состояниями (неоднородными, описываемыми характеристическим волновым вектором  $q_0$ ), в наших терминах называемыми фазами Ландау или неопределенными, то есть когерентными кристаллами, а вот предельных фазы, то есть обычные кристаллы не включены в рассмотрение. Для этих переходов характерно [4,5] наличие значительных флуктуаций параметра порядка  $\rho$ , распространяющихся в значительном объеме. Величина этих флуктуаций и их заметное влияние на систему определяется непрерывностью симметрии исходной фазы и малостью амплитуды модуляции плотности, а также ее «жидкой» природой (раствор, расплав и т.п.). Это и приводит к таким эффектам, как протекание фазового перехода кристаллизации первым родом даже в отсутствие в потенциале Ландау кубических членов по  $\rho$ .

На фазовых диаграммах систем, испытывающих переходы слабой кристаллизации, можно обнаружить как трехмерно-

периодические фазы различной симметрии, так и одномерно-периодические смектические, двумерно-периодические цилиндрические и даже аperiodические квазикристаллические фазы. Главным достижением теории слабой кристаллизации являются очевидные успехи в объяснении стабильности многочисленных и различных жидкокристаллических фаз, существующих в узких температурных интервалах в реальных соединениях. Стоит отметить также предсказание аномального поведения различных физических характеристик, в первую очередь, высокой вязкости, одной из основных экспериментально определяемых отличительных особенностей жидких кристаллов. Более того, теория устанавливает связи и соотношения между результатами различных по природе экспериментов: калориметрических, исследованиями динамики, дифракции и рассеяния рентгеновских лучей.

### **7.3. Переход «Жидкость - Твердое тело» в Обобщенном Феноменологическом Подходе**

Жидкая изотропная фаза граничит с самыми разными периодическими структурами на фазовых диаграммах простых металлов и сплавов, органических и неорганических соединений. Такие регулярно организованные в пространстве структуры представлены одномерными (слоевые, ламеллярные), двумерными (цилиндрические) и трехмерными упорядоченными (кубические, гексагональные, ромбоэдрические и т.д.) кристаллическими структурами и мезофазами. В последующих разделах в рамках обобщенного феноменологического симметричного подхода мы рассматриваем формирование периодических структур из изотропной жидкости, расплава или молекулярного раствора. Имея в виду именно это богатое разнообразие форм изотропных фаз (простые жидкости, молекулярные растворы и пр.), а также не меньшее разнообразие периодических структур, таких как обычные кристаллы, для которых характерна строгая локализация атомов в узлах кристаллической решетки, так и когерентных кристаллов, в которых вероятность для атомов и молекул находиться в междоузельном пространстве остается ненулевой, мы используем в

дальнейшем более общий термин «сегрегационный переход» вместо «кристаллизация» или «упорядочение».

### 7.3.1. Феноменологическая теория сегрегационных переходов

#### 7.3.1.1. Симметрия исходной фазы и пространство параметра порядка

Начнем наше рассмотрение, как обычно, с определения полной пространственной симметрии фаз. Группой симметрии изотропной фазы является расширенная евклидова группа  $\tilde{E}_3$ , которая представляет собой полупрямое произведение трехмерной группы непрерывных трансляций  $R_3$  и ортогональной группы  $O(3)$  непрерывных собственных и несобственных вращений в трехмерном же пространстве [6]. Мы рассматриваем сегрегационный переход, который проявляется в том, что исходное равномерное распределение плотности  $\rho_0(\mathbf{r}) = \text{const}$  нарушается периодической модуляцией, описываемой функцией  $\delta\rho(\mathbf{r}) = \rho_d(\mathbf{r}) - \rho_0(\mathbf{r})$ . Такое периодическое отклонение плотности  $\delta\rho$  от средней, как и в случае дискретных групп симметрии, может быть разложено по базисным функциям  $\Phi_{k_j}^m(\mathbf{r})$  активного неприводимого представления группы  $\tilde{E}_3$ :

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \sum_{k_j, m} \eta_{k_j}^m \cdot \Phi_{k_j}^m(\mathbf{r}), \quad (7.4)$$

здесь  $\eta_{k_j}^m$  - компоненты параметра порядка,  $k_j$  - векторы обратного пространства, а индекс  $m$  нумерует неприводимые представления. Функции

$$\Phi_{k_j}^m(\mathbf{r}) = \Phi_{k_j}^m(r, \theta, \varphi) = e^{ik_j r} \cdot Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (7.5)$$

преобразуются по неприводимым представлениям бесконечной размерности группы  $\tilde{E}_3$ , которые будем обозначать как  $D_{\pm}^{m, k_j}$ .



Нижний индекс  $\pm$  указывает на симметрию относительно центра инверсии. Для построения представления  $D_{\pm}^{m,k_j}$  может быть использован метод индуцированных представлений, в котором неприводимые представления (малые представления) инвариантной точечной группы  $G_{kj} = C_{\infty v}$  вектора  $k_j$ , изоморфной группе  $SO(2)$ , порождают искомые неприводимые представления пространственной группы  $\tilde{E}_3$  [6].

«Элементарная ячейка» исходной изотропной фазы уменьшается до некой точки (центр масс атома, молекулы, мицеллы и т.п.), которая переходит в самое себя под действием любого элемента симметрии из группы  $\tilde{E}_3$ . Поскольку процесс упорядочения-сегрегации характеризуется скалярным параметром, каковым является изменение распределения вероятности, а так же вследствие инвариантности исходной структуры, параметр порядка  $\eta_{k_j}^m$  преобразуется по неприводимому представлению, обозначаемому  $D_{+}^{0,k_j}$ , то есть неприводимому представлению, порожденному единичным (полносимметричным) малым представлением группы  $C_{\infty v}$ .

Вариационная свободная энергия  $F(T;P;\eta_{k_j}^m)$  инвариантна относительно всех преобразований из группы симметрии исходной фазы. Следовательно, она может быть разложена в ряд Тейлора по инвариантным полиномам, образованным компонентами параметра порядка. Общей формой таких полиномов является выражение

$$I_n = \sum_s C_s \cdot \eta_1 \cdots \eta_{1n_s} = \sum_s C_s \cdot e^{i(k_1 + \cdots + k_{n_s})r} \cdot |\eta_{k_1}| \cdots |\eta_{k_{n_s}}|. \quad (7.6)$$

Так как свободная энергия  $F(T;P;\eta_{k_j}^m)$  должна быть функцией модулей векторов  $|\eta_{k_j}|$ , но не их ориентации, экспоненты в (7.6) должны равняться единице. Звезда вектора  $\{k_j\}$  состоит из бесконечного числа лучей, поэтому для любого числа из них  $n_s$  звезда, соответствующая низкосимметричной фазе, может быть выбрана так, что сумма векторов в показателе степени  $(k_1 + \dots + k_{n_s}) = 0$  и это условие таким образом выполняется. Отсюда следует, что разложе-

ние вариационной свободной энергии  $F(T; P; \eta_{k_j}^0)$  содержит инварианты всех степеней за исключением линейных.

Чтобы перечислить устойчивые низкосимметричные фазы, необходимо решить уравнения состояния, то есть найти минимумы вариационной свободной энергии (потенциала Ландау)  $F(T; P; \eta_{k_j}^m)$  как функции компонент параметра порядка:

$$\frac{F(T, P, \eta_{k_j}^m)}{\partial \eta_{k_j}^m} = 0. \quad (7.7)$$

Несмотря на кажущиеся сложности, возникающие из-за бесконечности числа уравнений в (7.7), задача, как мы уже знаем, может быть решена *геометрически* в пространстве  $\varepsilon$  параметра порядка, для которого набор компонент параметра порядка  $\eta_{k_j}^m$  образует базис [8,9]. Напомним, что в соответствие со стандартной симметричной феноменологической процедурой, мы должны прежде всего решить безмодельно *угловую задачу*, состоящую именно в нахождении минимумов энергии  $F(T; P; \eta_{k_j}^m)$  и последующей идентификации симметрии соответствующих низкосимметричных структур (раздел 1.3). Нелишне также напомнить, что изменения  $\delta\rho$  плотности вероятности, связанные с фазовым переходом, могут рассматриваться как вектор в пространстве  $\varepsilon$ , а компоненты  $\eta_{k_j}^m$  этого вектора, оказываются теми величинами, которые минимизируют термодинамический потенциал. Условия минимума (7.7) задает в  $\varepsilon$ -пространстве векторы  $\eta_{k_j}^m$  (многообразия изотропии), инвариантные относительно разных подгрупп группы симметрии параметра порядка (инвариантные группы), образуемой матрицами активного неприводимого представления (группы образа) (см. раздел 1.3.2).

Матрицы активного представления  $D_+^{0, k_j}$ , соответствующие подгруппам вращений группы  $\tilde{E}_3$ , являются единичными, переставляющими лучи звезды вектора  $\{k_j\}$ . Матрицы, соответствующие элементам подгрупп трансляций – диагональные, элементами

которых являются экспоненты  $\exp(i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{a}_i)$ . Для любой кристаллической группы можно определить гомоморфную подгруппу группы образа и соответствующий ей инвариантный (стационарный) вектор в пространстве параметра порядка. Очевидное соображение, что инвариантными будут только те компоненты  $\eta_{\mathbf{k}_j}^0$ , которым соответствуют экспоненциальные множители равные единице [ $\exp(i\mathbf{k}_j \mathbf{a}_i) = 1$ ], позволяет легко решить такую задачу. Следует учесть, что пространственные конфигурации звезд равновесных векторов  $\{\mathbf{k}_{0j}\}$  и  $\{\mathbf{a}_{0i}\}$  должны соответствовать точечной группе рассматриваемого кристаллического класса симметрии.

### 7.3.1.2. Инвариантные группы в $\varepsilon$ -пространстве и группы изотропии сегрегированных состояний

Векторы, соответствующие минимумам свободной энергии  $F(\eta_{\mathbf{k}_j}^m)$ , направлены вдоль линий или лежат в плоскостях максимальной симметрии пространства  $\varepsilon$  параметра порядка. Рассмотрим несколько групп инвариантности – максимальных подгрупп группы образа параметра порядка, а также симметрию групп изотропии  $G_d$  и структуру соответствующих им модулированных вязких (не жидких изотропных, но и не твердых кристаллических) мезофаз.

В зависимости от конфигурации инвариантных векторов, то есть от числа ненулевых и независимых  $\mathbf{k}_j$  и от равновесных величин соответствующих модулей  $\eta_{\mathbf{k}_j}$ , переход из изотропного состояния может стабилизировать разные сегрегированные состояния, симметрия которых будет описываться подгруппами  $G$  группы  $\tilde{E}_3$ . Наивысшую симметрию в  $\varepsilon$ -пространстве имеет однопараметрическая пара антипараллельных векторов  $\langle \eta_{-\mathbf{k}_j} = \eta_{+\mathbf{k}_j} \neq 0, \eta_{\mathbf{k}_i} = 0 \text{ для } i \neq j \rangle$ . Соответствующий параметр порядка переводит систему в одномерно модулированную фазу симметрии  $G = D_{\infty h}$ , период которой задается парой волновых векторов  $|\pm \mathbf{k}_j| = \pm \pi/a_j$  (Рис. 7.1а), где  $a_j$  это период модуляции вдоль направления, перпендикулярного изотропной плоскости.

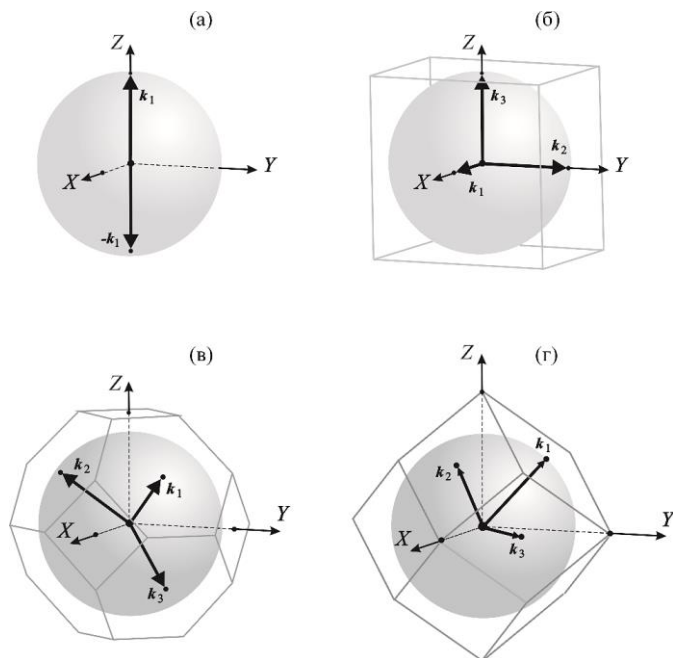


Рис.7.1. Звезды векторов обратного пространства, описывающие устойчивые конденсаты параметра порядка: (а) модулированная в одном направлении фаза симметрии  $G = D_{\infty h}$ , (б) примитивная кубическая решетка  $\langle A \rangle$ , (в) гранецентрированная кубическая решетка  $\langle B \rangle$ , (г) объемно-центрированная  $\langle C \rangle$  [см. уравнения (7.8)].

Двумернопериодические фазы цилиндрического типа требуют для своего описания двух пар волновых векторов:  $\pm \mathbf{k}_1$  и  $\pm \mathbf{k}_2$  ( $|\mathbf{k}_1| = |\mathbf{k}_2|$ ). Таким образом можно получить гексагональную ( $G=6m$ ) или квадратную ( $G=4m$ ) мезофазы, когда угол между парами  $\mathbf{k}_1$  и  $\mathbf{k}_2$  равен либо  $2\pi/3$ , либо  $\pi/2$ , соответственно.

В трехмерно модулированном пространстве три независимых векторных звезды  $\{\mathbf{k}_j^0\}$  задают кубическую симметрию трех следующих периодических структур (Рис.7.1б-г):

$$\langle A \rangle: \pm \mathbf{k}_{[100]}; \langle B \rangle: \pm \mathbf{k}_{[111]}; \langle C \rangle: \pm \mathbf{k}_{[110]}. \quad (7.8)$$

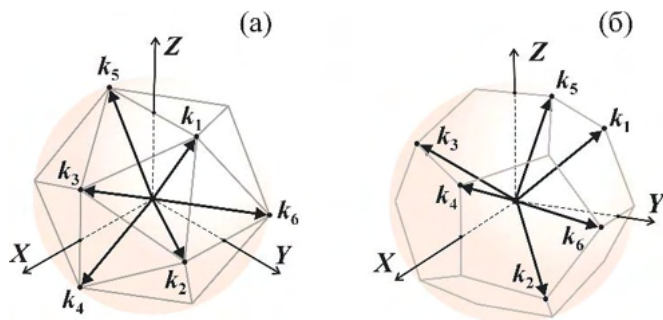


Рис.7.2. (а) Икосаэдрическая звезда волновых векторов (7.10). (б) Додекаэдрическая звезда волновых векторов (7.11).

Следовательно, только векторы из таких наборов отличны от нуля, а их модули равны между собой внутри звезд:

$$\eta_{\langle k_j \rangle}^0 = \dots = \eta_{\langle k_{j'} \rangle}^0. \quad (7.9)$$

Легко убедиться, что в прямом пространстве 6-лучевая звезда  $\langle A \rangle$  задает примитивную кубическую решетку, 8-лучевая  $\langle B \rangle$  (пространственные диагонали куба) – гранецентрированную кубическую решетку, а 12-лучевая  $\langle C \rangle$  (диагонали граней куба) – объемноцентрированную кубическую.

Подобным же геометрическим способом найдем два решения уравнений состояния для минимумов  $F(\eta_{k_j}^m)$ , соответствующих фазам икосаэдрической симметрии  $I_h$ , и образующих 12-лучевые звезды в пространстве параметра порядка, которые задают в прямом пространстве модуляции плотности 6-лучевыми волновыми векторами

$$\begin{aligned} k_1 = \langle 0 \ 1 \ \tau \rangle, \quad k_2 = \langle 1 \ \tau \ 0 \rangle, \quad k_3 = \langle \tau \ 0 \ 1 \rangle, \\ k_4 = \langle \tau \ 0 \ -1 \rangle, \quad k_5 = \langle 0 \ -1 \ \tau \rangle, \quad k_6 = \langle -1 \ \tau \ 0 \rangle, \end{aligned} \quad (7.10)$$

и

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_1 = < -1 \ 1 \ 1 >, \ \mathbf{k}_2 = < 1 \ 1 \ -1 >, \ \mathbf{k}_3 = < 1 \ -1 \ 1 >, \\ \mathbf{k}_4 = < \tau \ 0 \ 1/\tau >, \ \mathbf{k}_5 = < 0 \ 1/\tau \ \tau >, \ \mathbf{k}_6 = < 1/\tau \ \tau \ 0 >, \end{aligned} \quad (7.11)$$

где  $\tau = (1 + \sqrt{5})/2$  это золотое сечение. Звезда (7.10) описывает распространение икосаэдрических волн модуляции (Рис.7.2а), а звезда (7.11) идентифицирует додекаэдрическую геометрию (Рис.7.2б), причем обе формируют апериодические в трехмерном пространстве структуры, которые демонстрируют строгую периодичность в суперпространстве размерности 6.

### 7.3.1.3. Термодинамические модели

В случае возникающей одномерной модуляции плотности (Рис.7.1а) с ненулевыми компонентами параметра порядка, удовлетворяющими равенству  $\eta_{+\mathbf{k}_j} = \eta_{-\mathbf{k}_j} = \eta_{\mathbf{k}}$ , модель может быть ограничена простейшим эффективным потенциалом

$$F_1(\eta_{\mathbf{k}}) = a_1 \eta_{\mathbf{k}}^2 + b_1 \eta_{\mathbf{k}}^3 + a_2 \eta_{\mathbf{k}}^4 + \dots \quad (7.12)$$

Поскольку описание перехода в модулированные двумерно цилиндрические фазы требует учета двух пар волновых векторов:  $\pm \mathbf{k}_1$  и  $\pm \mathbf{k}_2$  с  $|\mathbf{k}_1| = |\mathbf{k}_2|$ , соответствующая эффективная плотность свободной энергии имеет вид

$$\begin{aligned} F_2(\eta_{\mathbf{k}_1}, \eta_{\mathbf{k}_2}) = & a_1(\eta_{\mathbf{k}_1}^2 + \eta_{\mathbf{k}_2}^2) + b_1(\eta_{\mathbf{k}_1}^3 - 3\eta_{\mathbf{k}_1}\eta_{\mathbf{k}_2}^2) \\ & + a_2(\eta_{\mathbf{k}_1}^4 + \eta_{\mathbf{k}_2}^4) + \dots \end{aligned}$$

Такая модель была подробно проанализирована в Главе 2, раздел 2.2.1.2.

Трехмерно модулированные структуры требуют для своего описания трех пар независимых векторов  $\mathbf{k}$  ( $\pm \mathbf{k}_1, \pm \mathbf{k}_2, \pm \mathbf{k}_3$ ), задавая при этом мезофазы кубической симметрии (Рис.7.1б-г). Структура таких сегрегированных фаз зависит от равновесных значений, соответствующих эффективным 6-компонентным параметрам порядка. Для независимых компонент параметра порядка плотность

вариационной свободной энергии приобретает следующее выражение:

$$\begin{aligned} F_3(\eta_{k_1}, \eta_{k_2}, \eta_{k_3}) &= a_1 I_1 + b_1 I_2 + a_2 I_3 \\ &= a_1(\eta_{k_1}^2 + \eta_{k_2}^2 + \eta_{k_3}^2) + b_1 \eta_{k_1} \eta_{k_2} \eta_{k_3} \\ &\quad + a_2(\eta_{k_1}^4 + \eta_{k_2}^4 + \eta_{k_3}^4) + \dots \end{aligned} \quad (7.13)$$

В модели (7.13) в зависимости от равновесных значений компонент параметра порядка  $\eta_{k_i}$  [8-10] могут быть стабилизированы восемь фаз (см. раздел (2.2.1.4): (I)  $\eta_{k_1} = \eta_{k_2} = \eta_{k_3} = 0$ ; (II)  $\eta_{k_1} \neq 0, \eta_{k_2} = \eta_{k_3} = 0$ ; (III $^\pm$ )  $\pm \eta_{k_1} = \eta_{k_2} = \eta_{k_3} \neq 0$ ; (IV $^\pm$ )  $\pm \eta_{k_1}, \eta_{k_2} = \eta_{k_3} (\eta_{k_1} > \eta_{k_2})$ ; (V)  $\eta_{k_1}, \eta_{k_2} = \eta_{k_3} (\eta_{k_1} < \eta_{k_2})$  и (VI)  $\eta_{k_1}, \eta_{k_2}, \eta_{k_3}$ .

В нашей модели фаза I соответствует изотропному состоянию. Фаза II имеет симметрию  $D_{\infty h}$ , при этом трансляционная симметрия нарушена в одном направлении, то есть образуется структура ламеллярного типа. Решения III $^\pm$  имеют кубическую симметрию, но тип решетки не задается однозначно. Фазы IV $^\pm$  в данной модели отвечают трехмерно модулированным одноосным структурам, но различий между тетрагональной и ромбоэдрической симметрией модель не делает. Фазы V и VI имеют ромбическую и моноклинную симметрию, соответственно.

Взаимное расположение фаз на фазовой диаграмме в пространстве орбит ( $I_1, I_2, I_3$ ) показано на Рис.7.3. Фазовая диаграмма в пространстве орбит (многообразие орбит, см. Главу 1) не только представляет все фазы, присущие группе образа, но позволяет сделать определенные заключения о топологических особенностях их областей стабильности в пространстве термодинамических параметров (температура-давление, например). Фаза I (решение нулевой параметричности) локализована в точке начала координат  $I_1 = I_2 = I_3 = 0$ . Областями стабильности однопараметрических решений II и III $^\pm$  являются ребра пирамиды, ее грани соответствуют стабильным двухпараметрическим решениям IV $^\pm$  и V, а внутреннее пространство фигуры заполняет трехпарамет-

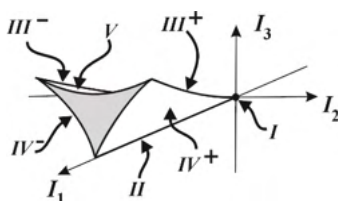


Рис.7.3. Топология фазовой диаграммы в пространстве орбит ( $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_3$ ). Уравнение (7.13) определяет местоположение фаз соответствующей группы образа.

рическая фаза VI. Числа, характеризующие уменьшение размерности областей стабильности фаз в пространстве орбит равны размерности соответствующих межфазных границ в реальном пространстве. Из геометрии фигуры на Рис.7.3 можно заключить, что размерность при переходе из области исходного изотропного состояния (точка начала координат фазовой диаграммы, беспараметрическое решение уравнения состояния) в фазы, описываемые однопараметрическими решениями ( $II$  или  $III^\pm$ ), понижается на единицу. Это означает, что фазы  $II$  и  $III^\pm$  непосредственно граничат с фазой  $I$  и *прямой переход* в них из исходной возможен через *линию* переходов первого рода, в то время как фазы  $IV^\pm$  и  $V$  граничат с исходной лишь в *изолированной точке* на двумерной фазовой диаграмме (температура-давление, например). Из этого следует, что только фазы ламеллярного и икосаэдрического типа (среди перечисленных выше) могут соседствовать непосредственно с изотропной на фазовой диаграмме.

Следует обратить особое внимание, во-первых, на то, что низкосимметричные фазы, обсуждавшиеся выше, являются модулированными жидкими (частично сегрегированными), а не обычными кристаллическими (полностью сегрегированными состояниями). А во-вторых, даже используя для минимизации свободной энергии безмодельный метод групп образа, мы не можем получить решения, соответствующие обычным кристаллам, так как последние ( $|\eta_{kj}| = 1$ ) попросту не существуют в классической линейной теории Ландау. В Главе 4 мы показали, что такие «предельные» решения появляются при учете трансцендентной функциональной зависи-



мости феноменологического (усредненного) параметра порядка от локальных (атомных) параметров.

### 7.3.2. Частично и полностью сегрегированные состояния

Продемонстрированные приемы создают общий метод для исследования симметрии параметра порядка при анализе фазовых переходов из изотропного жидкого состояния в частично сегрегированные вязкие модулированные структуры. И хотя такой общий метод позволяет решить уже на безмодельной основе ряд задач теории слабой кристаллизации, он все еще недостаточен для описания переходов в полностью сегрегированные состояния – вероятность нахождения объектов между узлами решеток или подрешеток все еще остается ненулевой. В Главе 4 мы уже рассматривали возможность осуществления реконструктивных (нарушающих соотношение группа-подгруппа) переходов типа упорядочения в предельные фазы ( $\eta=1$ ). Теперь, учитывая флуктуационные особенности переходов, воспользуемся еще одним, не статистическим, способом вывода функциональной формы феноменологического параметра порядка, рассмотрев, по аналогии с термическими (каковыми они по сути и являются), отклонения локальных параметров порядка от соответствующих средних величин, как мы сделали в Главе 4, раздел 4.5.2 [12].

Рассмотрим опять параметр дальнего порядка  $\eta_{k_j}$  и близкодействующий, локальный параметр порядка  $\xi_{k_j}$ , такой, например, как вероятность в случае сегрегационных переходов. Параметр дальнего порядка описывает волны модуляции, задаваемые вектором  $k_j$ . Явное выражение функции  $\eta_{k_j}(\xi_{k_j})$  для определенной сегрегированной фазы (то есть для данного набора  $n$  отличных от нуля компонент параметра порядка) получается путем минимизации относительно переменной  $\eta_{k_j}$  термодинамического потенциала

$$\Phi(\eta_{k_j}) = \int_{V_\xi} \left\{ F[\eta_{k_j}(\xi_{k_j})] + \sum_{j=1}^n g_j (\nabla \eta_{k_j})^2 \right\} d^n \xi_{k_j}, \quad (7.14)$$

где интегрирование проводится по всему объему  $V_\xi$  пространства параметра порядка  $\xi$ .  $F[\eta(\xi)]$  это плотность свободной энергии, а градиентный инвариант Гинзбурга  $g_i$  учитывает отклонения локальных  $\xi_{k_j}$  от средних  $\eta_{k_j}$ . Для простоты мы будем рассматривать эффективный параметр порядка и пренебрежем возможными внешними неоднородными полями. Используя одно из стандартных разложений  $F(\eta_k)$  по эффективному параметру порядка (7.12)-(7.13), получим уравнение состояния

$$g \frac{d^2 \eta_k}{d\xi_k^2} = a_1 \eta_k + \frac{3}{2} b_1 \eta_k^2 + 2a_2 \eta_k^3 + \dots \quad (7.15)$$

Если ограничиться в (7.15) кубическим членом (то есть членом четвертого порядка в свободной энергии), уравнение совпадает с общим эллиптическим уравнением, которое имеет точное решение [13]. Вообще, отклонение решения от  $\eta_k(0)=0$ , которое соответствует несегрегированному изотропному состоянию, в другое решение  $\eta_k = \eta_{k_j}(\xi_{k_j}) \neq 0$ , соответствующее частично или полностью сегрегированному состоянию, может быть получено путем линеаризации уравнения (7.14) в окрестности  $\eta_k(0)=0$  [14]. В результате получаем линейное дифференциальное уравнение второго порядка

$$g \frac{d^2 \eta_k^*}{d\xi_k^2} = a_1^* \eta_k^*, \quad (7.16)$$

где  $\eta_k^*$  это собственные функции соответствующие собственным значениям  $a_1^*$ , при которых решение  $\eta_{k_j}(\xi_{k_j}) \neq 0$  отклоняется от  $\eta_k(0) = 0$ . Принимая во внимание граничные условия, определяющие исходное изотропное состояние  $[\eta_k^*(0)=0]$  и полностью сегрегированное состояние  $[\eta_k^*(1) = 1]$ , получим асимптотически точное решение [14] вблизи точки  $a_1 = a_1^*$ , которое имеет вид

$$\eta_{k_j}(\xi_{k_j}) = \eta_k^{max} \left| \sin \frac{\pi}{2} \xi_{k_j} \right|, \quad (7.17)$$

где амплитуда  $\eta_k^{max}$  определяется нелинейными членами в (7.14).

### 7.3.3. Фазовая диаграмма сегрегирующей системы

Если ввести функцию  $\eta_{k_j}(\xi_{k_j})$ , выражаемую уравнениями (4.39) или (7.17), в эффективную плотность свободной энергии  $F(\eta_k)$  [уравнение (7.11)], то даже ограничившись четвертой степенью разложения по  $\eta_k$ , мы получим фазовую диаграмму, демонстрирующую все ее основные топологические особенности. Итак, минимизируя функционал  $F[\eta_j(\xi_i)]$  относительно переменных  $\eta_j(\xi_i)$ , получаем уравнение состояния

$$\frac{\partial F}{\partial \eta_j} \cdot \frac{\partial \eta_j}{\partial \xi_i} = \left( \sin \frac{\pi}{2} \xi \right) \left( 2a_1 + 3b_1 \sin \frac{\pi}{2} \xi + 4a_2 \sin^2 \frac{\pi}{2} \xi \right) \cdot \left( \cos \frac{\pi}{2} \xi \right) = 0, \quad (7.18)$$

имеющее три решения, соответствующих трем возможным стабильным фазам:

- 1)  $\sin \frac{\pi}{2} \xi = 0$ ,  $\xi = 0$  – исходное изотропное состояние.
- 2)  $\cos \frac{\pi}{2} \xi = 0$ ,  $\xi = \pm 1$  – полностью сегрегированное состояние.
- 3)  $\sin \frac{\pi}{2} \xi = \frac{-3b_1 \pm \sqrt{9b_1^2 - 32a_1a_2}}{8a_2}$  – частично сегрегированное состояние.

Рисунок 7.4 показывает в плоскости феноменологических коэффициентов  $(a_1/a_2, b_1/a_2)$  фазовую диаграмму, порождаемую уравнением состояния (7.18).

Таким образом, частично и полностью сегрегированные фазы, имеющие одинаковую симметрию, занимают разные области фазовой диаграммы. Такие области разделены линиями *непрерывных топологических переходов*, определяемых той особенностью, что вероятность  $\eta_k$  достигает на них своего максимального значения  $\eta_k = 1$ , то есть насыщения. В каждую из пар низкосимметричных (частично и полностью сегрегированных) фаз можно



дов ограничена трехфазной точкой Ландау L (изолированная точка перехода второго рода) и четырехфазной точкой  $N_3$ , в которой сходятся области существования частично (прямых и обратных) и полностью (тоже прямых и обратных) сегрегированных фазы. Отметим, что при учете членов более высоких степеней в  $F$  или при рассмотрении переходов, описываемых многокомпонентными параметрами порядка [уравнения (7.12)-(7.13)], фазовая диаграмма, аналогичная Рис.7.4, становится асимметричной относительно оси  $a_1/a_2$  и более сложной, но при этом сохраняет все свои характерные особенности, а именно, прямые и обратные мезофазы по-прежнему расположены справа и слева от оси  $a_1/a_2$ , хотя теперь уже несимметрично. Таким образом, пусть и в ограниченной термодинамической модели, мы получили вполне адекватную картину фазовых переходов из изотропного состояния. Область применимости теории слабой кристаллизации [ $\rho \ll 1$  in (7.4), то есть  $b_1/a_2 \ll 1$ ] находится вокруг точки Ландау, а прямой переход жидкость кристалл имеет место вне области, ограниченной точками  $N_1$  и  $N_2$ ; эти линии сильно первородных переходов, в соответствие с общими свойствами предельных фаз (раздел 4.4.3), являются прямыми:

$$a_1 = \pm b_1 - a_2. \quad (7.19)$$

Для того, чтобы теория переходов сегрегационного типа была полной, рассмотрим еще и кристаллизацию асимметричных объектов, описываемых параметром порядка отличным от тривиального скалярного. Такая геометрия параметра порядка приводит к разложению свободной энергии  $F[\eta(\xi)]$ , содержащему только члены четных степеней. Обратимся к результатам раздела 4.2.1.3, в котором подобная модель была детально проанализирована.

Эффективная плотность свободной энергии сегрегирующей системы имеет форму

$$F[\eta(\xi)] = a_1 \sin^2\left(\frac{\pi}{2}\xi\right) + a_2 \sin^4\left(\frac{\pi}{2}\xi\right) + a_3 \sin^6\left(\frac{\pi}{2}\xi\right). \quad (7.20)$$



и частично сегрегированным состоянием (модулированным, подобным жидкости), (в) линия непрерывных топологических переходов между частично и полностью сегрегированными состояниями. Для четкого понимания мы выделили на феноменологической фазовой диаграмме (Рис.7.5) области «сильной кристаллизации» и область вблизи линии переходов второго рода, где применима теория слабой кристаллизации (см. [2]).

### **7.3.4. Сегрегированные состояния в атомных и молекулярных системах**

Покажем, как экспериментально наблюдаемые состояния соотносятся с фазами, предсказываемыми обобщённой феноменологической теорией, для чего разобьём структуры и материалы на отдельные классы.

#### **7.3.4.1. Простые металлы**

В простых металлах мы сможем найти лишь один тип переходов – кристаллизацию обычных кристаллических структур из расплава, то есть переход жидкость–твёрдое тело. До настоящего времени в литературе не появлялось достоверных данных о наблюдении модулированных волн плотности в расплавах. Тем не менее, металлы демонстрируют важную закономерность: теория предсказывает линейность линии переходов жидкость–твёрдое тело на фазовой диаграмме, по крайней мере, в пространстве феноменологических коэффициентов [см. уравнение (7.19)], и экспериментально изученные линии кристаллизации или плавления соответствуют этому предсказанию.

Напомним, что в теории Ландау принято считать зависящими от интенсивных внешних термодинамических параметров только коэффициенты при низших степенях разложения свободной энергии, причем зависимость эта аппроксимируется линейными функциями:

$$a_1 = \alpha_1(T - T_C) + \beta_1(P - P_C),$$

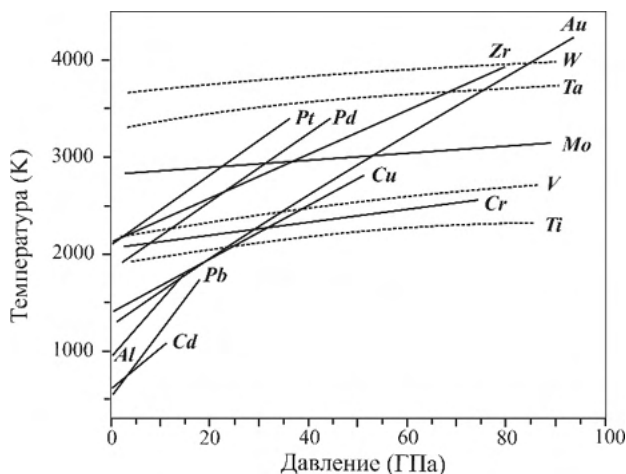


Рис.7.6. Сравнение экспериментальных  $P$ - $T$  кривых плавления металлов  $W$ ,  $Ta$ ,  $Mo$ ,  $V$ ,  $Ti$ , и  $Cr$  из [15];  $Pb$ ,  $Al$ ,  $Cd$  [16];  $Cu$ ,  $Pt$ ,  $Pd$  [17];  $Zr$  [18] и  $Au$  [19]. Сплошные линии — строго линейные зависимости, пунктирные демонстрируют слабое отклонение от линейности.

$$b_1 = \alpha_2(T - T_C) + \beta_2(P - P_C). \quad (7.21)$$

С одной стороны, это весьма сильное допущение, поскольку не существует ни микроскопических, ни термодинамических обоснований для него. С другой стороны, если согласие между предсказаниями теории и результатами экспериментов наблюдается даже при таком допущении, то теория получает серьёзный аргумент в пользу своей корректности.

В последние годы появилось множество публикаций, содержащих тщательно промеренные линии плавления металлов на диаграммах «температура–давление» при экстремальных условиях. Успех был достигнут благодаря использованию на новых синхротронных источниках современной техники рентгеновской дифракции и рентгеновского поглощения в ячейках высокого давления с алмазными наковальнями. На Рис.7.6 собраны доступные данные, полученные для некоторых простых металлов. Легко видеть, что эти данные с большой точностью следуют предсказаниям теории: у большинства изученных металлов линия плавления оказывается



прямой и лишь у нескольких ( $T_i$ ,  $V$ ,  $W$  и  $T_a$ ) она слегка отклоняется от линейной зависимости  $T(P)$ . Все эти наблюдения имеют особый вес, так как, с одной стороны, мы рассматривали переходы сильного первого рода (в действительности, *максимально* сильного, поскольку параметр порядка испытывал скачек от нулевого до максимально возможного значения), а с другой стороны, предсказание характера перехода в предельное состояние было сделано в рамках безмодельного теоретического рассмотрения и не зависело от каких-либо приближений в виде ограничения максимальной степени разложения энергии в ряд.

#### 7.3.4.2. *Лиотропные жидкие кристаллы*

Лиотропные жидкие кристаллы или, в другой терминологии, комплексные жидкости демонстрируют наиболее богатый полиморфизм полностью или частично сегрегированных структур у некоторых своих представителей: от кристаллических структур, упорядоченных в одном, двух или трех направлениях, до разупорядоченных концентрированных мицеллярных растворов. Лиотропные жидкие кристаллы формируются амфифильными молекулами, растворенными в какой-либо жидкости. Исчерпывающую информацию о их структурах и свойствах, а также о теориях, объясняющих происходящие в них процессы, можно найти в монографиях [20-22].

Любая амфифильная молекула имеет полярную и неполярную части, однозначно определяемые их структурой. Сильные гидрофобно-гидрофильные взаимодействия между такими молекулами и молекулами растворителя могут приводить к образованию сегрегированных сверхструктур. Например, в водных растворах для минимизации энергии взаимодействия амфифильные молекулы собираются в замкнутые агрегаты так, чтобы изолировать свои гидрофобные органические «хвосты» от водного окружения. Хотя такой процесс не включен в сценарий сегрегации, анализировавшийся в предыдущем разделе, он полностью согласуется с общей

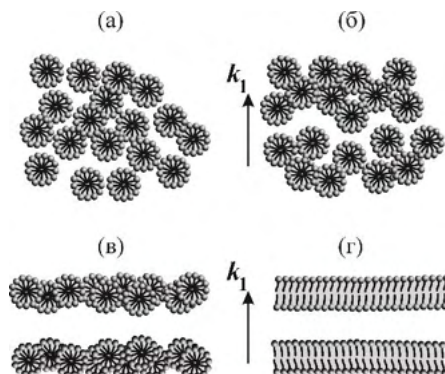


Рис. 7.7. Последовательная эволюция мицеллярного раствора: (а) Изотропная мицеллярная фаза; (б) Частично сегрегированная и (в) полностью сегрегированная псевдоламеллярная мицеллярная фаза; (г) Полностью сегрегированная ламеллярная структура.

симметричной схемой превращений: первичные молекулярные агломераты сливаются в более сложные, пространственно организованные структуры, не нарушая при этом полную изотропную симметрию фазы.

В сильноразбавленном растворе амфифильные молекулы остаются изолированными, но когда достигается критическая концентрация мицеллообразования, они самопроизвольно объединяются в сферические мицеллы. Такой процесс самоорганизации контролируется химическими факторами и не изменяет симметрию системы. Изотропный мицеллярный раствор может рассматриваться как исходная фаза для перехода типа сегрегации (Рис.7.7а). Симметрия этой фазы  $\tilde{E}_3 = R_3 \times O(3)$ .

Следующей в типичной последовательности фаз является одномерно-модулированная фаза ламеллярного типа и симметрии  $R_2 \times D_{\infty h}$ , которая обычно и граничит с изотропной на фазовой диаграмме. Частично сегрегированный мицеллярный раствор (Рис. 7.7б) сменяется полностью сегрегированным (см. [23] и ссылки в этой монографии), в котором отдельные мицеллы сливаются в непрерывные ламеллы (Рис. 7.7в-г). Следует вновь отметить, что слияние плотноупакованных мицелл в непрерывные ламеллы (Рис.

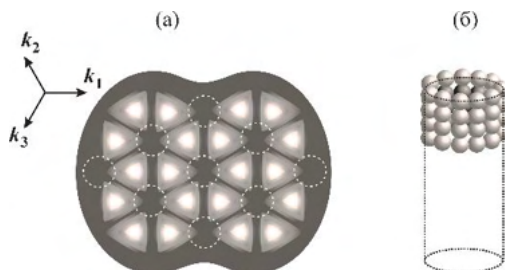


Рис. 7.8. (а) Поперечное сечение гексагональной двумерно модулированной мицеллярной смеси; пунктирные окружности показывают области максимальной концентрации мицелл. (б) Схематически показана структура молекулярно-мицеллярных цилиндров в полностью сегрегированном состоянии (вид сбоку).

7.7с-d) контролируется чисто химическими факторами и симметричная теория неспособна различить эти две, по-разному сегрегированные, структуры – обе соответствуют предельному решению уравнения состояния (7.18). Возможное одноосное искажение мицелл и их ориентационное упорядочение в структуру нематического типа мы обсудим в следующем разделе.

Процесс двумерной модуляции плотности (Рис.7.8а) завершается образованием гексагональной предельной структуры, в которой поверхностноактивные молекулы собираются в длинные цилиндрические стержни (Рис.7.8б), упакованные в гексагональную решетку, характеризующуюся высокой степенью упорядоченности в двух направлениях. Симметрия такой структуры  $R_1 \times D_{6h}$ .

Многообразие видов структур и их пространственных групп в семействе лиотропных трехмерных трансляционно упорядоченных фаз кубической симметрии делает возможным даже говорить о их полиморфизме [20]. Кубические фазы лиотропных кристаллов демонстрируют самые разные структура, но все их можно разделить на два основных класса: (1) двухсвязные кубические, образованные непрерывными двойными слоями амфифильных молекул, разделяющими пространство кристалла на две взаимопроникающих решетки, одна из которых содержит воду, а другая – поверхностно-активные молекулы (Рис.7.9а); и (2) мицеллярные структуры,

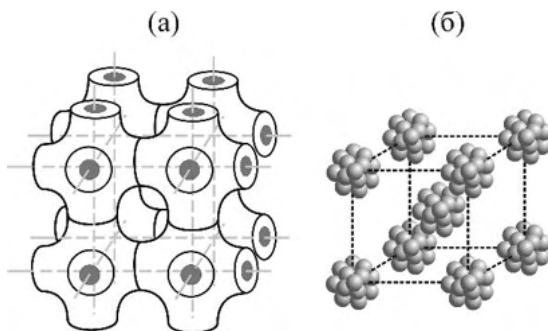


Рис. 7.9. Кубические структуры лиотропных жидких кристаллов. (а) Двухсвязная структура; прямые линии представляют граф, визуализирующий примитивную кубическую решетку. (б) Объемноцентрированная кубическая мицеллярная структура.

состоящие из изолированных агрегатов типа «масло в воде» или «вода в масле» (Рис.7.9б). Структуры, принадлежащие второму из классов, могут быть без сомнений идентифицированы как обычные кристаллы и, соответственно отнесены к предельным состояниям трехмерных полностью сегрегированных систем.

В частично сегрегированных кубических фазах мицеллы концентрируются вдоль линий, соединяющих объемы, окружающие в структуре точки выделенной симметрии [24]. Такие линии соответствуют в кубических пространственных группах специальным позициям типа  $(x00)$ ,  $(xx0)$  и  $(xxx)$  [25]. Подобно тому, как это случается в одномерно- и двумерномодулированных структурах, высокая концентрация мицелл приводит к их слиянию, при которой образуются непрерывные каналы цилиндрической формы, что сохраняет ненулевую вероятность для амфифильных молекул находиться в сегрегированных областях [24]. В результате мы получаем полный набор структурных типов, предсказанных в рамках феноменологической теории сегрегации.

Феноменологическая теория сегрегационных переходов предсказывает существование обратных мицеллярных структур, которые являются инвертированными образованиями, подобно анти-изоструктурным фазам, относительно «нормальных» мезофаз [26]. Среди двухсвязных и мицеллярных кубических структур, а

также среди гексагональных цилиндрических наблюдаются как организованные по типу «амфифильные молекулы в непрерывной водной среде», так и обратные, то есть водные капли в непрерывной среде амфифильных молекул. В первом случае они классифицируются как прямые (нормальные) структуры, и мы описывали выше их строение, а во втором случае – как инвертированные (обратные) структуры. Они дополняют список структурных типов, экспериментально обнаруженных в лиотропных жидких кристаллах [21].

### 7.3.4.3. Термотропные жидкие кристаллы

Фазовые переходы в мезогенных соединениях, переводящие их в жидкокристаллические состояния и происходящие при определенных температурах, промежуточных между кристаллическим твердым телом и изотропной жидкостью, являются областью наиболее успешного приложения теории слабой кристаллизации. Такие термотропные жидкие кристаллы условно могут быть разделены на две группы в зависимости от геометрии их анизотропных молекул. Жидкие кристаллы, построенные из стержнеобразных молекул (Рис.7.10), относят к каламитным кристаллам или каламитам. Этот сорт соединений хорошо изучен и нашел применение во многих устройствах. Второй тип – это мезофазы, образованные дискообразными молекулами, их называют дискотиками (Рис.7.11). Именно анизотропия составляющих их молекул приводит, на макроскопическом уровне, к появлению между жидким и твердым состояниями мезофаз, для которых характерна сильная анизотропия различных свойств. Исчерпывающее описание структур и свойств термотропных жидких кристаллов можно найти, например, в классических монографиях Де Жена [27] и Чандрасекара [28].

Естественным исходным состоянием для переходов в термотропных жидких кристаллах является изотропная жидкость, в которой центры масс молекул распределены беспорядочно, а ориентация молекул произвольна (рисунки 7.10а и 7.11а). Симметрия такой фазы  $\tilde{E}_3 = R_3 \rtimes O(3)$ .

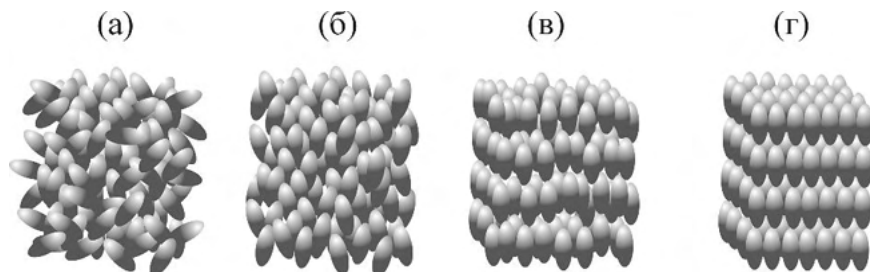


Рис.7.10. Схематическое расположение стержнеобразных молекул в жидкокристаллических фазах: (а) изотропное состояние; (б) нематическая структура; (с) смектическая структура с гелеобразными диффузными слоями; (д) полностью сегрегированная смектическая фаза.

Простейшим типом упорядоченных жидких кристаллов являются нематики, которые как раз и находят множество практических применений. В нематическом состоянии молекулы начинают ориентационно упорядочиваться вдоль одного направления (рисунки 7.10б и 7.11б), понижая таким образом симметрию системы до  $R_3 \times D_{\infty h}$ . В действительности, нематическое состояние – это анизотропная жидкость, и никакой модуляции плотности при переходе из изотропного состояния в нематическое не происходит. Параметр порядка для перехода в нематическую фазу имеет симметрию симметричного бесследового тензора второго ранга [27, 29]. Его компоненты образуют базис неприводимого представления  $D_+^{2,0}$ , характеризуемого вектором обратного пространства  $\mathbf{k}=0$ . Более того, в случае лиотропного раствора такой параметр порядка

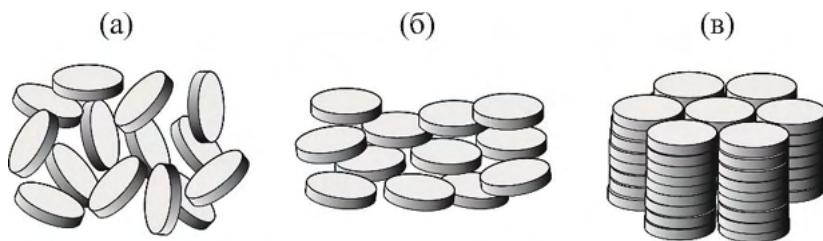


Рис.7.11. Схематическое расположение дискообразных молекул в (а) изотропном состоянии; (б) дискотическом нематике; и (в) дискотической разупорядоченной гексагональной цилиндрической-колончатой фазе.

производит два эффекта. Во-первых, он деформирует в одном направлении (сжимает или растягивает) сферические мицеллы, формируя из них сжатые (дискообразные) или растянутые (цилиндрические) эллипсоиды вращения. А во-вторых, одновременно с этим ориентирует оси их вращения вдоль единого направления. Поскольку оба механизма имеют идентичную симметрию, мы можем классифицировать его как «псевдосообственный» (раздел 2.4.3). Дискообразная и цилиндрическая форма мицелл отвечает разным знакам параметра порядка и, следовательно, антиизоструктурным низкосимметричным фазам (см. разделы 2.2.1.2 и 2.2.2).

Распространение волн плотности вдоль направлений, задаваемых волновыми векторами  $\pm \mathbf{k}_1 \neq 0$  (Рис.7.1а), приводит к стабилизации ламеллярных (Рис.7.7в) или смектических (Рис.7.10в) структур симметрии  $R_2 \rtimes D_{\infty h}$ . Понижение симметрии сегрегированной фазы до одноосной заставляет систему вести себя псевдонематическим образом. В самом деле, компоненты первичного сегрегационного параметра порядка преобразуются по неприводимому представлению  $D_+^{0,k_j}$ . Однако, чтобы воссоздать максимально адекватную картину сегрегационного перехода в системе анизотропных объектов, необходимо учесть взаимодействие первичного параметра порядка со вторичными макроскопическими. Инвариант низшей степени, описывающий такое взаимодействие, имеет вид  $\eta_i^2 X_j$  (см. разделы 1.2.4 и 2.4.3). Симметрия индуцированного (вторичного) параметра порядка может быть найдена разложением симметризованного квадрата неприводимого представления, по которому преобразуются компоненты первичного параметра порядка  $\{\eta_i\}$  [9, 10]. Для активного  $D_+^{0,k_j}$  мы имеем:

$$\left[ D_+^{0,k_j} \right]^2 = D_+^0 + D_+^1 + D_+^2 + D_+^3 + \dots + \left\{ D_+^{m, (k_j + k_{j'})} \right\}, \quad (7.22)$$

здесь  $D_+^l \equiv D_+^{l,0}$  это неприводимые представления точечной группы  $O(3)$ , а неприводимые представления, заключенные в фигурные скобки, относятся к вторым гармоникам функции модуляции

плотности  $\delta\rho(k_j \neq 0)$ . Механизм, описываемый полносимметричным неприводимым представлением  $D_+^0$ , как ответственный только лишь за изотропное изменение объема мицелл (ему соответствует след симметричного тензора второго ранга), имеет смысл только в случае лиотропных систем. Псевдовекторное неприводимое представление  $D_+^1$  описывает ферромагнитное упорядочение и такой механизм может быть индуцирован только в случае молекул с диамагнитными свойствами. Компоненты симметричного тензора второго ранга образуют базис неприводимого представления  $D_+^2$  и, по крайней мере, два механизма, которые мы обсуждали выше, демонстрируют такие трансформационные свойства. Тензоры более высоких рангов, преобразующиеся по неприводимым представлениям  $D_+^3$ ,  $D_+^4$  ... и т.д., описывают более сложные тезорные механизмы. Кристаллизация в фазу смектического типа не требует первичного ориентационного упорядочения нематического типа. Поэтому (1) макроскопический механизм молекулярного или мицеллярного ориентационного упорядочения является естественным элементом сегрегационного сценария перехода; и (2) превращение может происходить непосредственно из изотропного состояния. Закон взаимодействия механизмов указывает на то, что степень несобственного упорядочения нематического типа в сегрегирующей системе будет линейно зависеть от температуры ( $\eta \sim T$ ), а вот изменение собственного нематического параметра порядка (в отсутствие сегрегации) пропорционально корню квадратному из температуры  $\eta \sim \sqrt{T}$ .

Двумерная модуляция плотности, контролируемая параметром порядка той же симметрии  $D_+^{0,k_j}$ , приводит в термотропных системах, к формированию молекулярных колончатых структур. Одна из них, а именно, вертикально разупорядоченная дискотическая гексагональная структура симметрии  $R_1 \propto D_{6h}$  показана на Рис.7.11в.

В заключение нашего обзора структур, кристаллизующихся в материалах разной природы, можно констатировать, что оба состояния, предельные и непредельные, широко в них представлены.



## 7.4. Образование Аперiodических Структур

### 7.4.1. Квазикристаллический порядок

Наш казавшийся естественным подход к анализу и изображению любой регулярно организованной структуры атомов или молекул исключительно в трехмерном пространстве был поставлен под вопрос сначала открытием в 1970-х несоразмерных структур, а затем в начале 1980-х еще и квазикристаллов. И если первые не стали научной сенсацией, поскольку такие структуры можно было представить как вложение двух подструктур с несоразмерным соотношением параметров кристаллической решетки (см. раздел 2.3 и [10]), то вторые вызвали взрывной интерес среди всех, работавших в области физики твердого тела, так как новые структуры содержали элементы симметрии, не совместимые, как доказывалось до того, с периодическим порядком [30]. Существует несколько терминов, используемых для обозначения таких структур (несоразмерные или аперiodические, квазипериодические кристаллы или квазикристаллы), но общим для всех атомных упаковок было наличие строгого дальнего периодического порядка, подтверждаемого наблюдением узких брэгговских пиков на соответствующих дифракционных картинах.

Начиная с первых теоретических работ [31-33], икосаэдрические квазикристаллы рассматривались как регулярные структуры периодические в шестимерном пространстве. Здесь следует вспомнить, что строгое условие, позволяющее периодическим *кристаллическим* структурам иметь поворотные оси только второго, третьего, четвертого и шестого порядков, основано на классической трехмерной геометрии, а в  $n$ -мерных пространствах *квазикристаллы* могут иметь точечную симметрию любой из подгрупп непрерывной  $O(n)$ .

Квазикристаллы, как оказалось, распространены среди материалов в гораздо большей степени, чем это предполагалось в момент революционной публикации, сообщавшей о их существовании [30]. К настоящему времени обнаружено более сотни металлических сплавов, в которых образуются квазикристал-

лические фазы [34, 35]. Недавний прогресс в изучении биологических и коллоидных материалов, а также метаматериалов привел к обнаружению целых серий новых квазипериодических систем. Таких как мицеллообразующие дендриты [36], звездообразные блок-кополимеры [38], линейные терполимеры [39], вирусные оболочки (капсиды) – квазикристаллические в двумерном пространстве укладки протеинов [40], и бинарные системы наночастиц [41]. Обнаружение природных квазикристаллов  $Al_{63}Cu_{24}Fe_{13}$  [42, 43] открыло новую главу в минералогии. Такие природные идеально икосаэдрические квазикристаллы по степени своего кристаллического совершенства оказались на уровне лучших образцов, полученных в лабораторных условиях [42].

Обобщенный феноменологический подход, развиваемый в нашей книге, позволяет в максимально общей форме ответить на ряд фундаментальных вопросов, все еще не нашедших ответа в материаловедении аperiodических материалов, но крайне важных для их дальнейших приложений: (1) является ли квазикристаллический (квазипериодический) порядок термодинамически устойчивым состоянием и (2) какие законы управляют процессом образования квазикристаллов?

#### **7.4.2. Стабильность квазикристаллических структур**

Проблема термодинамической устойчивости является одной из фундаментальных в материаловедении. Даже имея в руках образец материала, мы не можем с уверенностью утверждать, стабилен он или нет. А от ответа на этот вопрос зависит, в рамках какого подхода, равновесного или неравновесного, мы должны объяснять и предсказывать свойства материала, включая область его стабильности, и делать выводы о его применимости для конкретных целей. С момента открытия квазикристаллов было выдвинуто множество теорий, которые обосновывали устойчивость квазикристаллического порядка. Однако все они базировались на классической теории Ландау [31-33, 44-46] и, следовательно, были различными вариантами теории слабой кристаллизации. Вследствие очевидных математических ограничений, такие теории

не стремились к детальному описанию квазикристаллических структур, но исследовали простейшие модели на предмет наличия у их свободной энергии минимумов, соответствующих квазикристаллическим решениям уравнений состояния. Известно, однако, что для ответа на подобные вопросы необходимо оперировать со *структурно-устойчивыми моделями*, каковыми использовавшиеся модели не были. Во избежание путаницы следует напомнить, что в данном случае мы обращаемся не к термодинамическим свойствам материала, а к «*структурной устойчивости*» в математическом смысле, то есть к определенным особенностям *полиномиального потенциала*.

Свойство структурной устойчивости разложения энергии в математическом понимании определяется выбранной степенью нелинейности потенциала Ландау (см. [47]). Теория сингулярностей утверждает, что только в рамках структурно устойчивых моделей топология фазовых диаграмм, условия стабильности фаз и виды аномалий, предсказываемые для фазовых переходов, оказываются неизменными при малых вариациях феноменологических параметров [47], а вот предсказания структурно неустойчивых моделей могут быть изменены значительно, вплоть до противоположных, малыми вариациями этих параметров. Случайное, не обусловленное симметрией вырождение всегда является следствием структурной неустойчивости модели. Наличие кубического инварианта, допускаемое симметрией для перехода жидкость-твердое тело [уравнения (7.2) и (7.12-13)], требует сохранения в структурно устойчивом потенциале Ландау инвариантов, как минимум, шестой степени. Однако, подобные потенциалы никогда не рассматривались в феноменологических моделях кристаллизации.

В отличие от модельного подхода, обобщенная феноменологическая теория обладает всеми необходимыми инструментами для исследования термодинамической стабильности в самом общем виде. Минимизация свободной энергии относится к безмодельно решаемой угловой задаче теории фазовых переходов и нуждается только в информации о симметрии системы (раздел 1.3.2). Симметрия потенциала Ландау, как мы убедились ранее, задается трансформационными свойствами параметра порядка. Параметр

порядка кристаллизационного перехода имеет бесконечную размерность, а его симметрия в пространстве параметра порядка  $\varepsilon$  или  $\sigma$  описывается непрерывной точечной группой  $O(\infty)$  (см. разделы 7.3.1.1-2). Уравнения (7.7), определяющие минимумы свободной энергии, позволяют найти ненулевые компоненты параметра порядка  $\{\eta_{\langle k_j \rangle}^{eq}\}$ , которые являются векторами в  $\varepsilon$ - или  $\sigma$ -пространстве, обладая симметрией разных максимальных подгрупп группы образа параметра порядка  $O(\infty)$ . Таким образом, простое перечисление максимальных подгрупп группы  $O(\infty)$ , фактически, решает задачу нахождения минимумов свободной энергии. Рисунок 7.2 показывает икосаэдрическую и додекагональную звезды волновых векторов, которые и формируют квазикристаллические решетки. Соответствующие решения уравнений состояния симметрии  $I_h$  минимизируют свободную энергию  $F(\eta_{k_j}^m)$  и обеспечивают, таким образом, абсолютную стабильность квазикристаллического состояния, а это, в свою очередь, означает, что оно может быть основным состоянием системы. Таким образом, становится понятным, что основное состояние твердого тела не обязано быть трехмерно периодическим – возможны любые стабильные состояния с «некристаллической» поворотной симметрией.

Следовательно, ответ на вопрос о термодинамической устойчивости квазикристаллических состояний, как мы убедились, является строго положительным, полученным в рамках общей безмодельной теории.

### **7.4.3. Формирование квазикристаллических структур: максимумы вероятности**

Вводя в рассмотрение в главе 4 формализм волн плотности с целью построения базисных функций неприводимых представлений и параметра порядка симметричной феноменологической теории, мы опирались на факт, что формализм этот привычно принят в кристаллографии. В самом деле, любую кристаллическую структуру можно представить как интерференционную картину

волн плотности распределения массы, а соответствующие дифрактограммы такой структуры - как ее фурье-образ в обратном пространстве. Описание структур в трехмерном пространстве было существенно упрощено после выведения всех возможных пространственных групп и перечисления положений максимумов в элементарной ячейке, то есть введения в широкое пользование 230 пространственных групп и соответствующих каждой из них специальных позиций [25]. Для многомерных пространств такая работа еще не закончена [48, 49]. Таким образом выглядит естественным возвращение к исходным положениям метода, и именно феноменологическая модель кристаллизации обеспечивает строгий подход к описанию квазипериодических структур. Более того, идентифицировав параметр порядка такого перехода, мы можем установить закономерные связи между кристаллографическими особенностями квазикристаллов и их термодинамическими свойствами.

Метод решения квазикристаллографической задачи в рамках формализма волн плотности был впервые предложен в публикациях [33, 50, 51] для икосаэдрических структур и реализован в полной мере позже [52, 53] на примерах октагонального  $MnSiAl$  и декагонального  $AlCuCo$  квазикристаллов. Ниже мы будем следовать процедуре, предложенной в [52], и опишем с несколько большим количеством деталей процесс образования октагональной структуры из изотропного расплава.

В пространстве параметра порядка  $\sigma$  условия минимума свободной энергии (7.7) ставит в соответствие октагональной структуре инвариантный вектор, задаваемый следующими уравнениями:

$$\eta_{k_1} = \eta_{k_2} = \dots = \eta_{k_8} \neq 0, \quad \eta_{k_j} = 0 \quad (j \neq 1 \div 8). \quad (7.23)$$

Векторы  $\{k_j\}$  ( $j=1 \div 8$ ) образуют в обратном пространстве октагональную звезду (Рис. 7.12). Симметрия соответствующего сегрегированного состояния  $D_{8h}$  и его структура формируется двумя системами ортогональных волн плотности ( $k_1 \perp k_3$  и  $k_2 \perp k_4$ ), образуя вследствие их взаимной ориентации ( $\angle k_1 k_2 = \pi/4$ ) двумерную

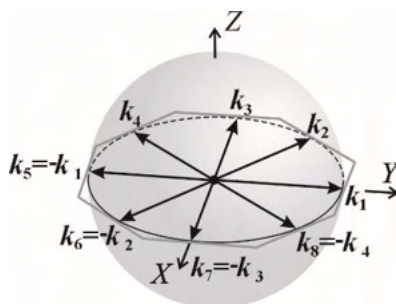


Рис.7.12. Октагональная звезда векторов обратного пространства  $\{\mathbf{k}_{1-8}\}$ . Базисные векторы, определяющие сверхрешетку в прямом пространстве, имеют такую же геометрию.

квазипериодическую решетку (см, например, Рис.2.18). Таким образом, мы получаем структуру аперриодическую в двумерном плоском пространстве, но строго периодическую в четырехмерном сверхпространстве. Другими словами, структура обладает двумя несоразмерными базисами в двух измерениях  $2D$  ( $a'/a''=\sqrt{2}$ ), но единый базис в  $4D$  ( $|\mathbf{a}_i|=|\mathbf{k}_i^{-1}|$ ).

Для построения октагональной сверхрешетки волн плотности нет необходимости использовать полную свободную энергию изотропного состояния. Достаточно ограничиться эффективным потенциалом Ландау и набором волн плотности, определяемым условиями для равновесных значений компонент параметра порядка (7.23), уменьшая, таким образом, размерность параметра порядка с  $n=\infty$  до  $n=8$ . Периодическое отклонение плотности  $\delta\rho(\mathbf{r})$  от исходного среднего оказывается в результате достаточно простым рядом Фурье

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^8 \rho_j \cdot \exp(i\mathbf{k}_j\mathbf{r}), \quad (7.24)$$

где  $\mathbf{k}_{5-8} = -\mathbf{k}_{1-4}$ , а базисные векторы волн плотности могут быть записаны как  $\mathbf{k}_j = k_0[\text{Cos}(j\pi/4), \text{Sin}(j\pi/4)]$ .

Каждый из коэффициентов  $\rho_j$  это комплексное число  $\rho_j = |\rho_j| \cdot \exp(i\phi_j^0)$ , но поскольку  $\rho(\mathbf{r})$ , будучи вероятностью, действи-

тельна, то всякий коэффициент  $\rho_j$  равен своему комплексно-сопряженному  $\rho_{j+4}^*$ . Следовательно,  $\phi_j^0 = -\phi_{j+4}^0$  и число независимых фазовых переменных в октагональном состоянии  $m=4$ .

В разделе 7.4.2 мы пришли к выводу, что для соответствия условиям структурной устойчивости потенциала необходимо сохранить при разложении энергии в ряд и формировании эффективной теории образования октагональной фазы члены шестой степени. Тогда свободная энергия Ландау записывается как инвариантная функция амплитуд  $\rho_j$ :

$$F(\rho_j, T, P) = a_1 I_1 + b_1 I_2 + a_2 I_1^2 + a_3 I_1^3 + \gamma_{12} I_1^2 I_2, \quad (7.25)$$

где  $a_n$  и  $b_m$  феноменологические коэффициенты, зависящие от температуры  $T$  и давления  $P$ . Не обращающимися в ноль инвариантами являются:

$$I_1 = \sum_{j=1}^4 \rho_{k_j} \cdot \rho_{-k_j}, \quad I_2 = \rho_1 \rho_2 \rho_3 \rho_4 + \rho_3 \rho_4 \rho_7 \rho_8 + \rho_2 \rho_3 \rho_7 \rho_8. \quad (7.26)$$

В октагональной фазе инварианты второй и четвертой степени ( $I_1$  и  $I_2$ , соответственно) не зависят от  $\phi_j^0$ , так как две их линейные ортогональные комбинации соответствуют просто произвольному выбору начала координат системы, а две оставшиеся соответствуют фазонным степеням свободы квазикристалла [33].

Для вычисления координат узлов квазикристаллической решетки воспользуемся фундаментальным отличием обобщенной феноменологической теории – функциональной формой параметра порядка, то есть его зависимостью от локальных параметров или координат (см. Главу 4). Теперь выражения для амплитуд  $\rho_j$  приобретают форму

$$\rho_j(\mathbf{r}_n) = \frac{1}{S} \sum_{i=1}^M \exp(-\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}_i), \quad (7.27)$$

где  $M$  это число узлов решетки на рассматриваемой площади  $S$  плоской структуры.

Чтобы упростить выражение для свободной энергии (7.25) сначала учтем равновесные условия (7.23) для компонент параметра порядка в октагональной фазе. Из уравнений (7.23) следует равенство всех  $|\rho_j| = \rho_\Delta$ . Приведем функцию  $\delta\rho(\mathbf{r})$  (7.31) к действительному виду:

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = 2\rho_\Delta \cdot \sum_{j=1}^4 \text{Cos}(\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r} + \phi_j). \quad (7.28)$$

Теперь параметризуем фазы волн плотности  $\phi_j$  введением *гидродинамических переменных*. Вообще, фазонные переменные есть результат появления дополнительных степеней свободы, определяющих выбор фазовых сдвигов между системами волн плотности [50]. В нашем случае можно задать две гидродинамических переменных:  $\mathbf{u}$  и  $\mathbf{v}$ . Первая из них,  $\mathbf{u}$ , описывает обычные деформационные сдвиги, а вторая,  $\mathbf{v}$ , соответствует фазонным деформациям. В формализме волн плотности вероятностей (масс) деформации в квазикристаллическом состоянии приводят к сдвигу фаз  $\phi$  волн [50, 51]:

$$\phi_j^0 = \mathbf{k}_j \mathbf{u} + \mathbf{k}_j^\perp \mathbf{v}, \quad (7.29)$$

где волновой вектор  $\mathbf{k}_j = k_0[\text{Cos}(j\pi/4), \text{Sin}(j\pi/4)]$ , а  $\mathbf{k}_j^\perp = k_0[\text{Cos}(j3\pi/4), \text{Sin}(j3\pi/4)]$ . Соответственно, потенциал Ландау (7.25) сводится теперь к простому полиному

$$F_q = \tilde{a}_1 \rho_\Delta^2 + \tilde{a}_2 \rho_\Delta^4 + \tilde{a}_3 \rho_\Delta^6, \quad (7.30)$$

в котором феноменологические коэффициенты  $\tilde{a}_i$  это линейные комбинации коэффициентов  $a_i$  и  $b_i$  из уравнения (7.25).

Согласно теореме Бирмана-Уорлока [54,55], однокомпонентный параметр порядка в низкосимметричной фазе преобразуется по полносимметричному представлению независимо от его симметрии в исходной фазе. Следовательно, эффективный пара-



метр порядка перехода из изотропного в октагональное состояние может быть выражен как среднее по амплитудам  $\rho_j$ :

$$\rho_{\Delta}(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{4S} \sum_{j=1}^4 \sum_{l=1}^M \cos(\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}_i + \phi_j^0). \quad (7.31)$$

Воспользуемся еще одной особенностью обобщенной феноменологической теории: параметр порядка такой теории является нелинейной и *ограниченной* функцией локальных параметров (см. Главу 4). Таким образом,  $\rho_{\Delta}(\mathbf{r}_i)$  не превышает некоего максимального значения  $|\rho_{\Delta}| \leq \rho_{\Delta}^{max}$ , а функционал  $F_q[\rho_{\Delta}(\mathbf{r}_i)]$  (7.30) становится идентичен эффективной свободной энергии (4.9) и (7.20).

Напомним, что процесс кристаллизации в квазипериодические структуры, которые периодичны в  $n$ -мерном пространстве ( $n > 3$ ), управляется параметром порядка, нелинейная функция которого более сложна чем при переходе в трехмерно периодические структуры. Вводя две независимые группы переменных, одна из которых связана с амплитудами, а вторая – с фазами волн модуляции плотности, мы разбиваем общую задачу на две части. Прежде всего, для нахождения ненулевых компонент параметра порядка в сегрегированном состоянии, мы минимизируем свободную энергию относительно только амплитуд модуляции. А затем, для нахождения равновесных положений узлов решетки в многомерном сверхпространстве, минимизируем свободную энергию, сдвигая системы волн плотности относительно друг друга, то есть варьируя фазонные переменные. Наша задача облегчается тем, что минимизация фазонного вклада в свободную энергию проводится в полностью сегрегированном состоянии, в котором амплитуды волн модуляции достигают своего максимального значения и остаются неизменными.

Своего максимума  $|\rho_{\Delta}| = \rho_{\Delta}^{max}$  функция  $\rho_{\Delta}(\mathbf{r}_i)$  (7.31) достигает, когда каждый из максимумов  $[\delta\rho(\mathbf{r}) > \rho_{cf}]$  уравнения (7.31) совпадает с положением узла сверхрешетки, ограничительный параметр  $\rho_{cf}$  определяется поверхностной концентрацией узлов  $C_s = M/S$ . Абсолютный минимум свободной энергии как функции координат узлов  $F_q[\rho_{\Delta}(\mathbf{r}_i)]$  достигается в тех же точках  $|\rho_{\Delta}| = \rho_{\Delta}^{max}$ ,

а  $\mathbf{r}_i$ , соответствующие минимумам свободной энергии, оказываются теми же, что получены максимизацией функции (7.31). Другими словами, и минимум свободной энергии  $F_q[\rho_\Delta(\mathbf{r}_i)]$ , и максимум эффективного параметра порядка  $\rho_\Delta(\mathbf{r}_i)$  естественным образом достигаются в условиях стабильности полностью сегрегированного состояния (рис.7.5) [52].

Минимум свободной энергии и максимум параметра порядка достигаются одновременно, когда узлы сверхрешетки попадают на абсолютные максимумы функции (7.29). Для нахождения их координат  $\mathbf{R}=\mathbf{r}_i$  воспользуемся уравнением:

$$\mathbf{k}_j \mathbf{r}_i + \Delta\phi_j^i = 2jN_j^i, \quad (7.32)$$

где  $N_j^i$  целые числа,  $j=1\div 4$ , а  $\Delta\phi_j^i$  малые фазовые сдвиги. Последние возникают из-за одновременной несоразмерности волн плотности (7.28). Именно поэтому даже при достижении абсолютного максимума функции  $\delta\rho(\mathbf{R})$  фазы индивидуальных волн слегка отличаются от величины  $2\pi N_j^i$ . Параметризация малых фазовых сдвигов  $\Delta\phi_j^i$  в виде

$$\Delta\phi = \mathbf{k}_j \cdot \Delta\mathbf{r}_i + \mathbf{k}_j^\perp \cdot \mathbf{r}_i$$

позволяет решить уравнение (7.32):

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i + \Delta\mathbf{r}_i &= \sum_{j=1}^4 N_j^i \mathbf{a}_j - \mathbf{u}, \\ \mathbf{r}_i^\perp &= \sum_{j=1}^4 N_j^i \mathbf{a}_j^\perp - \mathbf{v}, \end{aligned} \quad (7.33)$$

где  $\mathbf{u}$  и  $\mathbf{v}$  это однородные фононный и фазонный сдвиги структуры, соответственно:  $\mathbf{a}_j = \frac{\pi}{k_0}[\text{Cos}(j\pi/4), \text{Sin}(j\pi/4)]$  and  $\mathbf{a}_j^\perp = \frac{\pi}{k_0}[\text{Cos}(j3\pi/4), \text{Sin}(j3\pi/4)]$ ,  $j=1\div 4$ . При малых отклонениях  $|\Delta\mathbf{r}_i| \ll |\mathbf{r}_i|$  функцию  $\delta\rho(\mathbf{R})$  можно аппроксимировать следующим образом:

$$\delta\rho(\mathbf{R}) \approx 2\rho_\Delta \left[ 4 - \frac{1}{2} \sum_{n=1}^4 (\Delta\phi_{2n}^j)^2 \right]. \quad (7.34)$$

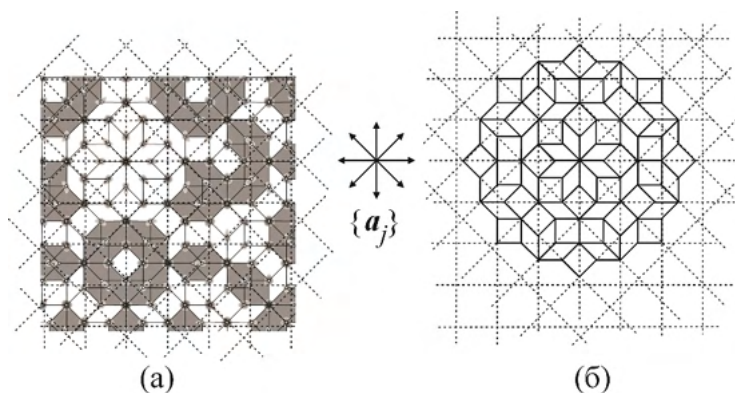


Fig.7.13 (a) Карта функции плотности распределения (7.29) при условии  $\delta\rho > 1.5\rho_\Delta$  [52]. Малые окружности представляют проекцию узлов сверхрешетки (7.33) из четырехмерного пространства. Серые многоугольники показывают области перекрытия составляющих фигур. (б) Идеальная укладка Амманна с  $\sum \phi_j^i = 0$ , генерированная методом двойных решеток [49]. Пунктирные линии на (а) и (б) показывают квазипериодическую четырехмерную решетку.

Это дает для максимумов плотности вероятности координаты

$$\mathbf{R} = \mathbf{r}_j = \sum_{j=1}^4 N_{2j}^j \mathbf{a}_j - \mathbf{u} \quad (7.35)$$

и

$$\delta\rho(\mathbf{r}_j) \approx 2\rho_\Delta [4 - (\mathbf{r}_i^\perp)^2 \mathbf{k}_j^0]. \quad (7.36)$$

Следует отметить, что уравнения (7.33) совпадают с теми, что используются в многомерной кристаллографии для построения проекций плоских октагональных решеток из сверхпространства на двумерное подпространство. Рисунок 7.13а показывает именно такую проекцию октагональной квазипериодической решетки, на которую нанесено распределение плотности  $\delta\rho(\mathbf{R})$  (7.28), для которого выбран нижний предел  $\delta\rho > 1.5\rho_\Delta$  [52]. Для сравнения нанесены проекции узлов четырехмерной сверхрешетки. Легко видеть, что отклонения  $\delta\mathbf{r}_j$  [см. (7.40)] проекций узлов от

максимумов плотности вероятности хотя и заметно, но незначительно.

Рисунок 7.13 позволяет ясно понять роль фазонных деформаций и различие между методом минимизации энергии и абстрактной математической процедурой построения укладок: геометрически идеальное не всегда соответствует энергетически выгодному. Действительно, на Рис.7.13б видно, что октагональная укладка [49] идеально вписывается в базисную квазипериодическую четырехвекторную решетку, построенную на векторной звезде Рис.7.12. В то же время, малые фазовые сдвиги  $\Delta\phi_j^i$ , минимизируя свободную энергию, обеспечивают [52] максимизацию  $\delta\rho(\mathbf{r}_j)$  (7.43) в позициях, локализованных вне «идеальных» плоскостей (Рис.7.13а), хотя расположение средних плоскостей сохраняет тот же период  $|\mathbf{a}_j| = |\mathbf{k}_j^{-1}|$ .

#### **7.4.4. Квазикристаллические структуры: от максимумов вероятности к позициям атомов**

Два очевидных соображения заставляют нас разделить вычисленные положения максимумов плотности вероятности на две группы. С одной стороны, хотя мы оперируем в четырехмерном пространстве, атомы в квазикристаллической структуре занимают позиции на плоскости в двухмерном пространстве и физически они не могут перекрываться (взаимопроникают). С другой стороны, поскольку мы анализируем минимальный набор волн плотности, полная совокупность их интерференционных максимумов принадлежит единой специальной позиции в многомерной пространственной группе и, следовательно, заполняться точки этой позиции должны с одинаковой вероятностью. Отсюда вытекает необходимость включения в процедуру минимизации энергии дополнительных ограничений, учитывающих стерические факторы.

Распределение максимумов плотности на Рис.7.13а содержит два типа узлов: (1) изолированные и удаленные от ближайших

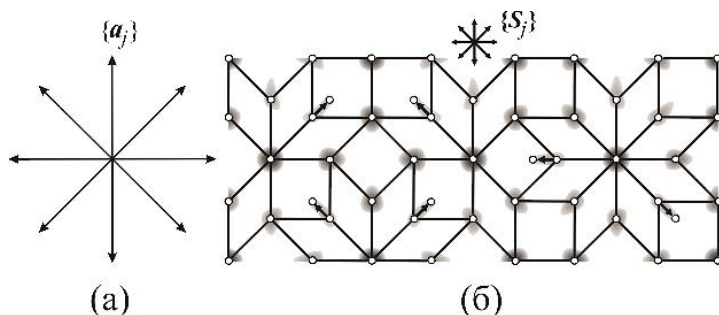


Рис. 7.14. (а) Базисные векторы  $a_j$  октагональной квазипериодической решетки. (б) Фрагмент функции распределения плотности из Рис.7.13а. Векторы  $S_j$  указывают на заблокированные позиции.

и (2) пары близких максимумов, образовавшиеся при перекрытии элементарных квадратных ячеек (закрашены серым на Рис. 7.13а). Пары близкорасположенных максимумов связаны векторами, принадлежащими звезде  $\{S_j\}$  (Рис. 7.14б), идентичные длины которых равны  $|S_j| = |a_j| \cdot \frac{2-\sqrt{2}}{\sqrt{2}+1}$  ( $a_j = k_j^{-1}$ ). Подавляющее большинство квазикристаллических структур, наблюдаемых экспериментально, являются в той или иной мере плотноупакованными, и одновременное заполнение обеих близкорасположенных позиций невозможно. Следовательно, позиции, соответствующие более низкой вероятности заполнения (те, куда направлены векторы  $S_j$ ), должны быть исключены из рассмотрения, то есть считаться заблокированными. Отметим, что обычным проекционным методом [56] получается подобная сверхрешетка и в ней присутствуют только незаблокированные позиции максимумов.

Векторы  $S_j$  представляют не только геометрические характеристики расщепления позиций – они соответствуют, при фиксированных фазонных переменных (7.36), единичным фазонным перескокам с минимальной энергией в квазипериодической решетке [52, 53]. Таким образом, позиции, отвечающие наивысшим из максимальных значений функции (7.24), связаны с узлами, наиболее устойчивыми относительно некоррелированных фазонных возбуждений.

В заключение следует подчеркнуть, что в обобщенном феноменологическом подходе (Глава 4) переход в твердотельную квазипериодическую структуру рассматривается на безмодельной основе, он устанавливает при этом связь между кристаллогеометрическим процессом в  $n$ -мерном пространстве и термодинамикой этого процесса.

## **7.5. Формирование Структуры Вирусных Оболочек-Капсидов**

### **7.5.1. Внутренние вирусные оболочки**

Кристаллизация может убить Жизнь. Саморазвитие, лежащее в основе существования живой материи, несовместимо со строгим порядком в организации кристаллических структур. И тем не менее, жесткие кристаллические конструкции могут защитить, сохранить и доставить закодированную информацию для самовоспроизведения от одной живой клетки к другой. Таким механизмом вирусы пользуются для защиты и репликации.

Вирус представляет собой микроскопическое ( $\sim 20 \div 100$  nm), часто болезнетворное образование, состоящее из фрагмента (вириона) рибонуклеиновой (РНК) или дезоксирибонуклеиновой (ДНК) кислоты (вирусного генома) и протеиновой оболочки, называемой капсид (Рис.7.15). Именно наличие этой внутренней защитной оболочки позволяет вирусу выживать во время перемещения между центрами репликации. Поскольку вирус не способен к воспроизведению и размножению без чужой живой клетки, его обычно не рассматривают как живой организм.

Как правило вирусы разделяются на две группы: (1) лишенные внешней оболочки (Рис. 7.15а) и (2) защищенные внешней оболочкой (Рис. 7.15б), в зависимости от наличия или отсутствия внешнего липидного двойного слоя (суперкапсида). Внутренняя оболочка-капсид присутствует в обеих группах вирусов и играет фундаментальную роль в их архитектуре и биологической активности [57, 58].

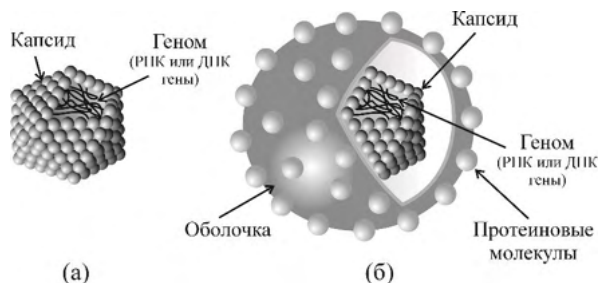


Рис.7.15. Схематический вид двух типов вирусов: (а) безоболочечные, и (б) защищенные оболочкой. Объяснения см. в тексте.

Обычно капсид формируется несколькими олигомерическими структурными фрагментами, образованными протеиновыми молекулами (протомерами), или же, альтернативно, просто изолированными протеиновыми молекулами. Его образуют от нескольких десятков до многих сотен копий единственной или нескольких разных типов капсидных протеиновых субъединиц. Олигомеризация создает в каждом вирусе капсид с четко определенной симметричной структурой.

Самыми распространенными являются геликоидальные и икосаэдрические структуры. Особенно распространены икосаэдрические капсиды — они встречаются почти у половины семейств вирусов [58].

Формирование вирусных капсидов процесс достаточно сложный. Геликоидальные и икосаэдрические укладки являются простейшими способами образовать регулярные или симметричные структуры. Однако, в отличие от периодических или квазипериодических структур, рассмотренных в предыдущих разделах, вирусы создают защитные контейнеры вполне определенного типа. Их можно рассматривать как замкнутые двумерные кристаллы ограниченного размера.

Формализм волн плотности оказывается тем регулярным методом, который позволяет анализировать самоорганизацию капсидных структур со сферической топологией и икосаэдрической симметрией.

### 7.5.2. *Икосаэдрические капсиды: кристаллизация на сферической поверхности*

Мы рассматриваем образование капсидов вирусов как двумерную кристаллизацию протеиновых молекул-протомеров из изотропного состояния. Важной особенностью процесса является то, что самоорганизация молекул происходит на поверхности сферы, то есть на трехмерном объекте ограниченной площади поверхности, который замкнут. Последнее обстоятельство не изменяет сами процедуры, использующие волны плотности и которые в предыдущих разделах применялись для построения устойчивой структуры на бесконечной решетке, но делает более удобным применение не декартовой системы координат, а сферической. Радиус сферы  $R_{sph}$  зависит от неких биологических факторов, определяемых эффективным размером генома. Теперь разложение в ряд Фурье по плоским волнам [подобное, например, (7.24)] логически заменяется на разложение по сферическим гармоникам. Теория формирования капсидов, базирующаяся на рассмотрении волн плотности, была развита в серии публикаций [59-62], и здесь мы последуем изложенному там алгоритму, показав заодно непосредственную связь этого метода с обобщенной феноменологической теорией.

Распространение волн плотности по сферической поверхности упрощает уравнения (7.1)–(7.2), поскольку радиальная переменная оказывается фиксированной ( $r = R_{sph}$ ), и модуляционная часть плотности вероятности приобретает вид:

$$\delta\rho_l(\theta, \phi) = \sum_{m=-l}^m [\eta_l^m \cdot Y_l^m(\theta, \phi)], \quad (7.37)$$

где  $l$  это номер гармоники (волны), а  $m$  ее порядок,  $\eta_l^m$  - амплитуды сферических гармоник  $Y_l^m$ , то есть компонент параметра порядка, полярный угол  $\theta$  и азимутальный  $\phi$  остаются варьируемыми переменными в сферической системе координат. Группой точечной симметрии исходной изотропной сферической поверхности является  $SO(3)$ , которая содержит все оси непрерывного вращения, плос-



кости зеркального отражения и центр инверсии. Большая часть «сферических» вирусов в действительности являются икосаэдрическими, но покрытие поверхности *асимметричными* по форме протеинами и одновременная их частичная сегрегация понижают симметрию до  $I$  [52, 63]. Таким образом, даже образовав правильный икосаэдрический многогранник, капсиды не приобретают симметрию полной икосаэдрической точечной группы, так как зеркальные плоскости и центр инверсии отсутствуют. Утрата при фазовом переходе центра инверсии означает, в терминах матриц неприводимых представлений, что активное представление является не полносимметричным, как в случае кристаллизации металлов или жидких кристаллов, а *антисимметричным* неприводимым представлением точечной группы  $SO(3)$ . Вследствие этого оказывается, что (1) потенциал Ландау содержит только члены четных степеней, и (2) только нечетные гармоники [их четность определяется как  $(-1)^l$ ] описывают образование стенок капсида. Все это приводит нас к разложению свободной энергии в виде (7.27) и соответствующей фазовой диаграмме, приведенной на Рис.7.5. Легко видеть на фазовой диаграмме, что самоорганизация протеинов в капсидные оболочки может происходить не только кристаллизационным переходом сильного первого рода, но и непрерывным процессом через промежуточное частично сегрегированное состояние.

Ограничение (2) на вид потенциала, допускающее участие только нечетных гармоник в формировании капсида, приводит к простому правилу отбора для номеров  $l$ :

$$l = 15 + 6i + 10j, \quad (7.38)$$

где  $i$  и  $j$  целые положительные числа или ноль [59, 60]. Для  $l < 45$  уравнение в явном виде для плотности распределения протеинов полу-чается усреднением функции  $Y_l^m(\theta, \phi)$  (7.37) по группе пониженной симметрии  $I$ :

$$\delta\rho_l(\theta, \phi) = n_l \cdot \sum_{G=I} \{Y_l^m[\hat{g}(\theta, \phi)]\}. \quad (7.39)$$

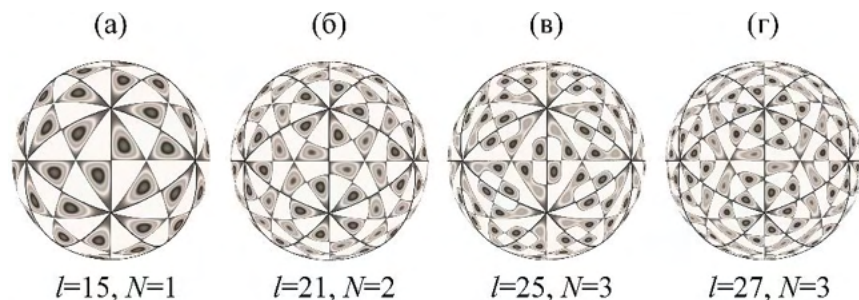


Рис. 7.16. Четыре первых неприводимых икосаэдрических функции распределения плотности  $\delta\rho_l(\theta, \phi)$  (7.37) интегральной икосаэдрической симметрии;  $l$  волновое число,  $N$  – число неэквивалентных максимумов функции. Более темный серый цвет соответствует увеличению вероятности. (Любезно предоставлено О.Коневцовой и С.Рошалем)

Здесь  $\hat{g}(\theta, \phi)$  – это 60 элементов симметрии группы  $I$ , а  $n_i$  параметры нормализации. На рисунке 7.16 показаны первые четыре неприводимые функции распределения плотности  $\delta\rho_l(\theta, \phi)$  (7.39), разрешенные правилом (7.38):  $l=15, 21, 25$ , и  $27$ . Число максимумов функции распределения плотности (7.39) равно  $60N$ , где  $N$  это число разных 60-кратных позиций в группе  $I$ . Следует подчеркнуть, что максимумы волн плотности распределены на поверхности в строгом порядке, который соответствует локальной периодичности. Максимумы занимают 60-кратную позицию (орбиту) общей симметрии икосаэдрической группы, так как протеиновые молекулы асимметричной формы не могут быть расположены на поворотных элементах симметрии группы  $I$ .

Рисунок 7.17 сравнивает позиции, полученные для протеиновых молекул методом максимизации амплитуд волн плотности [59-62] со структурами реальных вирусных капсидов. Видно, что структуры, предсказанные в рамках формализма волн плотности, полностью совпадают с экспериментально изученными структурами капсидов.

Симметричный метод волн плотности логично обобщает чисто геометрический метод [63], активно и успешно применявшийся при построении моделей вирусных капсидов, начиная с 60-х.

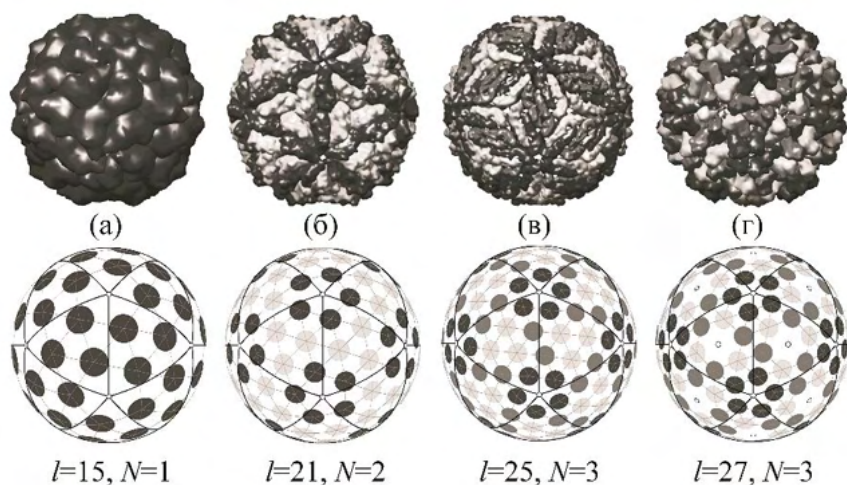


Рис.7.17. Позиции протеиновых молекул, предсказанные моделью [59, 60] (нижние рисунки) в сравнении со структурами вирусных капсидов, определенными экспериментально (верхний ряд): (а) Satellite Tobacco Mosaic, (б) L-A, (в) Danguie, и (г) Cowpea Chlorotic Mottle [60]. (Любезно предоставлено О.Коневцовой и С.Рошалем)

С точки зрения теории [61] метод, предложенный в [63], страдает определенной произвольностью, которая затрагивает как отображение результатов, так и интерпретацию геометрических свойств многообразий. Ясное понимание ограниченности чисто геометрического метода [63] пришло позднее, когда было накоплено достаточное для уверенных заключений количество экспериментально решенных структур капсидов. Несмотря на то, что немалое число таких структур соответствуют результатам применения чисто геометрических схем [63], все большее число экспериментально полученных структур не удовлетворяют геометрическим правилам отбора. В то же время, теория [59-62], которая базируется на формализме волн плотности и является частью более общей теории кристаллизации, успешно описывает в рамках единой схемы внутренние оболочки всех наблюдавшихся малых сферических вирусов. Для демонстрации этого факта на Рис.7.17 показаны структуры четырех вирусных капсидов, как предсказанные в рамках формализма волн плотности, так и определенные эксперимен-

тально, существование двух из которых, капсидов вируса L-A (Рис. 7.17б) и вируса Danguе (Рис. 7.17в), запрещено геометрической теорией.

## 7.7. Литература

1. Л.Д.Ландау, *ЖЭТФ* **7** (1937) 19 и **7** (1937) 627.
2. В.И.Марченко, *ЖЭТФ* **100** (1991) 1370.
3. Д.А.Киржниц, Ю.А.Непомнящий, *ЖЭТФ* **59** (1970) 2203.
4. E. I. Kats, V. V. Lebedev and A. R. Muratov, *Phys. Repts.* **228** (1993), 1.
5. E. Kats, in *Symmetry, Spin Dynamics and the Properties of Nanostructures*, eds. V. Dugaev, A. Wal and J. Barnaś (World Scientific, Singapore, New York, 2015), p. 188.
6. Wu-Ki Tung, *Group Theory in Physics* (World Scientific, Singapore, 1985).
7. А.З.Паташинский, В.Л.Покровский, *Флуктуационная теория фазовых переходов* (Наука, Москва, 1982).
8. Ю.М.Гуфан, *Структурные фазовые переходы* (Наука, Москва, 1983).
9. P. Toledano and V. Dmitriev, *Reconstructive Phase Transitions in Crystals and Quasicrystals* (World Scientific, Singapore, 1996).
10. Ж.-К.Толедано, П.Толедано, *Теория Ландау фазовых переходов*. Пер. с англ. (Мир, Москва, 1994).
11. S. Alexander, J. McTague, *Phys. Rev. Lett.* **41** (1978) 702.
12. V. Dmitriev, *Physica B* **472** (2015) 97.
13. H. T. Davis, *Introduction to Nonlinear Differential and Integral Equations*, (Dover, New York, 1962).
14. М.М.Вайнберг, В.А.Треногин, *Теория ветвления решений нелинейных уравнений* (Наука, Москва, 1969).
15. D. Errandonea, B. Schwager, R. Ditz *et al.*, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 132104.
17. D. Errandonea, *J. Appl. Physics* **108** (2010) 033517.
17. D. Errandonea, *Phys. Rev. B* **87** (2013) 054108.

18. P. Parisiades, F. Cova, G. Garbarino, *Phys. Rev. B* **100** (2019) 054102.
19. G. Weck, V. Recoules, J.-A. Queyroux *et al.*, *Phys. Rev. B* **101** (2020) 014107.
20. *Phase Transitions in Complex Fluids*, eds. P. Toledano and A. M. Figueiredo Neto (World Scientific, Singapore, 1998).
21. *Self-Assembled Supramolecular Architecture: Lyotropic Liquid Crystals*, eds. N. Garti, P. Somasundaran, and R. Mezzenga (Wiley&Son, Hoboken, New Jersey, 2012).
22. A. M. Figueiredo Neto and S. R. Salinas, *The Physics of Lyotropic Liquid Crystals* (Oxford University Press, Oxford, UK, 2005).
23. V. P. Dmitriev and G. R. Ouriques, *Phys. Rev. E* **60** (1999) 1840.
24. V. P. Dmitriev and G. R. Ouriques, *Eur. Phys. J. B* **12** (1999) 421.
25. *International Tables for Crystallography*, ed. T. Hahn (Kluwer Ac. Press, Dordrecht, 1996); vol. A.
26. V. P. Dmitriev, P. Toledano, A. M. Figueiredo Neto *et al.*, *Phys. Rev. E* **59** (1999) 771.
27. P. G. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals* (Clarendon Press, Oxford, 1974).
28. С.Чандрасекар, *Жидкие кристаллы*. Пер. с англ. (Мир, Москва, 1980).
29. V. I. Indenbom and E. B. Loginov, *Sov. Phys. Crystallogr.* **26** (1981) 527.
30. D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J. W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) 1951.
31. P. Bak, *Phys. Rev. Lett.* **54** (1985) 1517.
32. П.А.Калугин, А.Ю.Китаев, Л.С.Левитов, *Письма в ЖЭТФ* **42** (1985) 119.
33. D. Levine, T. C. Lubensky, S. Ostlund, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **54** (1985) 1520.
34. A. P. Tsai, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **9** (2008) 013008.
35. W. Steurer, *Z. Kristallogr.* **219** (2004) 391.
37. X. Zeng, G. Ungar, Y. S. Liu *et al.*, *Nature* **428** (2004) 157.
37. V. Percec, M. R. Imam, M. Peterca *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 1294 and 7662.

38. A. Takano, W. Kawashima, A. Noro *et al.* *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **43** (2005) 2427.
39. S. Lee, M. J. Bluemle, F. S. Bates, *Science* **330** (2010) 349.
40. O. V. Konevtsova, S. B. Rochal, V. Lorman, *Phys. Rev. Lett.* **108** (2012) 038102.
41. D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, M. I. Bodnarchuk *et al.*, *Nature* **461** (2009) 964.
42. L. Bindi, P. J. Steinhardt, N. Yao, P. J. Lu, *Science* **324** (2009) 1307.
43. L. Bindi, *Natural Quasicrystals. The Solar System's Hidden Secrets* (Springer Nature Switzerland, 2020).
44. N. D. Mermin and S. M. Troian, *Phys. Rev. Lett.* **54** (1985) 1524.
45. M. V. Jaric, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 607.
46. L. Gronlund and N. D. Mermin, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 3699.
47. Е.И.Кутъин, В.Л.Лорман, С.В.Павлов, *УФН* **161** (1991) 109.
48. T. Janssen, G. Chapuis, M. de Boissieu, *Aperiodic Crystals: from Modulated Phases to Quasicrystals* (Oxford University Press, UK, 2007).
49. W. Steurer and S. Deloudi, *Crystallography of Quasicrystals* (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2009).
50. J. E. S. Socolar, T. C. Lubensky and P. J. Steinhardt, *Phys. Rev. B* **34** (1986) 3345.
51. T. C. Lubensky, J. E. S. Socolar, P. J. Steinhardt *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **57** (1986) 1440.
52. O. V. Konevtsova, S. B. Rochal, V. Lorman, *Phys. Solid State* **55** (2013) 1597.
53. O. V. Konevtsova, S. B. Rochal, V. Lorman, *Phys. Letters A* **377** (2013) 1215.
54. J. M. Worlock, in *Structural Phase Transitions and Soft Modes*, eds. E. J. Samuelson, E. Andersen and J. Feder (Universitetsforlaget, Oslo, Norway, 1971) p. 339.
55. J. L. Birman, *Phys. Letters A* **45** (1973) 197.
57. C. Janot, *Quasicrystals: A Primer*, Second edition (Oxford Univ. Press, UK, 1997).

57. S. J. Flint, L. W. Enquist, V. R. Racaniello, A. M. Skalka, *Principles of Virology: Molecular Biology, Pathogenesis, and Control* (ASM, Washington, 2000).
58. *Structure and Physics of Viruses: An Integrated Textbook*, ed. M. G. Mateu (Springer, Dordrecht, 2013).
59. V. L. Lorman and S. B. Rochal, *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007) 185502.
60. V. L. Lorman and S. B. Rochal, *Phys. Rev. B* **77** (2008) 224109.
61. V. L. Lorman and S. B. Rochal, *Group Theory Methods in Virology: Landau Density Wave Approach*. In *Mathematics for Industry* (Springer, Japan, 2015) **11**, 15.
62. S. B. Rochal, O. V. Konevtsova, A. E. Myasnikova and V. Lorman, *Nanoscale* **8** (2016) 16977.
63. D. L. D. Caspar and A. Klug, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.* **27** (1962) 1.

## Глава 8

# Фазовые Переходы в Низкоразмерных Структурах

### 8.1. Введение

Низкоразмерные материалы демонстрируют существенные отличия физических свойств от аналогичных свойств своих объемных аналогов. Физические и химические свойства материала начинают заметно изменяться, когда размер образца хотя бы в одном направлении уменьшается. При достижении одного или двух размеров нанометрового диапазона ( $1 \div 100$  нм) у материала могут появиться новые электрические, механические, магнитные и оптические свойства [1].

Для объяснения причин такого отличия низкоразмерных материалов от объемных привлекают как микроскопические особенности, такие, например, как наличие локализованных электронных состояний, приводящих к квантовым эффектам, так и макроскопические, например, нетипично высокое отношение числа атомов на поверхности и в объеме. Понижение размерности приводит при теоретических рассмотрениях к нестандартным вариантам теоретической и квантовой физики и механики. Обычно теоретики описывают размерные эффекты в терминах близко- и дальнего действия. И близкодействующие, и дальнедействующие взаимодействия претерпевают существенные изменения при понижении размерности объекта от  $D = 3$  к  $D = 2$  и далее к  $D = 1$ , приводя порой к появлению у материала уникальных свойств, которые невозможно было получить при его более высокой размерности. Вследствие



таких особенностей низкоразмерных материалов они могут претерпевать фазовые переходы, отличные от переходов в объемных образцах [2-3]. В реальности фазовые переходы, наблюдаемые в низкоразмерных материалах, не демонстрируют каких-либо необычных механизмов, которые выводили бы их из обычной классификации переходов: внешние «поля», индуцирующие переходы, могут быть разными, но микроскопические процессы остаются теми же – упругие, фононные, электронные неустойчивости и пр.

Симметричный феноменологический подход в наибольшей степени подходит для описания общих закономерностей фазовых переходов, происходящих в системах разных размерностей. В этой главе мы рассмотрим несколько характерных примеров фазовых переходов в квази-1D и 2D объектах и используем феноменологическую схему, развитую в предыдущих главах, для анализа структурных реконструкций в нанопроводах, монокристаллах и двойных слоях.

## 8.2. Поверхностные реконструкции

### 8.2.1. Кристаллогеометрия поверхностей

В моделях фазовых переходов на поверхности, которые будут рассмотрены в последующих разделах, типично мы ограничиваем объемную структуру идеального кристалла и рассматриваем идеальную геометрию атомной чистой поверхности исходной решетки. Затем вписываем элементарную ячейку решетки новой сверхструктуры в решетку идеальной обрезанной поверхности, то есть следуем процедуре симметричного анализа, описанной в предыдущих главах. Следует, однако, принять во внимание, что создание поверхности объемного кристаллического тела путем срезания его части, приводит к возникновению несимметрично разорванных химических связей. Это неизбежно приводит к отличиям структуры поверхности от идеальной. Такие различия в науках о поверхности принято классифицировать либо как *релаксации*, либо как *реконструкции* (Рис.8.1).

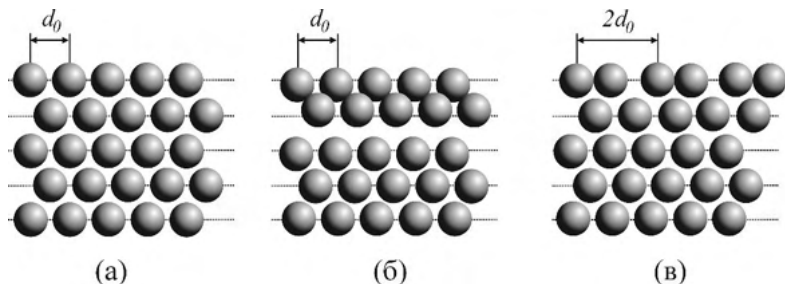


Рис.8.1. Схематически сечение перпендикулярно поверхности кристалла в случаях, когда (а) кристалл сохраняет идеальную структуру поверхности после срезания, (б) испытывает поверхностную релаксацию или (в) происходит слоевой сдвиг параллельно поверхности - реконструкция.

*Релаксацией* называют коллективное смещение атомных слоев в одном направлении на одинаковые расстояния в направлении, перпендикулярном поверхности кристалла; элементарная ячейка решетки остается при этом неизменной (Fig.8.1б). Мы, однако, в большей степени будем иметь дело с процессами *реконструкции*, которые существенно изменяют двумерную структуру поверхностного слоя кристалла, понижая его симметрию, то есть индуцируя фазовый переход на поверхности (Fig.8.1в).

Термин «реконструкция» часто используется в специальной литературе в значении «реконструированная *поверхность*», но мы называем этим словом и сам *процесс*, считая его синонимом термина «фазовый переход», и продолжаем использовать менее популярные в науке о поверхности, но привычные для науки о фазовых переходах термины «фаза» и «поверхностная сверхструктура». Следует еще отметить, что реконструкция наблюдается в весьма ограниченном числе металлических поверхностей, в то же время она имеет место на поверхности большинства полупроводников [2-3].

В последующих разделах мы уделим основное внимание фазовым переходам (поверхностным реконструкциям) в поверхностных слоях ограниченных кристаллов, а также в монокристаллических слоях, нанесенных на поверхности монокристаллов. Поверхностные слои подложки обычно играют роль шаблона для

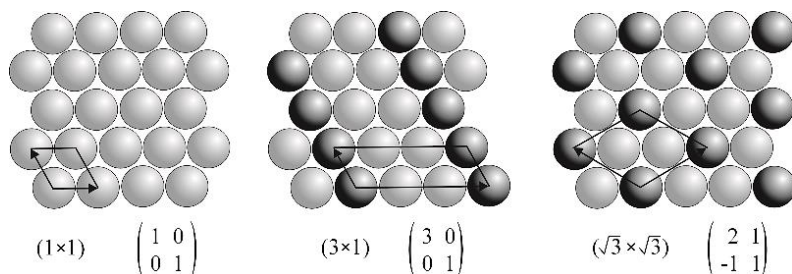


Рис.8.2. Обозначения Вуда и матричные обозначения некоторых сверхструктур на поверхности (111) гранецентрированного кубического кристалла.

наносимых или выращиваемых тонких пленок, поэтому мы будем характеризовать нанесенные структуры, используя решетку подложки как базис. Поверхностные сверхструктуры обычно описываются либо в матричных обозначениях, либо в обозначениях Вуда, и те, и другие устанавливают связь между двумерной решеткой на поверхности с идеальной решеткой объемного кристалла.

### 8.2.1.1. Обозначения Вуда

Обозначения Вуда [4] являются простейшими и чаще всего используемыми при описании поверхностных структур, хотя применимы они, строго говоря, только в случаях, когда две элементарные ячейки имеют одинаковую или близкую симметрию. В этих обозначениях соотношения длин базисных трансляций сверхструктуры выражаются в длинах базисных векторов решетки подложки. В дополнение включен угол, на который необходимо повернуть сверхрешетку, чтобы совместить с исходной. Таким образом, если на некоторой поверхности ( $hkl$ ) кристалла  $Me$  возникает сверхструктура с новыми базисными трансляциями

$$\mathbf{d}_1 = m \cdot \mathbf{a}_{1s}, \quad \mathbf{d}_2 = n \cdot \mathbf{a}_{2s}, \quad (8.1)$$

повернутая на угол  $\phi$ , то поверхностная сверхструктура будет обозначена как

$$Me(hkl)(m \times n) - R\phi. \quad (8.2)$$

Поверхностную структуру подложки принято обозначать  $(1 \times 1)$ , имея в виду, что нам известна ее решетка Браве, в обозначениях не указанная.

### 8.2.1.2. Матричные обозначения

Более общие обозначения, введенные Парком и Мадденом [5], представляют собой простые векторные уравнения, связывающие базис поверхностной сверхструктуры  $\{\mathbf{d}_i\}$  с базисом подложки  $\{\mathbf{a}_{js}\}$ :

$$\begin{aligned} \mathbf{d}_1 &= G_{11}\mathbf{a}_{1s} + G_{12}\mathbf{a}_{2s}, \\ \mathbf{d}_2 &= G_{21}\mathbf{a}_{1s} + G_{22}\mathbf{a}_{2s} \end{aligned} \quad (8.3)$$

или в матричной форме

$$\begin{pmatrix} \mathbf{d}_1 \\ \mathbf{d}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_{1s} \\ \mathbf{a}_{2s} \end{pmatrix} = \mathbf{M} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_{1s} \\ \mathbf{a}_{2s} \end{pmatrix}. \quad (8.4)$$

Детерминант матрицы преобразования  $\mathbf{M}$  ( $\det \mathbf{M} = G_{11}G_{22} - G_{21}G_{12}$ ) равен отношению площадей элементарных ячеек поверхностной структуры и структуры подложки. Сверхструктура может быть записана в линейном виде  $(G_{11}, G_{12}; G_{21}, G_{22})$ . Рисунок 8.2 приводит для сравнения обозначения Вуда и матричные для одних и тех же поверхностных сверхструктур.

### 8.2.2. Слоевые или Пространственные группы?

Слоевые группы симметрии описывают структуры *трехмерных* кристаллов, имеющих периодичность лишь в *двух* измерениях [6], и, казалось, логичным было бы оперировать именно такими группами при анализе поверхностных структур. Слоевая группа полностью описывает структуру поверхности, присваивая ей определенную группу, то есть совокупность элементов симметрии, и набор специальных позиций, занимаемых атомами. Меньшее число

слоевых групп (всего 80) по сравнению с 230 пространственными группами [7] можно было бы считать существенным преимуществом, но воспользоваться им мы можем только в случаях, когда ограничиваемся описанием отдельных поверхностных структур и не ставим задачу описания фазовых переходов на поверхности. Анализ же фазовых переходов в рамках симметричного подхода, развивавшегося в предшествующих главах, требует более детальной теоретико-групповой информации и использования соответствующих математических понятий и методов: неприводимых представлений групп, групп образов и соответствующих инвариантов, групп симметрии пространства параметра порядка и подгрупп изотропии, многообразий изотропии, соответствующих стабильных состояний и симметрии искаженных структур (см. Главу 1). Для трехмерных пространственных групп все перечисленное легко доступно либо в форме таблиц [8-9], либо пакетов компьютерных программ в свободном доступе [10-11], но лишь фрагментарно имеется для  $2D$  групп. Для того, чтобы в полной мере воспользоваться полнотой набора аналитических инструментов мы в дальнейшем продолжим пользоваться  $3D$  формализм при анализе перестроек поверхностных структур, отдавая при этом себе отчет в определенной избыточности метода.

### **8.2.3. Реконструкция поверхности (111) структуры типа алмаза**

Кристаллы кремния и германия можно назвать краеугольным камнем современной электроники, а плоскость (111) их алмазоподобной структуры является наиболее изученной поверхностью в физике полупроводников. И все потому, что (111) служит подложкой для большинства напыляемых или выращиваемых слоев систем, демонстрируя при этом богатое разнообразие собственных сверхструктур [12]. В качестве вводного примера рассмотрим реконструкцию двойного слоя на поверхности (111) структуры типа алмаза [фаза  $(1 \times 1)$ ] в сверхструктуру  $(2 \times 1)$ , то есть структурный фазовый переход между двумя часто наблюдаемыми у кремния и германия поверхностными структурами. Определим ключевые

составляющие комплексного процесса трансформации и покажем их закономерные связи, определяемые симметрией объекта.

Исходная нереконструированная поверхность  $Si(111)$  может быть получена даже при комнатной температуре, но только отжигом короткими лазерными импульсами [12,13], а при простом скалывании кристалла кремния по плоскости (111) получается структура  $(2 \times 1)$  [14]. Эта последняя, однако, является метастабильной и превращается необратимым образом после отжига при 670K в хорошо изученную сверхструктуру  $(7 \times 7)$  [14], которую мы здесь не станем анализировать. Структура  $(7 \times 7)$  стабильна до температуры 1100K, выше которой превращается в  $(1 \times 1)$  [15].

#### 8.2.3.1. Исходная структура

Первым шагом в симметричном феноменологическом рассмотрении фазового перехода является установление и кристаллогеометрическая характеристика исходной фазы. Логичным будет следовать линии, выработанной в Главе 6, в которой мы рассматривали двухслойную структуру графита ( $n=2$ ) и трехслойную структуру алмаза ( $n=3$ ) как результат перехода типа упорядочения из единого гексагонального монослойного политипа, гексагональная решетка которого заполнена атомами на две трети  $x=2/3$  (раздел 6.4). Параметр порядка таких политипных превращений преобразуется по неприводимому представлению  $\tau_1(\mathbf{k}_j)$ , где  $\mathbf{k}_j = \frac{1}{3}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) + \frac{1}{n}\mathbf{b}_3$ . Поскольку мы ограничиваем рассмотрение двумя граничными слоями (111) кубической структуры типа алмаза, исходная структура должна быть однослойной ( $n=1$ ), и тогда  $\mathbf{k}_j = \frac{1}{3}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) + \mathbf{b}_3 = \frac{1}{3}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) = \mathbf{k}_{13}$ . Процесс внутрислойного упорядочения приводит к графитоподобной решетке (Рис. 8.3) с элементарной ячейкой, утроенной по сравнению с гипотетической разупорядоченной структурой. Новая, упорядоченная однослойная структура симметрии  $P6/mmm$  содержит 2 атома в ячейке и именно она послужит исходной фазой для описания реконструкции поверхности (111) кристалла.

### 8.2.3.2. Реконструкция поверхности ( $1 \times 1$ )

Плоскость (111) структуры типа алмаза в кристаллографии поверхностей обозначается как нереконструированная ( $1 \times 1$ ) структура. Мы намерены описать ее трансформацию в структуру ( $2 \times 1$ ), то есть удвоение гексагональной элементарной ячейки, поэтому должны учесть в нашей модели две точки гексагональной зоны Бриллюэна: точку М на поверхности зоны, характеризуемую вектором  $\mathbf{k}_{12} = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)$ , и центр зоны Г ( $\mathbf{k}_{16} = 0$ ) (Рис.6.10б) как потенциально вовлеченные в процесс структурного превращения. Звезда вектора  $\{\mathbf{k}_{12}\}$  состоит из трех независимых, но эквивалентных лучей:  $\mathbf{k}_{12}^{(1)} = \frac{1}{2}\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{k}_{12}^{(2)} = \frac{1}{2}\mathbf{b}_2$  и  $\mathbf{k}_{12}^{(3)} = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)$  [8], но только один из векторов ответственен за удвоение ячейки. Вследствие этого на реконструированной поверхности ( $2 \times 1$ ) следует ожидать наличие трех эквивалентных трансляционных доменов, каждый из которых соответствует одному из лучей звезды  $\mathbf{k}_{12}^{(i)}$ . Ориентация трансляционных доменов относительно исходной решетки показана на Рис.8.3. Во избежание ошибочных интерпретаций следует отметить, что наш выбор базиса сверхрешетки ( $\mathbf{d}_1 = \mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{d}_2 = \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2$ ), который в матричных линейных обозначениях имеет вид (1, -1; 1, 1) [эквивалентные домены (2, 1; 0, 1) и (1, 2; 1, 0)] полностью соответствует теоретико-групповым правилам, но формально не соответствует тем, что приняты в литературе. Такие «нестандартные» обозначения более корректны с кристаллографической точки зрения, так как установка ( $2 \times 1$ ) = (2, 0; 0, 1) не удовлетворяет строгим правилам выбора *решетки Браве*: элементарная ячейка решетки Браве должна иметь максимально возможное число прямых углов, в то время как ромбическая ( $2 \times 1$ ) не является прямоугольной.

На Рис.8.4 представлены три возможных механизма расслоения плоских графитоподобных шестичленных колец исходной структуры. Обычно эти механизмы именуют гофрированием

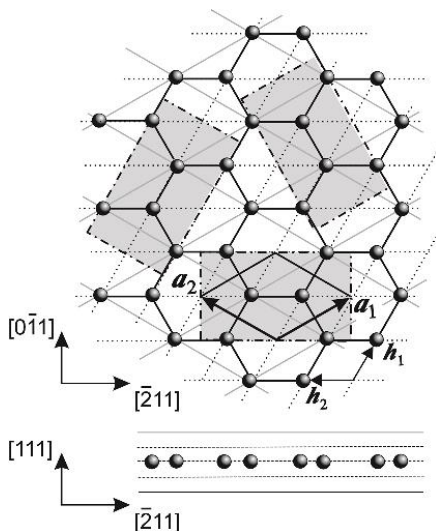


Рис. 8.3. Схематическое изображение исходного гексагонального слоя (вид перпендикулярно слою и вдоль него). Пунктирные линии представляют исходную гипотетическую решетку разупорядоченной структуры-прафазы (базисные векторы  $\mathbf{h}_1$  и  $\mathbf{h}_2$ ).  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$  – векторы трансляций упорядоченной слоевой структуры типа графита. Серые прямоугольники показывают три симметрично эквивалентных домена сверхструктуры  $(2 \times 1)$  (см. текст).

(Рис.8.4а) и продольным изгибом (Рис.8.4б-в). Два первых искажения создают конформации типа «кресло» и «лодка», соответственно, и обычно рассматриваются как составные части механизма превращения графит-алмаз. Третий из представленных элементарных механизмов характеризуется параметром порядка  $\tau_5(\mathbf{k}_{16})$  (одномерный, группа образа  $A_{2a}$  в обозначениях [9]), гофрирует исходную плоскую сотовую структуру в алмазо-подобные двойные слои типа  $(1 \times 1)$  симметрии  $P\bar{3}m1(Z=2)$  или  $p\bar{3}m1$  (номер 72) в обозначениях слоевых групп (рисунки 8.4а и 8.5а).

Три компоненты параметра порядка второго механизма преобразуются по неприводимому представлению  $\tau_4(\mathbf{k}_{12})$ , конформация типа «лодка» [пространственная группа  $Pm\bar{3}n(Z=4)$  или слоевая группа  $ptm\bar{3}$  (по.59)] не соответствует наблюдаемой поверхностной структуре  $(1 \times 1)$ . В противоположность этому



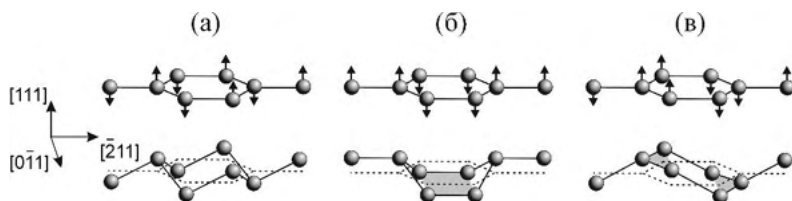


Fig.8.4. Расщепление плоских графитных слоев. (а) Гофрирование плоских шестиугольных колец в конфигурацию типа «кресло». (б) Продольный изгиб плоских слоев в классическую конфигурацию типа «лодка». (в) Искривление слоя в структуру  $C(111)(2\times 1)$ .

механизм продольного изгиба, показанный на Рис.8.4в и Рис.8.5в и описываемый неприводимым представлением  $\tau_5(k_{12})$  (трехмерная группа образа  $C48a \sim m\bar{3}m$ , см. раздел 1.3.3.5), преобразует плоский графитоподобный слой в продольно изогнутую структуру [пр.гр.  $Pmna(Z=4)$  или сл.гр.  $ptan$  (по.42)], которая совпадает с экспериментально идентифицируемой  $C(111)(2\times 1)$ . Ее фиксированные без наклона в пространстве цепочки  $\pi$ -связей являются характерной деталью, которая полностью соответствует последним данным экспериментальных структурных исследований алмазо-

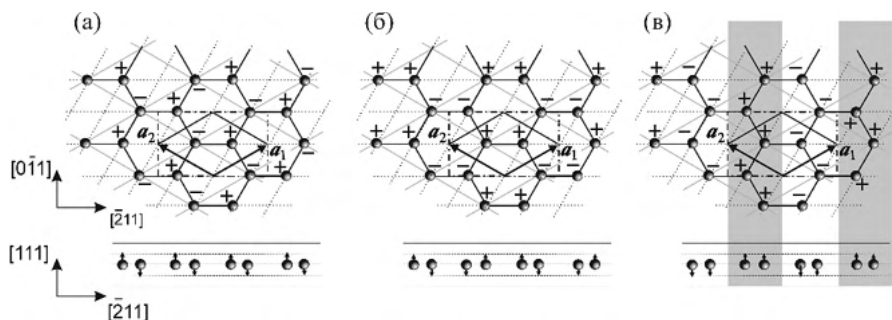


Рис.8.5. Механизмы расщепления графитообразных слоев (вид перпендикулярно слою и вдоль него). (а) Гофрирование в алмазоподобные двойные слои параметром порядка  $\tau_5(k_{16})$ . (б)-(в) Продольный изгиб слоев [ $\tau_4(k_{12})$  and  $\tau_5(k_{12})$ , соответственно]. Серым на (с) выделены  $\pi$ -связанные цепочки согласно Панди [17].

подобных поверхностей с низкими индексами (см. [16] и Главу 15 в [12]).

Модель  $\pi$ -связанных цепочек была предложена Панди [17] и признана адекватной для описания поверхности  $(111)(2\times 1)$  сколотой структуры кристаллов  $Si$ ,  $Ge$  и, с некоторыми модификациями,  $C$  [2].

### 8.2.3.3. Реконструкция поверхностной структуры $Si(111)(2\times 1)$

Реконструкция поверхностной структуры  $(2\times 1)$  в случае  $Si(111)$  следует тому же сценарию удвоения в ромбическую ячейку. Однако в кремниевом кристалле два разных атома в зигзагообразной цепочке находятся на разной высоте относительно поверхности. Атомы  $Si$  в цепочке связаны  $\pi$ -связями (Рис.8.5в) и смещены вверх и вниз, делая  $\pi$ -связанные цепочки продольно слегка изогнутыми [18]. Мы все еще используем термин «продольно изогнутые цепочки», хотя правильнее было бы говорить о гофрировке первично изогнутой продольно гексагональной сетки. Сравнивая структуры  $Si(111)(2\times 1)$  и  $C(111)(2\times 1)$ , легко видеть, что различие в их структуре в точности соответствует сдвигам атомов при гофрировании графитового слоя, описанного в разделе 8.2.3.2 (Рис.8.4а и Рис.8.5а). Таким образом, перестройка из исходной структуры в сверхструктуру  $Si(111)(2\times 1)$  индуцирована двумя независимыми искажениями  $\tau_5(\mathbf{k}_{12})$  и  $\tau_5(\mathbf{k}_{16})$ , а группа симметрии новой структуры  $P2/m(Z=4)$  [сл.гр.  $p2/m$  (но.6)] является общей подгруппой пространственных групп  $P\bar{3}m1(2)$  и  $Pnma(4)$ .

Рисунок 8.6 показывает составляющие механизмы реконструкции граничного двойного слоя поверхности  $(111)$  кристалла со структурой типа алмаза. Продольный изгиб А и гофрирование В, оба механизма типа смещения, трансформируют графитоподобный плоский слой в двухслойные структуры “ $C(111)(2\times 1)$ ” и “ $C(111)(1\times 1)$ ” [или “ $Si(111)(1\times 1)$ ”] соответственно. Реконструкция из  $C(111)(1\times 1)$  в сверхструктуру  $C(111)(2\times 1)$  требует переключения параметров порядка, выключая  $\tau_5(\mathbf{k}_{16})$  и активируя  $\tau_5(\mathbf{k}_{12})$ . Обратим внимание, что прямой переход нарушает соотношение

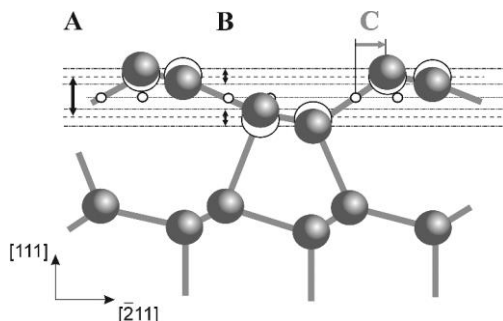


Рис.8.6. Составляющие механизмы типа смещения для реконструкции на поверхности (111) кристалла типа алмаза. А – продольный изгиб симметрии  $\tau_5(k_{12})$ , В - гофрировка  $\tau_5(k_{16})$ , С - тангенциальный адаптивный сдвиг. Маленькие кружки показывают позиции атомов в графитоподобном исходном слое.

«группа-подгруппа» между группами симметрии двух структур, так как  $Ptna(Z=4)$  не является подгруппой  $P\bar{3}m1(Z=2)$  и, следовательно, переход формально должен быть классифицирован как *реконструктивный*, хотя обе эти группы являются подгруппами группы симметрии исходной фазы  $P6/mmm(2)$ . Таким образом, составной механизм А+В трансформирует исходную “ $C(111)(1\times 1)$ ” в двухслойную сверхструктуру  $Si(111)(2\times 1)$ .

И наконец, в реальных алмазоподобных кристаллах  $C$ ,  $Si$ , и  $Ge$  верхний поверхностный слой (111) смещен из идеальной позиции [12], как это показано на Рис. 8.6 (механизм С). Однако такие тангенциальные смещения целого поверхностного слоя, не меняющие его симметрию, полностью определяются минимумом энергии его связи с остальной массой кристалла и не включены в наш симметричный анализ.

#### 8.2.3.4. Положительный и отрицательный продольный изгиб $\pi$ -связанных цепочек

На реконструированной  $Si(111)(2\times 1)$  поверхности экспериментально были обнаружены две различные конфигурации атомов, обычно называемых изомерами. Их отличие состоит в разных

знаках (направлениях) продольного изгиба: положительном и отрицательном [19]. Более того, было показано, что два изомера существуют и сосуществуют как при низких [20], так и при комнатной температурах [21]. Вычисления методом функционала плотности, действительно, предсказывают близкие полные энергии непосредственно около основного состояния для конфигураций с противоположным продольным изгибом [22]. Таким образом, и теоретически, и экспериментально было показано, что поверхность  $Si(111)(2 \times 1)$  относится к классу систем, в которых сосуществуют различные атомные конфигурации с одинаковой полной энергией.

Считается, что если полупроводниковая система имеет два метастабильных состояния с одинаковой энергией вблизи основного состояния, то она представляет потенциальный интерес из-за возможности применения в наноразмерных устройствах, таких как перезаписываемые элементы памяти, например. Именно с такой точки зрения рассмотрим более детально феноменологическую модель переходов “ $Si(111)(1 \times 1)$ ” - “ $C(111)(2 \times 1)$ ” - “ $Si(111)(2 \times 1)$ ”.

Продольный изгиб  $\pi$ -связей возникает в результате эквитрансляционного фазового перехода “ $C(111)(2 \times 1)$ ”- “ $Si(111)(2 \times 1)$ ” ферроидного типа, индуцированного первичным параметром порядка  $\tau_5(k_{16})$  (см. раздел 3.1). После перехода порядок группы симметрии системы понижается в два раза:  $[mmm] / [2/m] = 8/4 = 2$ . Таким образом, как утверждает симметричный принцип Кюри, на поверхности  $Si(111)$  должны быть стабильны два структурно-эквивалентных домена. Они отличаются направлениями смещений атомов, обеспечивающих продольный изгиб (Рис.8.7б и Рис.8.7в). Следовательно, оба изгибных изомера, положительный и отрицательный, представляют одно и то же термодинамическое состояние системы (одновременно либо стабильное, либо метастабильное). Домены, естественно, вырождены по энергии, то есть имеют *равные энергии* в любой точке фазового пространства (см. раздел 1.2.2.6).

Переключение доменов или монодоменизация образца происходят под действием внешнего поля, сопряженного (имеющего ту же симметрию) параметру порядка. Например, для собст-

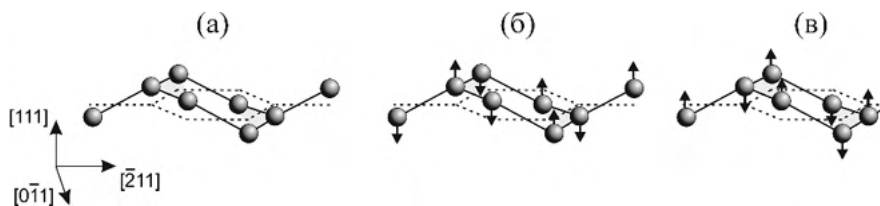


Рис.8.7. Механизм гофрирования  $[\tau_5(k_{16})]$ , наложенный на продольно изогнутый  $[\tau_5(k_{12})]$  двойной слой (111). (а) Двойной слой  $C(111)(2 \times 1)$ . Положительный (б) и отрицательный (в) продольный изгиб структуры  $C(111)(2 \times 1)$ , приводящий, согласно [17], в состояния «положительного изгиба» и «отрицательного изгиба».

венных сегнетоэлектриков параметром порядка является спонтанная электрическая поляризация, которую можно переключать приложенным внешним электрическим полем; в ферромагнитных соединениях при переходе возникает спонтанное намагничивание, которое переключается магнитным полем.

Механизм продольного изгиба (изгиб цепочек) имеет симметрию  $\tau_5(k_{16})$  ( $B_{1g}$  в спектроскопических обозначениях), и первым ненулевым мультиполем такой симметрии оказывается *гексадекаполь*, который формируется  $g$ -электронными орбиталями (квантовое число  $l = 4$ ). В терминах межатомных взаимодействий такую же симметрию имеют квадруполь-квадрупольные взаимодействия. Таким образом, переключение между положительно и отрицательно изогнутыми изомерами (Рис.8.7б и Рис.8.7в) требует приложения комплексного тензорного поля, удовлетворяющего условиям, сформулированным выше.

### 8.3. Моноатомные индиевые нанопровода на поверхности $Si(111)$

Одномерные металлические проводники остаются до настоящего времени во многом лишь теоретически воображаемыми объектами, но при этом существует значительное число квазиодномерных материалов, которые рассматриваются потенциально интересными с точки зрения применения в электронных устройствах

атомного масштаба, создаваемых с помощью нанотехнологий. Многие металлы образуют на поверхности  $Si(111)$  конфигурации, которые, со структур-ной точки зрения, могут характеризоваться как квази-1D. Модельными, а в связи с этим подробно изученными, можно считать структуры, выстраиваемые на поверхности  $Si(111)$  атомами  $In$ . Образующая при нанесении  $In$  на поверхность  $Si(111)$  структура  $(4 \times 1)$  рассматривается как прототип для атомных металлических проводников на поверхности кристалла [23]. Зигзагообразные цепочки индия образуют (совместно с кремниевыми атомами подложки) структуру  $(4 \times 1)$ , обладающую металлической проводимостью [24,25], которая при охлаждении до  $T_{cr}=125K$  претерпевает обратимый переход первого рода в низкотемпературную диэлектрическую непроводящую сверхструктуру  $(8 \times 2)$  (Рис.8.8) [26-29]. Исходная структура видится состоящей из двух упорядоченных индиевых зигзагообразных цепочек с периодичностью  $(4 \times 1)$ , разделенных цепочками  $Si$ , напоминающими  $\pi$ -связанные цепочки кремния на чистой поверхности  $Si(111)$   $(2 \times 1)$  (Fig.8.8a). Фазовый переход слегка изменяет расположение атомов  $In$ , в результате чего возникает сверхструктура  $(8 \times 2)$  (Рис.8.8б) [26,28]. Проанализируем, в рамках симметричного феноменологического подхода, указанные поверхностные структуры и переход между ними.

### 8.3.1. Гипотетическая прафаза для $In/Si(111)$

Поверхностная структура  $Si(111)-(4 \times 1)-In$  может быть создана двухступенчатым процессом, включающим (1) прямое нанесение при комнатной температуре  $In$  на поверхность  $Si(111)$  с упорядоченной структурой, (2) последующий длительный отжиг при температуре  $\sim 600K$  [30,31]. Вообще, отжиг является наиболее эффективным методом релаксации метастабильной закаленной неупорядоченной структуры до равновесного состояния. Представляется логичным считать, что расположившиеся в беспорядке на поверхности кристалла атомы  $In$  начнут при отжиге самоорганизовываться в результате фазового перехода упорядочения в опреде-

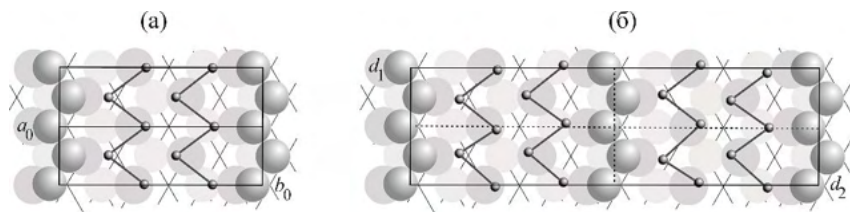


Рис.8.8. (а) Схематическая удвоенная вдоль  $a_0$  структура (4×1) и (б) (8×2) сверхструктура  $Si(111)-In$  нанопроводов на поверхности (111) кристалла кремния. Большие серые шары – атомы  $Si$ , маленькие черные –  $In$ .

ленную двумерную структуру, и начинать наше рассмотрение фазовых переходов именно с этой структуры, как исходной. Однако, поскольку в литературе отсутствуют структурные данные об этой разупорядоченной фазе, мы будем считать ее гипотетической прафазой.

Подобно тому, как мы делали в предыдущих разделах, договоримся о единых терминах и обозначениях для новых классов поверхностных структур. Моноатомные поверхностные сверхструктуры могут рассматриваться как метал-кремниевые слои на подложке  $Si(111)$  [32]. В слоях наблюдается слабый продольный изгиб, но они рассматриваются обычно как плоские и, следовательно, их структуры описываются *плоскими* группами [33]. Вследствие отсутствия необходимой теоретико-групповой информации и легкодоступных программных пакетов, мы продолжим использование трехмерных пространственных групп, но для упрощения идентификации моноатомных пространственных структур, подробно описанных в литературе, мы будем приводить и их соответствующие плоские группы.

Исходной для нашего анализа будет гексагональная прафаза, показанная на Рис.8.3 и Рис.8.9а. Отметим два следующих момента. Во-первых, вследствие (квази)плоского характера слоевой структуры, мы упростим описание, используя вместо группы полной симметрии  $G_0=P6/mmm$  ее пониженный вариант  $P6mm$  [плоская группа  $p6mm$  (по.17)], что никак не скажется на общности результатов. Во-вторых, мы должны принять во внимание дефектный характер разупорядоченной поверхностной структуры  $In-Si$  и

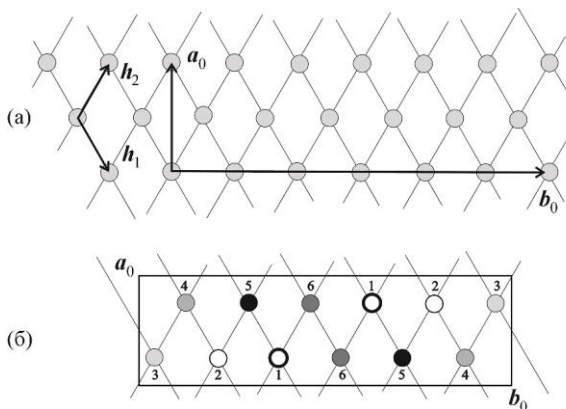


Рис.8.9. (а) Разупорядоченная гипотетическая гексагональная структура ( $h_1$ - $h_2$ ). (б) Упорядоченная ромбическая сверхструктура ( $a_0$ - $b_0$ ).

включить в рассмотрение в дополнение к атомам вакансии. На Рис.8.8 и Рис.8.9 решетки прафазы показаны тонкими линиями.

### 8.3.2. Самоорганизация атомов на поверхности (111)

В нашей модели гексагональная решетка симметрии  $P6mm(Z=1)$  неупорядоченно заполнена тремя объектами в пропорции  $Si \sim 1/6$ ,  $In \sim 1/3$ , вакансии  $\sim 1/2$ . Сверхрешетка, соответствующая упорядоченной структуре  $(4 \times 1)$  является прямоугольной (Рис.8.9б) с базисными векторами

$$a_0 = -h_1 + h_2, \quad b_0 = 6(h_1 + h_2). \quad (8.5)$$

Векторные уравнения (8.5) задают критический вектор обратного пространства  $k_6 = \frac{1}{12}(b_1 + b_2)$ , направленный в точку Т гексагональной зоны Бриллюэна (см. Рис.6.10b). Упорядочивающиеся объекты занимают в прафазе однократную позицию 1(a):(0 0 0) и, следовательно, активное шестимерное перестановочное представление генерируется одномерным полносимметричным неприводимым малым представлением  $\hat{t}_1$  группы симметрии шестилучевой



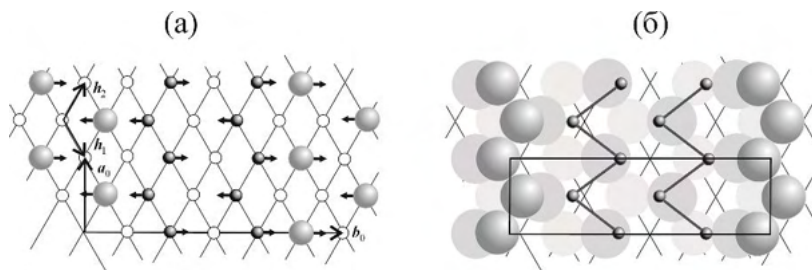


Рис.8.10. (а) Смещения атомов, соответствующие неприводимому представлению  $\tau_1(\mathbf{k}_6)$ . (б) Экспериментально наблюдаемая структура  $Si(111)-(4 \times 1)-In$  [24,25]. Большие серые шары – атомы  $Si$ , маленькие черные –  $In$ .

звезды вектора  $\mathbf{k}_6$  [8]. Из уравнений (8.5) следует, что только две компоненты параметра порядка становятся отличными от нуля, понижая симметрию системы до ромбической  $Pma2$  [пл.гр.  $p2mg(\text{no.7})$ ]. На Рис.8.9б показано, как при этом расщепляется исходная позиция 1(а) на неэквивалентные: атомы  $In$  оказываются в позициях под номерами 1 и 5,  $Si$  в 4, остальные позиции остаются незаполненными.

Неприводимое представление  $\tau_1(\mathbf{k}_6)$  представлено не только в перестановочном, но и в механическом представлении, построенном на позициях, занимаемых атомами в прафазе, и описывающем смещения этих атомов. Это означает, что оба механизма, упорядочение и смещение атомов, одновременно действуют при фазовом переходе  $P6mm(1) - Pma2(12)$ . Рисунок 8.10а показывает смещения атомов, имеющие место в фазе, переход в которую индуцирован параметром порядка симметрии  $\tau_1(\mathbf{k}_6)$  при возникающих соотношениях между равновесными значениями компонент параметра порядка  $\langle \eta_1 = \eta_2 \neq 0, \eta_3 \div \eta_6 = 0 \rangle$ , а на Рис.8.10б изображена структура  $Si(111)-(4 \times 1)-In$ , возникшая как результат комбинированного перехода «упорядочение+смещение».

Разложение свободной энергии феноменологической модели с параметром порядка  $\tau_1(\mathbf{k}_6)$  содержит члены нечетных степеней, что, в соответствие с критерием Ландау (см. раздел 2.2), делает невозможным непрерывный процесс самоорганизации на поверхности (переход упорядочения второго рода). Однако, диффузи-

онный характер механизма упорядочения делает его заторможенным (псевдонепрерывным) и следует ожидать долгого процесса отжига материала вместо скачкообразного образования структуры ( $4\times 1$ ), что и наблюдается при приготовлении образцов.

### **8.3.3. Переход ( $4\times 1$ ) - ( $8\times 2$ ): образование шестиугольных колец или тримеров?**

Изучая фазовый переход – планируя эксперимент, получая и анализируя экспериментальные данные – всякий экспериментатор желал бы иметь набор критериев, которые помогали бы однозначно отделять информацию, зависящую непосредственно от природы и движущих сил превращения, от тех результатов, что подвержены влиянию условий эксперимента: его равновесному или неравновесному характеру, состоянию образца, точности используемого метода вообще и конкретного эксперимента, в частности, и т.д. и т.п. Такой подход тем более оправдан при исследовании нано-объектов на поверхности кристаллов, так как большинство современных эффективных методов изучения поверхности являются активными, основанными на возбуждении и поддержании системы, пусть и короткое время, в состоянии, далеком от равновесия (см., например, [34,35]). Симметричный подход, базирующийся на фундаментальных характеристиках системы – ее симметрии и структуре – позволяет делать предсказания и выводы, не используя модельных упрощений, для *равновесных состояний*. Эти предсказания могут служить своего рода правилами отбора и подсказками при интерпретации экспериментальных данных. Именно с такой точки зрения превращение металл-изолятор в квази-1D структуре индия на поверхности Si(111) может служить образцовым случаем, на примере которого можно продемонстрировать, с одной стороны, предсказательную способность симметричной феноменологической теории, а с другой стороны, увидеть ее ограничения в применении к низко-размерным системам.

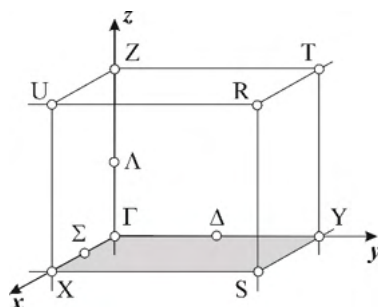


Рис.8.11. Независимая часть примитивной ромбической зоны Бриллюэна. Серым показана часть плоской зоны Бриллюэна.

### 8.3.3.1. Исходная фаза и первичные параметры порядка

Для упрощения анализа, но не теряя общности при этом, не станем включать процесс самоорганизации-упорядочения в наше рассмотрение единственного структурного фазового перехода в  $Si(111)-In$ , а будем считать исходной  $(4 \times 1)$ . Группой симметрии самоорганизованной упорядоченной структуры является  $Pma2$ , в которой позиция 2(c) :  $(0.25, y, 0.75-y)$  занята атомами  $Si$  ( $y \approx 0.875$ ),  $In1$  ( $y \approx 0.375$ ), и  $In2$  ( $y \approx 0.71$ ) (Рис.8.10б). Сравнив примитивные ячейки структур  $(8 \times 2)$  и  $(4 \times 1)$ , получаем соотношения между их базисными векторами:

$$\mathbf{d}_1 = 2\mathbf{a}_0, \quad \mathbf{d}_2 = 2\mathbf{b}_0 \quad (V'/V_0 = S'/S_0 = 4). \quad (8.6)$$

Из уравнений (8.6) следует, что сверхструктура  $(8 \times 2)$  формируется искажениями, описываемыми двумя параметрами порядка, принадлежащими точкам X ( $\mathbf{k}_{20} = \mathbf{b}_1/2$ ) и Y ( $\mathbf{k}_{21} = \mathbf{b}_2/2$ ) ромбической зоны Бриллюэна (Рис.8.11). Первый из них (X) нарушает трансляционную симметрию (удваивает ячейку) вдоль зигзагообразных цепочек  $In$ , а второй (Y) – в перпендикулярном направлении. Одновременное искажение структуры двумя параметрами порядка (приводимым параметром порядка) приводит к поверхностной структуре симметрии  $Pc$  (пл.гр.  $pg$ ) [36,37].

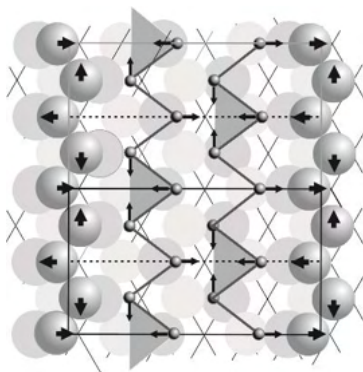


Рис.8.12. Тримеры (серые треугольники) в структуре  $(4 \times 2)$ .

Рассмотрим индивидуальные вклады параметров порядка в общее искажение структуры.

#### 8.3.3.2. Точка $X$ : образование тримеров в сверхструктуре $(4 \times 2)$

Компоненты первого из параметров порядка преобразуются по двумерному неприводимому представлению  $X_1$ , единственному в точке  $X$  ( $k_{20} = b_1/2$ ). Группой образа этого параметра порядка является  $I_0 = 4mm$ , а соответствующая свободная энергия имеет четыре минимума: I.  $\langle x_1 = x_2 = 0 \rangle \sim$  исходная фаза  $Pma2(1)$ , и три сверхструктуры типа  $(4 \times 2) \sim (d_1 = 2a_0, d_2 = b_0)$ : II.  $\langle x_1 \neq 0, x_2 = 0 \rangle \sim Pm(2)$ , III.  $\langle x_1 = x_2 \neq 0 \rangle \sim P2(2)$ , и IV.  $\langle x_1 \neq x_2 \neq 0 \rangle \sim P1(2)$  (см. раздел 1.3.2.5). Поскольку в низкотемпературной структуре  $(8 \times 2)$  (группа симметрии  $Pm$ ), имеется зеркальная плоскость, обратим внимание на минимум номер II, единственный соответствующий структуре с такой плоскостью. Рисунок 8.12 показывает смещения атомов, соответствующие равновесным значениям  $\langle x_1 \neq 0, x_2 = 0 \rangle$  компонент параметра порядка. Легко видеть, что атомы *In* формируют треугольные конфигурации (тримеры), расстояния между атомами в которых становятся меньше, чем в исходной структуре  $(4 \times 1)$ .

Вследствие достаточно низкой ромбической симметрии исходной фазы, правила отбора для механизмов в точке  $X$  зоны

Бриллюэна не слишком строги. В самом деле, наличие единственного неприводимого представления означает, что характеристические функции механизмов преобразуются по единственному неприводимому представлению, то есть все микроскопические механизмы имеют одну и ту же симметрию (связаны билинейно, раздел 2.4.4) и невозможно только на основании соображений симметрии выделить единственный первичный механизм дестабилизации структуры. Переход  $(4 \times 1) - (4 \times 2)$  имеет, следовательно, комплексный электрон-фононный характер и соответствующие искажения (в электронной и структурной подсистемах) происходят одновременно, внося совместный вклад в общее искажение структуры.

### 8.3.3.3. Точка $Y$ : формирование шестичленных колец в сверхструктуре $(8 \times 1)$

Среди четырех одномерных неприводимых представлений в точке  $Y$  ( $k_{21} = b_2/2$ ) при выборе параметра порядка для перехода  $(4 \times 1) - (8 \times 1)$  можно рассматривать только два,  $Y_2$  и  $Y_4$  (в обозначениях [9]), поскольку приводимый параметр порядка  $X_i \oplus Y_i$  ( $i=1 \div 4$ ) понижает симметрию поверхности до пр.гр.  $Pm$  (пл.гр.  $pm$ ) для  $i=1$  или 3, и пр.гр.  $Pc$  (пл.гр.  $pg$ ) для  $i=2$  или 4, только последняя соответствует экспериментальным результатам [36,37]. Разностные картины структур  $(8 \times 2)$  и  $(4 \times 1)$  содержат существенный вклад смещений, преобразующихся по представлению  $Y_4$ , что и дает нам основания считать его первичным параметром порядка для переходов  $(4 \times 1) - (8 \times 2)$  и  $(4 \times 1) - (8 \times 1)$ . Рисунок 8.13 показывает соответствующие смещения атомов, которые преобразуют структуру  $(4 \times 1)$  в сверхструктуру  $(8 \times 1)$ . Легко видеть, что смещения симметрии  $Y_4$  приводят к образованию шестичленных колец  $In$  при удвоении параметров решетки перпендикулярно направлению зигзагообразных металлических цепочек. И опять, хотя мы уверенно идентифицировали критический фонон в точке  $Y$ , понижающий симметрию структуры  $(4 \times 1)$ , вследствие низкой симметрии исходной поверхностной структуры, мы получаем, что оба

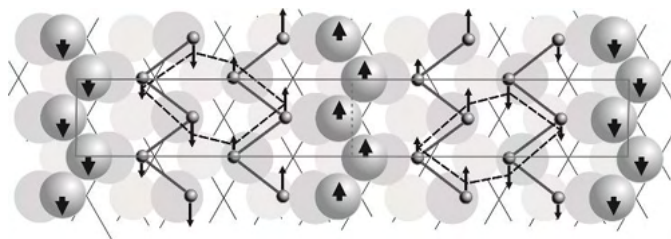


Рис.8.13. Смещения атомов, приводящие к сверхструктуре  $(8 \times 1)$ . Штриховые линии показывают гексагоны, образованные атомами  $In$ .

механизма, фононный и электронный, являются дестабилизирующими.

#### 8.3.3.4. Фазовая диаграмма и эффекты, сопровождающие переход

Используем полученную информацию о параметрах порядка для построения фазовой диаграммы, содержащей области устойчивости и линии переходов для фаз на поверхности системы  $Si(111)-In$ . Разложение свободной энергии в случае приводимого параметра порядка  $X_1 \oplus Y_4$  имеет вид:

$$F(x_1, x_2, y) = a_1(x_1^2 + x_2^2) + a_2^{(1)}(x_1^2 + x_2^2)^2 + a_2^{(2)}(x_1^4 + x_2^4) + a_3(x_1^6 + x_2^6) + b_1y^2 + b_2y^4 + b_3y^6 + \delta(x_1^2 + x_2^2)y^2, \quad (8.7)$$

который идентичен модели (2.56), рассматривавшейся ранее. Используя соотношения между равновесными значениями параметров порядка  $\langle x_1 = x \neq 0, x_2 = 0 \rangle$  в фазе  $(4 \times 2)$ , упростим выражение для свободной энергии:

$$\tilde{F}(x, y) = a_1x^2 + a_2x^4 + a_3x^6 + b_1y^2 + b_2y^4 + b_3y^6 + \delta x^2y^2. \quad (8.8)$$

Уравнение (8.8) есть симметричное по двум параметрам порядка разложение шестой степени [сравним с (2.55)], его диаграмма подробно рассматривалась в разделе 2.4.2с. Кроме высокосим-

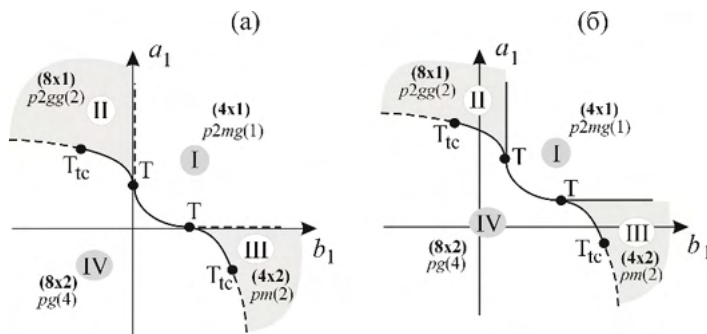


Рис.8.14. Фазовые диаграммы модели (8.8) для разных соотношений между феноменологическими коэффициентами: (а)  $\delta < 0$ ,  $a_2 > 0$ ,  $b_2 > 0$ ,  $\Delta < 0$ ; (б)  $\delta < 0$ ,  $a_2 < 0$ ,  $b_2 < 0$ ,  $\Delta > 0$  ( $\Delta = 4a_2b_2 - \delta^2$ ). Сплошная и штриховая линии – линии переходов первого и второго рода, соответственно. Точки  $T_{tc}$  и  $T$  – трикритические и тройные точки.

метричной фазы I :  $(x=0, y=0) \sim p2mg(1) \sim (4 \times 1)$ , соответствующие уравнения состояния задают три низкосимметричные фазы:

$$\text{II} : (x \neq 0, y=0) \sim p2gg(2) \sim (8 \times 1); \text{III} : (x=0, y \neq 0) \sim pm(2) \sim (4 \times 2);$$

$$\text{IV} : (x \neq 0, y \neq 0) \sim pg(4) \sim (8 \times 2). \quad (8.9)$$

Рисунки 2.22е и 2.22з в максимальной степени соответствуют экспериментально наблюдаемой ситуации (Рис.8.14).

Анализ теоретической фазовых диаграмм на Рис.2.22 и Рис.8.14 показывает, что (1) прямой переход  $(4 \times 1) - (8 \times 2) \sim \text{I} - \text{IV}$  возможен только при отрицательном знаке взаимодействия между двумя критическими электрон-фононными механизмами [ $\delta < 0$  в (8.7-8.8)], и (2) этот переход может быть *только переходом первого рода*. Последнее заключение полностью соответствует результатам эксперимента, в котором при медленном охлаждении и нагревании образцов в окрестности точки перехода уверенно наблюдались гистерезисные петли с шириной  $\sim 10\text{K}$  [38].

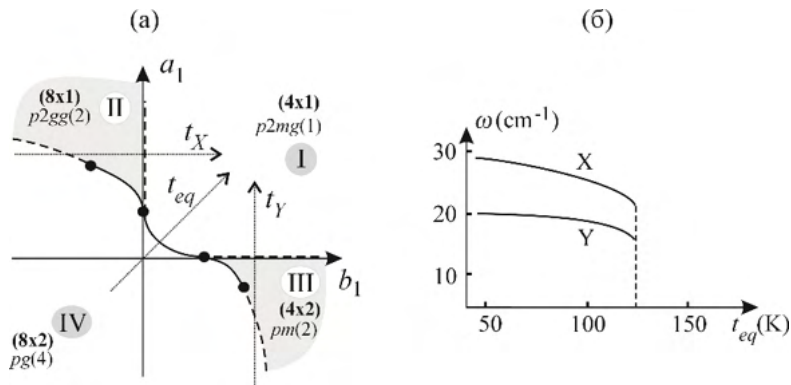


Рис.8.15. (а) Теоретическая фазовая диаграмма системы  $Si(111)-In$  (обозначения как на Рис.8.14). (б) Схематически температурная зависимость частот вращательной (X) и сдвиговой (Y) мод в соответствии с [39].

Равновесный термодинамический путь (температурная  $t_{eq}$  ось на Рис.8.15а) для перехода  $(4 \times 1) - (8 \times 2)$  можем проложить, используя температурные зависимости колебательных мод, активных в низко-симметричной фазе в комбинационном рассеянии света. На Рис.8.15б показаны экспериментально зарегистрированные изменения частот вращательных и сдвиговых колебаний решетки, которые демонстрируют частичное, но заметное «смягчение» при приближении к точке перехода  $T_{IV-I}$ . Соответствующие частоты  $\omega_X$  и  $\omega_Y$  были однозначно, на основании симметричного анализа и расчетов методом функционала плотности, отнесены именно к критическим вращательным и сдвиговым движениям атомов [39,40]. Простым сравнением собственных векторов этих фононов с соответствующими симметрическими координатами  $X_1$  (Рис.8.12) и  $Y_4$  (Рис.8.13) критических фононов легко убедиться, что они играют активную роль в механизме превращения. Фононы с границы зоны Бриллюэна  $X_1$  и  $Y_4$  ( $k \neq 0$ ) неактивны в рассеянии в высоко-симметричной фазе, но становятся активными и могут наблюдаться в спектрах комбинационного рассеяния света ниже  $T_{I-IV}$  вследствие складывания зоны Бриллюэна ( $k_{SM} \rightarrow 0$ ). В соответствие с теоремой Бирмана-Уорлока оба они должны стать полно-симметричными в низкосимметричной фазе (см. ссылки [54,55] в Главе 7). Так оно и



наблюдается в эксперименте – моды  $\omega_X$  и  $\omega_Y$  были классифицированы как полносимметричные  $A'$  и исчезали из спектров выше температуры перехода  $T_{IV-I} = 125\text{K}$  [39,40]. Синхронное смягчение колебаний  $\omega_X$  и  $\omega_Y$  подтверждает модель дестабилизации фазы параметрами порядка  $X_1$  и  $Y_4$  и позволяет нам проложить равновесный термодинамический путь  $t_{eq}$  на теоретической фазовой диаграмме так, что он имеет проекции на оси, относящиеся к обоим варьируемым феноменологическим коэффициентам  $a_1$  и  $b_1$  (Рис.8.15а).

С одной стороны, у нас нет никаких оснований отдавать предпочтение одному из описанных механизмов при учете их взаимодействия, то есть считать механизм образования тримеров или механизм формирования гексагонов доминирующим: оба искажения появляются одновременно при переходе  $(4 \times 1) - (8 \times 2)$ . С другой стороны, биквадратичное взаимодействие двух независимых параметров порядка приводит к интересным эффектам, которые следует учесть при анализе перехода на поверхности в неравновесных условиях. А именно, при непренебрежимых отрицательных взаимодействиях между двумя параметрами порядка ( $\delta < 2\sqrt{a_2 b_2}$ ) варьирование одного из них даже при фиксированных значениях коэффициентов при другом приводит к активации и появлению ненулевого второго параметра порядка. Такой «триггерный» сценарий показан на Рис.8.15а термодинамическими путями  $t_X$  и  $t_Y$ . Таким образом, варьируя (считая температурно-зависимым) лишь один коэффициент  $a_1$  (активный параметр порядка  $Y_4$ , путь  $t_Y$ ) и трансформируя структуру  $(4 \times 1)$  в промежуточную  $(4 \times 2)$ , мы переводим ее затем и в  $(8 \times 2)$ . Такое же происходит при следовании вдоль оси  $t_X$  и активном лишь параметре порядка  $X_1$ . Следовательно, импульсное селективное воздействие лишь на один из механизмов способно активировать механизм, приводящий в промежуточную фазу. Более того, переходы вдоль такой температурной оси могут быть непрерывными, без энергетических барьеров между фазами, которые системе пришлось бы преодолевать, используя скрытую теплоту.

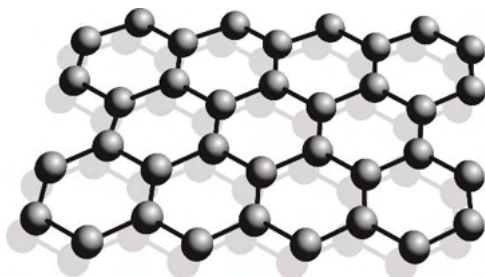


Рис.8.16. Гексагональная структура графена.

## 8.4. Скрученный двухслойный графен

### 8.4.1. Графен

Графен был первой *свободной двумерной атомной структурой*, созданной исследователями в лаборатории [41,42]. Впервые полученный в 2004 году [41], он быстро начал играть важнейшую роль в науке о наноматериалах. Графен определяют как изолированный атомный слой графита, последний известен как одна из самых распространенных аллотропных модификаций углерода (Рис.8.16; см. также Рис.6.17-6.18). Графеновый слой образован только углеродными атомами, связанными в гексагональную сотообразную решетку за счет  $sp^2$  гибридизации электронных орбиталей (Рис.6.20). Длина связей в слое приблизительно  $1.42\text{\AA}$ , толщина слоя  $3.5\text{\AA}$  [43]. Структуру графита можно рассматривать как образованную упорядоченным наложением графеновых слоев, связанных между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми силами (Рис.6.20).

### 8.4.2. Сверхпроводимость в двухслойном графене

Образование двумерных систем путем наложения нескольких атомных слоев позволяет управлять их свойствами. Кроме обычного варьирования порядка укладки слоев, которое определенным образом изменяет исходную симметрию, присущую еди-

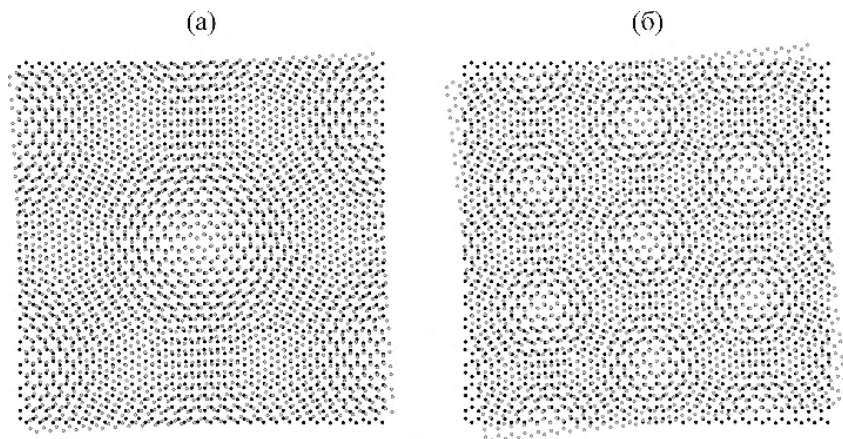


Рис.8.17. Муаровые узоры на двухслойном графене, разоринтированном на (а)  $2\varphi=3^\circ$  и (б)  $2\varphi=6^\circ$ .

ничному слою, возможно такое изменение структуры как взаимное вращение слоев, радикальным образом меняющее свойства системы: небольшой поворот одного слоя относительно другого – деформация скручивания – приводит к возникновению изолирующих и сверхпроводящих свойств, не наблюдаемых у изолированного графенового слоя [44,45]. Такую скрученную укладку слоев можно получить при эпитаксиальном росте многослойного графена [46-49], а также создать искусственно наложением слегка повернутого слоя с помощью техники переноса. Наиболее изученные скрученные двухслойные графеновые структуры были получены помещением (переносом) одного слоя на другой и их слабым противофазным вращением на угол  $2\varphi$  (см. Рис.4.14). Такое вращение создает длинноволновые муаровые узоры в двуслойном графене (Рис.8.17). При повороте на углы порядка  $2\varphi \sim 1^\circ$ , так называемые магические углы, возникает сильная межслоевая гибридизация орбиталей, которая, в свою очередь, приводит к образованию плоских электронных зон с низкой энергией и малой шириной, что, как принято считать, является причиной возникновения сверхпроводимости в двойном графеновом слое.

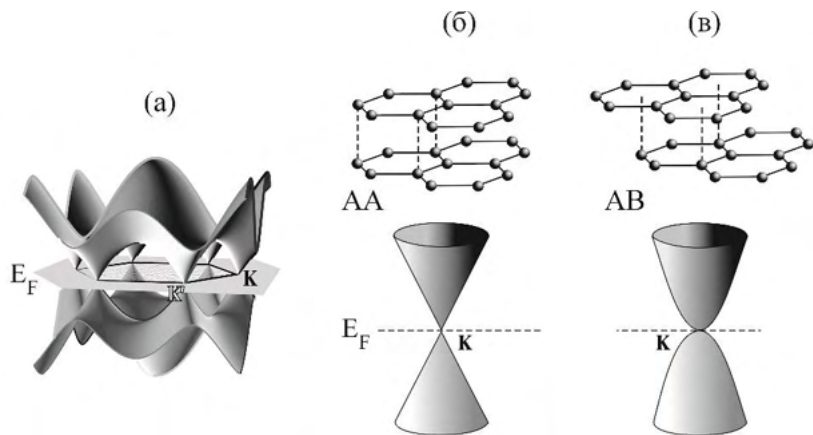


Рис.8.18. (а) Зонная структура однослойного графена. (б) Увеличенные в масштабе дираковские конусы однослойного и уложенного в порядке АА двухслойного графена. (в) Низкоэнергетические параболические зоны двухслойного АВ графена.

### 8.4.3. Низкоэнергетические электронные зоны

Графен обладает уникальной электронной структурой, которая и является причиной его необычных свойств, не наблюдаемых у обычных материалов. Известно, что в электронном спектре графена более высокая по энергии валентная ( $\pi$ ) зона и низколежащая зона проводимости ( $\pi^*$ ) сближаются около уровня Ферми в точках известных как точки Дирака  $E_{Dirac}$ , где величина энергетическая щели между двумя зонами становится близкой к нулю (Рис.8.18а) [50]. В гексагональной зоне Бриллюэна это происходит в угловых точках К и К'. Касание зон непосредственно на уровне Ферми обеспечивает графену характер бесщелевого полупроводника и его полуметаллические свойства. В непосредственной близости от точек пересечения границ зон энергия электронов линейно зависит от волнового вектора (так называемые дираковские конусы, Рис. 8.18б). Вследствие линейной дисперсии электронные возбужденные состояния имеют нулевую массу и описываются не уравнениями Шредингера, а уравнениями Дирака.

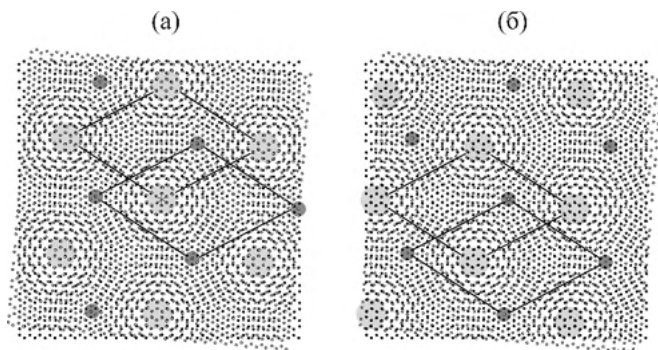


Рис.8.19. Двухслойный графен с межслоевой разориентацией  $2\varphi = 5^\circ$ : (а) исходная последовательность слоев АА, (б) исходная укладка АВ. Большие и малые серые круговые области отмечают АА и АВ укладки, соответственно. Сплошные линии показывают элементарные ячейки сверхструктуры.

Спектр энергий двухслойного графена оказывается крайне чувствительным к углу разориентации  $\varphi$ . При малых углах интерференция между несоразмерными за счет поворота решетки, визуализированная муаровыми узорами, существенно влияет на низкоэнергетический спектр. Здесь следует отметить, что решетка сверхструктуры не зависит от исходного порядка укладки слоев и локально близка к «правильным» укладкам АА и АВ (Рис.8.19). Да и вообще, укладку АВ можно получить, повернув АА на  $60^\circ$ .

Расчеты как в рамках приближения сильносвязанных электронов [51], так и в рамках модели Дирака низкоэнергетического континуума [52], предсказывают появление у двухслойного графена плоских электронных зон.

Плоские зоны – это зоны с постоянной энергией, не зависящей от величины волнового вектора. Следствием независимости от  $\mathbf{k}$  оказывается то, что электроны в таких зонах имеют нулевую групповую скорость и бесконечно большую эффективную массу. Групповая скорость, то есть первая производная дисперсионной зависимости энергии по величине момента электрона, характеризует подвижность электрона в зоне. В плоских зонах групповая скорость равна нулю при любом значении момента

внутри зоны Бриллюэна, а следовательно, электроны в таких зонах практически неподвижны и локализованы. Таким образом, для столь «медленных» электронов становится более чувствительным кулоновское отталкивание, и именно это имеют в виду, когда говорят о *сильных корреляционных эффектах*, которые, по-видимому, приводят материал при допировании в сверхпроводящее состояние, как это происходит в высокотемпературных сверхпроводниках с высокой критической температурой  $T_C$  [53]. В самом деле, при взаимном развороте на характеристический угол  $\sim 1^\circ$ , при котором образуются плоские зоны, в двухслойном графене возникает по-видимому неклассическое сверхпроводящее состояние при  $T < T_C \sim 1.5\text{K}$  [44,45].

Природа сверхпроводимости в двухслойных системах еще не выяснена, но уже понятно, что образование плоских энергетических зон имеет фундаментальное значение, а их появление именно при малых углах скручивания, возможно, ключевым для понимания природы явления. Рассмотрим на чисто симметричной основе механизм вращательного нарушения симметрии в двойном слое и его самые общие последствия для энергетической структуры системы.

#### **8.4.4. Нарушение симметрии в двухслойном графене**

Понижение симметрии в двухслойном графене, строго говоря, не является фазовым переходом. С некоторыми оговорками его можно рассматривать как превращение, индуцированное внешним механическим воздействием. Утверждение это исходит из того, что понижение симметрии происходит *не спонтанно* и не является результатом *минимизации* свободной энергии, то есть структура со скрученными слоями *не обеспечивает выигрыш в энергии* по сравнению с исходной, правильно ориентированной укладкой. Несмотря на это, кристаллогеометрическое и симметричное описание процесса могло бы быть частью стандартной схемы анализа, разработанной для структурных фазовых переходов. Применим этот безмодельный симметричный метод к описанию механизма скручивания слоев в двухслойном графене.

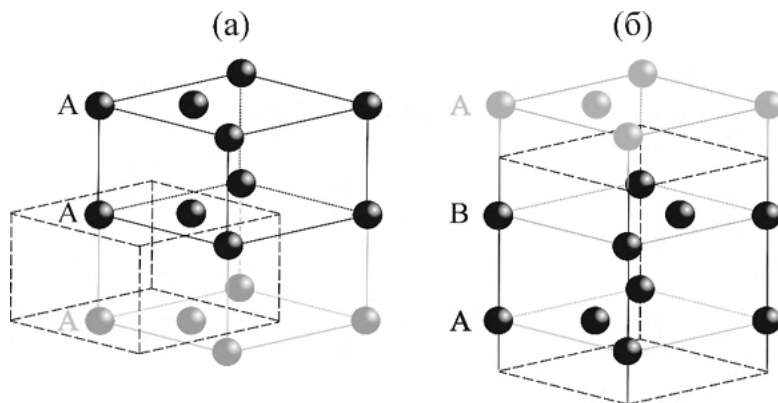


Рис.8.20. AA (а) и АВ (б) укладки в двухслойном графене. Штриховые линии показывают гексагональные элементарные ячейки.

#### 8.4.4.1. Исходные структуры

Двухслойный графен возможен в двух альтернативных модификациях-укладках – AA и АВ (Рис.8.20), которые имеют разную симметрию и разную структуру. Двухслойный AA-графен (Рис.8.20а) имеет примитивную гексагональную ячейку пространственной симметрии  $P6/mmm$  ( $Z=2$ ) (слоевая группа  $p6/mmm$ ), атомы заполняют позицию с координатами  $(1/3 \ 2/3 \ 0, 2/3 \ 1/3 \ 0)$  [2(c) позиция в  $P6/mmm$  или 2(b) в  $p6/mmm$ ]. Графитообразный двойной слой типа АВ (Рис.8.20б) имеет симметрию  $P6_3/mmc$  ( $Z=4$ ), логично совпадающий с группой симметрии графита, заполнены позиции 2(b):  $(0 \ 0 \pm 1/4)$  и 2(c):  $(1/3 \ 2/3 \ 1/4, 2/3 \ 1/3 \ 3/4)$ . Мы уже отмечали в разделе 8.4.3, что укладка АВ может рассматриваться как разориентированная на  $60^\circ$  AA. Более того, гексагональные муаровые узоры в скрученном двухслойном графене представляют собой сочетание областей, с доминирующими AA и АВ укладками (см. Рис.8.19). Таким образом, противопоставление двух исходных структур это всего лишь выбор положения оси противофазного вращения слоев в *искаженной* структуре.

#### 8.4.4.2. Механизм понижения симметрии

Вследствие того, что понижение симметрии в двухслойном графене происходит не под действием внутренних, а из-за приложенных извне сил, не имеет смысла пытаться минимизировать его внутреннюю энергию относительно какого-либо параметра порядка. Однако, остается полезным установить его симметрию и кристаллогеометрический смысл этого последнего. Относительное вращение слоев графена в классической механике твердого тела относится к деформации кручения (скручиванию), которое определяется как возникающей при приложении пары противоположно направленных сил в поперечной плоскости. Это макроскопическая деформация и поэтому соответствующие характеристические функции принадлежат центру зоны Бриллюэна ( $\mathbf{k}=0$ , точка  $\Gamma$ ). Любое вращение может характеризоваться *аксиальным вектором*  $\hat{\mathbf{R}}$ , который представляет из себя векторное произведение радиус-векторов, перпендикулярных оси вращения, и характеризующих линейные смещения элементов твердого тела, на которые они направлены. Для двухслойных решеток, подвергаемых кручению (описано в разделе 4.2.3.3), подходящим является векторное произведение  $\hat{\mathbf{T}}$ , проекций базисных векторов решеток (Рис.8.21):

$$\hat{\mathbf{T}} = [\mathbf{a}_i \times \mathbf{a}_{iR}], \quad (8.10)$$

где  $\mathbf{a}_i$  and  $\mathbf{a}_{iR}$  базисные векторы решеток фиксированного и повернутого слоев, соответственно.

Компоненты такого аксиального вектора в точечной группе  $b/mmm$  преобразуются по одномерному неприводимому представлению  $A_{2g}$ , чья группа образа  $A_2$  (содержит только элементы 1 и -1 [9]) и есть группа симметрии параметра порядка скручивания. Из такой идентификации параметра порядка и его симметрии следуют два заключения: (1) параметр порядка кручения удовлетворяет критерию Ландау (см. раздел 2.2) и, следовательно, разложение соответствующей свободной энергии не содержит членов нечетных степеней и фазовый переход (будь он спонтанным) мог бы быть



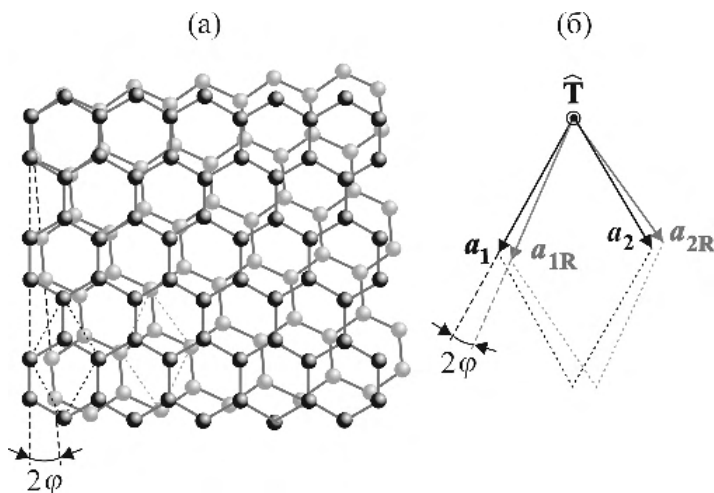


Рис.8.21. (а) Графеновые слои, повернутые на угол  $2\varphi$ . Элементарная ячейка графена показана пунктирными линиями. (б) Элементарные ячейки скрученных графеновых слоев. Аксиальный вектор  $\hat{T}$  определяется уравнением (8.10).

непрерывным с нулевой скрытой энергией; (2) ни колебательные, ни электронные спектры не содержат возбуждений симметрии  $A_{2g}$  в группе  $6/mmm$ . Следовательно, не происходит непосредственного (билинейного) связывания механизма кручения, приводящего к понижению симметрии, с фоновой или электронной подсистемами двухслойного графена.

#### 8.4.4.3. Несоразмерные или длиннопериодические сверхструктуры в двухслойном графене

Даже бесконечно малый поворот одного из слоев относительно другого понижает как точечную, так и трансляционную симметрию двухслойного графена. Группа точечной симметрии  $6/m$  скрученного двухслойного материала накладывает меньше ограничений, чем группа симметрии исходной фазы  $6/mmm$ , однако «переход» является непрерывным, сопровождающие его вторичные эффекты слабы, поэтому нет оснований ожидать сильных измене-

ний параметров или свойств системы, вызванных понижением точечной симметрии. В противоположность этому, понижение трансляционной симметрии двухслойной структуры в точке перехода изменяет метрику обратного пространства (пространства моментов) и, как мы покажем, оказывается решающим фактором в появлении у нее аномальных свойств.

Понижение трансляционной симметрии кристалла, то есть мультипликация параметров решетки приводит к складыванию его зоны Бриллюэна и, следовательно, энергетических зон. Напомним, что мы сталкивались с таким явлением, анализируя влияние фазовых переходов на фононные дисперсионные кривые металлического *Co* (см. раздел 6.3.3 и Рис.6.10-11). Муаровые узоры, появляющиеся в скрученном двухслойном графене, представляют собой сверхрешетку с параметрами

$$|L_1| = |L_2| = \frac{|a_i|}{2 \sin \varphi}, \quad (8.11)$$

где  $a_i$  базисные векторы исходной графеновой структуры (Рис.8.21 и раздел 4.2.3.3). Параметры сверхрешетки могут быть как соразмерными, так и несоразмерными исходной решетке в зависимости от того, рациональные или иррациональные значения принимает функция синус угла кручения  $\varphi$ . При малых углах, то есть в области значений, которой мы уделяем особое внимание, различие между *очень большими* периодами сверхрешетки ( $L \sim \varphi^{-1} \gg a_i$ ) и *несоразмерными* периодами не оказывает никакого влияния. Таким образом, при малых углах кручения изменения зонной структуры двухслойного графена можно считать квазинепрерывным, а это означает, что бесконечно малые изменения угла поворота не оказывают заметного влияния на зонную структуру.

#### 8.4.4.4. Складывание зоны Бриллюэна и слияние энергетических зон

Появление муаровой длиннопериодической структуры будет иметь, как минимум, два последствия: (1) складывание зоны

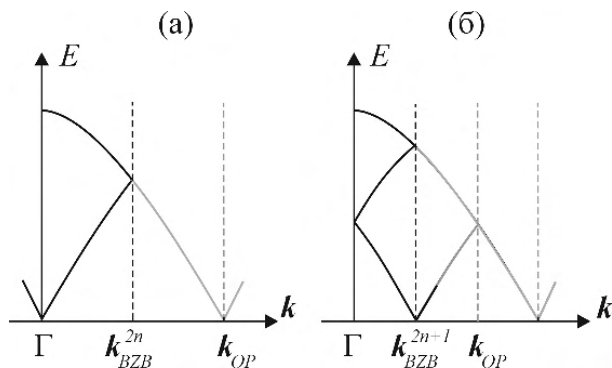


Рис.8.22. Две возможные схемы складывания зоны и дисперсионных кривых (см. текст). Штриховые линии показывают кривые, относящиеся к исходной (серые) и низкосимметричной (черные) границам зоны Бриллюэна.

Бриллюэна приводит к слиянию энергетических зон вблизи или точно в центре зоны Бриллюэна; (2) невыделенное по симметрии положение критического вектора  $\mathbf{k}$  приводит к появлению градиентных инвариантных членов в свободной энергии. И оба эти события должны делать низкоэнергетические зоны плоскими.

Возможны две схема складывания зоны. Выбор между ними зависит от позиции критического вектора  $\mathbf{k}_{OP}$ , который определяет трансляционную симметрию параметра порядка. Пусть, например, вектор  $\mathbf{k} = \frac{1}{\alpha} \mathbf{a}_i^*$  соединяет центр зоны Бриллюэна с точкой выделенной симметрии на ее поверхности, ребре или в углу (такие точки называют точками Лифшица). Типичным примером является дираковская точка в обратном пространстве графена, задаваемая вектором  $\mathbf{k}_D = \frac{1}{3} \mathbf{a}_i^*$  (точка К). Далее возможны два варианта:

(а) решеточная нестабильность имеет место на поверхности зоны Бриллюэна или внутри нее, но задается вектором  $\mathbf{k}_{OP} = \frac{1}{2n\alpha} \mathbf{a}_i^*$  с четным знаменателем ( $n=1, 2, 3\dots$ ). Тогда базисный вектор сверхструктуры равен  $\mathbf{L}_i = n\mathbf{a}_i$ , и зона Бриллюэна складывается  $n$  раз, перебрасывая критическую точку  $\mathbf{k}_{OP}$  в центр (Рис.8.22а).

(б) Решеточная нестабильность развивается в точке, характеризуемой вектором  $\mathbf{k}_{OP} = \frac{1}{(2n+1)\alpha} \mathbf{a}_i^*$ . Граничные точки исходной

зоны Бриллюэна оказываются вблизи, но не в самом центре  $\Gamma$  (Рис.8.22б). Новая позиция границы задается вектором

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_{BZB} = \frac{1}{2} \mathbf{a}_i^* \cdot \sin \varphi. \quad (8.12)$$

Вектор  $\mathbf{q}$  характеризует не только расстояние от точки до центра зоны Бриллюэна ( $\Gamma$ -К), но и расстояние между минимумами энергетических зон (минимумы потенциальной кривой, К-К'), переброшенными из эквивалентных точек на границе (Рис.8.18а). При малых углах скручивания  $\varphi$  расстояния между минимумами на границе зоны, согласно уравнению (8.12), становятся крайне малыми [ $q(1^\circ) \sim 10^{-3} \cdot k(0^\circ)$ ] и энергетические зоны в значительной степени перекрываются, сливаются и делают плоскими свои нижние поверхности [57,58]. Таким образом, в результате складывания зоны при скручивании двухслойного графена, происходит *коллапс его зоны Бриллюэна* ( $|\mathbf{q}| \rightarrow 0$  при  $\varphi \rightarrow 0$ ) и слияние энергетических зон вблизи точки  $\Gamma$ . При увеличении угла  $\varphi$  нижняя плоская граница энергетической зоны симметрично возрастает вокруг центра зоны Бриллюэна сверхструктуры.

#### 8.4.4.5. Понижение точечной симметрии и активация градиентных членов в свободной энергии

Складывание зоны Бриллюэна оказывает влияние на все без исключения электронные зоны и фононные ветви независимо от их симметрии. Понижение точечной симметрии и активация градиентных членов в свободной энергии двухслойного графена имеют более селективный эффект. Проанализируем для начала, как кручение слоев изменяет симметрию электронных зон, обратив особое внимание на  $\pi$ - и  $\pi^*$ -зоны, контактирующие в точках Дирака.

На рисунке 8.23а схематически показана зависимость энергии  $p_z$ -электронов от вектора  $\mathbf{k}$  вдоль линии  $\Gamma$ -Т-К гексагональной зоны Бриллюэна и классификация дисперсионных ветвей по неприводимым представлениям точечных групп соответствующих

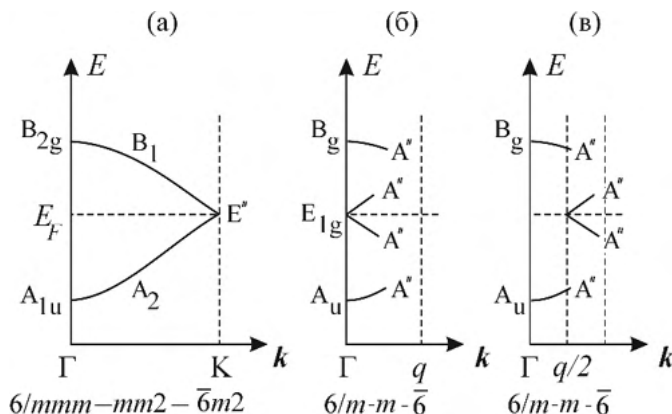


Рис.8.23. Зависимость энергии от волнового вектора в исходной гексагональной зоне Бриллюэна (а), сложенной четное число раз (б), нечетное число раз или иррационально (в) (см. текст). Внизу приведены цепочки точечных групп волновых векторов.

волновых векторов [56]. Скручивание слоев понижает симметрию цепочки  $6/mmm-mm2-\bar{6}m2$  (Рис.8.23а) до  $6/m-m-\bar{6}$  (Рис.8.23б-в) и устанавливает новую классификацию симметричных функций связывающих ( $\pi$ ) и разрыхляющих ( $\pi^*$ )  $p_z$ -электронов. Нечетно- и четно-кратное складывание зоны Бриллюэна (Fig.8.22) приводит этом случае, как и в несоразмерной сверхструктуре, к снятию вырождения энергетических зон в точке Дирака ( $E'' \rightarrow 2A''$ ) и возможному исчезновению щели в спектре энергий.

Параметр порядка кручения  $A_{2g}$  принадлежит точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна (раздел 8.4.4.2), то есть точке с выделенной симметрией зоны (точке Лифшица). Точка, определяемая вектором  $k$ , считается выделенной по симметрии, если соседние точки  $k'$  характеризуются группами симметрии  $G_{k'}$  ниже, чем группа  $G_k$ . Характеристической особенностью точек Лифшица является то, что их координаты фиксированы, не имеют свободных параметров: точки  $\Gamma(0,0,0)$  или  $K(1/3,1/3,0)$  – типичный пример. В соответствие с критерием Лифшица (раздел 2.3) кристаллическая структура стабильна относительно образования аperiодических или несоразмерных сверхструктур, если соответствующий параметр порядка принад-

лежит точке выделенной симметрии [59]. Однако критерий этот действителен *только при спонтанном* нарушении симметрии.

Поскольку скручивание двойного слоя — это деформация вынужденная, то такое превращение не подпадает под ограничения критерия Лифшица. Следовательно, имея в виду возможное появление несоразмерного состояния при такой макроскопической деформации, нам следует включить в свободную энергию двойного слоя градиентные члены, учитывая таким образом ее непрерывную зависимость от вектора  $\mathbf{k}$  (см. раздел 2.3 и публикацию [59]). Важным является то, что структура скрученного двухслойного графена термодинамически устойчива и ее равновесная свободная энергия есть функция полиномов инвариантных относительно операций из группы симметрии искаженного состояния, а не группы исходной фазы. Более того, так как критерий Лифшица не действует при отборе инвариантов, градиентные инварианты в свободной энергии скрученного двойного слоя не обязаны иметь форму классических инвариантов Лифшица  $\left(\eta_i \frac{\partial \eta_j}{\partial x} - \eta_j \frac{\partial \eta_i}{\partial x}\right)$  [59]. Построим новые инварианты низшей степени для свободной энергии, зависящей от вектора  $\mathbf{k}$  внутри зоны Бриллюэна.

В свободной энергии, в силу ее скалярной природы, все полиномы или простые инвариантные произведения компонент параметра порядка должны преобразовываться по полносимметричному представлению группы симметрии системы. Точки, которым принадлежит анализируемый параметр порядка, находятся внутри зоны Бриллюэна и имеют симметрию  $m$ . Неприводимое представление параметра порядка кручения (аксиального вектора)  $\boldsymbol{\eta}$  в силу корреляционных соотношений между представлениями превращается внутри зоны из  $A_{2g}$  в полносимметричное  $A'$ , а функция  $\varphi_{pz}$  и градиент  $(\partial./\partial x)$  преобразуются по неприводимому представлению  $A''$ . Следовательно, градиентный член низшей степени приобретает вид

$$I_c = \left( \varphi_{pz}^* \cdot \frac{\partial \eta}{\partial x} \pm \varphi_{pz} \cdot \frac{\partial \eta^*}{\partial x} \right), \quad (8.13)$$

поскольку он инвариантен относительно действия элементов группы  $m$ :  $A''(\varphi_{pz}) \times A''(x) = A'(I_C)$ .

Билинейное (псевдосообственное) связывание пространственных производных параметра порядка и  $p_z$ -электронных функций заметно влияет на  $\pi$ -электронные зоны, так как последние начинают себя вести идентичным с производными образом при изменении внешних параметров (см. раздел 2.4.4). Одной из особенностей этого поведения является то, что вследствие нефиксированного, определенного симметрией положения минимума энергии, как, например, в точке Лифшица, мы имеем непрерывное изменение трансляционной симметрии параметра порядка (длины базисного вектора сверхрешетки), то есть изменение вектора  $\mathbf{k}$  без изменения свободной энергии [59].

Таким образом, несоразмерное искажение может «скользить» совершенно свободно и электронная энергия, вследствие билинейной завязки (8.13), тоже будет изменяться непрерывно, без барьеров, препятствующих изменению. В случае энергетического рельефа электронов в скрученном двухслойном графене это приводит к уплощению соответствующих электронных зон и созданию плоских или практически плоских «долин» вдоль линии Г-Т-К в гексагональной зоне Бриллюэна (см. Рис.6.10б).

На рисунке 8.24 показана эволюция электронных энергетических зон, слившихся в центральной точке Г после складывания зоны Бриллюэна. Процесс начинается с расширения центральной плоской части слившейся зоны. Затем, когда угол кручения  $\varphi$  увеличивается, в центре зоны Бриллюэна из-за сокращения расстояний между минимумами и увеличивающегося перекрытия и слияния электронных зон начинает расти поначалу низкий барьер. Однако до определенных значений угла кручения энергетическая зона может рассматриваться как плоская. Одновременно вдоль направлений Г-Т-К происходит формирование «долин». Такие

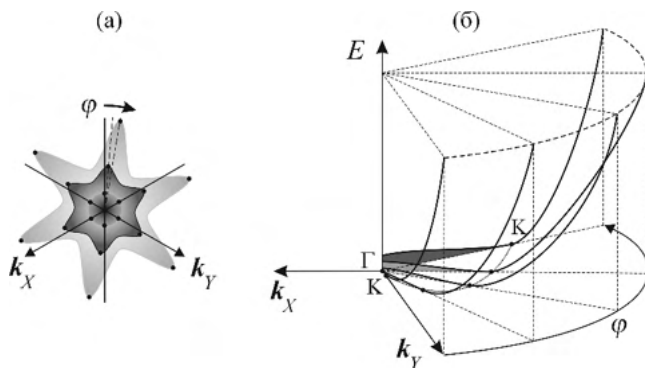


Рис.8.24. Схематически представлена эволюция электронной энергетической зоны при возрастании угла  $\varphi$ . (а) Вид вдоль оси 6-го порядка. (б) Сечения энергетического рельефа вдоль направления  $\Gamma$ -Т-К.

направления, как и вся зона Бриллюэна, поворачиваются на угол  $\varphi$  при скручивании двухслойного графена на угол  $2\varphi$  (см. Рис.4.14).

Следует особо подчеркнуть, что описанный выше сценарий был сформулирован без модельных предположений, на основании исключительно симметричной информации о двойном слое и механизме его деформации, без уточнения микроскопических деталей билинейного взаимодействия механизмов.

## 8.5. Литература

1. *Introduction to Nano. Basics to Nanoscience and Nanotechnology*, eds. A. Sengupta and C. K. Sarkar (Springer, Berlin-Heidelberg, 2015).
2. K. Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zotov, and M. Katayama, *Surface Science* (Springer, Berlin, Heidelberg, 2003).
3. *Springer Handbook of Surface Science*, eds. M. Rocca, T. S. Rahman, and L. Vattuone (Springer, Cham, 2020).
4. E. A. Wood, *J. Appl. Phys.*, **35** (1964) 1306.
5. R. L. Park and H. H. Madden, *Surf. Sci.*, **11** (1968) 188.
6. *International Tables for Crystallography*, v. E, eds. V. Kopsky and D. B. Litvin (IUCr and Kluwer, Dordrecht, 2002).



7. *International Tables for Crystallography*, v. A, ed. T. Hahn, (IUCr and Kluwer, Dordrecht, 1983).
8. О.В.Ковалев, *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп* (Наука, Москва, 1986).
9. H. T Stokes and D. M. Hatch, *Isotropy Subgroups of the 230 Crystallographic Space Groups* (World Scientific, Singapore, London, 1988).
10. *Bilbao Crystallographic Server* (<https://www.cryst.ehu.es/>).
11. H. T. Stokes, D. M. Hatch, and B. J. Campbell, *ISOTROPY software suite* (<https://stokes.byu.edu/iso/isotropy>).
12. *Landolt-Bornstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology – New Series Group III: Condensed Matter*, v.45B, eds. G. Chiarotti and P. Chiaradia (Springer, Berlin- Heidelberg, 2017).
13. D. M. Zehner, J. R. Noonan, H. L. Davis, and C. W. White, *J. Vac. Sci. Technol.*, **18** (1981) 852.
14. D. Haneman, J. J. Rownd, M. G. Lagally, *Surf. Sci. Lett.*, **224** (1989) 965.
15. S. Ino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **16** (1977) 891.
16. S. Walter, J. Bernhardt, U. Starke, U., *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter.*, **14** (2002) 3085.
17. K. C. Pandey, *Phys. Rev. Lett.*, **47** (1981) 1913.
18. J. E. Northrup and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B*, **27** (1983) 6553.
19. S. Nie, R.M. Feenstra, J.Y. Lee, M.H. Kang, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **22** (2004) 1671.
20. G. Bussetti, B. Bonanni, S. Cirilli *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **106** (2011) 067601.
21. K. Loser, M. Wenderoth, T.K. Spaeth *et al.*, *Phys. Rev. B*, **86** (2012) 085303.
22. S.-H. Lee and M.-H. Kang, *Phys. Rev. B*, **54** (1996) 1482.
23. P. C. Snijders and H. H. Weitering, *Rev. Mod. Phys.*, **82** (2010) 307.
24. O. Bunk, G. Falkenberg, J. H. Zeysing *et al.*, *Phys. Rev. B*, **59** (1999) 12228.
25. J.-H. Chao, D.-H. Oh, K. S. Kim, and L. Kliman, *Phys. Rev. B*, **64** (2001) 235302.

26. H. W. Yeom, S. Takeda, E. Rotenberg *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **82** (1999) 4898.
27. T. Kanagawa, R. Hobara, I. Matsuda *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **91** (2003) 036805.
28. T. Tanikawe, I. Matsuda, T. Kanagawa, and S. Hasegawa, *Phys. Rev. Lett.*, **93** (2004) 016801.
29. Y. J. Sun, S. Agario, S. Souma *et al.*, *Phys. Rev. B*, **77** (2008) 125115.
30. V. G. Lifshits, A. A. Saranin, and A. V. Zotov, *Surface Phases on Silicon: Preparation, Structure, and Properties* (Wiley, Chichester, 1994).
31. A. A. Saranin, A.V. Zotov, K. V. Ignatovich *et al.*, *Phys. Rev. B*, **56** (1997) 1017.
32. *Monatomic Two-Dimensional Layers. Modern Experimental Approaches for Structure, Properties, and Industrial Use*, ed. I. Matsuda (Elsevier, 2019); ch.1.
33. *International Tables for Crystallography*, ed. T. Hahn (Kluwer Ac. Press, Dordrecht, 1996); vol. A, Part 6.
34. T. Frigge, B. Hafke, T. Witte *et al.*, *Nature*, **544** (2017) 207.
35. J. G. Horstmann, H. Bockmann, B. Wit *et al.*, *Nature*, **582** (2020) 232.
36. C. Gonzalez, J. Ortega, and F. Flores, *New J. Phys.*, **7** (2005) 100.
37. C. Gonzalez, F. Flores, and J. Ortega, *Phys. Rev. Lett.*, **96** (2006) 136101.
38. F. Klasing, T. Frigge, B. Hafke *et al.*, *Phys. Rev. B*, **89** (2014) 121107.
39. E. Jeckelmann, S. Sanna, W. G. Schmidt *et al.*, *Phys. Rev B*, **93** (2016) 241407.
40. E. Speiser, N. Esser, S. Wippermann, and W. G. Schmidt, *Phys. Rev. B*, **94** (2016) 075417.
41. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov *et al.*, *Science*, **306** (2004) 666.
42. A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, **6** (2007) 183.
43. B. Partoens, F. M. Peeters, *Phys Rev B*, **74** (2006) 075404.
44. Y. Cao, V. Fatemi, S. Fang *et al.*, *Nature*, **556** (2018) 43.
45. Y. Cao, V. Fatemi, A. Demir *et al.*, *Nature*, **556** (2018) 80.

46. C. Berger, Z. Song, X. Li *et al.*, *Science*, **312** (2006) 1191.
47. J. Hass, R. Feng, J. E. Millan-Otoya *et al.*, *Phys. Rev. B*, **75** (2007) 214109
48. G. Li, A. Luican, J. M. B. Lopes dos Santos *et al.*, *Nat. Phys.*, **6** (2009) 109.
49. D. L. Miller, K. D. Kubista, G. M. Rutter *et al.*, *Phys. Rev. B*, **81**, (2010) 125427).
50. A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres *et al.*, *Rev. Mod. Phys.*, **81** (2009) 109.
51. E. Suárez Morell, J. D. Correa, P. Vargas *et al.*, *Phys. Rev. B*, **82** (2010) 121407.
52. R. Bistritzer and A. H. MacDonald, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **108** (20011) 12233.
53. N. B. Kopnin, T. T. Heikkilä, and G. E. Volovik, *Phys. Rev. B*, **83** (2011) 220503.
54. N. Mounet and N. Marzari, *Phys. Rev. B*, **71** (2005) 205214.
55. S. Piscanec, M. Lazzeri, F. Mauri, and A.C. Ferrari, *Eur. Phys. J. Special Topics*, **148** (2007) 159.
56. E. Kogan and V. U. Nazarov, *Phys. Rev. B*, **85** (2012) 115418.
57. J. Wang, S. Deng, Z. Liu and Z. Liu, *et al.*, *National Science Review*, **2** (2015) 22.
58. T. T. Jia, M. M. Zheng, X. Y. Fan, *et al.*, *Sci Rep*, **6** (2016) 18869.
59. Ж.-К.Толедано, П.Толедано, *Теория Ландау фазовых переходов*. Пер. с англ. (Мир, Москва, 1994).

## Содержание

<b>Предисловие</b>	1
<b>Об Авторе</b>	5
<b>Глава 1. Феноменологическая Теория Фазовых Переходов I-го Рода, Близких ко II-му Роду</b>	7
1.1. Введение	7
1.2. Основные положения теории Ландау фазовых переходов	7
1.2.1. Цель теории Ландау	9
1.2.2. Вводный пример	10
1.2.2.1. Кристаллографическое описание и необходимые допущения	10
1.2.2.2. Симметрично-обусловленные ограничения: форма свободной энергии	12
1.2.2.3. Параметр порядка	14
1.2.2.4. Стабильное состояние ниже $T_C$ и аномалии физических параметров в точке $T_C$	16
1.2.2.5. Симметрия параметра порядка	20
1.2.2.6. Вырожденность низкосимметричных фаз	22
1.2.3. Обобщение рассмотренных примеров: теория Ландау	24
1.2.3.1. Резюме Вводных Примеров	24
1.2.3.2. Описание непрерывного фазового перехода	25
1.2.3.3. Параметр порядка перехода	26
1.2.3.4. Стабильные состояния и их симметрия вблизи $T_C$	29
1.2.3.5. Коротко об основных этапах теории Ландау	30
1.2.4. Вторичный параметр порядка	31
1.2.4.1. Первичный и вторичный параметры порядка	31
1.2.4.2. Возвращение к Вводному Примеру	32
1.2.4.3. Влияние вторичного параметра порядка на свойства системы	34
1.2.4.4. Аномалии физических величин, связанных с вторичным параметром порядка	35
1.3. Угловая и радиальная задачи теории Ландау структурных фазовых переходов	37
1.3.1. Введение	37
1.3.2. Угловая задача и методы ее решения	41
1.3.2.1. Образ $G_0$ представление параметра порядка	41
1.3.2.2. Группа образа в теории Ландау	43
1.3.2.3. Целые рациональные базисы	44

1.3.2.4. Группы изотропии и другие упрощающие математические концепции	46
1.3.2.5. Иллюстрация предложенных понятий и методов	48
1.3.2.6. Определение пространственных групп низкосимметричных фаз	52
1.3.3. Радиальная задача и ее решение	59
1.3.3.1. Особая форма потенциала Ландау	59
1.3.3.2. Решения радиальной задачи для разложений по степеням однокомпонентного параметра порядка	61
1.3.3.3. Фазовые диаграммы разложений потенциала с двухкомпонентными параметрами порядка	75
1.3.3.4. Многофазные точки на фазовой диаграмме: правило Гиббса	84
1.3.3.5. Фазовые диаграммы трехкомпонентных параметров порядка: группа образа $m\bar{3}m$	86
1.3.3.6. Переходы первого рода: основные результаты теории фазовых диаграмм	94
1.4. Литература	96
<b>Глава 2. Фазовые переходы первого рода, обусловленного симметрией</b>	98
2.1. Введение	98
2.2. Критерий Ландау	100
2.2.1. параметры порядка, не удовлетворяющие критерию Ландау	103
2.2.1.1. Разложение по однокомпонентному параметру порядка с полносимметричной группой образа. Изоструктурные фазовые переходы	103
2.2.1.2. Фазовые диаграммы, связанные с группами образов $3m$ и $3$	109
2.2.1.3. Общие особенности фазовых диаграмм, относящихся к группам образов $pm\bar{m}$ и $p$ .	119
2.2.1.4. Трехкомпонентные параметры порядка. Фазовые диаграммы групп образов $\bar{4}3m$ , $m\bar{3}$ , $432$ , $23$	124
2.2.1.5. Многокомпонентные параметры порядка. Шестимерная группа образа	127
2.2.2. Изоструктурные и антиизоструктурные фазовые переходы	129
2.3. «Запирающие» переходы и критерий Лифшица	132
2.4. Фазовые переходы, индуцированные приводимыми параметрами порядка	136
2.4.1. Общие особенности фазовых диаграмм с приводимыми параметрами порядка	136
2.4.2. Биквадратичное взаимодействие двух параметров порядка	138
2.4.3. «Несобственное» взаимодействие между двумя параметрами порядка	147

2.4.4. «Псевдосообственное» взаимодействие двух параметров порядка	151
2.5. Литература	152

<b>Глава 3. Фазовые переходы в кристаллах: классы и типы</b>	155
3.1. Классификация фазовых переходов	155
3.1.1. Термодинамика: классификация Эренфеста	156
3.1.2. Симметричные критерии	157
3.1.1.1. Трансляционная симметрия	157
3.1.1.2. Полная симметрия	158
3.1.3. Микроскопические механизмы	159
3.1.4. Макроскопические характеристики	159
3.2. Мартенситные переходы	160
3.2.1. Определение	160
3.2.2. Мартенситный и структурный	162
3.2.3. Переход типа смещения	164
3.3. Литература	166

<b>Глава 4. Обобщенная феноменологическая теория фазовых переходов первого рода</b>	168
4.1. Введение	168
4.2. Вводные примеры описания переходов с помощью волн плотности	171
4.2.1. Реконструктивный переход типа смещения: пример 1	171
4.2.1.1. Кристаллографическая модель перехода	171
4.2.1.2. Описание перехода в терминах волн плотности	173
4.2.1.3. Термодинамический потенциал и фазовая диаграмма	176
4.2.1.4. Температурные зависимости параметра порядка и критических смещений	179
4.2.1.5. Топология фазовых диаграмм	181
4.2.2. Реконструктивный переход типа смещения: пример 2	183
4.2.2.1. Три механизма одного фазового превращения	183
4.2.2.2. Фазовый переход 4mm-6mm на языке волн плотности	186
4.2.3. Переходы типа смещения между периодическими и аperiodическими структурами	189
4.2.3.1. Кристаллографическая модель перехода из тетрагональной в октагональную структуру	189
4.2.3.2. Описание перехода 4mm-8mm на языке волн плотности	190
4.2.3.3. Муаровые узоры при взаимном вращении двойного слоя	193
4.2.4. Пример реконструктивного перехода типа упорядочения	199
4.2.4.1. Механизм перехода типа упорядочения $Im\bar{3}m-P6/mmm$	199
4.2.4.2. Реконструктивный переход $Im\bar{3}m-P6/mmm$	

в терминах волн плотности	203
4.2.4.3. Симметрия параметра порядка и фазовая диаграмма	205
4.2.4.4. Параметр порядка перехода типа упорядочения: статистическое рассмотрение	206
4.3. Обобщение рассмотренных примеров: теория реконструктивных переходов типа упорядочения и смещения в рамках формализма волн плотности	209
4.3.1. Отличия в описании реконструктивных переходов типа упорядочения и смещения	209
4.3.2. Параметры порядка в терминах волн плотности и его связь с теорией Ландау	211
4.3.2.1. Решеточная функция, вероятность заполнения позиций, параметр порядка	211
4.3.2.2. Пространство параметра порядка для переходов сильного первого рода и реконструктивных фазовых переходов	217
4.3.2.3. Термодинамический потенциал, уравнения состояния, устойчивые фазы	221
4.4. Отличительные особенности прямых переходов в предельные состояния: реконструктивные фазовые переходы	226
4.4.1. Температурная зависимость параметра порядка и сопряженных физических параметров	226
4.4.2. Особенности фазовых диаграмм, содержащих предельные фазы и линии реконструктивных переходов	230
4.4.3. Фононные спектры и реконструктивные переходы	233
4.5. Флюктуации и температурный скейлинг в обобщенной феноменологической теории фазовых переходов	235
4.5.1. Феноменологическая и флюктуационная теории фазовых переходов	235
4.5.2. Феноменологический параметр порядка и локальные вариационные параметры	238
4.5.3. Температурный скейлинг	241
4.5.3.1. Температурная зависимость параметра порядка	241
4.5.3.2. Модуль скейлингового температурного преобразования	245
4.5.3.3. Длинноволновые фоновые флюктуации	247
4.5.4. Температурный скейлинг как метод учета флюктуаций	248
4.6. Применимость феноменологического подхода к фазовым переходам сильного первого рода и реконструктивным фазовым переходам	249
4.6.1. Заключительные замечания: специфика реконструктивных фазовых переходов	249
4.6.2. Исходная фаза и исходная структура	250
4.6.3. Предельные фазы и насыщенные фазы Ландау	252
4.6.4. Промежуточная природа механизмов реконструктивных	

переходов	254
4.6.5. Степень прерывности фазового перехода первого рода	257
4.7. Литература	257
<b>Глава 5. Реконструктивные фазовые переходы типа смещения</b>	260
5.1. Введение	260
5.2. Переход $\beta-\omega$	261
5.2.1. Механизм перехода	261
5.2.2. Направление вектора параметра порядка в $\varepsilon$ -пространстве	264
5.2.3. Периодичность величины параметра порядка	267
5.2.4. Теоретическая фазовая диаграмма для перехода $\beta-\omega$	269
5.2.5. Обсуждение	273
5.3. Переход ОЦК-ГПУ: роль макроскопических деформаций	272
5.3.1. Механизм Бюргерса	272
5.3.2. Модифицированный механизм Бюргерса	274
5.3.3. Периодическая зависимость величины параметра порядка	278
5.3.4. Альтернативное описание перехода ОЦК-ГПУ: ГПУ как исходная фаза	283
5.3.5. Термодинамика перехода ОЦК-ГПУ: несобственные деформации, изменяющие симметрию	286
5.4. ОЦК-ГЦК переход	291
5.4.1. Деформация Бейна	291
5.4.2. Модифицированная модель деформации Бейна	295
5.4.3. Фазовая диаграмма феноменологической модели перехода ОЦК-ГПУ	298
5.4.4. Фазовые переходы ОЦК-ГЦК: сравнение с экспериментальными диаграммами	300
5.5. Мартенситные превращения в литии и натрии: феноменологическая теория в рамках обобщенного подхода	303
5.5.1. Экспериментально наблюдаемые особенности мартенситных превращений в Na и Li	304
5.5.2. Термодинамические модели фазовых переходов в натрии и литии	307
5.5.3. Несобственные деформации, нарушающие симметрию	311
5.5.4. Фазовые диаграммы натрия и лития	314
5.6. Мартенситные переходы и неоднородные состояния, порожденные макроскопическими деформациями	321
5.6.1. Несоразмерные фазы в теории Ландау фазовых переходов	322
5.6.2. Эффекты, индуцируемые деформациями при переходе ОЦК-9R	326
5.7. Фононы и реконструктивные мартенситные переходы	333
5.8. Литература	340



<b>Глава 6. Реконструктивные переходы типа упорядочения</b>	<b>345</b>
6.1. Введение	345
6.1.1 Политипные структуры	345
6.1.2 Разупорядоченный политип как исходная структура	347
6.2. Реконструктивный переход ГЦК-ГПУ	350
6.2.1. Кристаллографическое описание и параметр порядка перехода	350
6.2.2. Термодинамическое описание: фазовая диаграмма гелия	358
6.3. Мартенситное превращение в кобальте	364
6.3.1. Введение	364
6.3.2. Особенности перехода в Co	365
6.3.3. Фононные спектры кобальта и упругие аномалии при переходе	367
6.3.4. Асимметрия межфазной области	372
6.3.5. Особенности тепловых аномалий	373
6.3.6. Дефекты упаковки и доменная структура	375
6.3.7. Степень порядка в ГЦК и ГПУ структурах	376
6.3.8. Механизм преобразования ГЦК структуры кобальта в ГПУ	382
6.3.9. Фазовая диаграмма кобальта	385
6.4. Реконструктивное превращение графит-алмаз	387
6.4.1. Степень заполнения ячейки разупорядоченного политипа и симметрия упорядоченной кубической структуры	387
6.4.2. Кристаллогеометрические особенности структур гексагонального графита и кубического алмаза	388
6.4.3. Механизм превращения графит-алмаз	390
6.4.4. Изменение химических связей при переходе графит-алмаз: физическая природа параметра порядка	394
6.5. Политипные структуры сульфида цинка	397
6.6. Комбинированный механизм упорядочения и смещения: реконструктивные переходы в $\text{SiO}_2$	400
6.6.1. Введение	400
6.6.2. ОЦК прафаза для полиморфов $\text{SiO}_2$	402
6.6.2.1. Стишовит	402
6.6.2.2. Коэсит	405
6.6.2.3. $\beta$ -Кварц	406
6.6.2.4. Тридимит	409
6.6.2.5. $\beta$ -Кристобалит	411
6.6.2.6. $\text{CaCl}_2$ -тип $\text{SiO}_2$	412
6.6.2.7. $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ -тип $\text{SiO}_2$	413
6.6.3. Исходная ОЦК структура: степень заполнения атомами и плотность материала	415
6.6.4. ОЦК структура прафазы: японские двойники	417
6.7. Литература	418

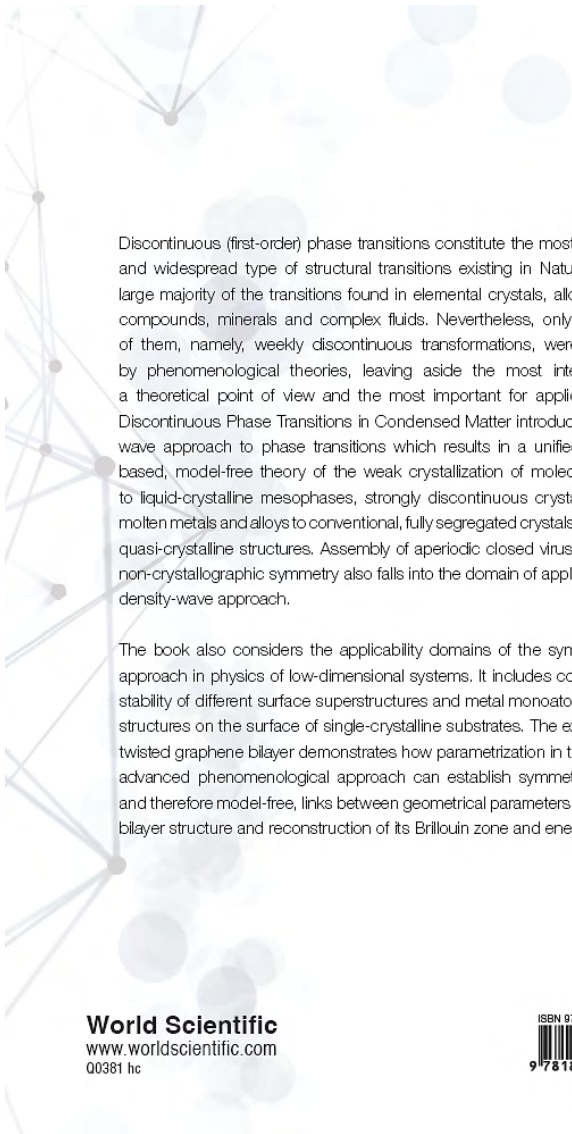
**Глава 7. Фазовые переходы из изотропного состояния:**

<b>кристаллизация</b>	423
7.1. Введение	423
7.2. Слабая кристаллизация в теории Ландау	424
7.3. Переход «жидкость-твердое тело» в обобщенном феноменологическом подходе	429
7.3.1. Феноменологическая теория сегрегационных переходов	430
7.3.1.1. Симметрия исходной фазы и пространство параметра порядка	430
7.3.1.2. Инвариантные группы в $\varepsilon$ -пространстве и группы изотропии в сегрегированных состояниях	433
7.3.1.3. Термодинамические модели	436
7.3.2. Частично и полностью сегрегированные состояния	439
7.3.3. Фазовая диаграмма сегрегирующей системы	441
7.3.4. Сегрегированные состояния в атомных и молекулярных системах	445
7.3.4.1. Простые металлы	445
7.3.4.2. Лиотропные жидкие кристаллы	447
7.3.4.3. Термотропные жидкие кристаллы	451
7.4. Образование аperiодических структур	455
7.4.1. Квазикристаллический порядок	455
7.4.2. Стабильность квазикристаллических структур	456
7.4.3. Формирование квазикристаллических структур: максимумы вероятности	458
7.4.4. Квазикристаллические структуры: от максимумов вероятности к позициям атомов	466
7.5. Формирование структуры вирусных оболочек-капсидов	468
7.5.1. Внутренние вирусные оболочки	468
7.5.2. Икосаэдрические капсиды: кристаллизация на сферической поверхности	470
7.7. Литература	474

**Глава 8. Фазовые переходы в низкоразмерных структурах**

8.1. Введение	478
8.2. Поверхностные реконструкции	479
8.2.1. Поверхностная кристаллогеометрия	479
8.2.1.1. Обозначения Вуда	481
8.2.1.2. Матричные обозначения	481
8.2.2. Слоевые или пространственные группы?	482
8.2.3. Реконструкция поверхности (111) структуры типа алмаза	483
8.2.3.1. Исходная структура	484
8.2.3.2. Реконструкция поверхности (1×1)	485
8.2.3.3. Реконструкция поверхностной структуры Si(111)(2×1)	488
8.2.3.4. Положительный и отрицательный изгиб $\pi$ -связанных цепочек	489
8.3. Моноатомные индиевые нанопровода на поверхности Si(111)	491

8.3.1. Гипотетическая прафаза для In/Si(111)	492
8.3.2. Самоорганизация атомов на поверхности (111)	494
8.3.3. Переход $(4\times 1)-(8\times 2)$ : образование шестиугольных колец или тримеров?	496
8.3.3.1. Исходная фаза и первичные параметры порядка	497
8.3.3.2. Точка X: образование примеров в сверхструктуре $(4\times 2)$	498
8.3.3.3. Точка Y: формирование шестичленных колец в сверхструктуре $(8\times 1)$	499
8.3.3.4. Фазовая диаграмма и эффекты, сопровождающие переход	500
8.4. Скрученный двухслойный графен	504
8.4.1. Графен	504
8.4.2. Сверхпроводимость в двухслойном графене	504
8.4.3. Низкоэнергетические электронные зоны	506
8.4.4. Нарушение симметрии в двухслойном графене	508
8.4.4.1. Исходные структуры	509
8.4.4.2. Механизмы понижения симметрии	510
8.4.4.3. Несоразмерные или длиннопериодические сверхструктуры в двухслойном графене	511
8.4.4.4. Складывание зоны Бриллюэна и слияние энергетических зон	512
8.4.4.5. Понижение точечной симметрии и активация градиентных членов в свободной энергии	514
8.5. Литература	518
<b>Оглавление</b>	<b>522</b>



Discontinuous (first-order) phase transitions constitute the most fundamental and widespread type of structural transitions existing in Nature, forming a large majority of the transitions found in elemental crystals, alloys, inorganic compounds, minerals and complex fluids. Nevertheless, only a small part of them, namely, weakly discontinuous transformations, were considered by phenomenological theories, leaving aside the most interesting from a theoretical point of view and the most important for application cases. *Discontinuous Phase Transitions in Condensed Matter* introduces a density-wave approach to phase transitions which results in a unified, symmetry-based, model-free theory of the weak crystallization of molecular mixtures to liquid-crystalline mesophases, strongly discontinuous crystallization from molten metals and alloys to conventional, fully segregated crystals, to aperiodic, quasi-crystalline structures. Assembly of aperiodic closed virus capsids with non-crystallographic symmetry also falls into the domain of applicability of the density-wave approach.

The book also considers the applicability domains of the symmetry-based approach in physics of low-dimensional systems. It includes comparisons of stability of different surface superstructures and metal monoatomic coverage structures on the surface of single-crystalline substrates. The example of the twisted graphene bilayer demonstrates how parametrization in the spirit of an advanced phenomenological approach can establish symmetry-controlled, and therefore model-free, links between geometrical parameters of the twisted bilayer structure and reconstruction of its Brillouin zone and energy bands.

**World Scientific**  
www.worldscientific.com  
00381 hc

ISBN 978-1-80061-291-4  
  
9 781800 612914