

01,11

# Неадиабатические переходы атомов и образование зародышей новой фазы в твердых телах

© Ю.А. Хон

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,  
Томск, Россия

E-mail: khon@ispms.tsc.ru

Поступила в Редакцию 5 июня 2023 г.

В окончательной редакции 28 июня 2023 г.

Принята к публикации 29 июня 2023 г.

Предложен механизм образования зародышей новой фазы в твердом теле, определяемый неадиабатическими переходами Ландау–Зинера в открытой системе ядер и электронов. На основе анализа уравнений неадиабатической молекулярной динамики выделены два параметра порядка. Динамика зарождения и роста зародыша определяется двумя связанными нелинейными уравнениями параболического типа для параметров порядка. Найдены условия образования устойчивых и неустойчивых зародышей. Показано, что образование зародыша может протекать в автоколебательном режиме. Рассмотрено влияние скорости нагрева (охлаждения) на образование зародышей новой фазы.

**Ключевые слова:** фазовые превращения, неадиабатическая динамика атомов, динамические смещения, локализация смещений.

DOI: 10.21883/FTT.2023.08.56142.100

## 1. Введение

Фазовые превращения (ФП) в твердых телах (полиморфные, мартенситные превращения, кристаллизация аморфной фазы, распад твердого раствора и др.) широко распространены в природе и играют ключевую роль в изменении микроструктуры и свойств различных материалов. По этой причине они имеют важное фундаментальное и прикладное значение в физике, материаловедении и других науках. Неудивительно, что изучению фазовых превращений в твердых телах уделялось и уделяется большое внимание [1–20]. Установлено, что фазовый переход первого рода представляет сложный многостадийный процесс, определяемый и сопровождающийся различными нелинейными явлениями. К первой самой быстрой стадии относится стадия образования зародышей новой фазы, размеры которых превышают критическое значение. Уравнение, описывающее кинетику зарождения новой фазы, впервые было получено Зельдовичем [13]. Кинетика зарождения определяется скоростью перехода атомов из метастабильной фазы на зародыш, а сама скорость зависит от механизмов роста зародыша. В теории Зельдовича каких-либо ограничений на механизмы роста зародыша не накладывалось. Вероятность реализации того или иного механизма в системе зависит от условий, в которых происходит фазовый переход, и определяется, в конечном счете, динамикой атомов. И здесь возможны два случая.

В первом случае, когда фазовое превращение протекает в условиях, близких к равновесному (малые скорости нагрева/охлаждения, отсутствие внешних сил), твердое тело рассматривается как изолированная система. Для

таких систем применимо адиабатическое приближение Борна–Опенгеймера [14] (электроны мгновенно подстраиваются под медленное движение ядер). Динамика атомов определяется колебательными степенями свободы, смещения атомов полностью определяются градиентами единственной поверхности потенциальной энергии (ППЭ)  $E(R)$ . Здесь  $R = \{R^1, \dots, R^N\}$  — координаты ядер в  $3N$ -мерном пространстве,  $N$  — число атомов. ППЭ представляет гиперповерхность в  $3N$ -мерном пространстве со своими минимумами и разделяющих их потенциальными барьерами. Один из этих минимумов соответствует потенциальной энергии метастабильной фазы, а другой — метастабильной фазе с зародышем. Согласно [9], вероятность образования зародыша

$$w(a) \propto \exp\left(-\frac{R_{\min}}{k_B T}\right),$$

где  $a$  — размер зародыша,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $R_{\min}$  — минимальная работа, которую надо затратить для образования зародыша заданного размера. При образовании критического зародыша траектории смещающихся атомов (в фазовом пространстве) должны находиться вблизи вершины потенциального барьера, разделяющего метастабильную фазу без зародыша и с зародышем. Смещения атомов происходят за счет тепловых флуктуаций. При большой высоте потенциального барьера величина  $w$  для рассматриваемого механизма образования зародыша может оказаться малой. Учет механизмов перехода через потенциальные барьеры промежуточных состояний повышает вероятность образования зародыша [12]. Присутствующие в метастабильной фазе дефекты различного типа могут

понижать высоту потенциального барьера, увеличивая вероятность образования зародыша.

В открытой системе (конечные скорости нагрева/охлаждения, амплитуда внешних сил зависит от времени и пр.) возможны смещения ядер при неадиабатических переходах Ландау–Зинера (ЛЗ, LZ) [15–20] с ППЭ  $E_j(R)$  на ППЭ  $E_{j'}(R(t))$ . Здесь  $j, j'$  — наборы квантовых чисел, характеризующих состояние электронов при фиксированных значениях ядер  $R$ ,  $t$  — время. Такие переходы в адиабатическом приближении отсутствуют. По этой причине динамика атомов в открытых системах названа неадиабатической (см., например, [21–23]). В твердых телах электронные энергетические уровни образуют квазинепрерывный спектр, соседние ППЭ расположены близко друг к другу. При изменении  $R$  ППЭ, например,  $E_j(R)$  и  $E_{j'}(R(t))$  смещаются друг относительно друга и пересекаются. В этих условиях в области пересечения с размерностью  $N-2$  траектории атомов, расположенные вначале на ППЭ  $E_j(R)$ , с вероятностью  $P > 0$  могут оказаться на поверхности ППЭ  $E_{j'}(R)$  с другими координатами ядер [21], которые могут совпадать с координатами атомов в зародыше новой фазы. Вероятность  $P$  смещений атомов от температуры не зависит и возрастает с увеличением скорости смещения энергетических уровней. Поэтому образование зародыша может происходить при любых температурах, при этом потенциальная энергия системы всегда понижается. Таким образом, зарождение новой фазы в открытой системе определяется не только тепловыми флуктуациями при колебаниях атомов, но и смещениями атомов при неадиабатических переходах. Последний вид смещений может проявляться в отклонении характеристик фазового перехода, протекающего в равновесных и неравновесных условиях. Имеются экспериментальные данные, которые, по всей видимости, могут подтверждать сказанное. Приведем некоторые из них [24–29] как наиболее показательные.

В кристалле прустита ( $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ) в равновесных условиях фазовый переход первого рода происходит при температуре  $T_{c0} = 28-30$  К [24]. При нагреве с постоянной скоростью температура неравновесного фазового превращения  $T_c$  понижается. Разность температур  $\Delta T = T_c - T_{c0}$  зависит от скорости нагрева  $\dot{T}$ . На кривой зависимости  $\Delta T = \Delta T(\dot{T})$  имеется минимум при  $\dot{T} \approx (8-10)$  К/мин. В точке минимума  $\Delta T \approx 3$  К. Если рассматривать механизмы образования зародышей, определяемые только тепловыми флуктуациями, то температура фазового перехода (28–30 К), наоборот, должна повышаться. Установлено, что неравновесному фазовому превращению предшествует возбуждение метастабильного ближнего порядка, время жизни которого при постоянной температуре оценивается в  $\sim 16$  мин. То есть зародыши новой фазы на фоне данного ближнего порядка образуются за меньшее время. Фактически метастабильный ближний порядок выступает в качестве промежуточного состояния, повышающего вероятность образования зародыша [12]. Происхождение дан-

ного ближнего порядка до сих пор остается неясным. В работах [25–27] изучалась структурная релаксация аморфного сплава  $\text{Ti}_{40.7}\text{Hf}_{9.5}\text{Ni}_{44.8}\text{Cu}_5$  под действием циклического растяжения с различной амплитудой  $A$  и частотой  $f$ . В этом сплаве меняется только топологический ближний порядок. При температуре  $25^\circ\text{C}$  и  $f = 0$  структурная релаксация в образце не наблюдается. При  $A = 4 \mu\text{m}$ ,  $f = 20$  Hz через 10 min образуются несферические кластеры с размером 3–5 nm, ближний порядок в которых характерен для кристалла. При  $A = 4 \mu\text{m}$  деформация образца не превышает  $10^{-4}$ . Если предполагать, что вся работа внешней силы идет на нагрев образца, тогда при модуле упругости порядка 1 eV/atom за один цикла деформации совершается работа порядка  $10^{-8}$  eV/atom, а за 10 min — порядка  $10^{-4}$  eV/atom. Изменение температуры при этом не превысит 10 К. При превращении аморфной метастабильной фазы в кристаллическую возможен режим, при котором система не успевает отвести выделяющееся тепло от зародыша, что приводит к резкому росту температуры в районе межфазной границы „зародыш–аморфная фаза“ и к „взрывной кристаллизации“ [30,31]. Но говорить о локальном повышении температуры при деформациях порядка  $10^{-4}$  в твердых телах сложно из-за неясности механизма локализации тепла на масштабах нескольких нанометров. В жидкостях такой механизм существует, и связан он с образованием кавитационных пузырьков [31]. Заметим, что нанокластеры в аморфной фазе наблюдаются и при циклическом изменении температуры от криогенных до комнатных [28,29].

Таким образом, вопрос о механизмах образования зародышей новой фазы в неравновесных условиях остается дискуссионным. Не случайно выявление законов формирования нанокластеров в неравновесных системах отнесено к числу приоритетных задач „физического минимума“ XXI века [33]. Целью настоящей работы является решение задачи о зарождении новой фазы с учетом смещений атомов, определяемых как тепловыми флуктуациями, так и неадиабатическими переходами атомов Ландау–Зинера.

## 2. Модель зарождения новой фазы

Рассматривается однородное изотропное твердое тело, в котором при ФП меняется только топологический ближний порядок. Твердое тело может быть как однокомпонентным, так и многокомпонентным, как кристаллическим, так и аморфным. Скорость нагрева/охлаждения  $\dot{T} = dT/dt$  (здесь  $T$  — температура). При  $T = T_0$  свободные энергии двух фаз равны. В дальнейшем, имея в виду, как нагрев, так и охлаждение, фазу, в которой образуется зародыш, будем называть родительской. Тогда при охлаждении родительской будет фаза, стабильная при  $T > T_0$ , а при нагреве — при

$T < T_0$ . Введем безразмерную температуру

$$\theta = \frac{T - T_0}{T_0} \quad \left( \theta = \frac{T_0 - T}{T_0} \right)$$

и скорость ее изменения  $\dot{\theta} = \dot{T}/T_0$  при нагреве (охлаждении) системы. Введение  $\theta$  позволяет рассматривать как нагрев, так и охлаждение. Обозначим через  $V_0$  объем родительской фазы. Уравнение состояния  $V_0 = V_0(\theta)$  предполагается известным. При  $\theta < 0$  родительская фаза находится в стабильном состоянии с характерным для нее ближним порядком в распределении атомов.

### 2.1. Уравнения неадиабатической молекулярной динамики

Для ясности дальнейшего изложения следует напомнить уравнения неадиабатической молекулярной динамики. В представлении [34] волновая функция ядер и электронов записывается в виде:

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \sum_i \Omega_i(\mathbf{R}, t) \Phi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (1)$$

где  $\mathbf{r}$  — совокупность координат электронов,  $\Omega_i(\mathbf{R}, t)$  — волновая функция ядер,  $\{\Phi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R})\}$  — полная система ортонормированных волновых функций электронов ( $\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \delta_{ij}$ ), являющихся решениями стационарного уравнения Шредингера

$$H_{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \Phi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_i(\mathbf{R}) \Phi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \quad (2)$$

Здесь  $H_{el}$  — гамильтониан электронов, обозначение „;  $\mathbf{R}$ “ означает, что  $\mathbf{R}$  входит в гамильтониан и волновую функцию в качестве параметра. После подстановки (1) в нестационарное уравнение Шредингера

$$\left( H \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = i \hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)}{\partial t} \right),$$

умножения слева на  $\Phi_j^*$  и интегрирования по координатам электронов, находится уравнение, описывающее движение ядер:

$$i \hbar \frac{\partial \Omega_j(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = \left[ - \sum_{\gamma} \frac{\hbar^2}{2M_{\gamma}} \nabla_{\gamma}^2 + E_j(\mathbf{R}) \right] \Omega_j(\mathbf{R}, t) + \sum_i F_{ji}(\mathbf{R}) \Omega_i(\mathbf{R}, t). \quad (3)$$

Здесь  $M_{\gamma}$  — масса ядра с номером  $\gamma$  ( $\gamma = 1, \dots, N$ ),  $E_j(\mathbf{R})$  определяется уравнением (2), матричные элементы

$$F_{ji}(\mathbf{R}) = \int d\mathbf{r} \Phi_j^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \left[ - \sum_{\gamma} \frac{\hbar^2}{2M_{\gamma}} \nabla_{\gamma}^2 \right] \Phi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \sum_{\gamma} \frac{1}{M_{\gamma}} \left\{ \int d\mathbf{r} \Phi_j^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) - [i \hbar \nabla_{\gamma}] \Phi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}) [i \hbar \nabla_{\gamma}] \right\}. \quad (4)$$

В адиабатическом приближении ( $F_{ji} = 0$ ) динамика ядер полностью определяется колебательными степенями свободы. Если координаты ядер зависят от времени ( $t = \theta/\dot{\theta}$ ), и недиагональные элементы  $F_{ji}$  не равны нулю, то различные электронные состояния оказываются связанными. Последнее слагаемое в правой части (3) при  $F_{ji} \neq 0$  определяет вклад электронных степеней свободы в динамику ядер. Именно они приводят к неадиабатическим переходам атомов ЛЗ.

### 2.2. Динамические смещения атомов и параметры порядка

Система нелинейных уравнений (2), (3) описывает динамику ядер с учетом колебательных и электронных степеней свободы. Величина  $\theta$  является управляющим параметром. Квадрат волновой функции  $\Omega_j(\mathbf{R}, t)$  определяет функцию распределения ядер

$$\rho_j(\mathbf{r}, t) = |\Omega_j(\mathbf{R}, t)|^2 = \sum_i \delta[r - R_i(t)]$$

в  $j$ -м электронном состоянии. Равновесные положения ядер в этом состоянии равны  $R_j$ . Обозначим через  $\rho_0(\mathbf{r}, t)$  функцию распределения ядер с координатами  $\mathbf{R}_0(t)$  в родительской фазе, когда неадиабатических переходов нет ( $F_{ji} = 0, P = 0$ ) или они не учитываются. Если пренебречь вероятностью образования зародыша новой фазы за счет тепловых флуктуаций, то родительская фаза при  $\theta > 0$  будет устойчивой вплоть до некоторого значения  $\theta_{in}$ , выше которого родительская фаза становится неустойчивой относительно малых флуктуаций при тепловых колебаниях. Если же  $P > 0$  (при  $\theta > 0$ ), тогда  $n = P(N-2)$  ядер смещаются на величину  $\mathbf{u}_d = \{u_{d1}, \dots, u_{dn}\}$ . Функция распределения  $\rho_n(\mathbf{r}, t)$  определяет координаты ядер

$$\mathbf{R}_n(t) = \mathbf{R}_0(t) + \mathbf{u}_d(t) + \mathbf{u}_{el}(t), \quad (5)$$

где  $\mathbf{u}_{el}$  — упругие смещения атомов, вызванные динамическими смещениями  $\mathbf{u}_d$ . Формируется ближний порядок, нехарактерный для родительской фазы. Следуя [35], данный тип ближнего порядка будет называться динамическим ближним порядком (ДБП), а смещения  $\mathbf{u}_d$  — динамическими смещениями (ДС). Образование в родительской фазе ДБП сопровождается понижением потенциальной энергии системы. Следует заметить, что в классическом подходе смещения  $\mathbf{u}_d$  задаются „руками“, а смещения  $\mathbf{u}_{el}$  вычисляются в рамках теории упругости. Кластер (кластеры) динамически смещенных атомов представляют зародыш новой фазы.

Из-за нелинейности уравнений и вероятностного характера ДС нахождение функции распределения  $\rho_n(\mathbf{r}, t)$  путем решения уравнений (2), (3) на больших пространственных и временных масштабах вряд ли возможно. Тем не менее, используя методы, развитые в теории

нелинейных систем [36], качественные особенности распределения смещений атомов при различных значениях  $\theta$  можно выяснить. Далее рассматривается одномерный случай.

Обозначим однородное стационарное решение системы уравнений (2), (3) при  $\theta > 0$  через  $\bar{\rho}_n(\theta)$ , а распределение ДС — через  $\bar{u}_d$ . Задача состоит в исследовании устойчивости этого решения относительно малых возмущений  $\propto \exp[i(kx - i\omega t)]$ . Здесь частота  $\omega = \omega_{\text{ре}} + i\omega_{\text{им}}$ ,  $\omega_{\text{ре}}$ ,  $\omega_{\text{им}}$  — вещественная и мнимые части соответственно,  $k$  — волновой вектор. Анализ линейной устойчивости является стандартной процедурой и подробно изложен в [36]. При  $\theta < \theta_1$ ,  $\omega_{\text{ре}} < 0$  для всех  $k$ , однородное решение устойчиво. При  $\theta > \theta_1 - \omega_{\text{ре}} > 0$ , однородное решение неустойчиво. На пороге устойчивости ( $\theta = \theta_1$ ) имеется неустойчивая мода смещений с  $\omega_{\text{ре}} = 0$ . Из условия  $\omega_{\text{ре}}(k, \theta) = 0$  находится пороговое значение  $\theta = \theta_1(k)$ , а из условия минимума  $\theta_1(k)$  — волновой вектор  $k_1$  и частота  $\omega_1 = \omega_{\text{им}}(k_1, \theta_1)$  неустойчивой моды. Классификация пространственно-временных неустойчивостей основывается на значениях  $\omega_1, k_1$ . Если  $\omega_1 = 0$ ,  $k_1 = 0$ , то происходит переход из одного стационарного состояния в другое. Такая ситуация имеет место при однородных смещениях атомов в родительской фазе при изменении  $\theta$ . При  $\omega_1 = 0$ ,  $k_1 > 0$  формируется стационарное неоднородное распределение смещений. Вблизи безразмерного порога устойчивости

$$a_1 = \frac{\theta - \theta_1}{\theta_1} \ll 1$$

решение уравнений (2), (3) ищется в виде суперпозиции плоских волн с волновыми векторами  $k = k_1 \pm \Delta k$  ( $\frac{\Delta k}{k_1} \ll 1$ ). Пространственное распределение смещений  $u_d$  может быть записано в виде [36]:

$$u_d(x, t) - \bar{u}_d = u_d^0[\varphi(x, t) \exp(ik_1 x) + \text{CC}], \quad (6)$$

где  $\varphi(x, t)$  — комплексная амплитуда неустойчивой моды с волновым вектором  $k_1$ ,  $u_d^0$  — параметр, определяемый свойствами среды, CC означает комплексное сопряжение. Амплитуда неустойчивой моды  $\varphi(x, t)$  характеризует смещения  $u_d$  на пространственных масштабах

$$l_1 \propto \frac{1}{k_1} > l_0,$$

где  $l_0$  — межатомное расстояние. Частота неустойчивой моды  $\omega$  определяет характерное время  $t_1 \propto 1/\omega$ . В стабильной родительской фазе  $\varphi = 0$ . Локализованные распределения смещений с амплитудой  $\varphi > 0$  и пространственным периодом  $l_1$  представляют зародыши новой фазы. Их образование сопровождается понижением потенциальной энергии системы  $U_d(\varphi)$ . Относительное изменение объема при ФП, как правило, не превышает десяти процентов. Поэтому амплитуда  $\varphi < 1$ , т.е.  $\varphi$  является малым параметром. Заметим, что помимо распределения ДС (6) возможны и другие распределения. Но частота  $\omega$  является наибольшей из всех возможных.

Поэтому время образования распределения (6) является наименьшим из всех возможных. А в эксперименте проявляются самые быстрые процессы.

Из-за разницы объемов зародышей и матрицы атомы в матрице смещаются из положений равновесия на величину  $u_{\text{ел}}$ . Если энергия упругой деформации  $\Delta U_{\text{ел}} > \Delta U(\varphi)$ , то такое состояние энергетически невыгодно, зародыш должен исчезнуть. Если же  $\Delta U_{\text{ел}} < \Delta U(\varphi)$ , то зародыш будет расти. Задача опять сводится к анализу устойчивости системы с возбужденными ДС относительно малых возмущений объема среды при распространении продольной волны смещений. Обозначим через  $k_2$  и  $\omega_2$  волновой вектор и частоту неустойчивой моды на пороге устойчивости  $\theta_2 > \theta_1$  родительской фазы с ДС. Развитие неустойчивости при  $\theta > \theta_2$  приводит к изменению объема на величину  $\Delta V_n = V_n - V_0 \neq 0$ . При  $\theta > \theta_2$  зародыши растут, потенциальная энергия при этом понижается. Вблизи безразмерного порога устойчивости

$$a_2 = \frac{\theta(\varphi) - \theta_2}{\theta_2} \ll 1,$$

величина  $\Delta V_n$  может быть записана в виде

$$\Delta V_n(x, t) = V_n^0[\eta(x, t) \exp(ik_2 x) + \text{CC}]. \quad (7)$$

Здесь  $\eta(x, t)$  — комплексная амплитуда неустойчивой продольной моды с волновым вектором  $k_2$ ,  $V_n^0$  — параметр, определяемый свойствами среды. Предполагается, что зависимость  $\Delta V_n(t)$  известна из эксперимента. Величины

$$l_2 \propto \frac{1}{k_2}, \quad t_2 \propto \frac{1}{\omega_2}$$

определяют пространственный период и время изменения  $\eta$ . Ниже рассматривается случай вещественных значений  $\eta$ . В физике амплитуды неустойчивых мод, характеризующие изменения структуры, следуя Ландау, принято называть параметрами порядка (ПП). В дальнейшем это название для переменных  $\varphi, \eta$  будет сохранено.

### 3. Динамика образования зародыша

Учитывая, что  $\varphi$  является малым параметром, безразмерный порог устойчивости  $a_2$  в линейном приближении может быть записан в виде

$$a_2 = -1 + p\varphi, \quad p = \frac{1}{\theta_2} \frac{d\theta}{d\varphi}. \quad (8)$$

Уравнение для ПП  $\eta$  представляет вещественное уравнение Гинзбурга–Ландау [36]

$$t_2 \partial_t \eta = (-1 + p\varphi)\eta - b\eta^3 + l_2^2 \partial_x^2 \eta. \quad (9)$$

Здесь  $b > 0$ . Уравнение (9) при  $p = 0$  имеет единственное устойчивое решение  $\eta_0 = \eta = 0$ . При  $p > 1/\varphi$

имеется решение  $\eta > 0$ , которому соответствует меньшее значение потенциальной энергии ( $\propto - \int \partial_t \eta d\eta$ ).

Метаустойчивая среда с зародышами является бистабильной, при одном и том же значении  $\theta$  области с  $\varphi = 0$  и с  $\varphi > 0$  могут находиться в состоянии равновесия. Простейшее уравнение для бистабильной среды имеет вид

$$t_1 \partial_t \varphi = [\alpha - g\eta]\varphi + q_2 \varphi^2 - q_3 \varphi^3 + l_1^2 \partial_x^2 \varphi. \quad (10)$$

Здесь  $q_2(\theta) > 0$ ,  $q_3(\theta) > 0$ ,  $g(\theta) > 0$  — коэффициенты. Параметр  $\alpha(\theta)$  может иметь разные знаки. Параметры  $\alpha$ ,  $g$ ,  $q_2$  и  $q_3$  определяются свойствами твердого тела. Характерное время  $t_1$  определяется временем неадиабатических переходов ЛЗ. Нетрудно видеть, что при  $\alpha > 0$  потенциальная энергия  $\varphi d\varphi$  ( $\propto - \int \partial_t \varphi d\varphi$ ) понижается. Знак „-“ перед коэффициентом  $g$  в правой части уравнения (10) показывает, что возбуждение динамического ближнего порядка сопровождается упругими смещениями атомов. А это приводит к увеличению потенциальной энергии системы.

В безразмерных переменных

$$\tilde{t} = t/t_2, \quad \tilde{x} = x/l_2, \quad \tilde{\eta} = \eta b^{1/2}, \quad \tilde{\varphi} = \varphi q_3^{1/2} \quad (11)$$

уравнения (9) и (10) принимают вид (знак „~“ в дальнейшем опускается):

$$\partial_t \eta = (-1 + d\varphi)\eta - \eta^3 + \partial_x^2 \eta, \quad (12)$$

$$\tau \partial_t \varphi = (\alpha - c\eta)\varphi + \beta \varphi^2 - \varphi^3 + l^2 \partial_x^2 \varphi. \quad (13)$$

Здесь

$$\tau = \frac{t_1}{t_2}, \quad l = \frac{l_1}{l_2}, \quad \beta = q_2 q_3^{-1/2}, \quad d = p q_3^{-1/2}, \quad c = g b^{-1/2}. \quad (14)$$

Уравнение (13) при  $\eta = 0$  имеет три однородных стационарных решения:

- 1)  $\varphi_0 = 0$ ,
- 2)  $\varphi_h = \frac{\beta}{2} + \left(\frac{\beta^2}{4} + \alpha\right)^{1/2}$ ,
- 3)  $\varphi_{in} = \frac{\beta}{2} - \left(\frac{\beta^2}{4} + \alpha\right)^{1/2}$ .

Решение  $\varphi_{in}$  всегда неустойчиво. Решение  $\varphi_0$  единственно при  $\alpha < -\beta^2/4$ , что имеет место для стабильной родительской фазы при  $\theta \ll \theta_c$ . При  $-\beta^2/4 < \alpha < 0$  среда находится в бистабильном состоянии. Если  $-\beta^2/4 < \alpha < -2\beta^2/9$ , то решение  $\varphi_0$  стабильно, а  $\varphi_h$  — метаустойчиво. При  $-2\beta^2/9 < \alpha < 0$  решение  $\varphi_h(\varphi_0)$  стабильно (метаустойчиво). При  $\alpha = -2\beta^2/9$  оба решения имеют одинаковую устойчивость. Из этого уравнения может быть найдена температура  $\theta_c$ . При  $\alpha > 0$  решение  $\varphi_h(\varphi_0)$  стабильно (неустойчиво), любое малое

возмущение  $\varphi$  возрастает. Уравнение  $\alpha = 0$  определяет температуру потери устойчивости родительской фазы. Анализ однородных стационарных решений  $\varphi_h > 0$ ,  $\eta_h > 0$  уравнений (12), (13) проведен в [37,38].

Уравнения (12), (13) всегда имеют однородное стационарное решение  $\eta_0, \varphi_0$ . Стандартный анализ показывает, что решение  $\eta_0, \varphi_0$  устойчиво относительно малых однородных и неоднородных возмущений с частотой  $\omega$  и волновым вектором  $k$  при

$$-\tau + \alpha < 0, \quad (15)$$

$$-\alpha > 0. \quad (16)$$

При  $\alpha < 0$  эти неравенства всегда выполняются. Малые однородные и неоднородные возмущения не приводят к структурной релаксации. Но относительно возмущений конечной амплитуды решение  $\eta_0, \varphi_0$  может оказаться неустойчивым. Развитие неустойчивости приводит к возбуждению локализованных решений  $\varphi(x, t)$ ,  $\eta(x, t)$ , названных в [39] автосолитонами (АС). Они являются неравновесными локализованными состояниями нелинейной среды. Кинетические переменные резко меняются внутри автосолитона, а на его периферии равны стационарным значениям (в данном случае равным нулю). Различают бегущие и статические АС. Интерес представляют статические АС, которые представляют математический образ зародышей новой фазы. Статические АС могут возбуждаться при выполнении неравенств [39]:

$$\tau < 1, \quad l \ll 1, \quad \tau > l. \quad (17)$$

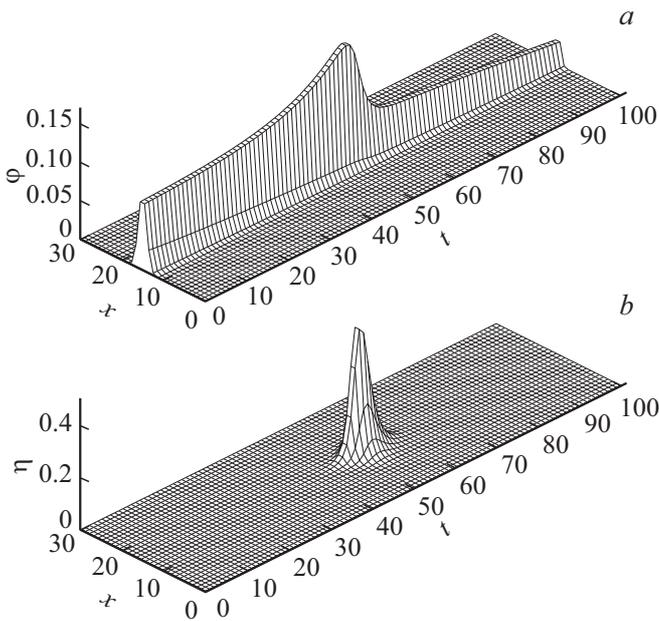
Из последнего неравенства следует, что  $l_1/t_1 < l_2/t_2$ . То есть характерная скорость изменения ДБП должна быть меньше характерной скорости продольных смещений. В твердых телах это всегда имеет место.

Анализ уравнений (12), (13) показывает следующее. Прежде всего, для возбуждения статического автосолитона амплитуда начального возмущения  $\Delta\varphi_0$  должна удовлетворять неравенству

$$\Delta\varphi_0 > \varphi_{in}. \quad (18)$$

Далее, при  $d > 1/\varphi_{in}$  могут возбуждаться затухающие и осциллирующие АС, а при  $d < 1/\varphi_{in}$  — осциллирующие и статические АС.

Решение уравнений (12), (13), описывающих динамику зарождения и развития АС различного типа, возможно только численными методами. Численное решение уравнений (12), (13) проводилось конечно-разностным методом по полностью неявной схеме в интервале  $0 \leq x \leq X$ . При  $t = 0$  система находится в состоянии  $\eta_0, \varphi_0$ . Начальное возмущение для переменной  $\varphi$  задавалось в виде  $\Delta\varphi = \Delta\varphi_0 \exp[\sigma_\varphi(x-x_0)^2]$ . Здесь  $\Delta\varphi_0$ ,  $\sigma_\varphi$ ,  $x_0$  — амплитуда, дисперсия и координата начального возмущения соответственно. Начальное возмущение для переменной  $\eta$  взято стохастическим с амплитудой



**Рис. 1.** Пространственно-временное распределение параметров порядка  $\varphi, \eta$  в затухающем автосолитоне.

$0 \leq \Delta\eta(x) \leq 10^{-3}$ . Задавались периодические граничные условия.

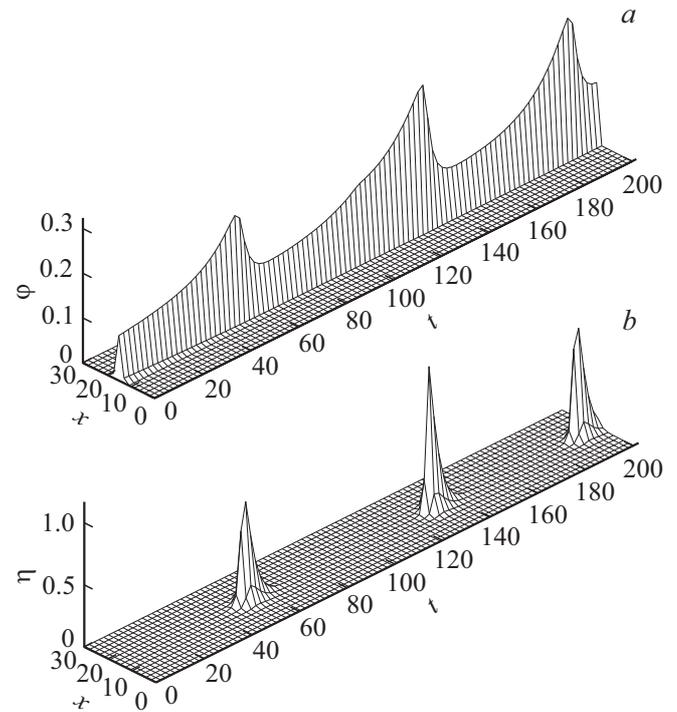
В качестве примера на рис. 1–4 приведена динамика зарождения и развития АС различного типа при

$$\beta = 0.6, \tau = 0.9, l = 0.05, \Delta\varphi_0 = 0.1, \sigma_\varphi = 1, x_0 = 15 \quad (19)$$

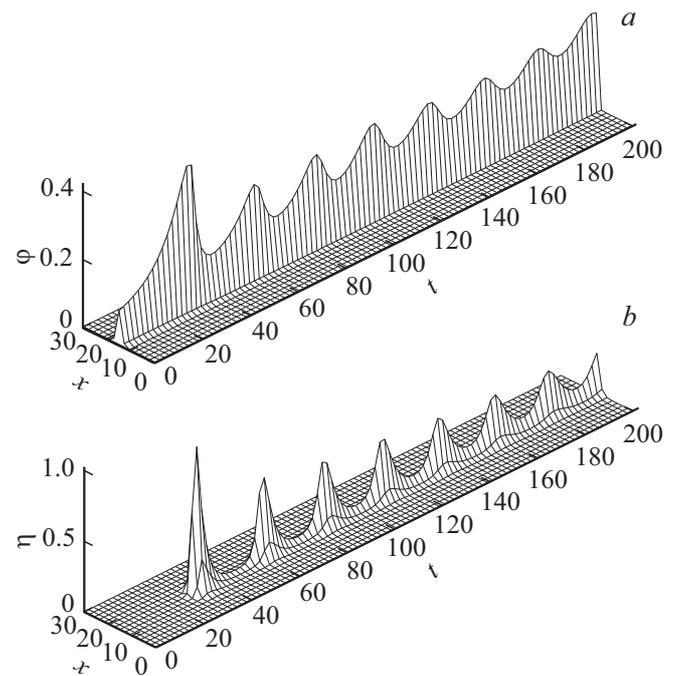
и различных значениях  $\alpha, c, d$ . При  $\alpha = -0.04$   $\varphi_{in} \approx 0.08$ ,  $\varphi_h \approx 0.52$ . При  $d = 15 > 1/\varphi_{in}$ ,  $c = 0.4$  образуется затухающий АС. На рис. 1 приведены пространственно-временные распределения ПП. Имеются три стадии. На первой стадии ПП  $\varphi$  возрастает до значения  $\varphi_{max} \approx 0.24$  за время  $t \approx 44$ , ПП  $\eta$  близок к нулю. Когда величина  $(-1 + d\varphi)$  становится положительной, наступает вторая стадия. ПП  $\eta$  начинает быстро расти. Скорость его роста определяется величиной  $(-1 + d\varphi)$ . Это видно из уравнения (12), в котором  $\dot{\eta} \propto (-1 + d\varphi)\eta$ . На этой стадии ПП  $\varphi$  почти не меняется за время  $\Delta t \approx 1$ . На третьей стадии оба ПП уменьшаются. Но ПП  $\varphi$  уменьшается медленнее  $\eta$ . Физически это означает, что медленно убывающее возмущение  $\varphi$  может выступать в качестве начального возмущения при дальнейшем изменении температуры.

При уменьшении  $c$  возбуждается осциллирующий АС. Типичное пространственное и временное распределение ПП приведено на рис. 2 при  $c = 0.2$ . Каждый АС возбуждается на фоне  $\eta = \varphi = 0$ . Дополнительный анализ показывает, что амплитуда АС уменьшается со временем. Число осцилляций зависит от значения  $c$ , период осцилляций уменьшается при уменьшении  $c$ . Это означает, что образование зародыша протекает в автоколебательном режиме с уменьшающейся со временем амплитудой.

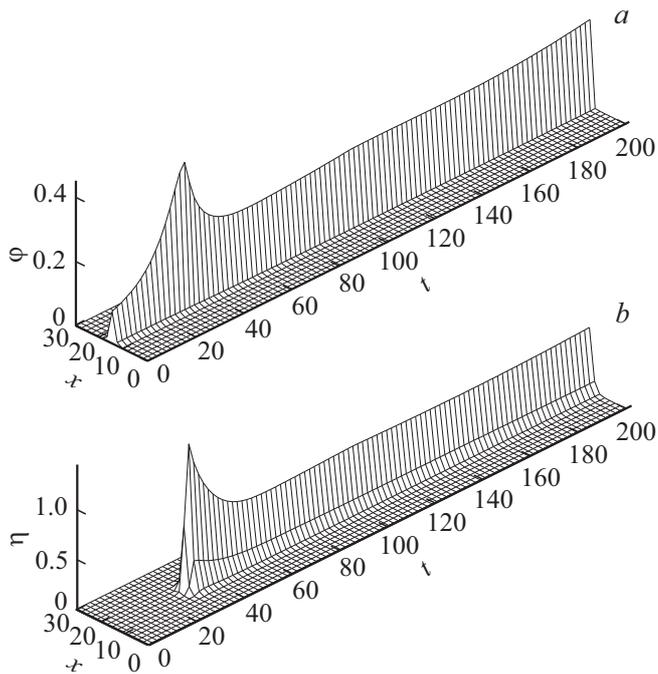
При  $\alpha = -0.02$   $\varphi_{in} \approx 0.04$ ,  $\varphi_h \approx 0.56$ . При  $d = 10 < 1/\varphi_{in}$ ,  $c = 0.3$  возбуждается осциллирующий АС (рис. 3), но пространственно-временное распределение ПП отличается от приведенного на рис. 2. Со временем амплитуда осцилляций уменьшается, но устанавливается стационарное локализованное состоя-



**Рис. 2.** пространственно-временное распределение параметров порядка  $\varphi, \eta$  в осциллирующем автосолитоне.



**Рис. 3.** Пространственно-временное распределение параметров порядка  $\varphi, \eta$  в затухающем автосолитоне.



**Рис. 4.** Пространственно-временное распределение параметров порядка  $\varphi, \eta$  при возбуждении статического автосолитона.

ние  $\varphi > 0, \eta > 0$ . При этом максимальные значения ПП не равны стационарным значениям. При уменьшении  $c$  число осцилляций уменьшается. При  $c = 0.1$  практически сразу формируется статический АС (рис. 4).

#### 4. Обсуждение результатов

Возбуждающийся АС описывает динамику образования неустойчивых и устойчивых зародышей в метастабильной фазе. Для возбуждения АС требуется начальное возмущение, амплитуда которого  $\Delta\varphi_0 > \varphi_{in}$ . Величина  $\varphi_{in}$  при заданном значении  $\theta$  определяется вероятностью неадиабатического перехода атомов  $P$ . Для системы из двух атомов, энергетические уровни которой вблизи точки пересечения имеют одинаковые знаки производных от потенциальной энергии по координате [15]:

$$P = \exp(-2\pi W_0^2 / (\hbar v |F_2 - F_1|)). \quad (20)$$

Здесь  $v$  — скорость смещения атомов, определяемая скоростью изменения объема при нагреве/охлаждении,  $F_1, F_2$  — производные от потенциальной энергии по координате вблизи точки пересечения энергетических уровней 1 и 2 соответственно,  $2W_0$  — ширина энергетической щели между уровнями. Из формулы (20) видно, что вероятность перехода от температуры не зависит, возрастает с уменьшением  $W_0$  и увеличением скорости смещения атомов  $v \, dV/dt \, v \propto dV/dt$ . В системе с большим числом атомов и непрерывным энергетическим спектром электронных состояний вероятность смещения нескольких сотен атомов остается конечной величиной.

Поэтому необходимость введения каких-либо дефектов для образования зародыша отсутствует. Хотя их наличие, приводя к увеличению потенциальной энергии метастабильной фазы, может способствовать образованию зародыша. При уменьшении объема системы (числа атомов) энергетический интервал между ППЭ увеличивается, вероятность неадиабатических переходов уменьшается. Как следствие, ФП в таких системах может быть затруднено, либо вообще не происходить. При  $v \rightarrow 0 \, P \rightarrow 0$ , динамика системы определяется колебательными степенями свободы. Родительская фаза в отсутствие неоднородностей будет оставаться метастабильной вплоть до температуры потери ее устойчивости относительно малых возмущений плотности среды.

Из формулы (18) следует, что характерное время неадиабатического перехода

$$t_{LZ} = W_0 / (v |F_2 - F_1|). \quad (21)$$

Характерное время образования зародыша  $t_1 \approx t_{LZ}$  от температуры не зависит. Это объясняет тот факт, что фазовые переходы первого рода протекают и при низких температурах. Например, в кристалле прустита ( $Ag_3AsS_3$ ) в равновесных условиях фазовый переход первого рода происходит при температуре  $T_{c0} = 28-30$  К [24].

Пусть в равновесных условиях ( $v \approx 0$ ) образование критического зародыша новой фазы определяется временем  $t_1 = t_1^0$ . В неравновесных условиях ( $v > 0$ ) критический размер зародыша будет достигнут за время  $t_1 < t_1^0$ . Это эквивалентно тому, что температура неравновесного фазового перехода будет выше  $\theta_c$  при охлаждении и ниже  $\theta_c$  при нагреве. Именно такая закономерность наблюдается экспериментально [24].

#### 5. Заключение

В предложенной модели метастабильная фаза рассматривается как открытая система ядер и электронов, динамика ядер в которой является неадиабатической. Образование зародыша новой фазы протекает в два этапа, на каждом из которых потенциальная энергия системы понижается. На первом этапе при неадиабатических переходах Ландау–Зинера возбуждаются динамические смещения атомов. При достижении порогового значения температуры однородное распределение динамических смещений становится неустойчивым относительно смещений с длиной волны, превышающей межатомное расстояние. Развитие неустойчивости сопровождается возрастанием числа мод смещений с длинами волн, близкими к длине волны неустойчивой моды. Локализованное распределение смещений представляет зародыши новой фазы. Для их образования наличие каких-либо дефектов в метастабильной фазе не требуется. Зародыши устойчивы, если их образование сопровождается понижением упругой части потенциальной энергии системы.

Динамика образования зародышей описывается двумя нелинейными уравнениями параболического типа для параметров порядка (амплитуд неустойчивых мод). Решения уравнений, описывающие образующиеся зародыши, представляют статические автосолитоны. В зависимости от температуры зародыши могут быть затухающими, устойчивыми, существовать в автоколебательном режиме. Увеличение скорости нагрева (охлаждения) твердого тела способствует зарождению зародышей и, как следствие, понижению (повышению) температуры фазового превращения.

### Благодарности

Автор благодарит Л.Б. Зуева за интерес к работе и полезные замечания.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института физики прочности и материаловедения СО РАН, тема номер FWRW-2021-0011.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Дж. Кристиан. Теория превращений в металлах и сплавах. Мир, М. (1978). Т. 1. 806 с. [J. Christian. The Theory of Transformations in Metals and Alloys. Pergamon Press (1965). V. 1].
- [2] Nucleation theory and application / Ed. J.W.P. Schmelzer. Wiley-VCH (2006). 453 p.
- [3] Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. Физическая кинетика. Физматгиз, М. (2002). 535 с.
- [4] Г.Е. Абросимова, Д.В. Матвеев, А.С. Аронин. УФН **192**, 247 (2022). [G.E. Abrosimova, D.V. Matveev, A.S. Aronin. Phys.–Usp. **65**, 3, 227 (2022)].
- [5] Г.А. Малыгин. УФН **171**, 2, 187 (2001). [G.A. Malygin. Phys.–Usp. **44**, 2, 173 (2001)].
- [6] М.П. Кашченко, В.Г. Чашина. УФН **181**, 4, 345 (2011). [M.P. Kashchenko, V.G. Chashchina. Phys.–Usp. **54**, 4, 331 (2011)].
- [7] Г.А. Малыгин. ФТТ **64**, 5, 570 (2022). [G.A. Malygin. Phys. Solid State **64**, 5, 563 (2022)].
- [8] V. Dmitriev. Discontinuous Phase Transitions in Condensed Matter. World Scientific (2023). 439 p.
- [9] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. Prog. Surf. Sci. **151**, 1, 1 (1996). [https://doi.org/10.1016/0079-6816\(96\)82931-5](https://doi.org/10.1016/0079-6816(96)82931-5)
- [10] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. Хим. физика **15**, 9, 5 (1996).
- [11] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. УФН **168**, 10, 1083 (1998). [S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. Phys.–Usp. **41**, 10, 983 (1998)].
- [12] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТТ **56**, 4, 761 (2014). [S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. Phys. Solid State **56**, 4, 792 (2014)].
- [13] Я.Б. Зельдович. ЖЭТФ **12**, 11–12, 525 (1942).
- [14] M. Born, R. Oppenheimer. Ann. Physik **389**, 20, 457 (1927).
- [15] L. Landau. Phys. Z. Sowjetunion **2**, 46 (1932).
- [16] C. Zener. Proc. R. Soc. London A **137**, 833, 696 (1932).
- [17] E.C.G. Stückelberg. Helv. Phys. Acta **5**, 6, 369 (1932).
- [18] E. Majorana. Nuovo Cimento **9**, 2, 43 (1932).
- [19] C. Zhu, H. Nakamura. J. Chem. Phys. **101**, 12, 10630 (1994).
- [20] C. Zhu, H. Nakamura. J. Chem. Phys. **102**, 19, 7448 (1995).
- [21] J.C. Tully. J. Chem. Phys. **137**, 22, 22A301 (2012).
- [22] R. Kapral. J. Phys.: Condens. Matter **27**, 7, 073201 (2015).
- [23] B.F.E. Curchod, U. Rothlisberger, I. Tavernelli. Chem. Phys. Chem. **14**, 7, 1314 (2013).
- [24] И.М. Шмыгько, И.М. Афонникова, Н.С. Дорохова. ФТТ **40**, 12, 2217 (1998).
- [25] S. Belyaev, N. Resnina, V. Rubanik, A. Shelyakov, V. Niapomniashchay, E. Ubyivovk, I. Kasatkin. Mater. Lett. **209**, 231 (2017).
- [26] S. Belyaev, V. Rubanik, N. Resnina, V. Rubanik, E. Ubyivovk, E. Demidova, A. Uzhekina, I. Kasatkin, A. Shelyakov. Mater. Lett. **275**, 128084 (2020).
- [27] S. Belyaev, V. Rubanik, N. Resnina, V. Rubanik, E. Ubyivovk, E. Demidova, A. Uzhekina, I. Kasatkin, A. Shelyakov. J. Non Cryst. Solids **542**, 120101 (2020).
- [28] W. Guo, R. Yamada, J. Saida. Intermetallics **93**, 141 (2018).
- [29] G. Abrosimova, N. Volkov, E. Pershina, Tran Van Tuan, A. Aronin. J. Non-Cryst. Solids **528**, 119751 (2020).
- [30] А.В. Коропов, В.А. Шкловский. Хим. физика **7**, 3, 338 (1988).
- [31] В.А. Шкловский, В.М. Кузьменко. УФН **157**, 2, 311 (1989). [V.A. Shklovskii, V.M. Kuz'menko. Phys.–Usp. **32**, 2, 163 (1989)].
- [32] М.А. Маргулис. Основы звукохимии (химические реакции в акустических полях). Высш. шк., М. (1984). 272 с.
- [33] В.Л. Гинзбург. УФН **174**, 11, 1240 (2004). [V.L. Ginzburg. Phys.–Usp. **47**, 11, 1155 (2004)].
- [34] М. Борн, Х. Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. ИЛ, М. (1958). 488 с. [M. Born, H. Kun. Dynamical Theory of Crystal Lattices. Oxford University Press (1954)].
- [35] В.Е. Егорушкин, Н.В. Мельникова. ЖЭТФ **103**, 1, 289 (1993). [V.E. Egorushkin, N.V. Mel'nikova. JETP **76**, 1, 103 (1993)].
- [36] P.C. Hohenberg, A.P. Krekhov. Phys. Rep. **572**, 1 (2015).
- [37] Ю.А. Хон, Л.Б. Зуев. Физ. мезомеханика **24**, 6, 15 (2021).
- [38] Ю.А. Хон, П.В. Макаров. ФТТ **63**, 7, 923 (2021). [Yu.A. Khon, P.V. Makarov. Phys. Solid State **63**, 7, 1009 (2021)].
- [39] Б.С. Кернер, В.В. Осипов. УФН **157**, 2, 201 (1989). [B.S. Kerner, V.V. Osipov. Phys.–Usp. **32**, 2, 101 (1989)].

Редактор Е.В. Толстякова