

УДК 536.42.1

СКРЫТАЯ СИММЕТРИЯ СТРУКТУР И РЕКОНСТРУКТИВНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Ю. М. Гуфан, В. П. Дмитриев, П. Толедано¹

На примерах конкретных структур показано, что величина компонент параметра порядка феноменологической теории является периодической функцией величин смещений атомов. Учет такой периодичности (скрытой симметрии) при смещениях на расстояния порядка межатомных логически обобщает теорию, учитывающую только малые смещения, и распространяет ее на реконструктивные переходы между фазами, не связанными соотношением «группа—подгруппа». Описан переход из структуры A_2^2 в ω -фазу ($O_h^2 - D_{6h}^1$).

1. Соотношение между модельными и термодинамическими подходами в феноменологической теории

В модельных теориях фазовых переходов в кристалле выделяют подсистему с m степенями свободы $\{\xi_i\} \equiv \xi$; $i=1, 2, \dots, m$ и описывают переход, вводя неравновесный потенциал Ландау $F_L = F_L(\xi)$ [1]

$$F_L(\xi) = -\frac{1}{\beta} \ln Z_L(\xi) = -\frac{1}{\beta} \ln \int \exp\{-\beta[E_0(q) + E_1(q, \xi)]\} d\Gamma. \quad (1)$$

Интегрирование в неравновесной статсумме Z_L ведется по всем степеням свободы кристалла q , кроме m выделенных ξ_i . Из (1) следует, что, во-первых, $F_L(\xi_i)$ инвариантна относительно всех преобразований, относительно которых инвариантна $E_0(q)$ [1, 2]. Во-вторых, равновесные значения ξ_i^0 определяются из уравнений состояния $(\partial F_L / \partial \xi_i) = 0$ [3] при условии положительной определенности матрицы вторых производных $||\partial^2 F_L / \partial \xi_i \partial \xi_j|| \geq 0$. В результате из (1) получают конкретные смещения или упорядочения, которые происходят при фазовом переходе.

Для термодинамического описания фазового перехода достаточно сведений об изменении симметрии кристалла, а не конкретно структуры. Поэтому рассматривают изменение плотности вероятности распределения заряда при переходе $\Delta\rho$ как некоторую неконкретизированную функцию. Ее разлагают по нормированным функциям, образующим базисы неприводимых представлений G_0 [1],

$$\Delta\rho = \sum_{kna} \tau_{kna} U_{kna}(r) e^{ikr}, \quad (2)$$

где k характеризует точку зоны Бриллюэна, n — номер неприводимого представления τ_{kna} , α — номер строки в τ_{kna} . Именно функции $U_{kna}(r)$, содержащие сведения о структуре кристалла, не конкретизируются и в термодинамической теории выпадают из рассмотрения [1].

В моделях конкретных переходов $U_{kna}(r)$ уже можно связать с ξ_i . Предположение термодинамической теории, эквивалентное выделению

¹ Университет Пикардии, Амьен, Франция.

m степеней свободы ξ_i модельной теории, состоит в том, что в сумме (2) рассматривается только ограниченное число z пар (kn). Если неравновесный потенциал Ландау $\Phi(\Delta\rho(x, y, z))$ является целым функционалом $\Delta\rho(x, y, z)$, то подстановка (2) приводит к тому, что Φ_L является функцией параметра порядка (ПП) $\eta_{kn\alpha}$. По $\alpha(k, n)$ сумма (2) считается полной, поэтому симметричную зависимость $U_{kn\alpha}(r)$ можно перенести на $\eta_{kn\alpha}$ [4] и легко показать, что $\Phi(\eta_{kn\alpha})$ инвариантна относительно G_0 [4]. Для описания одного и того же перехода всегда $z \leq m$. Следует подчеркнуть, что в обоих подходах, если не переходить к разложению $F_L(\xi)$ или $\Phi(\eta)$ в ряд, величины ξ и η не играют никакой роли.

При малых смещениях ($\eta_{kn\alpha} \ll 1$) из симметрии ясно, что $\eta_{kn\alpha}$ пропорциональны линейным комбинациям ξ_i , образующим базис представления τ_{kn} . В простых моделях самосогласованного поля зависимости $\eta_{kn\alpha}(\xi_i)$ оказывается монотонной [5]. В более точных приближениях принципиально возможны и описываются немонотонные зависимости $\eta_{kn\alpha}(\xi_i)$ [6]. В настоящей работе описаны некоторые общие, следующие из соображений симметрии ограничения на вид зависимости $\eta_{kn\alpha}(\xi_i)$. Эти ограничения наиболее полно проявляются, когда смещения не малы, и с необходимостью приводят к тому, что должны существовать обратимые, с малой скрытой теплотой реконструктивные (без подгрупповой связи) фазовые переходы.

2. Скрытая симметрия

в зависимости величины параметра порядка от смещений

Поскольку все дальнейшие результаты основаны на свойствах конкретных структур, проведем рассуждения на конкретных примерах. Пусть кристалл имеет симметрию D_{6h}^4 , причем в структуре заполнена только двукратная позиция 2 (c): (1/3 2/3 1/4, 2/3 1/3 3/4). За степень свободы ξ_i ($m=1$), описывающую переход, примем смещение атомов из позиции 2 (c) вдоль оси z ($\xi_i|z$), причем, атомы одной примитивной ячейки смещаются в противоположных направлениях ($\xi_1=|\xi_1|=|z_{c1}|=|z_{c2}|$). В термодинамической теории такой переход описывается одним однокомпонентным ПП $\xi_1=(z_{c1}-z_{c2})$, который характеризуется звездой вектора $k_{16}=0$ (нумерация звезд и представлений по Ковалеву [7]). При малых смещениях ξ_1 , пока атомы не прошли расстояния, равного $\xi_1=a_3/4$ (где a_3 — величина трансляции кристалла вдоль z) и не попали на одну плоскость, симметрия кристалла D_{3z}^3 . Как только координата z у обоих атомов стала одинаковой ($z=0$ или $z=1/2$) и атомы попали в одну плоскость, симметрия повышается до D_{6h}^1 . Увеличение смещения атомов в том же направлении вновь понизит симметрию кристалла до D_{3z}^3 .

Обратим внимание, что структура полученного таким формально-геометрическим рассуждением кристалла будет совпадать со структурой кристалла, которую можно получить при тех же смещениях атомов вдоль оси z , но в противоположном направлении на величину $\xi_1=(a_3/2)-\xi_1$. Интересно, что решетка кристалла при смещениях $\xi_1=(a_3/4)-\delta$ будет развернута на 60° относительно решетки, которая возникает при смещениях $\xi_1=(a_3/4)+\delta$ ($0 < \delta < (a_3/4)$). Если другие правильные системы точек в структуре кристалла не заняты, то две такие решетки полностью идентичны. При дальнейшем увеличении смещения атомов, когда ξ_1 достигает значения $a_3/2$, симметрия кристалла восстановится до исходной D_{6h}^4 (решетка будет повернута относительно первоначального положения на 60°).

Если перейти к описанию феноменологической теории, то указанные особенности структуры позволяют сформулировать следующие свойства функциональной зависимости $\eta(\xi_i)$. Установленная выше повторяемость высокосимметричной структуры после смещения атомов на расстояния, кратные $a_3/2$, указывает на то, что: 1) все такие состояния кристалла характеризуются значением $\eta=0$ (поскольку $\Delta\rho(\xi_1=a_3n/2)=0$, $n=0, 1, 2, \dots$), и, следовательно, 2) функциональная зависимость $\eta(\xi_i)$ является

периодической. Тожественность $\Delta\rho$ или, что то же самое, физическая и геометрическая неразличимость структуры симметрии D_{3d}^3 при смещениях $\xi_1 = (a_3/4) \pm \delta$ заставляет характеризовать такие диссимметричные фазы одним и тем же значением величины ПП $|\eta| \neq 0$. Если же монотонная функция $\eta(\xi)$ имеет одинаковые значения при симметричных относительно $\xi_1^0 = a_3/4$ значениях аргумента, то она 3) сама симметрична относительно этого значения ξ_1^0 , и 4) имеет при ξ_1^0 экстремум, т. е. $\partial\eta/\partial\xi_1|_{\xi_1=a_3/4} = 0$. Наконец, заметим, что поскольку $\eta=0$ при $\xi=0$, то в общем случае при малых ξ (т. е. в том пределе, в котором справедлива теория фазовых переходов второго рода) η прямо пропорциональна ей: $\eta = A\xi$. Таким образом, в нуле η нечетная функция ξ . После этого из соображений размерности следует, что все члены ее ряда Тейлора должны быть нечетными функциями ξ , т. е. получаем, что 5) η нечетная функция ξ во всем интервале ее изменения. Свойствами 1)–5) в общем случае обладает произвольная монотонная нечетная функция синуса [8]: $\eta = f(\sin(2\pi\xi_1/a_3))$, а в простейшем случае $\eta = \eta_0 \sin(2\pi\xi_1/a_3)$. Из зависимости $\eta(\xi_1)$ следует, что при $\xi_1 = a_3/4$ $|\eta|$ принимает максимальное значение (положим $\eta(\xi_1 = a_3/4) = 1$). Заметим, что значение $|\eta| = 1$ соответствует более высокой симметрии, чем при $|\eta| < 1$.

Многокомпонентность ПП усложняет ситуацию, делая ее менее очевидной. Например, если ПП, описывающий переход, двухкомпонентный ($z=2$) и в принятой модели $m=2$, то из симметрии следует только то, что (η_1, η_2) конкомитант (ξ_1, ξ_2) . Пусть, например, группа G_0 в пространстве (η_1, η_2) индуцирует группу L , изоморфную C_{3v} [9]. Тогда общий вид конкомитанта

$$\left. \begin{aligned} \eta_1 &= \xi_1 P_1(\mathcal{J}_1, \mathcal{J}_2) + (\xi_1^2 - \xi_2^2) P_2(\mathcal{J}_1, \mathcal{J}_2), \\ \eta_2 &= \xi_2 P_1(\mathcal{J}_1, \mathcal{J}_2) + 2\xi_1 \xi_2 P_2(\mathcal{J}_1, \mathcal{J}_2), \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

где P_1 и P_2 — целые функции целого рационального базиса инвариантов: $\mathcal{J}_1 = \xi_1^2 + \xi_2^2$; $\mathcal{J}_2 = \xi_1^3 - 3\xi_1\xi_2^2$. Если из симметрии структуры будут следовать выводы, конкретизирующие трансцендентную зависимость $\eta_i = f(\xi_j)|_{\xi_{j=0}}$, то это наложит определенные ограничения на соотношения между коэффициентами разложения $P_1(\mathcal{J}_1, \mathcal{J}_2)$ и $P_2(\mathcal{J}_1, \mathcal{J}_2)$ в бесконечный ряд. Подчеркнем, что вывод о периодической зависимости $\eta_i(\xi_j)|_{\xi_{j=0}}$ ($j \neq i$), как иллюстрируют этот и следующий примеры, должен следовать всегда при смещениях ξ_i в симметричных направлениях и при достаточно простой структуре кристалла. Проиллюстрируем этот общий вывод еще на одном, но уже реальном примере.

Рассмотрим пример переходов в объемноцентрированной структуре типа $A2$ (симметрия O_h^2). Пусть трансляционная симметрия ПП определяется восьмилучевой звездой вектора $k_j^{(1..5)} = \pm(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)/3$, где \mathbf{b}_i — векторы обратной решетки Γ_2^* , а компоненты ПП образуют базис для восьмерного неприводимого представления $\tau_1(k_j)$ группы O_h^2 . Простейшее искажение структуры можно записать в виде $\Delta\rho(\eta 000 \eta 000)$. В структуре $A2$ модель, описывающая такое понижение симметрии, может быть реализована на смещениях атомов вдоль пространственных диагоналей кубической элементарной ячейки. На рис. 1 изображены смещения атомов ξ_1 в плоскости (011), соответствующие одной симметрической координате и определяющие $\Delta\rho$. Если смещения малы, то симметрия низкосимметричной фазы D_{3d}^3 ($V'/V=3$). При таком переходе исходная заполненная однократная позиция 1 (a): (000) расслаивается в D_{3d}^3 на две: 1 (a): (000) и 2 (c): $(1/3 \ 2/3 \ z, 2/3 \ 1/3 \ \bar{z})$ (оси координат привязаны к D_{3d}^3 , рис. 2). Параметр $\xi = (z-1/3)$ характеризует величину смещений атомов в этой фазе из беспараметрической позиции в O_h^2 . В фазе D_{3d}^3 можно говорить об эффективно однокомпонентном ПП $\eta \sim \xi$. На рис. 2 показано сечение (заштрихованное на рис. 1) гексагональной ячейки D_{3d}^3 , параллельное оси третьего порядка и проходящее через более длинную диагональ базисного ромба. Из рис. 2 легко видеть, что смещения атомов в указанных стрелками направлениях на величину, равную $a\sqrt{3}/12$, где a — параметр элементарной кубической ячейки O_h^2 , делает $z = \xi + 1/3 = 1/2$ и приводит

к появлению ряда новых элементов симметрии структуры. В частности, возникает плоскость зеркального отражения, перпендикулярная оси третьего порядка, а также ось шестого порядка C_6^z . Таким образом, при смещениях атомов структуры на величину $\xi = a\sqrt{3}/12$ их расположение имеет симметрию D_{6h}^1 . При дальнейшем увеличении ξ симметрия структуры снова становится D_{3d}^3 (но развернута относительно D_{3d}^3 при $\xi < a\sqrt{3}/12$). При смещении атомов на величину $a\sqrt{3}/6$ симметрия восстановится до O_h^9 , и структура новой конфигурации атомов вновь будет $A2$ (назовем ее $A2'$). Оси $A2'$ развернуты относительно первоначальной $A2$. Так, направление $[100]_{A2'}$ параллельно $[22\bar{1}]_{A2}$, $[010]_{A2'}$ || $[\bar{1}12]_{A2}$. Важно, что все меж-атомные расстояния в $A2$ и $A2'$ структурах одинаковы ($\Delta\rho = 0$), и поэтому значения $\eta(\xi = 0) = \eta(\xi = a\sqrt{3}/6) = 0$. Дальнейшее увеличение смещения атомов при $a\sqrt{3}/6 < \xi < a\sqrt{3}/3$ приводит к структуре с симметрией D_{3d}^3 .

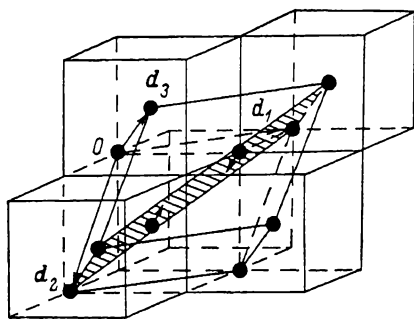


Рис. 1. ω -смещения в структуре $A2$.

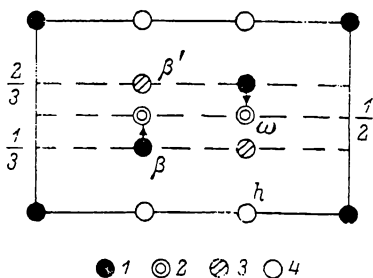


Рис. 2. Сечение элементарной ячейки ω -фазы (заштриховано на рис. 1).

1 — положение атомов в кубической β -фазе (фаза I, O_h^9); 2 — в гексагональной ω -фазе (фаза II-, D_{6h}^1); 3 — в кубической β' -фазе; 4 — в гексагональной слоевой h -фазе ($1I^+$, D_{6h}^1).

При $\xi = a\sqrt{3}/3$ возникает структура, симметрия которой тоже описывается группой D_{6h}^1 , но имеющая слоевую структуру в отличие от D_{6h}^1 , полученной смещением из $A2$ на $a\sqrt{3}/12$. Дальнейшее смещение атомов вдоль $[111]$ исходной $A2$ структуры на $a\sqrt{3}/6$ приведет к структуре $A2''$, отличие которой от $A2'$ такое же, как $A2'$ от $A2$. Таким образом, и в этом примере реальной структуры η есть периодическая функция ξ с периодом, равным $a\sqrt{3}/2$, т. е. с периодом решетки Γ_6^c в направлении смещения атомов. Подчеркнем, что это периодичность в зависимости величины η от величины смещений атомов, а не трансляционная периодичность η , определяемая по вектору k . В этом примере $\eta = f[\sin(4\pi\xi/a\sqrt{3} + \pi/6) - 1/2]$, где f — нечетная функция. Таким образом, в приведенных примерах компоненты ПП являются периодическими функциями смещений атомов, рассматриваемые как неравновесные степени свободы, описывающие переход. Период $\eta_{\alpha}(\xi_k)$ определяется только направлением смещений и структурой кристалла. При определенных значениях смещений атомов в структуре могут возникать дополнительные элементы симметрии, которых не было в исходной «неупорядоченной» фазе.

3. Термодинамические следствия периодической зависимости $\eta_{k\pi\alpha}$ от ξ_i

Пусть в модели два симметрично-эквивалентных вида смещений $\{\xi_i^{(1)}\}$ и $\{\xi_i^{(2)}\}$ описывают переход и, следовательно, оба преобразуются по одному неприводимому представлению $\tau_{k\pi}G_0$. Тогда в феноменологической теории этот переход будет характеризоваться многокомпонентным ПП

$\{\eta_j\}$ ($j \sim kn\alpha$). Из (1) следует, что равновесная конфигурация низкосимметричных фаз определяется из решения системы $m=2z$ уравнений

$$\frac{\partial F}{\partial \xi_i^{(1)}} = \sum_j \frac{\partial F}{\partial \eta_j} \frac{\partial \eta_j}{\partial \xi_i^{(1)}} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial \xi_i^{(2)}} = \sum_j \frac{\partial F}{\partial \eta_j} \frac{\partial \eta_j}{\partial \xi_i^{(2)}} = 0. \quad (4)$$

Система (4) имеет два типа решений. Первый тип решений получается из системы $\partial F/\partial \eta_j=0$ уравнений термодинамической теории Ландау. Второй тип решений (4) соответствует тому, что некоторые из $\partial \eta_j/\partial \xi_i^{(1)}=0$. Второй тип решений ранее в литературе не обсуждался и, как видно из примеров (п. 2), он может соответствовать более высокой симметрии фаз. Для реализации структур с повышенной симметрией из (4) при $m=2z$ следует, что должны выполняться два равенства: $\partial \eta_j/\partial \xi_i^{(1)}=\partial \eta_j/\partial \xi_i^{(2)}=0$. В связи с этим ясно, что соответствующие фазы более вероятны в моделях с $m=z$. Из примеров видно, что периодическая зависимость $\eta(\xi)$ четко проявляется, только если отлично от нуля одно из нескольких эквивалентных смещений, симметрично расположенных в структуре. Поэтому ограничимся при описании условий реализации фаз повышенной симметрии только практически важным примером переходов в структуре $A2$.

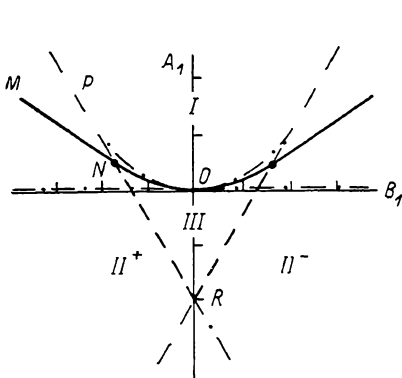
Для выявления основных следствий найденной периодической зависимости $\eta(\xi)$ конкретизируется зависимость неравновесного потенциала от η_j . В модельных теориях (в приближениях самосогласованного поля или более точных) эта связь трансцендентная. Для любой заранее заданной трансцендентной функции можно найти нормальную форму и по ней построить росток функции (т. е. полином, полностью отражающий все особенности функции и связанных с нею отображений, существующих в теории фазовых переходов [10]), причем, никакие ограничения на величину ПП (в частности, его малость) не накладываются [10]. Для большинства моделей самосогласованного поля нормальная форма неравновесного потенциала имеет вид полинома четвертой или шестой степени по компонентам ПП [11]. В самой общей модели, которая может существовать, минимальная степень структурно устойчивой формы совпадает со старшей степенью полинома в целом рациональном базисе инвариантов [9, 11]. Опираясь на эти результаты, опишем те изменения структуры, которые следуют из теории с учетом зависимости $\eta_j(\xi_i)$, полученной на разобранных примерах. Если ПП многокомпонентный, то возможность выбора эффективного потенциала, о котором говорилось выше при анализе соответствующего ПП, связана с определенными ограничениями [9]. Будем считать, что все необходимые ограничения выполнены. Учтем, что ЦРБИ во втором примере содержит инвариант третьей степени и рассмотрим следствия тех модельных потенциалов, которые можно аппроксимировать полиномом

$$\Phi = A_1\chi^2 + B_1\chi^3 + A_2\chi^4, \quad (5)$$

где $\chi = \chi [\sin(4\pi\xi/a\sqrt{3} + \pi/6) - 1/2]$. Фазовая диаграмма, соответствующая (5) на плоскости (A_1, B_1) , изображена на рис. 3. Фаза I соответствует симметрии O_h^2 , и она устойчива всегда при $A_1 > 0$, $II^+ - D_{6h}^1$ со слоистой структурой, устойчивость этой фазы ограничена прямой, соответствующей предельным значениям η в неравенстве $2A_1 \leq -3B_1\chi(1/2) - 4A_2\chi^2 \times \chi(1/2)$. Фаза II^- с симметрией D_{6h}^1 имеет более устойчивую с точки зрения упаковки шаров структуру и существует в области $2A_1 \leq 3B_1\chi(1/2) - 4A_2\chi^2(1/2)$. Две предельные линии этих неравенств, ограничивающие области устойчивости фаз относительно полного разупорядочения, служат и линией перехода второго рода из фаз с симметрией D_{6h}^1 в фазу с симметрией D_{3i}^2 (фаза III , рис. 3). Область устойчивости фазы III по отношению к полному разупорядочению, согласно (5), ограничена линией $A_1 = B_1^2/3A_2$. Равенство энергий фаз $I-III$ проходит по линии $A_1 = B_1^2/4A_2$.

Равенство энергий гексагональных фаз II^+ и объемноцентрированной фазы I определяется как $A_1 = \pm B_1 \chi (1/2) - A_2 \chi^2 (1/2)$. Фазы гексагональной симметрии граничат между собой по линии $B_1 = 0$. Учет более высоких степеней в (5) делает фазовую диаграмму несимметричной (пятая степень) и может приводить к тому, что фаза III будет только метастабильной (при $A_2 < 0$).

Важно отметить, что форма границ устойчивости предельных фаз ($\gamma = \text{const}$) не зависит ни от степени аппроксимирующего полинома типа (5), ни от конкретного вида трансцендентных функций $\chi(\xi)$ или $\eta(\xi)$. Действительно, поскольку феноменологические коэффициенты A_i, B_i входят в аппроксимирующий полином и, следовательно, в уравнения границ устойчивости каждой фазы $||\partial^2 \Phi / \partial \xi_i \partial \xi_i|| = 0$ при $\gamma = \text{const}$ только линейным образом, то уравнения гиперповерхностей — границ фаз (в общем случае достаточно сложные) после



подстановки в них значения III $\gamma = \text{const}$ есть суммы этих коэффициентов, умноженных на соответствующие константы, в которые обращаются аппроксимирующие функции и любые их степени. Таким образом, в пространстве фе-

Рис. 3. Фазовая диаграмма модели (5). Масштаб в единицах A_2 .

1 — линии переходов первого рода (равенства энергий), 2 — линии переходов второго рода, 3 — границы устойчивости.

номенологических коэффициентов границы предельных фаз — гиперплоскости. Можно показать (см. Приложение), что эти гиперплоскости всегда касательны к границам устойчивости соответствующих неопределенных фаз ($\gamma \neq \text{const}$). Аналогичные утверждения справедливы и для поверхности равенства энергий предельных и неопределенных фаз.

В классическом варианте теории переход от феноменологических варьируемых параметров к физическим переменным типа «температура T — давление P » производится неособым линейным преобразованием [1]. Следовательно, все особенности фазовых диаграмм в пространстве феноменологических коэффициентов сохраняются после перехода к новой системе переменных. В частности, и на P — T -диаграмме границы предельных фаз должны изображаться прямыми линиями.

В заключение этого раздела подчеркнем, что именно та часть результатов, которая получена выше вследствие учета самого факта трансцендентной зависимости III от смещений, его немалости и существования предельных фаз, свободна от модельных приближений.

4. Сравнение с экспериментом

В сплавах Ti, Zr и Hf с V и Mo при высоких температурах стабилизируется объемноцентрированная решетка с симметрией O_h^2 и структурой $A2$ (стабилизированная β -фаза, сплав неупорядочен). Затем отжиг сплавов, например, состава Ti_3V при $350^\circ C$ в течение 10 минут приводит к появлению 70 % объема гексагональной ω -фазы [12]. Симметрия этой фазы D_{6h}^1 и структура в точности соответствует описанной во втором примере второго раздела при смещениях $\xi = a\sqrt{3}/12$. По всем общепринятым геометрическим критериям переход реконструктивный, так как идет из группы не в подгруппу и при этом не существует общей надгруппы. Однако он обратим, имеет малую скрытую теплоту и ω -фаза может быть получена не только при изотермических условиях, но и путем закалки [12]. Следовательно, линия переходов первого рода проходит вблизи границы устой-

чивости ω -фазы, которая пересечается при понижении температуры. Точно такая же по геометрии ω -фаза наблюдается при разных условиях во всех β -стабилизированных сплавах Ti, Zr и Hf. Интересно, что малое (1—2 %) добавление примесей (в частности, кислорода) приводит к тому, что ось шестого порядка структуры пропадает и симметрия низкотемпературной фазы, которую также называют ω -фазой, понижается до D_{3d}^3 . Это означает, что превращение $\beta \rightarrow \omega$ во всей группе сплавов идет вблизи линии переходов второго рода и критической точки (точка N , рис. 3). Таким образом, реконструктивный переход $O_h^9 - D_{6h}^1$ получает полное феноменологическое описание в рамках теории с ростком неравновесного потенциала четвертой степени по компонентам ПП, если учесть скрытую симметрию в зависимости ПП от смещений атомов. Слоевая фаза с симметрией D_{6h}^1 в этих сплавах не наблюдается. Но в металлах есть причины (принцип плотной упаковки), по которым эта фаза и не может быть стабильной. Действительно, в этой фазе плотная упаковка шаров в плоскости сочетается с самой рыхлой упаковкой плоскостей вдоль гексагональной оси, при которой шары слоев находятся друг над другом. Естественно, что такая структура неустойчива относительно сдвига на $1/3[100]$ в базисной плоскости. В результате такого сдвига возникает плотная упаковка шаров (структура $A3$). Именно такая структура, называемая α -фазой, наблюдается в чистых металлах и ее граница с ω -фазой на фазовой диаграмме слабо зависит от температуры.

Отметим в заключение, что описание возможностей проявления скрытой симметрии проведено выше только на простых структурах, у которых в исходной фазе заполнена только одна подрешетка. В случае сложных структур смещения в активной подсистеме, которая ответственна за переход, вызывает вынужденные искажения подструктур и смещение атомов или ионов в других подрешетках. Речь идет о «квасисобственных» смещениях, т. е. смещениях той же симметрии, что и ПП. Эти смещения не только линейно зависят от величины ПП, но так же как и отличные от нуля компоненты ПП полностью определяют симметрию упорядоченных фаз (в отличие от «несобственных» искажений структуры). Так, если мы мысленно полностью удалим из кристалла подсистему, ответственную за фазовый период, но оставим квазисобственные смещения, то симметрия такого кристалла будет совпадать с симметрией диссимметричной фазы. Это затрудняет симметричное обнаружение предельных фаз, связанных с периодической зависимостью компонент ПП от смещений атомов. Действительно, смещение, отвечающее неустойчивости кристалла при переходе, может достичь той величины, при которой симметрия подрешетки должна была бы повыситься, но симметрия всего кристалла из-за того, что другие смещения той же симметрии малы, не изменяется. В этом случае возможно только чисто количественное выделение низкосимметричных фаз с постоянным значением величины ПП. Количественное же определение независимости ПП от температуры всегда спорно, однако, например, в справочнике [13] приведены данные по десяткам сегнетоэлектриков, у которых поляризация или деформация решетки не зависят от температуры или зависят от нее в очень узком интервале вблизи точки перехода.

П Р И Л О Ж Е Н И Е

Пусть некоторая функция, описывающая гиперповерхность $\Omega=0$, аппроксимируется полиномом

$$\Omega \{a_i f^{n_i} (\dots a_i \dots)\} = \sum_i a_i f^{n_i} (\dots a_i \dots) = 0, \quad (\text{П}, 1)$$

где f — нелинейная функция $\{a_i\}$. Покажем, что в пространстве коэффициентов $\{a_i\}$ гиперплоскость $\Omega (f=\text{const})=0$, полученная подстановкой в (1) $f=\text{const}$, касательна к гиперповерхности $\Omega (f \neq \text{const})=0$.

Уравнение касательной к Ω ($f \neq \text{const}$) = 0 имеет вид [14]

$$\sum_i (a_i - a_i^0) \text{grad } \Omega = \sum_i (a_i - a_i^0) \left\{ f^{n_i} (\dots a_i \dots) + \frac{\partial \Omega}{\partial f} \frac{\partial f}{\partial a_i} \right\} = 0. \quad (\text{II}, 2)$$

Координаты «точки» касания $\{a_i^0\}$ являются решениями уравнения $f = \text{const}$. Из (1) следует $\partial \Omega / \partial f = 0$, кроме того, по той же причине, очевидно, равенство $\sum_i a_i^0 f^{n_i} = 0$. После этого уравнение касательной (II, 1) преобразуется к виду

$$\sum_i a_i f^{n_i} (\dots a_i \dots) = \Omega (f \neq \text{const}) = 0,$$

т. е. совпадает с уравнением исследуемой гиперплоскости.

Л и т е р а т у р а

- [1] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976, ч. 1. 584 с.
- [2] Смоленский Г. А., Боков В. А., Исупов В. А. и др. Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука, 1985. 70 с.
- [3] Кац М. В сб.: Устойчивость и фазовые переходы. М.: Мир, 1973. 164 с.
- [4] Ландау Л. Д. Собрание трудов. М.: Наука, 1969, т. 1, с. 97—101.
- [5] Браун Р. Фазовые переходы. М.: Мир, 1967. 218 с.
- [6] Golosov N. S., Tolstic A. M. J. Phys. Chem. Sol., 1967, vol. 37, N 1, p. 273—277.
- [7] Ковалев О. В. Неприводимые представления пространственных групп. Киев.: Изд-во АН УССР, 1961. 153 с.
- [8] Виленкин Н. Я. Специальные функции и теория представлений групп. М.: Наука, 1965. 588 с.
- [9] Гуфан Ю. М. Структурные фазовые переходы. М.: Наука, 1982. 304 с.
- [10] Постон Т., Стюарт И. Теория катастроф и ее приложения. М.: Мир, 1980. 608 с.
- [11] Прохоров А. М., Гуфан Ю. М., Ларин Е. С., Рудашевский Е. Г., Широков В. Б. ДАН СССР, 1984, т. 277, № 6, с. 1369—1371.
- [12] Williams J. C., De Fontaine D., Paton N. E. Metal. Trans., 1973, vol. 4, N 12, p. 2701—2708.
- [13] Landolt-Börnstein. Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology. New Series, group III, vol. 3. Berlin, Springer, 1969. 768 с.
- [14] Постников М. М. Линейная алгебра и дифференциальная геометрия. М.: Наука, 1979. 248 с.

Ростовский-на-Дону государственный
университет
НИИФ
Ростов-на-Дону

Поступило в Редакцию
4 марта 1987 г.
В окончательной редакции
28 октября 1987 г.