http://pti-nt.ru
2018, №4

СИММЕТРИЙНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ТИПА УПОРЯДОЧЕНИЯ В НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

М.А. Гуфан[1], Е.Н. Климова[1,2], Л.А. Кладенок[3]

[1] *Отдел теоретической физики Научно-исследовательский институт физики ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» г. Ростов-на-Дону;*
[2]*ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет», Ростов-на-Дону;*
[3] *Академия строительства и архитектуры ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет», Ростов-на-Дону.*
E-mail: Marina.gufan@gmail.com

SYMMETRY METHODS OF ANALYSIS FOR PHASE TRANSITIONS SUCH AS ORDERING IN LOW-DIMENSIONAL SYSTEMS

M.A. Gufan[1], E.N. Klimova[1,2], L.A. Kladenok[3]

[1]*Department of Theoretical Physics, Scientific Research Institute of Physics, FSAEI HE "Southern Federal University", Rostov-on-Don;*
[2]*FSBEI HE "Don State Technical University", Rostov-on-Don;*
[3]*Academy of Construction and Architecture, FSBEI HE "Don State Technical University", Rostov-on-Don.*
E-mail: Marina.gufan@gmail.com

В работах [1-3] было показано, что без учета взаимодействия в далеких координационных сферах многие фазы упорядоченных твердых растворов, реализующиеся в природе, не могут быть описаны, как устойчивые по отношению к определенного типа флуктуациям. В частности, это относилось к упорядоченной фазе O(II) $YBa_2Cu_3O_{7-y}$, в которой объем примитивной ячейки удваивался, и ее нельзя было описать в рамках теории Горского-Брегга-Вильямса (ГБВ) (или, что одно и то же, в рамках теории статических концентрационных волн), если не учитывать эффективно парные взаимодействия между ионами кислорода минимум в пяти координационных сферах. Показано, что учет взаимодействия в пяти координационных сферах позволяет описать изменение объема примитивной ячейки и в 4 раза. Получены симметрийные соотношения для модели упорядочения бинарного сплава по двум подрешёткам.

It has been shown in works [1-3], that without considering the interaction of distant coordination spheres many phases of ordered solid solutions realized in nature cannot be described as stable with respect to fluctuations of a certain type. It referred particularly to the ordered phase O(II) $YBa_2Cu_3O_{7-y}$, in which the volume of the primitive cell had doubled, and it could not have been described in terms of the theory of Gorsky - Bragg -Williams (GBW) (or in the framework of the theory of static concentration waves, what is the same) without taking into account the effective pair interactions between oxygen ions in at least five coordination spheres. It has been shown that account of the interaction in five coordination spheres allows to describe the change in volume of the primitive cell and by 4 times. The symmetry relations for the model of binary alloy ordering per two sublattices have been obtained.

1. Постановка задачи. Предположим, что мы неправильно выбрали тип упорядочения, например, предположили учетверение объема ячейки в $YBa_2Cu_3O_{7-y}$, построили модель и в рамках принятой модели рассчитали (при заданном виде зависимости потенциала парного взаимодействия от межатомных расстояний) возможные температуры потерь устойчивости высокосимметричной фазы, относительно возникновения всех допустимых симметрией типов упорядоченных структур. Затем изменили модель и провели те же расчеты в рамках измененной модели с большим (меньшим) объемом расширенной ячейки кристалла. Некоторые типы упорядоченных структур могут возникнуть и в рамках первой и в рамках второй модели. Возникает вопрос: будут ли совпадать температуры потерь устойчивости высокотемпературной фазы по отношению к одинаковым типам порядка, вычисленным в разных моделях.

Определим условия на параметры эффективно парных взаимодействий, которые при низких температурах приводят к расслоению (распаду) нестехиометрического твердого раствора (ТР) $\alpha_c\beta_{1-c}$ или к его упорядочению различными, заранее заданными периодами дальнего порядка. За основу взята модель Горского-Брега -Вильямса (ГБВ), учитывающая только эффективно парные взаимодействия.

2. Описание распада твёрдого раствора. Если в твердом растворе не происходит упорядочение, то при низких температурах раствор не может оставаться однородным – должен произойти его распад (расслоение) на две фазы с разными равновесными концентрациями элемента α. Будем говорить, произойдёт переход из однофазного состояния в двухфазное. Неравновесный потенциал системы, претерпевающей «фазовый переход» в двухфазное состояние имеет вид:

$$W^{(\alpha\beta)} = W_0 + \mu_1 x + \mu_2 x^2 + T\left[x\ln x + (1-x)\ln(1-x)\right] \tag{1}$$

В (1) учтено, что $S = -T\left[x\ln x + (1-x)\ln(1-x)\right]$. Неравновесный химический потенциал системы (μ(x)) определяется выражением:

$$\frac{\partial W^{(\alpha\beta)}}{\partial x} = -\mu_1 + 2\mu_2 x + T\ln\frac{x}{1-x} \tag{2}$$

Условие стабильности однородного состояния:

$$\frac{\partial^2 W}{\partial x^2} = 2\mu_2 + \frac{T}{x(1-x)} \geq 0 \tag{3}$$

В области фазовой диаграммы, где существует однородное состояние: x=c. Таким образом, купол распада в модели ГВБ на Т-с диаграмме находится под параболой:

$$T \geq -2\mu_2 c(1-c) \tag{4}$$

Учитывая, что в обычных условиях физический смысл имеют только значения $T \geq 0$, получаем, что распад твёрдого раствора с образованием двухфазного состояния может произойти только при отрицательных μ_2.

Запишем W(α,β) в виде функции энергий парных взаимодействий простирающихся на произвольное расстояние. Для удобства введём обозначения:

$\sum\limits_{\binom{kl}{p}} f^{(nj)}$ - сумма функций f(nj) по координационным сферам (nj), определенным относительно подрешётки номер p и содержащим подрешётку номер l.

$Z_l^{(nj)}$ - число атомов принадлежащих подрешётке номер l в координационной сфере (nj).

$P_\alpha(i)$ – вероятность атому α занимать узел подрешётки номер i (когда это не приводит к путанице, то обозначается также P_i).

$f\ (j)$ - значение функции на расстоянии (a*j).

С помощью этих обозначений энергию упорядочения можно записать в виде:

$$W^{(\alpha,\beta)} = \frac{1}{2}N\sum_{csph} Z^{(nj)}\left[V_{\alpha\alpha}^{(nj)}x^2 + V_{\beta\beta}(1-x)^2 + 2V_{\alpha\beta}(1-x)x - TS(x)\right] \tag{5}$$

Из (2) получаем следующие выражения феноменологических параметров (5) через энергии парных меж частичных взаимодействий.

$$W^{(\alpha,\beta)} = W_0 + W_1 + W_2 - TS \tag{6}$$

$$W_0 = N\sum_{j=1} V_{\beta\beta}(j) \tag{7}$$

$$W_1 = 2N\, C \sum_{j=1}\left[V_{\alpha\beta}(j) = V_{\beta\beta}(j)\right] \Rightarrow \mu_1 = 2\sum_{j}\left[V_{\alpha\beta}(j) - V_{\beta\beta}(j)\right] \tag{8}$$

$$W_2 = \sum_{j=1}^{\infty} N\left[V_{\alpha\alpha}(j) + V_{\beta\beta}(j) - 2V_{\alpha\beta}(j)\right]C^2 \Rightarrow \mu \equiv \sum_{j=1}\omega(j) \tag{9}$$

При принятых обозначениях для x и c (неравновесная и равновесная) концентрации элемента α. В качестве нулевой энергии W_0 взята энергия системы при c=0, т.е. энергия системы атомов β, заполняющих все узлы линейной цепочки.

3. Симметрийные соотношения для модели упорядочения бинарного сплава по двум подрешёткам. Предположим, система узлов одномерной решётки спонтанно разделилась на две подрешётки, причём эти подрешётки эквивалентны и расположены в цепочке так, что узлы, принадлежащие к первой и второй подрешеткам, чередуются (рис 1).

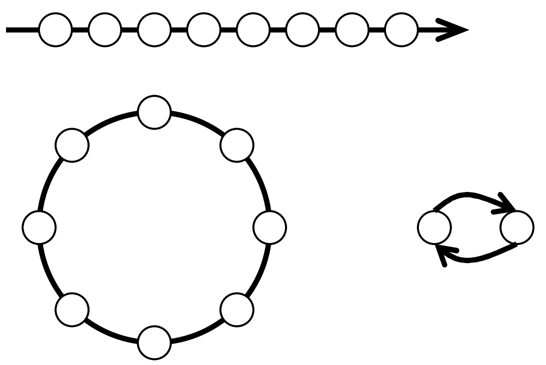

Рис 1 - Два эквивалентных изображения бесконечного одномерного кристалла, решётка которого спонтанно расслоилась на две эквивалентные подрешётки

Подрешетки в упорядоченном состоянии твёрдого раствора характеризуются разной вероятностью ($P_\alpha(1)$ и $P_\alpha(2)$) заселения принадлежащих им узлов атомами α.

$$\begin{cases} P_\alpha(1) = \dfrac{(x+\varphi)}{\sqrt{2}} \\ P_\alpha(2) = \dfrac{(x-\varphi)}{\sqrt{2}} \end{cases} \qquad \begin{cases} x = \dfrac{(P_1+P_2)}{\sqrt{2}} \\ \varphi = \dfrac{(P_1-P_2)}{\sqrt{2}} \end{cases} \tag{10}$$

Группа перестановки двух подрешеток $G_2(E,\rho(1,2))$, поэтому феноменологическая запись энергии системы через P_1 и P_2 имеет вид:

$$W(\varphi,x) = W_0 - \mu_1 x + \mu_2 x^2 + u(2)\,a_1\varphi^2 - TS(x,\varphi) \tag{11}$$

В однородном состоянии такого твёрдого раствора $x = \sqrt{2}c$.

Для одномерной цепочки вид зависимости феноменологических параметров через энергии парных взаимодействий можно получить, используя введённые ранее обозначения:

$$\sum_{\binom{k1}{\mathrm{I}}} f^{nj} Z_1(nj) = \sum_{\binom{k2}{\mathrm{II}}} f^{nj} Z_2(nj) = \sum_{j=1}^{\infty} 2f(2j)$$

$$\sum_{\binom{k1}{\mathrm{II}}} f^{nj} Z_1(nj) = \sum_{\binom{k2}{\mathrm{I}}} f^{nj} Z_2(nj) = \sum_{j=1}^{\infty} 2f(2j-1) \tag{12}$$

С помощью этих обозначений:

$$W(\varphi,x) = W(\mathrm{I,I}) + W(\mathrm{II,II}) + W(\mathrm{I,II}) = W_0 + W_1(x) + W_2(x\,\varphi) - TS \tag{13}$$

где, $W_0(7), W_1(x)(8)$

$$W_2(2) = N\, x^2 \sum_{j=1}^{\infty}\omega(j) + N\,\varphi^2 \frac{1}{2}\left[\sum_{j=1}^{\infty}\omega(2j) - \omega(2j-1)\right] \tag{14}$$

т.е.

$$\mu_2 \equiv \sum_{j=1}^{\infty}\left[V_{\alpha\alpha}(j) + V_{\beta\beta}(j) - 2V_{\alpha\beta}(j)\right] \equiv \sum_{j=1}^{\infty}\omega(j) \quad ; \quad U(2) \equiv \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{\infty}\left[\omega(2j) - \omega(2j-1)\right]$$

Множитель ½ в выражении для u(2) несущественен, т.к. аналогичный множитель, связанный с разбиением на две подрешётки, возникает и в слагаемом неравновесной свободной энергии, обусловленном энтропией: $S_2 = -\frac{N}{2}\sum_i\left[P_i \ln P_i + (1-P_i)\ln(1-P_i)\right]$.

4. Упорядочение бинарного сплава по трём, четырем и шести подрешёткам. Если произошло спонтанное разделение решётки на три подрешётки, эквивалентные в неупорядоченном состоянии, такие, что при упорядочении вероятность их заселения атомами α может стать различной то связь между вероятностями их заселения, неравновесной концентрацией и компонентами параметра порядка Ландау устанавливается соотношениями, определёнными симметрией:

$$\left|\begin{matrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{matrix}\right\rangle = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}}, -\frac{1}{\sqrt{6}}, \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}}, -\frac{1}{\sqrt{6}}, -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{2}{\sqrt{6}}, 0 \end{pmatrix} \left|\begin{matrix} x \\ \eta_1 \\ \eta_2 \end{matrix}\right\rangle ; \quad \left|\begin{matrix} x \\ \eta_1 \\ \eta_2 \end{matrix}\right\rangle = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}}, -\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}} \\ -\frac{1}{\sqrt{6}}, -\frac{1}{\sqrt{6}}, -\frac{2}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}}, -\frac{1}{\sqrt{2}}, 0 \end{pmatrix} \left|\begin{matrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{matrix}\right\rangle \tag{15}$$

В равновесном состоянии:

$$C = \frac{(P_1 + P_2 + P_3)}{3} ; \quad x = \frac{(P_1 + P_2 + P_3)}{\sqrt{3}} = \sqrt{3}\,C$$

Соотношения между феноменологическими параметрами энергии парных взаимодействий выраженной через симметрические координаты η_1, η_2 и x и энергиями упорядочения на разных координационных сферах имеют вид :

$$W_2(3) = N \left\{ C^2 \sum_{j=1}^{\infty} \omega(j) + \left(\eta_1^2 + \eta_2^2\right) \frac{1}{3} \left[\sum_{j=1}^{\infty} \left(\omega(3j) - \frac{1}{2} \left(\omega(3j-2) + \omega(3j-1) \right) \right) \right] \right\} \tag{16}$$

При упорядочении бинарного сплава по четырём подрешёткам симметрийные соотношения между ПП Ландау η_1 , η_2 , ξ и вероятностями заполнения подрешёток имеют вид:

$$\left|\begin{matrix} x \\ \xi \\ \eta_1 \\ \eta_2 \end{matrix}\right\rangle = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \left|\begin{matrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \\ P_4 \end{matrix}\right\rangle ; \quad \left|\begin{matrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \\ P_4 \end{matrix}\right\rangle = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \left|\begin{matrix} x \\ \xi \\ \eta_1 \\ \eta_2 \end{matrix}\right\rangle \tag{17}$$

$$W_2 = N\, C^2 \sum_{j=1}^{\infty} \omega(j) + \frac{N}{4} \xi^2 \sum_{j=1}^{\infty} \left[\omega(2j) - \omega(2j-1) \right] + \frac{N}{4} \left(\eta_1^2 + \eta_2^2 \right) \sum_{j=1}^{\infty} \left[\omega(4j) - \omega(4j-2) \right] \tag{18}$$

Для описания упорядочения бинарного сплава по шести и восьми подрешёткам мы приводим только формуляр, так как все обозначения аналогичны предыдущим.

$$\left|\begin{matrix} x \\ \xi \\ \eta_1 \\ \eta_2 \\ \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{matrix}\right\rangle = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{2\sqrt{3}} & -\frac{1}{2\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{2\sqrt{3}} & -\frac{1}{2\sqrt{3}} \\ 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{2\sqrt{3}} & -\frac{1}{2\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{2\sqrt{3}} & \frac{1}{2\sqrt{3}} \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \left|\begin{matrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \\ P_4 \\ P_5 \\ P_6 \end{matrix}\right\rangle ; \tag{19}$$

$$\left| \begin{matrix} x \\ \xi \\ \eta_1 \\ \eta_2 \\ \psi_1 \\ \psi_2 \\ \chi_1 \\ \chi_2 \end{matrix} \right\rangle = \begin{pmatrix} \frac{1}{2\sqrt{2}} & \frac{1}{2\sqrt{2}} & \frac{1}{2\sqrt{2}} & \frac{1}{2\sqrt{2}} & \frac{1}{2\sqrt{2}} & \frac{1}{2\sqrt{2}} & \frac{1}{2\sqrt{2}} & \frac{1}{2\sqrt{2}} \\ \frac{1}{2\sqrt{2}} & -\frac{1}{2\sqrt{2}} & \frac{1}{2\sqrt{2}} & -\frac{1}{2\sqrt{2}} & \frac{1}{2\sqrt{2}} & -\frac{1}{2\sqrt{2}} & \frac{1}{2\sqrt{2}} & -\frac{1}{2\sqrt{2}} \\ \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{2\sqrt{2}} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{2\sqrt{2}} \\ 0 & -\frac{1}{2\sqrt{2}} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{2\sqrt{2}} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2\sqrt{2}} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{2\sqrt{2}} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{2\sqrt{2}} \\ 0 & -\frac{1}{2\sqrt{2}} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{2\sqrt{2}} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2\sqrt{2}} \end{pmatrix} \left| \begin{matrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \\ P_4 \\ P_5 \\ P_6 \\ P_7 \\ P_8 \end{matrix} \right\rangle \tag{20}$$

$$U(2) = \frac{1}{m}\sum_{j=1}\left[\omega(2j) - \omega(2j-1)\right]$$

$$U(3) = \frac{1}{m}\sum_{j=1}\left[\omega(3j) - \frac{1}{2}\omega(3j-1) + \omega(3j-2)\right]$$

$$U(4) = \frac{1}{m}\sum_{j=1}\left[\omega(4j) - \omega(4j-2)\right]$$

$$U(6) = \frac{1}{m}\sum_{j=1}\left\{\left[\omega(6j) - \omega(6j-3)\right] - \frac{1}{2}\left[\omega(6j-2) - \omega(6j-1) + \omega(6j-4) - \omega(6j-5)\right]\right\}$$

$$U(8) = \frac{1}{2m}\sum_{j=1}\left\{\left[\omega(8j) - \omega\, 2(4j-2)\right] + \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\omega(2j-1)\right]\right\}$$

$$U(8) = \frac{1}{2m}\sum_{j=1}\left[\omega(8j) - \omega\, 2(4j-2)\right] + \frac{1}{\sqrt{2}}(-1)^{j+1}\left[\omega(4j-1) - \omega(4j-3)\right]$$

Из рассмотренных примеров видно, что, если использовать модель, в которой предполагается разбиение (одномерного) кристалла на m подрешеток, и в рамках этой модели рассчитать (в приближении ГБВ) температуру фазового перехода в упорядоченное состояние с увеличением объема примитивной ячейки в p- раз (m/p=q – целое число), то полученный результат зависит от p, но не зависит от m и q.

Аналогичные результаты получены для m=12.

Работа выполнена при поддержке РФФИ.

Список использованных источников:

1. *Стрюков М.Б., Прус Ю.В., Климова Е.Н., Гуфан А.Ю.* // Международный симпозиум ОМА-2000, 27-29 августа 2000 , Азов. Сборник трудов. С.156.

2. *Гуфан Ю.М., Климова Е.Н., Прус Ю.В., Стрюков М.Б.* // Известия РАН. Серия физическая. 2001. Т.65.№6. С.788.

3. *Новгородова М.И., Гуфан Ю.М., Климова Е.Н.,Садков А.Н.* // Международный симпозиум ОМА-2, 24-26 сентября 2001, Сочи. Сборник трудов. С.413.