

# ФУНКЦИОНАЛ АТОМНОЙ ПЛОТНОСТИ И ДИАГРАММА СТРУКТУР В МОДЕЛИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО ПОЛЯ

*В. Е. Анкудинов<sup>a\*</sup>, П. К. Галенко<sup>b,c</sup>, Н. В. Кропотин<sup>a</sup>, М. Д. Кривилёв<sup>a</sup>*

<sup>a</sup> *Удмуртский государственный университет  
426034, Ижевск, Россия*

<sup>b</sup> *Уральский федеральный университет  
620002, Екатеринбург, Россия*

<sup>c</sup> *Friedrich-Schiller-Universität Jena, Physikalisches-Astronomische Fakultät  
D-07743, Jena, Germany*

Поступила в редакцию 12 августа 2015 г.

Модель кристаллического фазового поля континуально описывает атомную плотность на диффузионных временах протекания реакций. В настоящей работе рассмотрены гомогенная структура (жидкость) и идеальный периодический кристалл, построенные из одномодового приближения модели кристаллического фазового поля. На основе аналитических решений модели построена диаграмма двумерных структур с использованием функционалов атомной плотности. Диаграмма предсказывает равновесные атомные конфигурации при переходах из метастабильного состояния и включает области существования гомогенной, треугольной и полосчатой структур, соответствующих жидкости, сечению объемно-центрированного кубического кристалла и продольному сечению цилиндрических трубок. Развиваемый метод применен для построения диаграммы сосуществования однородной жидкой фазы и объемно-центрированной решетки железа. Приведен аналитический вывод свободной энергии из теории функционала плотности. Особенности аппроксимации модели кристаллического фазового поля сравниваются с приближениями и выводами теорий слабой кристаллизации и двумерного плавления.

DOI: 10.7868/S0044451016020115

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Модель кристаллического фазового поля [1–3] сформулирована для описания континуальных переходов из однородного состояния в периодическое (аналогично переходу Ландау–Бразовского [4–7]) и между различными периодическими состояниями на диффузионных временах [8]. Модель основана на описании свободной энергии, являющейся функционалом поля атомной плотности  $n$ , — периодической в твердой фазе и однородной в жидком состоянии.

Периодичность поля  $n$  учитывает упругие свойства и множественность кристаллографических ориентаций атомного континуума, что описывается уравнением движения для среднего значения консервативного параметра порядка  $n_0$ . Это позво-

ляет моделировать широкий класс явлений, среди которых, например, находятся: эпитаксиальный рост и упорядочение наноструктур на микронных масштабах [8], кристаллизация и высокоскоростные режимы движения фронтов [9, 10], движение дислокаций и пластическое течение, образование разупорядоченного аморфного состояния, предплавление границ зерен, распространение трещин, перестройка микроструктуры поверхностей раздела, динамика коллоидных систем и полимеров (см. работу [11]).

Особое место в модели фазового поля отводится определению равновесных структур и их взаимному сосуществованию на диаграммах «средняя атомная плотность–температура» или «средняя атомная плотность–движущая сила перехода». Такие диаграммы необходимы для определения структур, к которым должны эволюционировать неустойчивые или метастабильные состояния. Диаграммы двумерных структур для переходов из неустойчивого со-

\* E-mail: vladimir@ankudinov.org

стояния построены в деталях на основе функционала атомной плотности и метода равных площадей Максвелла [2, 12]. Структурная диаграмма для переходов из метастабильного состояния также построена ранее, однако, в весьма узком диапазоне управляющего параметра [13]. Динамика систем с образованием периодических кристаллических структур изучается в широком диапазоне управляющего параметра [14]. Поэтому определение областей существования устойчивых структур в равновесии в широком диапазоне параметров является актуальной задачей теории фазового поля [13].

В настоящей работе сформулирован метод построения диаграммы двумерных структур при переходах из метастабильного состояния в периодическую фазу для произвольных значений движущей силы и атомной плотности. Развитие этого метода позволяет определять диапазон параметров существования трехмерных структур. Это показано на примере структурной диаграммы объемно-центрированной кубической (ОЦК) решетки железа и однородной жидкой фазы.

## 2. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ

В качестве движущей силы выберем управляющий параметр  $\Delta B_0 = B_0^\ell - B_0^x$ , который определяет разность между сжимаемостью жидкости  $B_0^\ell$  и модулем упругости  $B_0^x$  (даны в безразмерных единицах, см. работы [8, 14]). Переход из метастабильного состояния возможен, если сжимаемость  $B_0^\ell$  превышает модуль упругости  $B_0^x$ , так что  $\Delta B_0 = B_0^\ell - B_0^x > 0$ . Если же сжимаемость  $B_0^\ell$  становится меньше модуля упругости  $B_0^x$ , т. е.  $\Delta B_0 = B_0^\ell - B_0^x < 0$ , то возможен переход из неустойчивого состояния. Для определенности будем рассматривать только переходы из метастабильной фазы в стабильную, т. е. когда  $\Delta B_0 > 0$ . Наконец, в качестве безразмерной атомной плотности выберем параметр  $n \equiv (\rho - \bar{\rho})/\bar{\rho}$ , где  $\rho$  — локальная атомная плотность и  $\bar{\rho}$  — постоянная атомная плотность жидкости, выбранная в качестве референтной плотности. Атомная плотность  $n$  является в излагаемой ниже модели консервативным (сохраняющимся) параметром порядка.

Для изотермической однокомпонентной системы выберем свободную энергию в виде функционала [13]

$$F(n, T) = \int_V dV \left( \Delta B_0 \frac{n^2}{2} + B_0^x \frac{n}{2} \mathfrak{D}_i n - 2a \frac{n^3}{3} + 15v \frac{n^4}{4} \right), \quad (1)$$

где оператор  $\mathfrak{D}_i$  при  $i = 1$  и  $i = 2$  описывает одно-модовое приближение

$$\mathfrak{D}_i \equiv \mathfrak{D}_1 = (1 + R_1^2 \nabla^2)^2 \quad (2)$$

или двухмодовое приближение

$$\mathfrak{D}_i \equiv \mathfrak{D}_2 = [R_2 + (Q_2 + R_1^2 \nabla^2)^2] (1 + R_1^2 \nabla^2)^2. \quad (3)$$

Свободная энергия (1) является удельным (на единицу объема) функционалом, нормированным на величину  $k_B T \bar{\rho}$ , где  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура и, как было выше определено,  $\bar{\rho}$  — референтная плотность, выбранная как постоянная атомная плотность жидкости. Коэффициенты  $\Delta B_0$ ,  $B_0^x$ ,  $a$  и  $v$  — феноменологические параметры, которые могут быть подобраны через свойства материала [15–17]. Значения  $R_1$ ,  $R_2$  и  $Q_2$  в операторах (2) и (3) вычисляются через коэффициенты корреляционной функции атомной плотности для элементарной ячейки с решеточным вектором  $\mathbf{q}_1$  в случае одномодового приближения, либо с использованием ячейки второго порядка с решеточным вектором  $\mathbf{q}_2$  в случае двухмодового [18, 19]. С учетом только одного параметра  $\mathbf{q}_1$ , определяемым первой аппроксимацией двухточечной корреляционной функции атомов [18], одномодовая аппроксимация (2) описывает, например, простую кубическую или объемно-центрированную решетку [15]. При использовании двухмодовой аппроксимации (3), учитываются уже два характерных параметра решетки, что является следующей аппроксимацией корреляционной функции атомов (или статического структурного фактора). Двухмодовая аппроксимация позволяет описать более тонкие структуры, например, гранцентрированную или гексагонально плотноупакованную кристаллическую решетку [20, 21]. Таким образом, пространственные операторы (2) и (3) учитывают соответственно самую низкую и более высокую аппроксимации и служат для описания различной степени сложности кристаллической структуры. В результате этих аппроксимаций функционал позволяет описывать системы на масштабе атомных длин и на масштабе времени диффузии атомов (т. е. он, очевидно, не позволяет анализировать атомные системы на масштабе колебаний атомов) [13]. Поэтому периодические состояния и динамика переходов между ними предсказываются с его помощью на масштабах, находящихся между масштабами стандартных феноменологических фазово-полевых моделей и дискретных атомистических моделей (таких как молекулярно-динамическая модель или теория функционала плотности) [3].

Функционал (1) имеет вид, который использовался для формулировки и развития теории «слабой» кристаллизации [6] при описании системы с сохраняющимся параметром порядка, а также для конвективной неустойчивости по теории Свифта–Хоэнберга [9, 13] при рассмотрении эволюции несохраняющегося параметра порядка. В общем случае, свободная энергия (1) дает описание устойчивой или метастабильной системы, которая может претерпевать фазовый переход первого рода именно из-за наличия кубического слагаемого в ее подынтегральном выражении [4, 22, 23]. Фазовый переход второго рода также описывается в модели кристаллического фазового поля, но уже при  $a = 0$ , т.е. без кубического слагаемого в энергии (1). Например, анализ маргинальной устойчивости и отбора структурного параметра ламеллей в диблок сополимерах [10] относится именно к фазовому переходу второго рода с  $a = 0$  в свободной энергии. Покажем теперь аналитически различие в описании переходов второго и первого рода в модели фазового поля.

Рассматривая подынтегральное выражение в функционале (1), запишем плотность свободной энергии  $f(n, T)$  в виде

$$f(n, T) = f_0(T) + B_0^x \frac{n}{2} \mathfrak{D}_i n + \Delta B_0 \frac{n^2}{2} - 2a \frac{n^3}{3} + 15v \frac{n^4}{4}, \quad (4)$$

где  $f_0(T)$  — плотность свободной энергии Гельмгольца для высокотемпературной фазы ( $n = 0$ ,  $\rho = \bar{\rho}$ ). Для однородной высокотемпературной фазы, в которой  $\mathfrak{D}_i n = 0$ , плотность свободной энергии (4) определяет уравнение состояния из условия  $\partial f / \partial n = 0$  в виде

$$\Delta B_{0m} n - 2an^2 + 15vn^3 = 0. \quad (5)$$

При условии, что  $\Delta B_{0m} = B_{0m}^\ell - B_0^x$  — разность между критическим значением сжимаемости  $B_{0m}^\ell$  и модулем упругости  $B_0^x$ , необходимым для появления метастабильной жидкости, корни уравнения (5) есть

$$n_1 = 0, \quad n_{2,3} = \frac{a \pm \sqrt{a^2 - 15v\Delta B_{0m}}}{15v}. \quad (6)$$

Вещественное решение из набора плотностей (6) определится из физически приемлемого условия  $n_2 = n_3$ , т.е. при

$$\Delta B_{0m} = \frac{a^2}{15v}, \quad B_{0m}^\ell = B_0^x + \frac{a^2}{15v}. \quad (7)$$

Если  $B_0^\ell > B_{0m}^\ell$ , устойчиво только однородное состояние при  $n = 0$ . При  $B_0^\ell < B_{0m}^\ell$  появляется метастабильный минимум для  $n \neq 0$ .

Точка фазового перехода определится условием равенства энергий  $f(n, T) = f_0(T)$ . Тогда из выражения (4) получим уравнение

$$\frac{\Delta B_{0k}}{2} n^2 - \frac{2a}{3} n^3 + \frac{15v}{4} n^4 = 0, \quad (8)$$

имеющего корни

$$n_1 = 0, \quad n_{2,3} = \frac{2}{15v} \left( \frac{2a}{3} \pm \sqrt{\frac{4a^2}{9} - \frac{15v\Delta B_{0k}}{2}} \right), \quad (9)$$

где  $\Delta B_{0k} = B_{0k}^\ell - B_0^x$  — разность между критическим значением сжимаемости  $B_{0k}^\ell$  и модулем упругости  $B_0^x$ . Вещественные значения плотности (9) имеют место при  $n_2 = n_3$ , что приводит к условиям

$$\Delta B_{0k} = \frac{8a^2}{135v}, \quad B_{0k}^\ell = B_0^x + \frac{8a^2}{135v}. \quad (10)$$

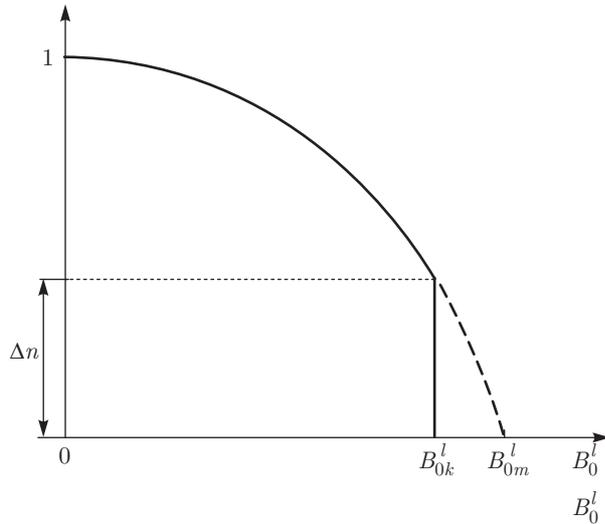
Здесь  $B_{0k}^\ell$  — критическое значение сжимаемости, необходимое для кристаллизации метастабильной жидкой фазы.

Как следует из выражений (7) и (10), для иницирования кристаллизации сжимаемость жидкой фазы должна быть меньше сжимаемости для появления метастабильности, т.е.  $B_{0k}^\ell < B_{0m}^\ell$ . Это означает, что при охлаждении высокотемпературной фазы сначала возникает метастабильная жидкость и только потом достигается точка фазового перехода, в которой при условии (10) получаем равенство  $B_0^\ell = B_{0k}^\ell$  и два стабильных состояния для плотности:  $n = n_0$  и  $n \neq 0$ .

Условие  $B_{0k}^\ell < B_{0m}^\ell$  ведет к разрывному (скачкообразному) изменению плотности в точке фазового перехода. Действительно, используя выражения (6), (9) и (10), получим

$$\Delta n|_{B_0^\ell=B_{0k}^\ell} = n(B_{0k}^\ell) - n(B_{0m}^\ell) = n(B_{0k}^\ell) - 0 = \frac{2}{15v} \left( \frac{2a}{3} \pm \sqrt{\frac{4a^2}{9} - \frac{15v\Delta B_{0k}}{2}} \right) = \frac{4a}{45v}. \quad (11)$$

Скачок плотности (11) в точке фазового перехода показан на рис. 1. Разрывное изменение плотности — одна из основных характеристик перехода первого рода [4, 22, 23], которая появляется из-за наличия кубического слагаемого в плотности свободной энергии (4). При  $a = 0$  вклад от кубического слагаемого в (4) пропадает и тогда получим  $B_{0k}^\ell = B_{0m}^\ell$  (см. выражения (7) и (10)). В этом случае в точке перехода плотность изменяется непрерывно, без скачка:  $n(B_{0k}^\ell) = n(B_{0m}^\ell)$  (см. выражение



**Рис. 1.** Изменение консервативного параметра порядка, атомной плотности  $n$ , в модели кристаллического фазового поля. Показано непрерывное изменение  $n$  при переходе второго рода (штриховая линия, начинающаяся от  $B_{0m}^l$  и переходящая в сплошную линию); разрывное (скачкообразное) изменение  $n$  при переходе первого рода (сплошная линия, начинающаяся от  $B_{0k}^l$ ). Скачок плотности  $\Delta n$  определяется выражением (11) при  $a \neq 0$ , а непрерывное изменение  $n$  определится также (11), но при  $a = 0$  и при условии  $B_{0k}^l = B_{0m}^l$

(11) при  $a = 0$ ). Такое непрерывное изменение плотности — одна из основных характеристик перехода второго рода [4, 22, 23], которая существует из-за отсутствия кубического слагаемого в энергии (4). Непрерывное изменение плотности (11) при  $a = 0$  также показано на рис. 1.

Для конкретных кристаллических структур и жидкостей физические параметры  $B_0^l$ ,  $B_0^x$ ,  $a$  и  $v$  в функционале (1) могут быть определены, например, из функций атомного распределения и атомной плотности, найденных по методу молекулярной динамики [18]. В настоящей работе данные молекулярно-динамического моделирования используются для нахождения физических параметров свободной энергии и построения структурной диаграммы железа (см. разд. 5).

### 3. СТРУКТУРНЫЕ СОСТОЯНИЯ

По аналогии с результатами работы [12] примем, что использование свободной энергии (1) для нахождения устойчивых структурных состояний в двумерном пространстве позволит обнаружить разрешенные области существования:

- однородной структуры (жидкости) (homogeneous),

- треугольной структуры (triangular),
  - полосчатой структуры (stripes),
- а также области сосуществования структур:
- однородной и треугольной (homogeneous-triangles),
  - треугольной и полосчатой (triangles-stripes).

Построение структурной диаграммы выполнено в настоящей работе в произвольной области управляющего параметра, которая, как показывают последующие расчеты, находится в диапазоне  $0 \leq \Delta B_0 \leq \leq 0.9$ . Для сравнения отметим, что структурная диаграмма при переходах первого рода построена в ограниченном диапазоне:  $0 \leq \Delta B_0 \leq 0.12$  (см. рис. 8.12 и 8.13 в монографии [13]).

В статическом равновесии решения уравнения

$$\nabla^2 (\Delta B_0 n + B_0^x \mathcal{D}_i n - 2an^2 + 15vn^3) = 0 \quad (12)$$

обеспечивают минимизацию свободной энергии (1). Общее решение уравнения (12) для атомной плотности  $n$  запишем в виде

$$\begin{aligned} n &= n_0 + \sum_{klm} \eta_{klm} \exp(i\mathbf{G}_{klm} \cdot \mathbf{r}) + \\ &+ \sum_{klm} \eta_{klm}^* \exp(-i\mathbf{G}_{klm} \cdot \mathbf{r}) \equiv \\ &\equiv n_0 + \sum_{klm} [\eta_{klm} \exp(i\mathbf{G}_{klm} \cdot \mathbf{r}) + \text{c.c.}], \end{aligned} \quad (13)$$

где трехмерная кристаллическая структура характеризуется вектором

$$\mathbf{G}_{klm} = k\mathbf{q}_1 + l \times \mathbf{q}_2 + m \times \mathbf{q}_3, \quad (14)$$

необходимым для воспроизведения волновых векторов низкого порядка для данной симметрии. Векторы  $\mathbf{q}_1$ ,  $\mathbf{q}_2$ ,  $\mathbf{q}_3$  являются векторами обратной решетки, целые числа  $k, l, m$  — индексы Миллера,  $\eta_{klm}$  — комплексная амплитуда,  $\eta_{klm}^*$  — комплексно сопряженная функция к  $\eta_{klm}$ ,  $n_0$  — средняя атомная плотность и «с.с.» — вклад комплексно сопряженных функций. Хотя плотности жидкости и кристалла различаются, для простоты будем считать, что  $n_0$  является константой. Действительно, для нахождения точного соответствия решениям в равновесии должны использоваться все целые значения  $k, l, m$ , однако вблизи температуры перехода «жидкость–кристалл» пренебрежение разностью плотностей фаз является приемлемым приближением для модели, в которой учитываются вклады только низкого порядка. Конкретное представление каждой из фаз по выражению (13) и его подстановка в общее выражение для свободной энергии (1) позволяет найти конкретный вид функционала минимизацией по амплитуде и параметру обратной кристал-

лической решетки. Тогда диаграмма областей сосуществования структур строится из условия равенства химических потенциалов в термодинамическом равновесии при использовании правила равных площадей Максвелла [2, 12]. В наших расчетах свободной энергии (1) для конкретной атомной структуры используется только одномодовое приближение  $\mathfrak{D}_i = \mathfrak{D}_1$  по выражению (2).

### 3.1. Гомогенная структура

Жидкость как гомогенная структура является системой с отсутствующим дальним порядком взаимодействия, в которой структурная разупорядоченность задается нулевыми векторами обратной решетки:

$$\mathbf{q}_1 = 0, \quad \mathbf{q}_2 = 0, \quad \mathbf{q}_3 = 0. \quad (15)$$

Решение уравнения (12) в виде амплитудного представления (13) и (14) во всей области существования жидкости вырождается в среднюю величину атомной плотности  $n_0$ , т. е.

$$n = n_0. \quad (16)$$

Для отыскания свободной энергии жидкости подставляем (16) в функционал свободной энергии (1). Полученное выражение необходимо проинтегрировать по объему элементарной ячейки, но так как для однородной фазы элементарная ячейка отсутствует как таковая, ее размер может быть определен произвольным образом. Поэтому для характерного масштаба  $a_{eq} = 2\pi/q$  с волновым числом  $q$  получим удельную свободную энергию жидкости в виде

$$F_h(n_0, \Delta B_0) = B_0^2 \frac{n_0^2}{2} - 2a \frac{n_0^3}{3} + 15v \frac{n_0^4}{4}, \quad (17)$$

где индекс « $h$ » обозначает гомогенную структуру (homogeneous), т. е. жидкость.

### 3.2. Треугольная структура

В двумерном случае треугольная структура является сечением объемно-центрированного кристалла в плоскости  $\{110\}$  (см. рис. 2, или сечением треугольно упакованных стержней (см. рис. 3)). Используя параметр решетки  $a_{eq}$  и решеточное волновое число  $q = 2\pi/a_{eq}$ , запишем вектора обратной решетки для треугольной структуры:

$$\mathbf{q}_1 = -q \left( \frac{\sqrt{3}}{2} \mathbf{i}_1 + \frac{1}{2} \mathbf{i}_2 \right), \quad (18)$$

$$\mathbf{q}_2 = q \mathbf{i}_2, \quad \mathbf{q}_3 = 0,$$

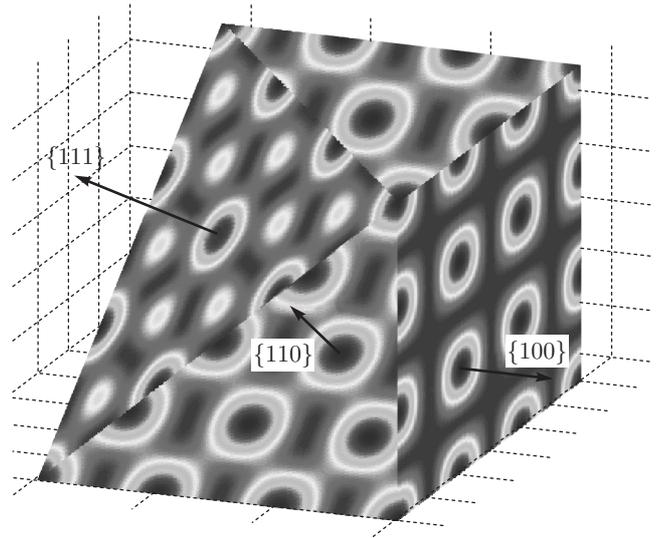


Рис. 2. Распределение атомной плотности объемно-центрированной кристаллической решетки и ее сечения в плоскостях  $\{111\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{100\}$ . Расчет сделан по уравнению (13) с коэффициентами (45), соответствующими векторам объемно-центрированной решетки. В сечении плоскостью  $\{110\}$  ясно видна треугольная структура, описанная уравнениями (25) для области triangles на рис. 4

где  $\mathbf{i}_1$  и  $\mathbf{i}_2$  — единичные векторы. Вектор  $\mathbf{G}_{klm}$ , задаваемый выражением (14) для двумерного пространства, имеет вид  $m\mathbf{q}_3 = 0$  при множителях векторов обратной решетки самого низкого порядка:

$$(k, l) = (1, 0); (0, 1); (-1, -1). \quad (19)$$

Принимая из соображений удобства расчетов амплитуды  $\eta_{klm} = 4\eta$ , получим общее волновое решение (13) и (14) для треугольной структуры:

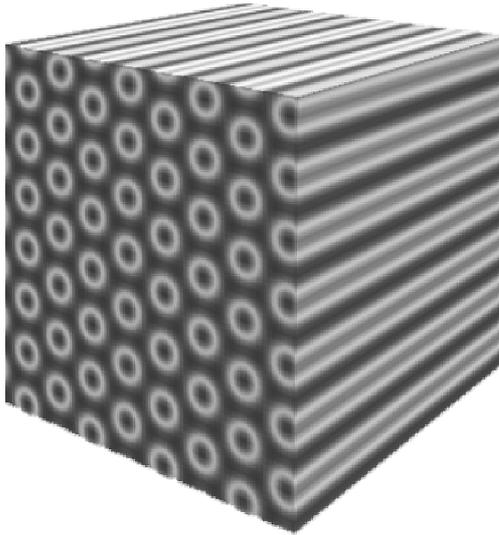
$$n = n_0 + 4\eta \left[ \frac{1}{2} \cos(qy) - \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}qx\right) \cos\left(\frac{q}{2}y\right) \right]. \quad (20)$$

Сравнивая выражение (20) с аналогичной записью амплитудного представления треугольной структуры (40) из работы [12]

$$n_t = A_t \cos(q_t x) \cos\left(\frac{q_t y}{\sqrt{3}}\right) - \frac{A_t}{2} \cos\left(\frac{2q_t y}{\sqrt{3}}\right) + n_0,$$

отметим, что они идентичны при использовании замены  $q = 2q_t/\sqrt{3}$  и  $A_t = 4\eta$ .

Учитывая амплитудное представление треугольной структуры (20), запишем свободную энергию (1)



**Рис. 3.** Распределение атомной плотности в виде стержневой структуры. Расчет сделан по уравнению (13) с коэффициентами (25), соответствующими векторам обратной решетки стержневой структуры. Грани куба показывают сечения с двумерной гексагональной и полосчатой структурами. Полосчатая структура соответствует области stripes на рис. 4

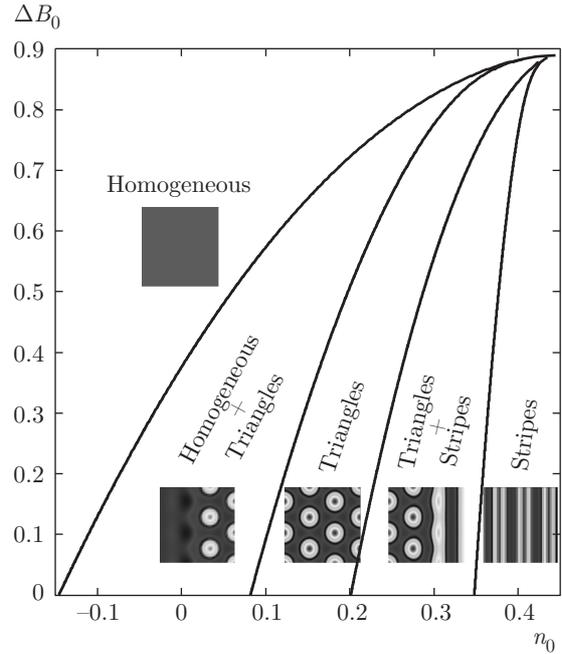
для области пространства, соответствующей объему элементарной ячейки треугольной структуры:

$$F(n, T) = \int_0^{2\pi/\sqrt{3}q} \frac{\sqrt{3}q}{2\pi} dx \int_0^{2\pi/q} \frac{q}{2\pi} dy \int_0^{2\pi/q} \frac{q}{2\pi} dz \times \left( B_0^\ell \frac{n^2}{2} + B_0^x \frac{n}{2} (2\nabla^2 + \nabla^4) n - 2a \frac{n^3}{3} + 15v \frac{n^4}{4} \right). \quad (21)$$

Выбор пределов интегрирования в (21) обусловлен размерами элементарной ячейки периодической структуры. Также отметим, что оператор набла  $\nabla$  уже промасштабирован на коэффициент  $R_1$ .

Минимизируя теперь свободную энергию (21) по волновому числу  $q$ , получим его равновесные значения  $q_{eq} = 0, 1, -1$ . Поскольку имеет смысл только волновое число  $q = q_{eq} = 1$ , подставим его в выражение свободной энергии (21). В результате свободная энергия треугольной структуры примет вид

$$F_{tr}(n_0, \eta) = \eta^2 (3\Delta B_0 - 12an_0 + 135vn_0^2) + \eta^3 (-8a + 180vn_0) + \eta^4 \frac{675}{2} v + B_0^\ell \frac{n_0^2}{2} - 2a \frac{n_0^3}{3} + 15v \frac{n_0^4}{4}, \quad (22)$$



**Рис. 4.** Диаграмма сосуществования гомогенной, треугольной и полосчатой структур в широком диапазоне управляющего параметра  $\Delta B_0$ . Для решения системы (30) параметры  $a = 1, v = 0.1, B_0^\ell = 1$  заданы из работы [14]

где индекс «tr» обозначает треугольную структуру (triangles). Далее минимизируем (22) по отношению к амплитуде  $\eta$ :

$$\frac{\partial F_{tr}(n_0, \eta)}{\partial \eta} = \eta(-24an_0 + 270n_0^2 + 6\Delta B_0) + \eta^2(-24a + 540vn_0) + \eta^3 180vn_0 = 0. \quad (23)$$

Полученное уравнение (23) имеет следующие корни:

$$\eta = 0; \quad \frac{2a - 45vn_0}{225v} \pm \frac{(4a^2 + 720avn_0 - 8100v^2n_0^2 - 225v\Delta B_0)^{1/2}}{225v}. \quad (24)$$

Из набора решений (24) выберем только положительный корень (как имеющий физический смысл) и подставим его в уравнение (22). В результате получим конечный вид функционала свободной энергии  $F_{tr}(n_0, \Delta B_0)$  треугольной структуры.

### 3.3. Полосчатая структура

Полосчатая структура представляет собой двумерную проекцию слоистой трехмерной периодической структуры (см. рис. 3). Для полосчатой структуры векторы обратной решетки будут иметь вид

$$\mathbf{q}_1 = q\mathbf{i}_1, \quad \mathbf{q}_2 = 0, \quad \mathbf{q}_3 = 0. \quad (25)$$

Тогда, используя общее волновое решение (13) и (14), получим частное амплитудное представление для полосчатой структуры:

$$n = n_0 + 4\eta \cos(qx). \quad (26)$$

Для нахождения свободной энергии полосчатой структуры запишем пределы интегрирования и подставим амплитудное представление (26) в функционал (1):

$$F(n, T) = \int_0^{2\pi/q} \frac{q}{2\pi} dx \int_0^{2\pi/q} \frac{q}{2\pi} dy \int_0^{2\pi/q} \frac{q}{2\pi} dz \times \\ \times \left( B_0^\ell \frac{n^2}{2} + B_0^x \frac{n}{2} (2\nabla^2 + \nabla^4) n - 2a \frac{n^3}{3} + 15v \frac{n^4}{4} \right). \quad (27)$$

Здесь также отметим, что оператор набла  $\nabla$  уже промасштабирован на коэффициент  $R_1$ . Далее минимизируем свободную энергию (27) по  $q$  и находим  $q_{eq} = 0, 1, -1$ . Отсюда, при  $q_{eq} = 1$ , свободная энергия (27) есть

$$F_{str}(n_0, \eta) = \eta^2 (4\Delta B_0 - 16an_0 + 180vn_0^2) + \\ + \eta^4 360v + B_0^\ell \frac{n_0^2}{2} - 2a \frac{n_0^3}{3} + 15v \frac{n_0^4}{4}, \quad (28)$$

где индекс «*str*» обозначает полосчатую структуру (stripes). Теперь минимизируем (28) по  $\eta$ , что дает корни:

$$\eta = 0; \quad \pm \frac{\sqrt{5}\sqrt{v(4an_0 - 45v^2n_0^2 - \Delta B_0)}}{30v}. \quad (29)$$

Выбирая положительный корень и подставляя его в свободную энергию (28), получим конечную форму свободной энергии  $F_{str}(n_0, \Delta B_0)$  для полосчатой структуры.

#### 4. ДИАГРАММА ДВУМЕРНЫХ СТРУКТУР

Определив структурные состояния (см. разд. 3), построим диаграмму сосуществования двумерных структур через полученные выше выражения свободных энергий каждой из фаз  $F_h(n_0, \Delta B_0)$ ,  $F_{tr}(n_0, \Delta B_0)$ ,  $F_{str}(n_0, \Delta B_0)$ . Для этого запишем правило площадей Максвелла [2, 12] и разрешим уравнения для всего диапазона значений управляющего параметра  $0 \leq \Delta B_0 \leq 0.9$ :

$$\mu_{tr}(n_{otr}, \Delta B_0) = \mu_h(n_{0h}, \Delta B_0), \\ F_{tr} - F_h = \mu_h(n_{0h}, \Delta B_0)(n_{otr} - n_{0h}), \\ \mu_{tr}(n_{otr}, \Delta B_0) = \mu_{str}(n_{0str}, \Delta B_0), \\ F_{tr} - F_{str} = \mu_{str}(n_{0str}, \Delta B_0)(n_{otr} - n_{0str}). \quad (30)$$

В системе уравнений (30) определено, что  $\mu \equiv \partial F / \partial n|_{n=n_0}$  — химический потенциал данной структуры.

Визуализация решения системы уравнений (30) представлена на рис. 4. Здесь показана диаграмма равновесных структур, к которым должны эволюционировать метастабильные состояния при данных значениях управляющего параметра  $\Delta B_0$  и средней атомной плотности  $n_0$ . Как видно из рис. 4, для каждого выбранного интервала значений параметров  $(\Delta B_0, n_0)$  может существовать только определенная структура или могут взаимно сосуществовать только две структуры. Действительно, при некотором фиксированном значении  $\Delta B_0$  постепенное увеличение средней плотности  $n_0$  приводит ко все более плотной структуре в равновесии: жидкость  $\rightarrow$  треугольная структура  $\rightarrow$  полосчатая структура. Если зафиксировать плотность  $n_0$  и увеличивать параметр  $\Delta B_0$ , получим переход к однородному состоянию, т.е. к жидкости. Поскольку параметр  $\Delta B_0$  характеризует растяжение в системе (как разность между сжимаемостью и модулем упругости), при наибольших значениях параметра  $\Delta B_0$  энергетически выгодна структура с наибольшим расстоянием между атомами, т.е. в итоге образуется жидкость. Также отметим, что выбор значений коэффициентов  $a$  и  $v$  свободной энергии существенно влияет на допустимые значения параметров  $(\Delta B_0, n_0)$ . Поэтому для описания кристаллов различной сингонии определение этих коэффициентов имеет важное практическое значение [18].

#### 5. ДИАГРАММА ТРЕХМЕРНЫХ СТРУКТУР

Используя метод построения диаграммы двумерных структур (см. разд. 4), покажем его применимость для пространственно трехмерного случая сосуществования однородной жидкости и объемно-центрированной решетки (ОЦК-решетки) на примере расплава и кристалла железа. Отметим, в частности, что определение условий равновесия между расплавом и ОЦК-модификацией кристалла железа является отдельной специфической задачей при атомистическом моделировании, которая решается с помощью квантово-молекулярно-динамических расчетов [24]. В рамках модели кристаллического фазового поля эта задача решается через анализ свободной энергии (1) в однододовом приближении (2):

$$F = \int \left[ (B_0^\ell - B_0^x) \frac{n^2}{2} - 2a \frac{n^3}{3} + 15v \frac{n^4}{4} \right] dV + \int B_0^x \frac{n}{2} (1 + R_1^2 \nabla^2)^2 n dV. \quad (31)$$

В функционале (31) определим теперь значения коэффициентов  $B_0^\ell$ ,  $B_0^x$  и  $R_1$ , а также значения параметров  $a$  и  $v$  для ОЦК-решетки железа.

### 5.1. Параметры ОЦК-решетки железа

Воспользуемся теорией функционала плотности [25–27], в рамках которой уравнения (1) и (31) можно получить, разложив свободную энергию Гельмгольца в ряд Тейлора вокруг средней атомной плотности расплава  $\bar{\rho}$ . Действительно, для суммы потенциалов жидкости и кристалла

$$F = \int d\mathbf{r} [(1 + n(\mathbf{r})) \ln(1 + n(\mathbf{r})) - n(\mathbf{r})] - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}) C^{(2)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) n(\mathbf{r}') \quad (32)$$

используем разложение

$$(1 + n) \ln(1 + n) - n \approx \frac{1}{2} n^2 - \frac{2}{3} a n^3 + \frac{15}{4} v n^4, \quad (33)$$

в котором коэффициенты выбраны так, чтобы соответствовать коэффициентам плотности свободной энергии в функционале (31). Определение этих коэффициентов позволяет производить калибровку функционала свободной энергии для железа.

Плотность свободной энергии во втором интеграле (32) запишем теперь в обратном пространстве  $k$ -векторов через двухточечную корреляционную функцию для кристалла следующим образом:

$$\frac{C^{(2)}(k)}{\bar{\rho}} \approx -C_0 + C_2 k^2 - C_4 k^4. \quad (34)$$

Коэффициенты  $C_0, C_2, C_4$  служат для подгонки функционала под первый пик парной корреляционной функции в пространстве  $k$ -векторов, а структурный фактор определен как

$$S(k) = 1/[1 - \bar{\rho} C(k)], \quad (35)$$

где  $C(k)$  — корреляционная функция. Тогда функционал (32) с учетом (33) и (34) примет вид

$$F \approx \int \left( \frac{n^2}{2} - 2a \frac{n^3}{3} + 15v \frac{n^4}{4} \right) dV + \int \left[ \frac{n}{2} (\bar{\rho} C_0 + \bar{\rho} C_2 \nabla^2 + \bar{\rho} C_4 \nabla^4) n \right] dV, \quad (36)$$

который легко преобразуется к форме

$$F \approx \int \left( \frac{1 + \bar{\rho} C_0}{2} n^2 - 2a \frac{n^3}{3} + 15v \frac{n^4}{4} \right) dV + \int \frac{\bar{\rho} C_2^2}{8C_4} n \left( 4 \frac{C_4}{C_2} \nabla^2 + 4 \frac{C_4^2}{C_2^2} \nabla^4 \right) n dV. \quad (37)$$

Введем коэффициенты

$$B_0^\ell = 1 + \bar{\rho} C_0, \quad B_0^x = \bar{\rho} C_2^2 / 4C_4, \quad R_1 = \sqrt{2|C_4|/C_2}, \quad (38)$$

где, как и прежде,  $R_1$  — масштаб преобразования операторов. Подставляя (38) в (37), окончательно получим функционал

$$F \approx \int \left( B_0^\ell \frac{n^2}{2} - 2a \frac{n^3}{3} + 15v \frac{n^4}{4} \right) dV + \int B_0^x \frac{n}{2} (2R_1^2 \nabla^2 + R_1^4 \nabla^4) n dV, \quad (39)$$

полностью соответствующий функционалу свободной энергии (1) или (31).

Используя результаты работы [15], получим следующие значения констант:  $1/S(k_m) = 1 - C(k_m) = 0.332$  и  $C''(k_m) = -10.40 \text{ \AA}^2$ . Здесь  $S(k_m)$  — структурный фактор (35), вычисленный при критическом волновом числе  $k_m = 2.985 \text{ \AA}^{-1}$ . При этом как  $k_m$ , так и коэффициент  $C''(k_m)$  определяют основной (первый) пик корреляционной функции и аппроксимируют огибающую атомной плотности элементарной ячейки в ОЦК-решетке железа. В этом случае найдем коэффициенты корреляционной функции (34) следующим образом:  $C_0 = 10.9153/\bar{\rho}$ ,  $C_2 = 2.6/\bar{\rho} \text{ \AA}^2$ ,  $C_4 = 0.1459/\bar{\rho} \text{ \AA}^4$ , при референтной плотности расплава железа  $\bar{\rho} = 0.0801 \text{ \AA}^{-3}$  [15, 18].

Теперь параметры для функционала (31) есть

$$\Delta B_0 = B_0^\ell - B_0^x = 1 + \bar{\rho}(C_0 - C_2^2/4C_4), \quad (40)$$

$$a = \frac{3}{16S(k_m)u_s}, \quad v = \frac{4}{15 \cdot 3 \cdot 60S(k_m)u_s^2}, \quad (41)$$

где  $S(k_m) = 3.012048$ ,  $u_s = 0,72$  — равновесное значение амплитуды, а параметры  $B_0^x$  и  $R_1$  определены выражениями (38).

## 5.2. Условия существования жидкости и ОЦК-кристалла

Для удобства дальнейших расчетов, в функционале (31) проведем замену

$$\begin{aligned}\tilde{n} &= \sqrt{\frac{15v}{R_1^4 B_0^x}} \left( n - \frac{2a}{45v} \right), \\ \varepsilon &= \frac{1}{R_1^4 B_0^x} \left( \frac{4a^2}{45v} - \Delta B_0 \right),\end{aligned}\quad (42)$$

где  $\tilde{n}$  — перенормированная безразмерная плотность и  $\varepsilon$  — относительная температура

$$\varepsilon = \frac{T_c - T}{T}, \quad (43)$$

которая определяет меру захода за температуру перехода  $T = T_c$  и связь между упругими свойствами системы через величины  $\Delta B_0$  и  $B_0^x$ . Тогда свободная энергия (31) примет более удобный и компактный вид:

$$\mathfrak{F} = \int \left( \frac{\tilde{n}}{2} [-\varepsilon + (1 + \nabla^2)^2] \tilde{n} + \frac{\tilde{n}^4}{4} \right) dV. \quad (44)$$

При переходе от функционала (31) к функционалу (44) было учтено, что все константы или линейные вклады по  $\tilde{n}$  могут быть опущены без потери точности и корректности анализа, поскольку они не дают вклада в уравнение модели кристаллического фазового поля с консервативным параметром порядка, которое в стационарном случае имеет вид (12). Отметим также, что коэффициент  $R_1$  сокращается при получении свободной энергии (44).

В трехмерном случае ОЦК-структура может быть представлена через равновесный параметр решетки  $a_{eq}$  и решеточное волновое число  $q = 2\pi/a_{eq}$ , используемые для векторов обратной решетки:

$$\begin{aligned}\mathbf{q}_1 &= \frac{q}{2} (\mathbf{i}_1 + \mathbf{i}_2 - \mathbf{i}_3), \\ \mathbf{q}_2 &= \frac{q}{2} (\mathbf{i}_1 - \mathbf{i}_2 + \mathbf{i}_3), \\ \mathbf{q}_3 &= \frac{q}{2} (-\mathbf{i}_1 + \mathbf{i}_2 + \mathbf{i}_3),\end{aligned}\quad (45)$$

где  $\mathbf{i}_1$ ,  $\mathbf{i}_2$  и  $\mathbf{i}_3$  — единичные векторы. Тогда общее решение (13) с учетом (45) дает амплитудное представление ОЦК-структуры в форме

$$\begin{aligned}\tilde{n} &= n_0 + 4\eta [\cos(qx) \cos(qy) + \\ &+ \cos(qx) \cos(qz) + \cos(qy) \cos(qz)].\end{aligned}\quad (46)$$

Свободная энергия (44) с учетом (46) для элементарной ячейки ОЦК-решетки примет вид

$$\begin{aligned}F(\tilde{n}, T) &= \int_0^{2\pi/q} \frac{q}{2\pi} dx \int_0^{2\pi/q} \frac{q}{2\pi} dy \int_0^{2\pi/q} \frac{q}{2\pi} dz \times \\ &\times \left[ (1 - \varepsilon) \frac{\tilde{n}^2}{2} + \frac{\tilde{n}}{2} (2\nabla^2 + \nabla^4) \tilde{n} + \frac{\tilde{n}^4}{4} \right].\end{aligned}\quad (47)$$

Минимизируя свободную энергию (47) по волновому числу  $q$ , получим его равновесные значения  $q_{eq} = 0, \sqrt{2}/2, -\sqrt{2}/2$ . Подставляя теперь положительный корень волнового числа  $q = q_{eq} = \sqrt{2}/2$  в выражение свободной энергии (47), после интегрирования получим

$$\begin{aligned}F_{bcc}(n_0, \eta) &= \eta^2 (18n_0^2 - 6\varepsilon) + \\ &+ 48\eta^3 n_0 + 135\eta^4 + \frac{n_0^2}{2} (1 - \varepsilon) + \frac{n_0^4}{4},\end{aligned}\quad (48)$$

где индекс «bcc» обозначает структуру ОЦК-решетки. Далее минимизируем (48) по отношению к амплитуде  $\eta$ :

$$\begin{aligned}\frac{\partial F_{bcc}(n_0, \eta)}{\partial \eta} &= \\ &= \eta(-12\varepsilon + 36n_0^2) + 144\eta^2 n_0 + 540\eta^3 = 0.\end{aligned}\quad (49)$$

Полученное уравнение (49) имеет следующие корни:

$$\eta = 0; \quad -\frac{2n_0}{15} \pm \frac{\sqrt{-11n_0^2 + 5\varepsilon}}{15}. \quad (50)$$

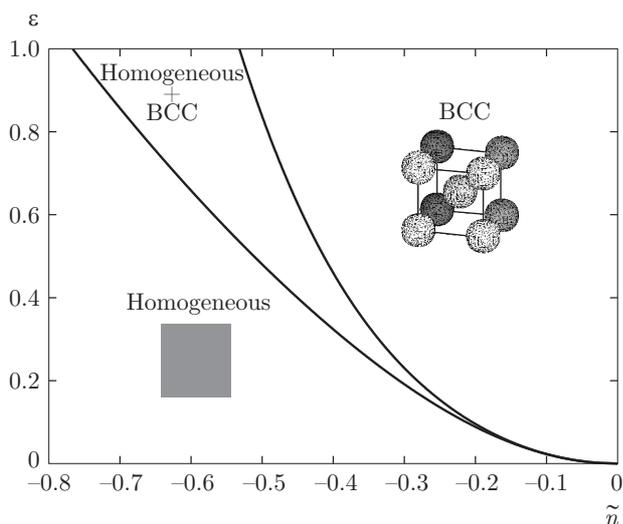
Из набора решений (50) выберем положительный корень и подставим его в уравнение (48). В результате получим конечный вид функционала свободной энергии  $F_{bcc}(n_0, \Delta B_0)$  структуры ОЦК-решетки.

Для построения структурной диаграммы в системе жидкость–ОЦК-кристалл запишем правило площадей Максвелла (подобно уравнениям (30)):

$$\begin{aligned}\mu_{bcc}(n_{0bcc}, \varepsilon) &= \mu_h(n_{0h}, \varepsilon), \\ F_{bcc} - F_h &= \mu_h(n_{0h}, \varepsilon)(n_{0bcc} - n_{0h}).\end{aligned}\quad (51)$$

Здесь свободная энергия  $F_h$  и химический потенциал жидкости  $\mu_h = \partial F_h / \partial n|_{n=n_{0h}}$  определены выражением (17) с учетом его безразмерного вида. Разрешая систему (51) относительно средней плотности ОЦК-структуры  $n_{0bcc}$  и средней плотности однородной структуры  $n_{0h}$ , получим области существования плотностей  $\tilde{n}$  жидкого или ОЦК-кристалла железа для различной температуры  $\varepsilon$ .

Рисунок 5 демонстрирует области существования однородной жидкой фазы и кристаллической ОЦК-структуры в координатах «нормированная средняя атомная плотность  $\tilde{n}$ –безразмерная температура  $\varepsilon$ » как решение системы уравнений (51).



**Рис. 5.** Диаграмма сосуществования трехмерной однородной жидкости (homogeneous) и ОЦК-решетки (BCC) в координатах безразмерной температуры  $\varepsilon$  и безразмерной средней плотности  $\tilde{n}$

Очевидно, при определении различных векторов (45) в решении (13) (например, для гранецентрированной или гексагональной плотноупакованной решетки) диаграмма на рис. 5 должна быть дополнена областями существования других трехмерных структур. Это подтверждается численным решением трехмерного нестационарного уравнения кристаллического фазового поля [28]. С помощью значений параметров (40) и (41), а также преобразований (42), диаграмма на рис. 5 перестраивается для размерных величин и параметров, в частности, определяется температура равновесного сосуществования расплава железа и его высокотемпературной кристаллической ОЦК-модификации.

## 6. ОСОБЕННОСТИ АППРОКСИМАЦИИ МОДЕЛИ ФАЗОВОГО ПОЛЯ

### 6.1. Общность моделей

Используемая в настоящей работе модель кристаллического фазового поля (КФП-модель) основана на анализе свободной энергии (1) в форме Бразовского [5]. Эта форма свободной энергии позволяет описывать переход в периодическое состояние и формально математически идентична форме, необходимой для построения теории слабой кристаллизации (ТСК). Обе эти теории описывают переход первого рода из-за наличия кубического члена в плотности свободной энергии (4), как показано в

разд. 2. При такой формальной общности, эти две теории содержат соответственно подобные решения. Например, для двумерного пространства имеем, что (1) изотропные фазы (решения для жидкости) совпадают полностью; (2) гексагональная кристаллическая фаза в ТСК [29] соответствует треугольной структуре в КФП-модели (см. разд. 3.2); наконец, (3) смектическая фаза в ТСК [29], как фаза с одномерной модуляцией плотности атомов, соответствует полосчатой структуре в КФП-модели (см. разд. 3.3).

Как для коротковолнового поля атомной плотности в ТСК, так и для длинноволнового поля плотности в КФП-модели, коэффициенты  $a$  и  $v$  в разложении (4) можно принять непостоянными, но зависящими от волновых векторов различных направлений кристаллической решетки [6, 30]. Например, коэффициент  $v$  в общем случае зависит от углов между волновыми векторами направлений решетки. В этом случае, диаграмма структур может становиться богаче и разнообразнее диаграмм, полученных в настоящей работе. В частности, можно найти, что [6] (a) диаграмма двумерных структур, показанная на рис. 4, будет дополнена возможными типами квазикристаллической решетки икосаэдрического типа; (b) минимизация свободной энергии по углам между волновыми векторами дополнит диаграмму трехмерных структур (см. рис. 5) различными видами ОЦК-решетки (BCC-lattice-type), столбчатыми и изогнутыми структурами, а также решетками ромбоэдрической и гранецентрированной модификации (как для переходов жидкость-смектическая фаза [31]).

### 6.2. Различия ТСК- и КФП-моделей

Существует, однако, разница в теоретических приближениях ТСК- и КФП-моделей. В частности, решения ТСК являются реальными решениями для коротковолновых пространственных процессов в противоположность решениям КФП-модели, описывающим периодическую структуру с информацией об упругости, дислокациях и т.д. на больших масштабах. В этом смысле КФП-модель является длинноволновым теоретическим описанием (как и любая другая модель фазового поля [13]), в котором предсказания на масштабах коротких длин не являются теоретически точными и практически надежными. Действительно, ТСК предполагает, что решения справедливы в диапазоне определения параметра порядка  $n \equiv \rho_{short}/\rho$ , где  $\rho$  — длинноволновая компонента плотности, а  $\rho_{short}$  — ее ко-

ротковолновая компонента [32]. Анализ решений и диаграмм структур в ТСК (см., например, работу [33]) выполняется для  $n_0 = 0$  — нулевого среднего в жидкости и  $n_0 \neq 0$  — ненулевого среднего значения, соответствующего периодической модуляции плотности с периодом решетки в кристаллических веществах [32] или межмолекулярного расстояния в смектиках [34]. Из этого определения следует малость среднего, возникающего вблизи слабо кристаллизационного фазового перехода:  $n_0 \ll 1$ . В противоположность этому, длинноволновость определения параметра порядка в КФП-модели как относительной разности локальной атомной плотности и плотности жидкости,  $n \equiv (\rho - \bar{\rho})/\bar{\rho}$ , позволяет рассматривать решения при среднем  $n_0 > 0$  без его ограничения малыми значениями относительно единицы.

В ТСК-модели вклад кубического слагаемого в свободной энергии (4) мал, поскольку мало значение параметра  $a$ . При этом в точке фазового перехода скачок плотности (11) невелик (так как  $\Delta n \propto a$ ), и сам переход становится почти непрерывным. Принципиальное значение для инициирования и продолжения кристаллизации в этом случае имеет вклад от термодинамических флуктуаций. Именно в этом смысле говорят о кристаллизации как о «слабом переходе», при котором термодинамические флуктуации существенно влияют на его динамику и на диаграмму структур [30]. В дополнение к этой теории КФП-модель учитывает также, что кристаллизация может быть описана при немалой величине параметра  $a$ , значимой величине скачка плотности (11) и при небольшом влиянии термодинамических флуктуаций в самом процессе кристаллизации. Поэтому КФП-модель также позволяет описывать кристаллизацию как «сильный переход».

### 6.3. Роль флуктуаций в ТСК- и КФП-моделях

Приведенные решения и диаграммы структур для КФП-модели (см. разд. 3, 4) получены в приближении среднего поля. Это, очевидно, означает пренебрежение флуктуациями в системе.

Флуктуации в КФП-модели должны быть включены для зарождения новой фазы [35], а также, как минимум, для начала динамики превращения (так как переохлажденная, метастабильная жидкость не завердевает без флуктуаций также в теории сильной кристаллизации). Для последующего развития процесса перехода флуктуации могут быть опущены из анализа решений КФП-модели, поскольку ко-

эффициент  $2a$  при кубическом слагаемом в плотности энергии (4) может быть не малым по сравнению с единицей [14]. Действительно, коэффициент  $2a/3$  определяет высоту барьера между фазами и при  $2a/3 \sim 1$  существенно увеличивает глубину минимумов плотности свободной энергии, уменьшает роль термодинамических флуктуаций, но увеличивает роль движущей силы перехода «жидкость–кристалл».

В противоположность КФП-модели, ТСК предполагает, что дополнительным условием для почти непрерывного перехода первого рода является именно малость коэффициента при кубическом слагаемом плотности свободной энергии (4) по сравнению с единицей [6, 32]. В этом смысле, при уменьшении управляющего параметра  $\Delta B_0$  (т.е. при подходе к точке фазового перехода) роль термодинамических флуктуаций в ТСК становится определяющей.

Специальную роль в ТСК играют тепловые флуктуации, поскольку они связаны с возникновением точечных дефектов, могущих нарушить внутреннюю упорядоченность структуры. Например, как показывает анализ ТСК для двумерной геометрии пленок [29], дислокации и ассоциированные с ними тепловые флуктуации не разрушают порядок смектической фазы на масштабе

$$L \lesssim r_c \exp(B_0^x/R_1^2 \Delta_g). \quad (52)$$

(Здесь и ниже все выражения приводятся в обозначениях параметров функции свободной энергии (4) с учетом оператора (2) для одномодового приближения.) Масштаб устойчивости  $L$  смектика, определяемый условием (52), намного превышает радиус  $r_c$  ядра дислокации, поскольку должно выполняться одно из условий применимости ТСК:

$$\frac{R_1^2 \Delta_g}{B_0^x} \ll 1. \quad (53)$$

В этом условии щель  $\Delta_g$  (gap) оценивается во флуктуационной области как [6]

$$\Delta_g \sim \left( \frac{T^2 v^2}{B_0^x R_1^6} \right)^{1/3}, \quad (54)$$

или с учетом соотношений между параметрами теории (см. § 2.3.4 в обзоре [6]) получим

$$\Delta_g \sim a \left( \frac{T}{B_0^x R_1^3} \right)^{1/3}. \quad (55)$$

Из условий (52)–(55) видно, что с ростом температуры  $T$ , масштаб устойчивости  $L$  смектической упо-

рядоченной фазы уменьшается. На масштабах больших  $L$  трансляционный порядок смектической фазы нарушается и, например, она может становиться однородной фазой [29].

Смектическая фаза с трансляционной симметрией соответствует полосчатой структуре в КФП-модели (см. разд. 3.3). Выполнив анализ тепловых флуктуаций по аналогии с работами [6] и [29] уже для КФП-модели, получим оценку влияния дислокаций на разупорядочение полосчатой структуры. Тогда, подставляя выражение (55) в условие для устойчивого масштаба (52), получим

$$L \lesssim r_c \exp\left(\frac{(B_0^x)^{4/3}}{aR_1 T^{1/3}}\right)^{1/4}. \quad (56)$$

В длинноволновой КФП-модели параметр  $a$  может быть не мал, сравним с единицей и в этом случае масштаб устойчивости (56) уменьшается с ростом параметра  $a$  по экспоненте как  $L \sim r_c \exp(a^{-1/4})$ . Это эффективное пространственное уменьшение устойчивости полосчатой структуры по отношению к тепловым флуктуациям является вполне естественным результатом, который, очевидно, демонстрирует разницу коротковолнового описания в рамках ТСК и длинноволнового описания с использованием КФП-модели.

#### 6.4. Теория двумерного плавления и КФП-модель

Диаграмма двумерных структур, построенная на рис. 4 на основании анализа свободной энергии (1), предсказывает устойчивые структуры, образующиеся при кристаллизации и плавлении в КФП-модели. Фиксируя управляющий параметр  $\Delta B_0$  на диаграмме рис. 4, можно проследить изменение структуры с увеличением средней атомной плотности  $n_0$  в случае кристаллизации или с уменьшением атомной плотности в случае плавления. В обоих этих случаях превращение, описываемое изменением свободной энергии (1), определяется сценарием фазового перехода первого рода, при котором атомная плотность  $n$  претерпевает разрыв и изменяется скачком в самой точке фазового перехода. Действительно, разрывное изменение плотности  $n$ , описываемое выражением (11), характеризует плавление (кристаллизацию) как фазовый переход первого рода, соответствующий сценариям перехода в пространственно трехмерных системах [36–38]. Однако применительно к пространственно двумерному случаю, многочисленные эксперименты свидетельствуют в пользу

непрерывности плавления плоских пленок как фазового перехода второго рода (см. разд. IV в обзоре [39]). Поэтому для описания двумерного плавления используется сценарий фазового перехода Березинского – Костерлица – Таулесса (Berezinski–Kosterlitz–Thouless, БКТ-теория), который изначально был сформулирован и развит для непрерывного перехода сверхтекучая–нормальная жидкость в пленке гелия-4 [40–43]. БКТ-теория широко используется для анализа и интерпретации экспериментальных данных, например, для интерпретации динамических свойств тонких пленок [44] или оценок сверхпроводящего состояния монокристаллов [45].

Процесс плавления в рамках БКТ-теории описан как двойная последовательность непрерывного изменения топологического порядка твердой фазы пленки [46]. При начальном нагреве происходит диссоциация дислокационных пар, которая переводит кристалл в гексатическую фазу, имеющую жидко-кристаллическую структуру с образованием дисклинаций. Последующая диссоциация образованных дисклинационных пар при дальнейшем увеличении температуры ведет к формированию изотропной жидкой фазы. В БКТ-теории этот сценарий применяется, например, для анализа плавления по границам двумерных зерен введением двух параметров порядка, ответственных за два различных типа топологических дефектов (дислокаций и дисклинаций).

Плавление по границам зерен на дислокациях также было описано с использованием численного моделирования уравнений КФП-модели [2, 47, 48]. Это позволило определить равновесные и метастабильные конфигурации границ зерен, как только в КФП-модели были учтены симметрия кристалла, упругие/пластические эффекты и дислокации. В частности, численное моделирование дислокационного перемещения позволило выявить механизм плавления на границах зерен в трехмерных образцах [47]. Каждая изолированная дислокация перемещается, расплавляя границу в радиальном направлении от своего ядра, поскольку локализованный избыток упругой энергии обратно пропорционален радиусу плавления. Процесс перемещения дислокаций продолжается до слияния соседних «предплавленных» областей внутри границ зерен. Такое описание выполнено с разрывным изменением параметра порядка в точке фазового перехода первого рода, что совпадает с описанием атомистического механизма плавления, индуцированного структурным разупорядочиванием по границам зерен [38, 49]. Более того, выявленный при моделировании меха-

низм в целом подтверждает феноменологическую схему плавления и результаты экспериментов для трехмерных металлических образцов [50]. Механизм плавления в двумерных системах и возможность непрерывного изменения атомной плотности в соответствии с выводами БКТ-теории могут быть предметом дальнейшего анализа в рамках КФП-модели. Таким образом, как показывает анализ БКТ-теории и КФП-модели, плавление в двумерных и трехмерных системах принципиально различается как самим механизмом, так и по условию (не)прерывности изменения параметра порядка (см. обзор [39] и цитируемую литературу в нем).

В заключение отметим, что одним из развитий КФП-модели является одновременное описание структуры и микродефектов с использованием амплитудных уравнений (13). В частности, в работе [8] выполнен многомасштабный анализ для индуцированного напряжением сплавления гетероэпитаксиальных моноатомных слоев. При этом формирование структуры описано на микронных длинах, но с учетом микроскопических эффектов с наноразрешением на атомных масштабах и с учетом несоответствия атомных решеток монослоя и субстрата. В этом случае количественные предсказания суперструктур (полосы (stripes), соты (honeycomb) и треугольники (triangles)) выполнены для двух металлических систем, Cu на Ru(0001) и Cu на Pd(111), в согласии с экспериментальными данными (см. рис. 3 и 4 в работе [8]). Поэтому для учета микроскопических дефектов в мезоскопической динамике структур необходимо комбинирование уравнений КФП-модели и их амплитудных представлений (см. аналитические и численные решения работы [14] и цитируемую литературу в ней).

## 7. ВЫВОДЫ

В работе предложен и развит метод с использованием функционала атомной плотности для описания равновесных структур. С использованием этого метода выведены функционалы свободной энергии для гомогенной, треугольной, полосчатой двумерных (плоских) структур. С использованием термодинамического правила Максвелла построена структурная диаграмма в широкой области значений управляющего параметра. Предложенный метод позволяет расширить диаграммное описание на случай трехмерных пространственных структур, примером которых может служить объемно-центрированная кристаллическая решетка (рис. 2) и стержневая структура (рис. 3).

На основе развиваемого метода построена диаграмма трехмерных структур при равновесном сосуществовании однородной жидкой фазы и объемно-центрированной решетки железа. Приведен вывод функционала свободной энергии из теории функционала плотности. Модель кристаллического фазового поля качественно сопоставлена с теорией слабой кристаллизации и выводами из теории двумерного плавления.

Авторы благодарят Кеннета Элдера (Kenneth Elder) за постоянные и полезные дискуссии по теме настоящей работы. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-29-10282-офи\_м). Работа одного из соавторов (Н. В. К.) выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-02-01149А).

## ЛИТЕРАТУРА

1. K. R. Elder, M. Katakowski, M. Haataja et al., *Phys. Rev. Lett.* **88**, 245701 (2002).
2. K. R. Elder and M. Grant, *Phys. Rev. E* **70**, 051605 (2004).
3. K. R. Elder, N. Provatas, J. Berry et al., *Phys. Rev. B* **75**, 064107 (2007).
4. L. D. Landau, *Phys. Z. Sowjet.* **11**, 26 (1937).
5. С. А. Бразовский, *ЖЭТФ* **68**, 175 (1975).
6. E. I. Kats, V. V. Lebedev, and A. R. Muratov, *Phys. Rep.* **228**(1–2), 1 (1993).
7. H. Zhang and K. Jiang, *Discrete and Continuous Dynamical Systems B* **19**(2), 607 (2014).
8. K. R. Elder, G. Rossi, P. Kanerva et al., *Phys. Rev. Lett.* **108**, 226102 (2012).
9. P. Galenko, D. Danilov, and V. Lebedev, *Phys. Rev. E* **79**, 051110 (2009).
10. P. K. Galenko and K. R. Elder, *Phys. Rev. B* **83**, 064113 (2011).
11. H. Emmerich, H. Löwen, R. Wittkowski et al., *Adv. Phys.* **61**, 665 (2012).
12. P. K. Galenko, H. Gomez, N. V. Kropotin et al., *Phys. Rev. E* **88**, 013310 (2013).
13. N. Provatas and K. Elder, *Phase-Field Methods in Materials Science and Engineering*, Wiley-VCS, Weinheim (2010).
14. P. K. Galenko, F. I. Sanches, and K. R. Elder, *Physica D: Nonl. Phen.* **308**, 1 (2015).

15. K.-A. Wu and A. Karma, Phys. Rev. B **76**, 184107 (2007).
16. K. R. Elder, Zh.-F. Huang, and N. Provatas, Phys. Rev. E **81**, 011602 (2010).
17. Zh.-F. Huang, K. R. Elder, and N. Provatas, Phys. Rev. E **82**, 021605 (2010).
18. A. Jaatinen, C. V. Achim, K. R. Elder et al., Phys. Rev. E **80**, 031602 (2009).
19. E. Asadi and M. A. Zaeem, Comput. Mat. Sci. **105**, 110 (2015).
20. K.-A. Wu, A. Adland, and A. Karma, Phys. Rev. B **81**, 061601 (2010).
21. E. Asadi, M. A. Zaeem, and M. I. Baskes, JOM **66**(3), 429 (2014).
22. Feng Duan and Jin Guojun, *Introduction to Condensed Matter Physics*, Vol. 1, World Scientific, Singapore (2005).
23. J.-C. Tolédano and P. Tolédano, *The Landau Theory of Phase Transitions*, World Scientific, Singapore (1987).
24. D. Alfe, M. J. Gillan, and G. D. Price, Nature **401**, 462 (1999).
25. T. V. Ramakrishnan and Y. Yussouff, Phys. Rev. B **19**, 2775 (1979).
26. R. Evans, Adv. Phys. **28**, 143 (1979).
27. Y. Singh, Phys. Rep. **207**, 351 (1991).
28. J. Bueno, I. Starodumov, H. Gomez et al., Comput. Mat. Sci. **111**, 310 (2015).
29. В. В. Лебедев, А. Р. Муратов, ФТТ **32**, 837 (1990).
30. С. А. Бразовский, И. Е. Дзялошинский, А. Р. Муратов, ЖЭТФ **93**, 625 (1987).
31. Е. И. Кац, В. В. Лебедев, А. Р. Муратов, ФТТ **30**, 1338 (1988).
32. В. В. Лебедев, *Флуктуационные эффекты в макрофизике*, МЦНМО, Москва (2004).
33. И. Я. Ерухимович, Письма в ЖЭТФ **63**, 436 (1996).
34. Е. И. Кац, В. В. Лебедев, А. Р. Муратов, ФТТ **31**, 189 (1989).
35. G. I. Tóth, G. Tegze, T. Pusztai et al., J. Physics: Condensed Matter **22**, 364101 (2010).
36. T. V. Ramakrishnan, Phys. Rev. Lett. **48**, 541 (1982).
37. H. Kleinert, Phys. Lett. A **95**, 381 (1983).
38. S. T. Chui, Phys. Rev. B **28**, 178 (1983).
39. K. J. Strandburg, Rev. Mod. Phys. **61**, 161 (1988).
40. В. Л. Березинский, ЖЭТФ **59**, 907 (1970).
41. В. Л. Березинский, ЖЭТФ **61**, 1144 (1972).
42. J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless, J. Phys. C: Sol. St. Phys. **5**, L124 (1972).
43. J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless, J. Phys. C: Sol. St. Phys. **6**, 1181 (1973).
44. В. М. Свистунов, А. И. Дьяченко, В. Ю. Таренков и др., Письма в ЖЭТФ **33**, 274 (1981).
45. М. А. Васютин, А. И. Головашкин, Н. Д. Кузьмичев, ФТТ **48**, 2128 (2006).
46. В. I. Halperin and D. R. Nelson, Phys. Rev. Lett. **41**, 121 (1978).
47. J. Berry, K. R. Elder, and M. Grant, Phys. Rev. B **77**, 224114 (2008).
48. J. Mellenthin, A. Karma, and M. Plapp, Phys. Rev. B **78**, 184110 (2008).
49. D. S. Fisher, V. I. Halperin, and R. Morf, Phys. Rev. B **20**, 4692 (1979).
50. M. E. Glicksman and C. L. Vold, Surface Science **31**, 50 (1972).