

$Al_{0,86}Mn_{0,14}$ – ШЕСТИМЕРНЫЙ КРИСТАЛЛ

П.А.Калугин, А.Ю.Китаев, Л.С.Левитов

Рассмотрены общие свойства фаз с точечной группой симметрии икосаэдра и дальним координационным порядком. Обсуждается вероятность их образования при быстром охлаждении жидкости и микроскопическая модель такой фазы.

Исследование сплава $Al_{0,86}Mn_{0,14}$ методом дифракции медленных электронов (ДМЭ) показало, что это вещество обладает точечной симметрией икосаэдра и дальним координационным порядком (способностью когерентно рассеивать падающее излучение), ¹.

Обсудим некоторые общие свойства такой структуры. Пусть однородное состояние оказалось неустойчивым относительно образования волны плотности с икосаэдрической симметрией:

$$\delta \rho(\mathbf{x}) = \rho_0 \sum_{i=1}^6 \cos(k_0(\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{x}) + \alpha_i). \quad (1)$$

Здесь \mathbf{n}_i – единичные векторы, направленные из центра в вершины правильного икосаэдра. Из-за нелинейного взаимодействия волн плотности появятся также гармоники вида $\cos(k_0(N \cdot \mathbf{x}) + \alpha)$, где $N = \sum_{i=1}^6 z_i \mathbf{n}_i$ (z_i – целые числа). Легко проверить, что ни при каком отличном от нуля наборе z_i N не равно нулю, т. е. векторы \mathbf{n}_i линейно независимы над полем рациональных чисел. По этой причине ни одна из фаз α_i не фиксируется нелинейными эффектами, и энергия системы остается неизменной при произвольном выборе шести величин α_i . Это означает наличие шести голдстоуновских мод, три из которых – обычный звук, а остальные – "фазонные" моды, соответствующие смещениям гармоник плотности относительно друг друга. То, какими будут эти моды, звуковыми или диффузионными, зависит от конкретного устройства системы.

Рассмотрим теперь вопрос о том, какова наиболее вероятная симметрия фазы, образующейся при быстром охлаждении однородной системы. Следуя ², разложим свободную энергию слабо неоднородной системы по степеням плотности:

$$\Phi[\rho] = \Phi_2 + \Phi_3 + \dots; \quad \Phi_2 = \sum_{\mathbf{q}} A(|\mathbf{q}|) \rho_{\mathbf{q}} \rho_{-\mathbf{q}} \quad (2)$$

$$\Phi_3 = \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} B(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) \rho_{\mathbf{q}_1} \rho_{\mathbf{q}_2} \rho_{-\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2}$$

и определим значение величины $C = |\Phi_3| / \Phi_2^{3/2}$ для модуляций плотности, соответствующих различным симметриям. Эта величина характеризует высоту "потенциального барьера", который должна преодолеть система при переходе в неоднородное состояние. Примем для простоты, что $A(|\mathbf{q}|) = A_0 + A_1(|\mathbf{q}|/k_0 - 1)^2$, $B(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = B_0$. Далее, согласно ², нужно предположить, что модуляцию плотности следует выбирать в виде $\delta \rho(\mathbf{x}) = \rho_0 \sum \mathbf{x} \cdot \cos(k_0(\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{x}) + \alpha_i)$, где \mathbf{n}_i – набор единичных векторов, обладающий необходимой группой симметрии. При этом предполагается, что высшим гармоникам невыгодно возникать самим по себе, и они образуются за счет нелинейных эффектов. При $A_0 \simeq A_1$ это справедливо, только если волновые векторы высших гармоник существенно отличаются от $k_0 \mathbf{n}_i$. Для случая икосаэдрической симметрии это условие нарушается уже для вторых гармоник (ребро икосаэдра всего на 5% больше расстояния от центра до вершины). Поэтому вывод ² о том, что объемноцентрированная кубическая структура вероятнее икосаэдрической ($C_{\text{о.ц.к.}} / C_{\text{икос}} = \sqrt{5/2}$), представляется неубедительным. Одновременный учет и первых

и вторых гармоник выбором модуляции плотности в виде

$$\delta \rho(\mathbf{x}) = \rho_0 \left(\lambda_1 \sum_{i=1}^6 \cos(k \cdot \mathbf{n}_i \cdot \mathbf{x}) \right) + \lambda_2 \sum_{i,j=1}^6 \cos(k \cdot (\mathbf{n}_i - \mathbf{n}_j) \cdot \mathbf{x}) \quad (3)$$

(второе суммирование происходит по соседним вершинам икосаэдра) приводит к ответу:

$$C_{\text{о.ц.к}} / C_{\text{икос}} > 1 \text{ при } A_1/A_0 > 69. \quad (4)$$

Условие образования икосаэдрической фазы довольно мягкое. Поэтому, хотя эта фаза и метастабильна ⁽¹⁾, образование ее при быстром охлаждении может быть иногда более вероятным, чем образование других фаз.

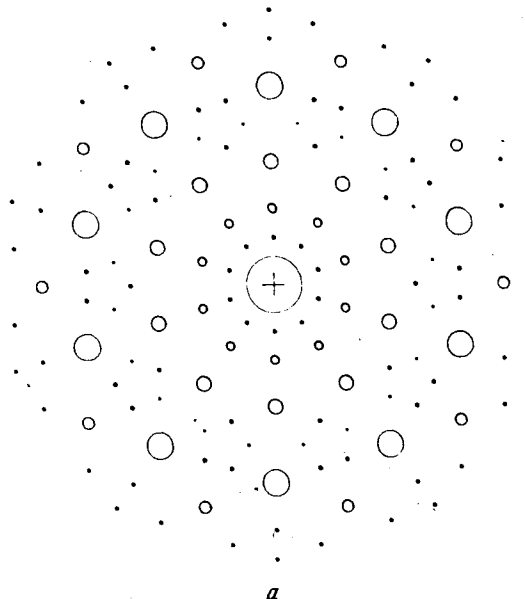
Интересно выяснить, как такая фаза может быть устроена на микроскопических масштабах. Отметим, что, поскольку группа икосаэдра имеет оси симметрии пятого порядка, эта симметрия несовместима с кристаллической решеткой, и дальний координационный порядок в этой фазе менее тривиален, чем в обычных кристаллах.

Мы предлагаем модель, показывающую, как такой порядок может возникать из ближнего икосаэдрического упорядочения связей, часто встречающегося в металлических стеклах.

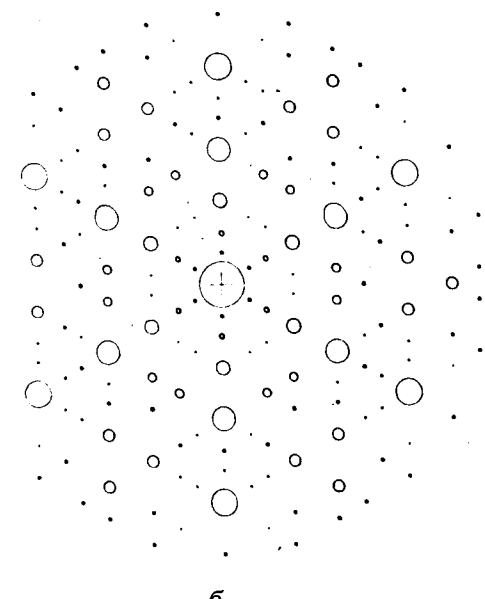
Рассмотрим шестимерное вещественное пространство R^6 и в нем кубическую решетку с периодом $2^{1/2}$. Вложим в R^6 пространство R^3 так, чтобы при ортогональной проекции на него базисные векторы решетки $\{\pm \mathbf{e}_i\}_{i=1, \dots, 6}$ совпали с единичными векторами, идущими из центра в вершины правильного икосаэдра. Тогда при проекции на R^{3*} — ортогональное дополнение к R^3 — векторы $\pm \mathbf{e}_i$ перейдут в $\pm \mathbf{m}_i$, концы которых также лежат в вершинах правильного икосаэдра. Если теперь выделить из узлов решетки в R^6 те, чьи проекции на R^{3*} попадают внутрь икосаэдра с вершинами $\pm \frac{3}{2} \mathbf{m}_i$, т. е. вырезать из R^6 "трубу", и затем спроектировать содержимое трубы на R^3 , то расстояние между любыми двумя точками этой проекции будет не меньше единицы. Связи между ближайшими соседями будут упорядочены икосаэдрически, хотя часть из них будет оборвана. То, что полученное расположение точек обладает дальним координационным порядком, видно из его фурье-образа, который есть свертка фурье-образа решетки в R^6 с фурье-образом "трубы", ограниченная на импульсное пространство R^3 :

$$\begin{aligned} \rho_{\mathbf{k}} &= \int \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} = (2\pi)^{-3} \int \left[\left(\sum_N \delta(\mathbf{K} - \mathbf{K}_N) \right) * (\delta(\mathbf{k}) F(\mathbf{k}^*)) \right] \delta(\mathbf{k}^*) d^3\mathbf{k}^* = \\ &= (2\pi)^{-3} \sum_N \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_N) F(\mathbf{k}_N^*); \quad F(\mathbf{k}^*) = \int e^{-i\mathbf{k}^* \mathbf{r}^*} \theta_T(\mathbf{r}^*) d^3\mathbf{r}^*, \quad (5) \end{aligned}$$

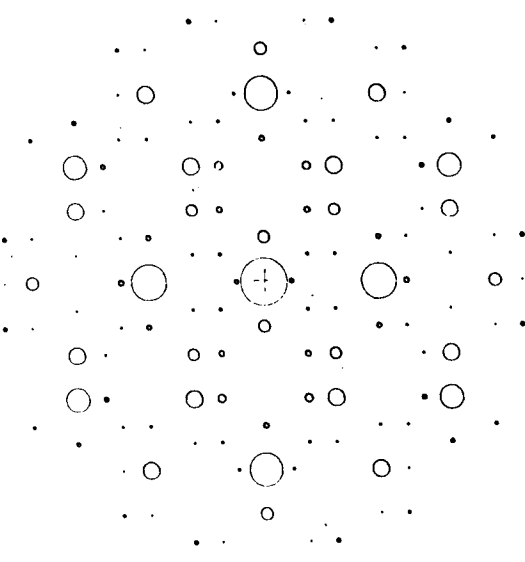
где $\mathbf{r}, \mathbf{k}, \mathbf{r}^*, \mathbf{k}^*$ — компоненты \mathbf{R} и \mathbf{K} вдоль R^3 и R^{3*} соответственно, \mathbf{K}_N — вектор обратной решетки в R^6 , $\theta_T(\mathbf{r}^*)$ равна единице для точек внутри "трубы" и 0 в противном случае. Получается система δ -функций, коэффициенты при которых, определяющие яркость рефлексов ДМЭ, даются известной функцией $F(\mathbf{k}_N^*)$. Исходя из стехиометрии сплава $\text{Al}_{0,86}\text{Mn}_{0,14}$ мы предположили, что каждый атом Mn — центр икосаэдрического кластера Al_{12}Mn , а атомы Al в среднем принадлежат двум одинаково ориентированным соседним кластерам. Соответственно в R^6 Mn расположен в узлах простой кубической решетки, а Al — в серединах ребер. Однако, эксперимент ¹ свидетельствует, что поверхность этого вещества может иметь необычное строение. А именно, то, что картину ДМЭ для поверхности, перпендикулярной оси второго порядка, нельзя получить проекцией того же трехмерного фурье-образа, что и для случая третьего и пятого порядков, указывает на возможную перестройку решетки вблизи этой поверхности. Считая, что поверхности, перпендикулярные осям третьего и пятого порядков, напротив, не перестраиваются, мы вычислили для них картину ДМЭ, пользуясь предложенной выше моделью (рисунок). Сходство с экспериментальными данными ¹ обнадеживает.



а



б



в

Проекция фурье-образа решетки на плоскости, перпендикулярные осям пятого (а), третьего (б) и второго (в) порядка. Величина кружков соответствует яркости пиков. Формфактор "трубы" выбран в виде $F(|\mathbf{k}^*|) = (|\mathbf{k}^*| R)^{-3} \times (\sin(|\mathbf{k}^*| R) - (|\mathbf{k}^*| R) \cos(|\mathbf{k}^*| R))$, $R=1, 2$. Изображены проекции точек, лежащих в области $|\mathbf{k}^*| < 13,3$, $|\mathbf{k}| < 4,2$

В заключение отметим, что три "фазонных" моды приобретают в рассмотренной модели ясный смысл — они соответствуют смещениям "трубы" вдоль R^{3*} . Так как эти смещения требуют конечных перескоков атомов, дополнительные моды оказываются диффузионными.

Авторы благодарны В.Л.Покровскому, Л.П.Горькову и Г.Е.Воловику за полезные обсуждения.

Уже после того, как статья была сдана в печать, нам стала доступна работа ³, в которой развит альтернативный подход. Не имея возможности сравнить его здесь с нашим, отметим лишь, что конструкция ³ имеет центр симметрии и, поэтому, в ней отсутствуют "фазоны".

Литература

1. Shechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J.W. Phys. Rev. Lett., 1984, 53, 1951.
2. Alexander S., Mc Tague J. Phys. Rev. Lett., 1978, 41, 702.
3. Levine D., Steinhardt P.J. 1984, 53, 2477.

Институт теоретической физики им. Л.Д.Ландау
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
15 января 1985 г.