

ПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ ПЕРЕХОДОВ МЕЖДУ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИМИ ФАЗАМИ

Г.А. Ляхов, Д.М. Мазо

Методом параметризации кристаллических структур получена и сопоставлена с экспериментальными данными топология фазовой диаграммы льдов и нецентросимметричных анизотропных жидкостей.

Обсудим подход к решению задачи: установить набор кристаллографических групп, который может проходить бесконечная система частиц симметрии G (точечная группа) при изменении внешних условий (термодинамических, гомологических), и последовательность переходов — вплоть до предельной изотропной группы R_1 (или R). Для полного решения задачи необходимо физически согласованное сопоставление с внешними условиями. Решение с помощью предлагаемой параметризации структур проиллюстрировано двумя примерами.

Известно, что в зависимости от состава или давления нецентросимметричные жидкости с понижением температуры переходят в фазу холестерического жидкого кристалла (ХЖК, симметрия D_∞) непосредственно или через промежуточные фазы дискретной симметрии, наиболее вероятно — кубической (O или $T/1$). Эксперимент дает температурную последовательность $D_\infty - \text{VPI} - \text{VPII} - \text{VPIII} - R$, из которой с изменением параметра молекулярной спиральности могут выпадать одна, две либо все три так называемые "голубые" фазы (BP).

Теория фазовых переходов типа Ландау отдает предпочтение отождествлению VPI с O^8 , VPII — с $O^2/2$. Симметрия предызотропной фазы VPIII остается неопределенной. Появление групп O^8 и O^2 в качестве минимизирующих функционал свободной энергии — результат подбора, но в области существования "голубых" фаз минимизирует энергию и группа O^5 , не вписывающаяся в эксперимент. Требуется, вероятно, модификация самого функционала — вплоть до введения параметра порядка другой тензорной размерности.

$R-T$ диаграмма льдов включает более десятка твердых фаз /3, 4/. Развитие аналогии с ХЖК должно продвинуть понимание "водяной" задачи: из экспериментальной фазовой диаграммы льдов в принципе можно восстановить функционал энергии для области предплавления.

Для характеристики структур сопоставляем каждой из них решетку Бравэ (РБ), совокупность элементов структуры с симметриями G_1 , перечень позиций (правильных систем точек — ПСТ), занятых ими. Параметризация каждой ступени позволяет аддитивно учесть числа F_i независимых свободных параметров (СП) и числа N_i различающихся фиксированных параметров (ФП) структуры. Изменение текущего значения любого СП допустимо в пределах данной РБ, G и/или пары ПСТ; изменение значения любого ФП переводит данную структуру в другую, как и изменение числа элементов структуры (кратность) в объеме элементарной ячейки РБ при равных F и N /5, 6/. Учтем последовательно параметры:

1) любой из РБ — через решетку общего вида (aP) соответствующим подбором ФП, связывающих длины ребер элементарной ячейки a, b, c и/или углы между ними α, β, γ взамен части СП; подсчет F и N для примитивных РБ дает: cP — 1,1, hP — 2,2, tP — 2,1, rR — 2,0, rP — 2,2, oP — 3,1, mP — 4,1, aP — 6,0; центрирование, не изменяя F , увеличивает N на единицу для базо-, на два — для объемно-, на три — для гранцентрированных РБ по отношению к соответствующим примитивным;

2) точечной группы G_1 — через максимальное число точек, эквивалентных в отношении присущего G_1 сочетания элементов симметрии без трансляций (через кратность точек так называемого "общего положения", не совпадающих ни с одним из элементов симметрии G_1); различия между G_1 выражаются записью идентификатора единого для всех G_1 состава, содержащего кратности M_i каждого из присутствующих и единицы на местах отсутствующих или производных элементов симметрии /5/;

3) ПСТ, содержащей элементы G_1 в точках общего (x, y, z) или частных $(x, x, z; x, y, O; x, x, o; x, o, o; o, o, o)$ положений через векторы K_i , вносящие от 3 до 0 координатных СП, и векторы K_i , вносящие по одному ФП на каждую трансляцию, не совпадающую с трансляциями РБ /6/;

4) структуры, объединяющей две ПСТ с данной G_1 — через вектор S связи между составляющими их точками и вероятность η замещения одной из ПСТ одним из двух элементов структуры, суммируя их с числами F и H для РБ, G_1 и ПСТ.

Постулируем, что (а) соседними в пространстве внутренних параметров не являются структуры, различающиеся на $\Delta F = 0, \Delta F > 1$ и/или $\Delta M = 0, \Delta M > 1$ /6/; (б) изменения внешних параметров не искажают симметрии элементов структуры G_1 .

Для киральных молекул ХЖК вблизи изотропной фазы рассматриваем структуры класса O . Учтем, что в ЖК фазе реализуется упорядочение ориентации молекулярных осей, поэтому "точки" геометрических представлений здесь — узлы поля этой упорядоченности. Из группы этого класса O^1, O^3 и O^5 допустимы лишь для рацемических смесей правых и левых молекул, O^6 — только для правых, O^7 — только для левых. Подразумевая, что симметрия структуры диктует размещение каждого из ее элементов по ПСТ, рассмотрим структуру поля директора и его узлов в группах $O^2, O^4, O^{6(7)}, O^8$.

Монотонное изменение внешних параметров должно вызывать последовательное изменение плотности узлов в единице объема, эквивалентное изменению числа "узлов модуляции" (УМ), связанных векторами

Таблица 1

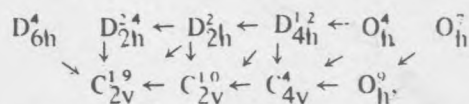
Результаты оценки числа параметров для модификаций льда

Обозначение	Фаза по /3; 4/		Фаза		F/H подсистем					min ΣF	min ΣF + min ΣH
	ПГ	Z	ПГ	Z	РБ	O	H	e	min ΣH		
I_h	D_{6h}^4	4	D_{6h}^4	4	2/2	1/3	0/4	2/1	5/8	13	
I_c	T_d^2, O_h^7	8,8	O_h^7	8	1/4	0/1	0/4	1/1	2/9	11	
II	C_{3i}^2	12	C_{2v}^{19}	8	3/4	1/1	3/1	3/1	8/5	13	
III	D_4^4	12	D_{2h}^{24}	8	3/4	0/1	0/3	3/1	6/5	11	
IV	—	—	C_{2v}^{10}	2	3/1	1/1	3/1	3/1	8/2	10	
V	C_{2h}^6	28!	C_{4v}^4	2	2/1	1/1	2/1	3/1	5/2	7	
VI	D_{4h}^{15}	10!	D_{4h}^{12}	2	2/1	0/1	0/3	2/1	4/2	6	
VII	O_h^9, D_{4h}^{19}	2,8	O_h^4	2	1/1	0/1	0/4	1/1	2/6	8	
VIII	—	—	O_h^9	8	1/3	0/4	1/0	1/0	4/7	11	
IX	—	—	D_{2h}^2	2	3/1	0/1	0/3	3/1	6/2	8	
(*)	—	—	O_h^9	2	1/3	0/0	0/0	0/0	1/3	4	

K_i с узлами РБ (относительно УМ точки ПСТ этих групп, характеризующиеся одним СП — $x, x, x; x, x, o$ и/или x, o, o — смещены на K_i). Общими для $O^2, O^4, O^{6(7)}$ и O^8 являются ПСТ типа x, x, o , плотности УМ в которых равны, соответственно, 6 : 12, 12 : 12, 12 : (12 + 12). С учетом всех ПСТ симметрии G_1 с одним

СП, плотности УМ составят $6 : 12, 12 : 12, (12 + 8) : (12 + 8), (12 + 12 + 8) : (12 + 12 + 12 + 8)$. По данному критерию ближайшей к изотопной фазе должна быть структура O^2 , что подтверждается во всех известных экспериментах с фазами регулярной периодичности /1, 2/. Соседней с ней должна быть фаза O^8 , которую в экспериментах принято отождествлять с ВР1, далее располагаются O^4 или O^6 (7). Указаний к расшифровке структуры фазы ВР3, брэгговского рассеяния которой не было обнаружено, мы не получили /2/. Наше рассмотрение подтверждает реализуемость пути $R - O^2 - O^8 - \dots$, при этом получен запрет на реализацию фазы O^5 .

Граф переходов между кристаллографическими фазами льда (симметрия молекулы воды C_{2v}) может содержать структуры классов $C_{2v}, D_{2h}, C_{4v}, D_{4h}, C_{6v}, D_{6h}, T_h, O_h (\geq C_{2v})$, чем сразу исключаются приводимые в /3, 4/ варианты C_{2n}, D_{4n}, C_{3i} и T_d . При пропорциях кратности кислорода, протонов и электронов $1 : 2 : 4, 1 : 2 : (2 : 2)$ и $1 : 2 : (1 : 3)$ исключаются C_{6v}, D_{6h}, T_h, O_h . Параметрическое описание ПСТ /5/ (таблица 1) диктует следующий граф переходов между структурами льда:



направление стрелок в котором соответствует направлениям увеличения F и $(F + H)$, а также группового подчинения. Граф может быть отображен в p - T диаграмму (рис. 1).

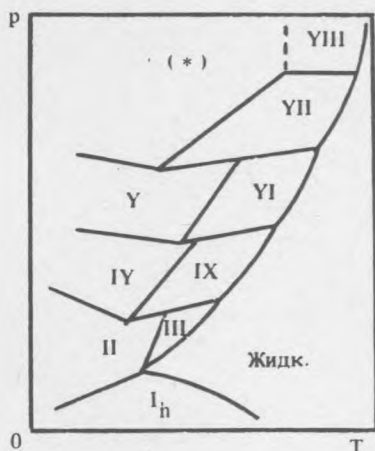


Рис. 1. Топология p - T диаграммы льдов.

Действительно, уровень симметрии (падает с ростом F) должен быть самым низким при $p \rightarrow \infty$ и $T \rightarrow 0$; область $p \rightarrow 0$ и $T \rightarrow \infty$ должна занимать самая высокосимметричная фаза. Тем самым определены положения фаз $C_{2v}^{1,9}$ и O_h^9 . К линии солидуса должны примыкать фазы классов более высокой кратности (O, D). Сама же эта линия с ростом p должна отклоняться в сторону повышения T из-за вынужденного уменьшения числа степеней свободы в сжатой фазе. В ряду $D_{2h} - D_{4h} - O_h$ переходы сопровождаются изменением F только в "легкой" электронной подсистеме, и линия солидуса на этом участке должна иметь монотонный ход. Напротив, фазы D_{6h} и D_{2h} отличаются параметрами "тяжелого" остова и не имеют прямой связи в графе. На этом участке ход линии солидуса может быть более резким - вплоть до излома.

Топология p - T диаграммы льдов (рис. 1) весьма близка к топологии экспериментальной диаграммы /3, 4/. Полного их совпадения ожидать нельзя, поскольку, во-первых, большая часть экспериментальных данных получена в экстремальных условиях; во-вторых, наша методика, будучи чисто геометрической по определению, игнорирует на данном этапе возможную потерю жесткости и немонотонность (или даже неоднозначность) строго не определенного отображения "давление - внешний параметр".

ЛИТЕРАТУРА

1. Бемяков В. А., Дмитриенко В. Е. УФН, **146**, 369 (1985).
2. Grebel H., Homreich R. M., Shtrikman S. Phys. Rev. A., **30**, 3264 (1984).
3. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л., Гидрометеоиздат, 1975.
4. Whalley E. The hydrogen bond in ice. In: The hydrogen bond, III (Ed. P. Shuster, G. Zundel, C Sandorfy). Amsterdam, New York, Oxford; North-Holland publ. C., 1976, p. 1427.
5. Mазо D. M. Acta Crystallographica, **A-40**, Suppl., p. C128 (1984).
6. М а з о Д. М. В сб. трудов XII Европейского кристаллографического конгресса, М., 1989, т. 1 с. 128.

Институт общей физики АН СССР

Поступила в редакцию 22 мая 1989 г.

