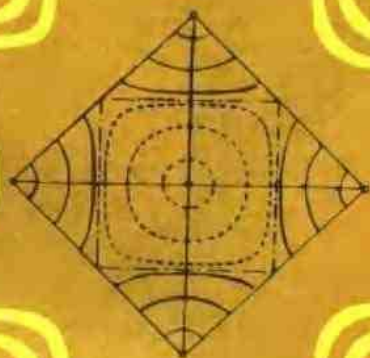


凝聚态物理学丛书

金属物理学

第二卷 相变



冯端等著
科学出版社

内 容 简 介

本书为《金属物理学》的第二卷,主题为相变,涉及的材料既有金属与合金,也包括一些非金属材料。本书致力于沟通凝聚态物理学与材料科学,论述中以基本物理问题为主要线索,而将各种材料的相变行为作为实例,穿插于各章之中,将基本理论与实际问题有机地联系起来。全书共分四编:第六编为相变导论,在从热力学、结构变化及动力学观点讨论相变的主要类型之后,论述了朗道的唯象理论及其应用。第七编为相变动力学,首先讨论了有成核、生长与粗化等阶段的非均匀相转变,然后讨论了失稳分解及连续相变的动力学问题。第八编为界面的稳定性与形态的演变,从溶质分凝、组分过冷等概念出发,一直到细致的分析线性动力学的界面失稳的判据;进一步用来分析枝晶生长、定向凝固、共晶凝固和分形生长过程中形态演变问题。第九编为相变的微观理论,首先讨论了统计模型的准确解与近似解,然后扼要地介绍临界现象的近代理论,标度律与重正化群;进而阐述软模理论及其多种结构相变中的应用;最后论述了电子-声子相互作用所引起的相变及金属-非金属转变的理论。

本书可作为大学高年级学生的教学参考书;也可作为固体物理、金属物理与材料科学等专业的研究生用的教材,或供有关领域的科技工作者参考。

凝聚态物理学丛书

金 属 物 理 学

第二卷 相变

冯 端 等 著

责任编辑 李义发

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1990年1月第 一 版 开本:850×1168 1/32

1990年1月第 一 次印刷 印张:17 1/2

印数:平 1—610 插页:精 2

精 1—380 字数:456,000

ISBN 7-03-001231-3/O·273 (平)

ISBN 7-03-001232-1/O·274 (精)

平 装 21.00 元

定价: 布面精装 23.20 元

科技新书目:204-平 117 精 118



《凝聚态物理学丛书》出版说明

以固体物理学为主干的凝聚态物理学，通过半个世纪以来的迅速发展，已经成为当今物理学中内容最丰富、应用最广泛、集中人力最多的分支学科。从历史的发展来看，凝聚态物理学无非是固体物理学的向外延拓。由于近年来固体物理学的基本概念和实验技术在许多非固体材料中的应用也卓有成效，所以人们乐于采用范围更加广泛的“凝聚态物理学”这一名称。

凝聚态物理学是研究凝聚态物质的微观结构、运动状态、物理性质及其相互关系的科学。诸如晶体学、金属物理学、半导体物理学、磁学、电介质物理学、低温物理学、高压物理学、发光学以及近期发展起来的表面物理学、非晶态物理学、液晶物理学、高分子物理学及低维固体物理学等都是属于它的分支学科，而且新的分支尚在不断迸发。还有，凝聚态物理学的概念、方法和技术还在向相邻的学科渗透，有力地促进了材料科学、化学物理学、生物物理学和地球物理学等有关学科的发展。

研究凝聚态物质本身的性质和它在各种外界条件（如力、热、光、气、电、磁、各种微观粒子束的辐照乃至处于各种极端条件）下发生的变化，常常可以发现多种多样的物理现象和效应，揭示出新的规律，形成新的概念，彼此层出不穷，内容丰富多彩，这些既体现了多粒子体系的复杂性，又反映了物质结构概念上的统一性。所有这一切不仅对人们的智力提出了强有力的挑战，更重要的是，这些规律往往和生产实践有着密切的联系，在应用、开发上富有潜力，有可能开辟出新的技术领域，为新材料、元件、器件的研制和发展，提供牢固的物理基础。凝聚态物理学的发展，导致了一系列重要的技术突破和变革，对社会和科学技术的发展将发生深远的影响。

为了适应世界正在兴起的新技术革命的需要，促进凝聚态物

理学的发展,并为这一领域的科技人员提供必要的参考书,我们特组织了这套《凝聚态物理学丛书》,希望它的出版将有助于推动我国凝聚态物理学的发展,为我国的四化建设做出贡献。

主 编: 葛庭燧

副主编: 冯 端

第二卷 序 言

在相变这一领域中, 60 年代以后进展迅速, 某些方面已经发生了根本性的变革. 如若仅将原来的“金属物理”下册(1975 年, 科学出版社出版, 但主要部分成稿于 1965 年) 中的相变章节予以改写和补充, 显然已不能适应当前的需要, 因而有必要改弦易辙, 另立体系, 进行彻底改写, 从而成为面目全新的一本书. 由于相变, 为跨越各种学科的学术领域, 不同专业的学者往往强调其不同的侧面, 例如, 对于凝聚态理论物理学家而言, 相变问题意味着朗道理论, 伊辛模型的准确解与近似解、标度律、重正化群、软模、电子-声子相互作用、局域化与渗流等; 而对于材料科学家而言, 则意味着成核、生长、脱溶沉淀、胞区分解、马氏体相变、 $T-T-T$ 曲线、溶质分凝、组分过冷与共晶凝固等. 虽然偶尔也有一些物理冶金学的课题, 如失稳分解与沉淀相的粗化(奥斯瓦尔德熟化), 得到理论物理学家的关注; 而近年来, 朗道理论与软模理论也开始受到材料科学家的重视; 但是一般而言, 双方的共同语言仍然不多, 存在一条理解上的鸿沟, 这显然不利于本领域的进一步发展. 本书致力于沟通这两种不同的观点, 填塞理解上的鸿沟, 因此在论述中即以基本物理问题为主要线索, 而将各种材料的具体相变行为作为实例, 穿插于各章之中, 将基础理论与实际问题有机地联系起来. 以马氏体型相变为例, 虽未列专章进行论述, 但有 §12.6, §12.10, §13.14, §14.5, §19.10 及 §19.11 等节讨论了有关问题, 某些方面反而可能讲得更深透一些. 由于突出了物理问题, 涉及材料的面相应地有所拓宽, 除了金属与合金外, 也包含某些非金属材料, 特别是某些复杂氧化物, 这是阐述朗道理论和软模相变的典型材料. 这一拓宽, 既和著者近年来的研究方向有关, 也和学科发展的新形势相

呼应.严格说来,本书已超出传统的金属物理学的范围,称之为“材料物理学”的“相变”卷,似乎更为恰当.除了由于书名早已确定,中途更改会有困难外;又鉴于金属的含义也正在拓宽,合成金属(synthetic metal)已被用来描述一些具有金属导电性的链状或层状的无机或有机化合物及高分子材料;而新近发现的高临界温度超导体正好是具有畸变钙钛矿结构的复杂氧化物,显然也属于金属的范畴.为此,我们在书末增加了论述金属-非金属转变的一大节,用以说明金属-非金属之间并不存在绝对不可逾越的界限.在这一新形势下,“金属物理学”中用一定的篇幅来论述钙钛矿型氧化物的相变问题,也就显得顺理成章了.这样,材料范围的拓宽也在学科的新近发展中找到了依据.

由于我们在写作中兼顾凝聚态物理学和材料科学这两方面的问题:既要重点论述一些已经确立的基础理论,又要适当介绍新近的进展,还要顾及在材料科学发展中所起的作用,这一任务显然是相当艰巨的,也缺乏先例可循.因此,不论在体系的建立,素材的取舍与处理的方式上,都是屡经斟酌,反复推敲的.要取得成功,也许是奢望,但总不失为一次有意义的尝试.

在本书的写作过程中,获得了多方面的支持和协助.首先应该感谢南京大学物理系和固体物理研究所对我们工作长期一贯的支持,而本书中的许多学术见解也和我们所处的研究集体中的科研工作分不开.徐祖耀教授,法尔克(F.Falk)博士、奈维脱(M.Y.Nevitt)博士与朱劲松同志都提供了有用的参考资料,对本书的写作都产生了影响;郭可信教授、闵乃本教授、古斯脱(W.Gust)博士、冯国光博士、张泽博士、陈峻博士、潘晓晴与邹晓冬同志提供图片,使本书生色不少;陈廉方同志抄写了部分文稿,并在文字上作了润色;冯步云同志协助编纂了索引;陶冶、陈峻等同志校改了部分文稿;王业宁教授及闵乃本教授于百忙之中审阅了全稿,并提出了宝贵的意见;钱临照教授对于本书的写作一贯给予鼓励和关怀.谨此致谢.当然,由于我们的学识疏陋,水平不高,书中必然存在不少错误和欠妥之处.这些完全由著者负责.

本书的第七编由刘治国撰写；第九编中的第十八、十九两章由
杨正举撰写；第二十章由金国钧撰写；其余部分由冯端撰写。

冯 端

1987 年 10 月 4 日

• • •

目 录

第 二 卷

第六编 相 变 导 论

冯 端

引言.....	1
第十二章 相变的基本类型.....	6
I 按热力学分类	6
§ 12.1 热力学函数	6
§ 12.2 一级相变与高级相变	8
§ 12.3 相变的热力学关系式	11
II 按结构变化分类	14
§ 12.4 重构型相变与位移型相变	14
§ 12.5 位移型相变的一些实例	16
§ 12.6 马氏体型相变	19
§ 12.7 有序-无序型相变.....	25
§ 12.8 相变的调制波表述	27
III 按动力学机制分类.....	31
§ 12.9 对于非局域涨落的稳定性	31
§ 12.10 应变失稳.....	36
§ 12.11 不同的生长模式.....	39
第十三章 朗道理论及其应用.....	42
I 朗道的唯象理论及其变型.....	42
§ 13.1 序参量	42
§ 13.2 朗道的二级相变理论	44
§ 13.3 外场对于相变的影响	47
§ 13.4 朗道理论的推广	50

§ 13.5	二级相变的对称性变化(朗道条件)	56
§ 13.6	涉及宏观不均匀性的相变与栗夫雪兹判据	59
§ 13.7	朗道理论与相图	63
§ 13.8	序参量的涨落及其空间相关性	67
II	朗道理论的若干应用	70
§ 13.9	铁性相变	70
§ 13.10	有序-无序相变	73
§ 13.11	结构相变	81
§ 13.12	相变引起的畴结构	84
§ 13.13	无公度相及其相变	89
§ 13.14	马氏体型相变	93
§ 13.15	液固相变	99
第六编	参考文献	107

第七编 相变动力学

刘 治 国

引言	111
第十四章 非匀相转变动力学	114
I 成核	114
§ 14.1 相变驱动力	114
§ 14.2 均匀成核	116
§ 14.3 关于成核理论的讨论	119
§ 14.4 非均匀成核	128
§ 14.5 马氏体型相变成核问题	134
§ 14.6 经典成核理论的修正	136
II 生长	144
§ 14.7 界面控制型生长	144
§ 14.8 吉布斯-汤姆逊定理	150
§ 14.9 原子长程扩散控制型生长	152
§ 14.10 长程扩散控制的台阶机制生长	157
§ 14.11 胞区分解中新相的长大	161

III 粗化	166
§ 14.12 弥散沉淀相的粗化(奥斯瓦尔德熟化)	167
§ 14.13 片状和纤维状组织的粗化	172
§ 14.14 晶粒的粗化	177
IV 非匀相转变动力学的形式理论	180
§ 14.15 约翰逊-迈尔-阿弗拉密 (JMA) 方程	180
§ 14.16 时间-温度-转变图	183
第十五章 匀相转变动力学	188
I 失稳分解	188
§ 15.1 逆扩散与经典扩散方程	189
§ 15.2 非均匀连续介质的自由能表式	191
§ 15.3 卡恩-希利阿德方程及其解	194
§ 15.4 失稳分解的实验研究	200
II 失稳有序化	203
§ 15.5 非均匀介质的离散格点模型	204
§ 15.6 离散格点模型中扩散方程解的讨论	208
III 连续相变的动力学	213
§ 15.7 均匀系统序参量的弛豫	213
§ 15.8 非均匀系统序参量的弛豫	215
第七编 参考文献	216

第八编 界面稳定性与形态的演变

冯 端

引言	221
第十六章 界面形态的稳定性	224
I 溶质分凝与组分过冷	224
§ 16.1 二元合金固液界面条件的宏观描述	224
§ 16.2 定向凝固中的溶质分布	226
§ 16.3 组分过冷	230
§ 16.4 快速凝固中的溶质分凝	234

II 界面形态失稳的动力学分析	237
§ 16.5 传输理论的统一表述	237
§ 16.6 平界面的失稳条件(单一传输模式)	239
§ 16.7 球形界面的失稳条件(单一传输模式)	244
§ 16.8 平界面的失稳条件(混合传输模式)	248
第十七章 界面形态的演变	254
I 枝晶的自由生长	254
§ 17.1 枝晶概述	254
§ 17.2 枝晶主干的稳态生长	258
§ 17.3 边缘稳定性判据	262
§ 17.4 多面体生长的稳定性	265
§ 17.5 固态相变中形成的枝晶	267
II 合金定向凝固的界面形态	271
§ 17.6 失稳后界面形态演变的经验规律	271
§ 17.7 基于边缘稳定性的理论解释	274
§ 17.8 枝晶生长的柱状区与等轴区	278
III 复相合金的界面形态	282
§ 17.9 共晶凝固概述	283
§ 17.10 耦合生长的理论	285
IV 分形生长过程及有关问题	291
§ 17.11 扩散限制的聚集模型	291
§ 17.12 分形与维数	293
§ 17.13 分形生长的判据	296
§ 17.14 分形生长过程与界面形态的演变	297
第八编 参考文献	299

第九编 相变的微观理论

杨正举 金国钧

引言	302
第十八章 统计模型与临界现象	307

I	统计模型	307
§ 18.1	一维伊辛模型	307
§ 18.2	二维伊辛模型	313
§ 18.3	三维伊辛模型的近似解	328
§ 18.4	伊辛模型的推广与变型	336
II	临界指数与标度律	342
§ 18.5	临界指数	342
§ 18.6	标度律与普适性	351
§ 18.7	重正化群理论大意	358
第十九章 软模理论与结构相变		368
I	软模导论	368
§ 19.1	软模的基本概念	368
§ 19.2	软模相变的简单理论	371
§ 19.3	软声子模的本征矢与相变序参量	376
II	结构相变的软模理论	380
§ 19.4	位移型结构相变的理论——软声子描述	380
§ 19.5	有序-无序型结构相变的理论——赝自旋模型描述	389
§ 19.6	关于结构相变的统一理论	402
III	中心峰	408
§ 19.7	中心峰的唯一象处理	408
§ 19.8	运动畴壁理论	413
§ 19.9	缺陷与软模耦合理论	424
IV	声频支软模相变的理论	427
§ 19.10	马氏体型相变与弹性模量的软化	428
§ 19.11	马氏体型相变的软模理论	430
第二十章 电子-晶格耦合系统		437
I	电子-晶格相互作用	437
§ 20.1	多粒子系统薛定谔方程与绝热近似	437
§ 20.2	电子-晶格相互作用的各种表示	440
§ 20.3	密度响应和科恩反常	447
II	杨-特勒效应	452
§ 20.4	杨-特勒定理以及对绝热近似的修正	452

§ 20.5	基本理论模型和平均场结果	457
§ 20.6	主要材料和实验结果	467
III	佩尔斯相变和电荷密度波	472
§ 20.7	佩尔斯失稳的物理内容	472
§ 20.8	佩尔斯相变的定量理论	479
§ 20.9	电荷密度波	487
§ 20.10	佩尔斯相变的产生条件	492
IV	金属-非金属转变	497
§ 20.11	金属-非金属转变的几种类型	497
§ 20.12	狭能带强关联下的电子态: 莫特转变	501
§ 20.13	无序系统的电子态: 安德森转变	509
§ 20.14	金属氧化物中的金属和非金属态	519
第九编	参考文献	526
人名索引	533
内容索引	537

第 一 卷

主要参考书目(附有接语).....	xii
绪论.....	1

第一编 金属的结构及其理论

第一章 金属的结构.....	5
第二章 金属结构的理论.....	31

第二编 合金的结构及其理论

第三章 合金的热力学.....	80
第四章 合金的结构.....	107
第五章 微观的合金理论.....	155

第三编 晶体的缺陷

第六章 点缺陷.....	215
第七章 位错.....	248

第四编 表面与界面

第八章 表面.....	376
第九章 界面.....	416

第五编 原子的迁移

第十章 金属中的扩散.....	475
第十一章 几个和扩散有关的实际问题.....	547

第六编 相变导论

冯 端

引 言

相变指的是当外界约束(温度或压强)作连续变化时,在特定条件(温度或压强达到某定值)下,物相却发生突变。突变可以体现为:(1)从一种结构变化为另一种结构,例如气相凝结成液相或固相,液相凝固为固相,或在固相中不同晶体结构之间的转变;(2)化学成分的不连续变化,例如固溶体的脱溶分解或溶液的脱溶沉淀;(3)某种物理性质的跃变:例如顺磁体-铁磁体转变,顺电体-铁电体转变,正常导体-超导体转变等,反映了某一种长程序的出现或消失;又如金属-非金属转变,液态-玻璃态转变等,则对应于构成物相的某一种粒子(如电子或原子)在两种明显不同的状态(如扩展态与局域态)之间的转变。上述三种变化可以单独地出现,也可以两种或三种变化兼而有之。如脱溶沉淀往往是结构与成份的变化同时发生,铁电相变则总是和结构相变耦合在一起的,而铁磁相的沉淀析出则兼备三种变化。

相变理论要解决的问题无非是:(1)相变为何会发生?(2)相变是如何进行的?前一个问题的热力学答案是明确的,但尚不足以解决具体问题,还有待于微观理论将一些参量计算出来。简化的统计模型,尽管和实际情况还有差距,对于说明某些相变为什么会发生则是相当重要的,虽在本书第一卷第五章中已经作了一些介绍,在本卷中还将作一些补充和引伸。至于从固体电子论的观点来说明相变问题,更是困难重重,它牵涉到电子与晶格相互作用

的问题，目前还只有一些初步的线索。至于后一个问题的理论处理也决不是轻而易举的，它涉及物理动力学 (physical kinetics)、晶格动力学、各向异性的弹性力学，乃至远离平衡态的形态发生 (morphogenesis)。这方面的理论还处于从定性或半定量阶段朝向定量阶段过渡的状态。

关于相变的科学研究开始于十九世纪的后半期。金属学家利用金相显微术对于钢铁热处理中相变前后的各种显微组织 (如奥氏体、马氏体、珠光体等) 进行了鉴定，初步掌握了钢铁中相变的一些经验规律。矿物学家对于石英等多种晶体进行了研究，发现同种化学成分可以对应不同的结构，而且它们之间有多形性 (polymorphism) 转变的迹象。物理学家对气-液相变进行了研究，发现了临界点和以临界乳光 (critical opalescence) 为代表的临界现象。1873 年范德瓦耳斯 (J.D. van der Waals) 提出了范德瓦耳斯方程^[1]，从分子动力论的观点来阐明气-液相变的连续性和不连续性，成为对相变进行微观理论研究的嚆矢。

1878 年吉布斯 (J.W. Gibbs) 发表了题为“论复相物质的平衡”的有名论文^[2]，对于复相平衡的热力学规律进行了全面的阐述，并且以高度的物理洞察力首次提出了有关相变动力学的一些基本概念，诸如新相的成核，光滑界面生长的症结，匀相转变的可能性等。本世纪初起，塔曼 (G. Tammann) 及其合作者进行了相变的实验研究，在凝固中观察到成核的现象^[3]，而成核的经典理论则要到本世纪的二、三十年代，通过伏尔默 (M. Volmer)、贝克 (R. Becker)、夫仑克耳 (Я. И. Френкель) 等人的工作^[4-6]，方始完备地建立起来。界面微观形貌控制的生长理论直到四十年代末，方由夫兰克 (F.C. Frank) 等人全面提出^[7]，其中螺型位错露头处的台阶扮演了重要的角色。扩散控制的新相生长和等温转变曲线理论，则通过迈尔 (R. F. Mehl)、柯耳莫戈罗夫 (A. H. Колмогоров)、曾讷 (C. Zener) 等在三、四十年代中建立了起来^[8-10]。至于吉布斯早就设想过的匀相转变，则一直等到六十年代初希拉特 (M. Hillert) 与卡恩 (J.W. Cahn) 对于脱溶固溶体的失稳分解 (spi-

nodal decomposition) 的研究终于获得证实^[11,12]。

一级相变涉及两相界面的运动,在运动过程中,界面形状是否保持稳定乃是一个重要问题,特别是在液相凝固过程之中。关于凝固问题的定量科学研究始于二次大战之后。半导体技术的发展,区熔提纯方法的提出,促使人们去注意研究固液界面推移引起的溶质原子的重新分布。查耳默斯(B. Chalmers)及其合作者则着重研究了金属凝固对显微组织的影响,于1953年提出以组分过冷(constitutional undercooling)作为定向凝固中平界面失稳的判据^[13]。十年后,默林斯(M. M. Mullins)与塞克卡(R. F. Sekerka)提出了更加完备的形态稳定性动力学理论^[14]。固液界面的失稳和瑞利-伯纳(Rayleigh-Benard)对流相似,也是远离平衡态中图象形成的现象,研究工作已经延伸到枝晶生长和共晶凝固。

十九世纪末,居里(P. Curie)对于铁磁相变进行了定量的研究^[15],明确了居里点的存在。本世纪初,外斯(P. Weiss)提出了平均场(他称之为“分子场”)理论来解释铁磁相变的出现^[16]。三十年代中,对合金的有序-无序相变进行了全面的实验与理论的研究,平均场理论再次被提出来。1937年,朗道(Л.Д.Ландау)概括了平均场理论的实质,用序参量的幂级数展开来表示相变温度附近的自由能,从而提出了一种对二级相变具有普适性的唯象理论^[17]。朗道理论形式简单,具有高度的概括性,强调对称性在相变中所起的作用。作适当的推广,也可用于处理一些一级相变的问题。朗道理论或其相变模型成功地解释了多种体系中的相变(如超导电性、超流性、位移型相变、液晶中的相变、公度-非公度相变等),甚至对于马氏体型相变、液相的凝固、准晶的形成等问题也取得一些有意义的结果,理所当然地受到学术界的重视。

在结构相变方面,合金的马氏体型相变由于技术上的重要性,早就为人们所注意和研究。其晶格关系早在二、三十年代之际经过贝茵(E.C. Bain)、库尔久莫夫(Г. В. Курдюмов)等人研究^[18,19],于四、五十年代建立马氏体型相变的唯象的晶体学理论^[20]。1940年喇曼(C.V. Raman)等就在石英的 α - β 相变中观察到晶

格振动频率降低的现象^[21]。五十年代末,科克伦 (W.Cochran) 与安德森 (P. W. Anderson) 提出了铁电相变的软模 (soft mode) 理论^[22,23],建立了相变与晶格动力学之间的明确联系,为位移型相变提供了鲜明的原子图象。这种理论在本质上仍属于朗道理论范畴之内,它也被应用于其他类型的结构相变之中,六、七十年代软模理论获得了实验的证实^[24]。

从六十年代起,朗道理论所导出的临界指数与实验值有明显的分歧引起了人们的关注,这表明在临界点附近朗道理论可能失效,从而引发了对临界现象大量的理论和实验的研究。通过这些工作概括出一些新的规律、标度律与普适性^[25,26]。然后到七十年代初,威尔逊 (K.G. Wilson) 提出了重正化群的理论,使之得到完善的解释^[27]。这样,建立了临界现象的近代理论。

相变为跨越多种学科的学术领域,因而受到不同专业学者(如物理学家、化学家、金属学家、陶瓷学家和地质学家)的关注。有关相变的文献也散布在各种专业的期刊上;有关相变的著作,即使标题相近,但由于作者的背景不同,素养各异,内容上往往差别甚大。

比较全面地介绍固体中相变的有拉奥 (C.N. R. Rao 与 K. J. Rao) 的人门书^[28],均衡兼顾理论与实验,物理和化学,侧重无机非金属材料中的问题。

物理金属学者重点研究的是金属与合金中一级相变的动力学问题。主要的研究方法为光学与电子显微术和X射线与电子衍射。原子排列的细节和晶体缺陷的作用得到了强调。克里斯青 (J.W. Christian) 的专著^[29],内容充实,论述精辟,已经成为这一领域的经典著作。法因 (M.E. Fine) 的书精简扼要,便于初学^[30]。恰恰图良 (A.Г.Хачатурян) 的专著则务求详尽,不避繁琐,突出他自己参与的工作^[31]。

结构相变的理论核心是软模理论;而验证理论的主要实验手段为中子非弹性散射和光散射。这方面的工作受到无机非金属材料科学家的关注。重要参考资料有:布鲁斯 (A.D.Bruce) 与考莱 (R. A. Cowley) 关于结构相变的专著^[32];布林斯 (R. Blinc) 与

泽克斯 (B. Zeks) 关于铁电与反铁电相变的专著^[33] 及瓦达万 (V.K. Wadhawan) 关于铁弹相变的评述^[34]。

至于理论物理学家其注意力集中于连续相变和临界现象的基本理论问题,这也是可以理解的,因为这方面的理论具有普适性,和材料的具体结构与属性的关系不大,这在他们的著作中得到了充分的反映: 斯坦莱 (H. E. Stanley) 的专著提供了必要的基础知识^[35]; 马上庚 (S.K. Ma) 的专著则着重于论述重正化群带来的新进展^[36]; 于渌与郝柏林的书通俗易懂而又引人入胜,则为进入这一领域指引了道路^[37]。

相变引论分为两章: 首章论述相变的分类问题^[38,39], 分别从三个不同的观点(即热力学、结构变化和动力学)来进行讨论,并对主要的相变类型进行了描述。次章介绍朗道的唯象理论,先叙述朗道理论本身;然后将这一理论应用于不同体系中的相变问题。

第十二章 相变的基本类型

I 按热力学分类

相变的热力学规律是非常清楚的,而这些规律又和实际系统的具体相变机制有关联的。所以我们首先从平衡态的热力学着手考虑对相变进行分类。

§ 12.1 热力学函数

在讨论相变问题时,系统的吉布斯自由能起了热力学势的作用,对于流体,吉布斯自由能 G 可以表示为

$$G = G(T, P) = H - TS = U - TS + PV, \quad (12.1)$$

这里 H 为焓, U 为内能, S 为熵, V 表示体积, T 为绝对温度, P 为压强。对于固体,不仅有正应力施加影响,切应力也产生作用,所以上式应改写为

$$G = G(T, \sigma) = U - TS - \sum_{i,j} \sigma_{ij} e_{ij} V_0, \quad (12.2)$$

这里的 σ_{ij} 为应力张量 $\hat{\sigma}$ 的分量, e_{ij} 为应变张量 \hat{e} 的分量, V_0 为形变前的体积。

对于电介质或磁介质,吉布斯自由能的表示式,还应该增加相应的电能项或磁能项,即

$$G = U - TS - \left(\sum_{i,j} \sigma_{ij} e_{ij} + \sum_i E_i P_i \right) V_0, \quad (12.3)$$

$$G = U - TS - \left(\sum_{i,j} \sigma_{ij} e_{ij} + \sum_i H_i M_i \right) V_0, \quad (12.4)$$

这里的 E_i 为电场强度 \mathbf{E} 的分量, P_i 为电极化强度 \mathbf{P} 的分量, H_i 为磁场强度 \mathbf{H} 的分量, M_i 为磁化强度 \mathbf{M} 的分量,

对于可逆过程, 式(12.1)表示的吉布斯自由能的微分可写为

$$dG = -SdT + VdP. \quad (12.5)$$

余可类推, 不一一赘述。

从式(12.5)中可以看出, S 和 V 都相当于 G 的一阶偏导数

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P, \quad (12.6)$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T. \quad (12.7)$$

按照热力学第二定律, 有

$$(dG)_{T,P} \leq 0, \quad (12.8)$$

这意味着在恒定温度和压强的条件下, 增加吉布斯自由能的变化过程是不可能实现的, 换言之, 吉布斯自由能扮演了热力学势的角色。因此, 如果在给定温度、压强条件下, 两个相 I 与 II 的吉布斯自由能之间存在关系式 $G_{II} - G_I < 0$, 那么, 可以肯定, 从 I 相变化到 II 相是可能的; 反过来, 从 II 相变化到 I 相则是不可能的。因此, 在这种情况下, II 相是稳定相。在压强保持不变的过程中, 就无需要区分焓与内能的差异, 在这种情况下, 亥姆霍兹自由能

$$F = U - TS \quad (12.9)$$

就起了热力学势的作用

$$(dF)_{T,P} \leq 0. \quad (12.10)$$

下面引入几种响应函数, 即比热、压缩率和膨胀率, 这些量在相变问题中也起重要作用。

当 x 值 ($x = P$ 或 V) 保持恒定, 比热即定义为热量 Q 对 T 的导数, 即

$$c_x = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x, \quad (12.11)$$

因而定容比热

$$c_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V. \quad (12.12)$$

如压强保持恒定, 则 $dQ = dU + PdV = d(U + PV) = dH$, 因而

$$c_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p. \quad (12.13)$$

等温与绝热压缩率则分别定义为

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T, \quad (12.14)$$

$$K_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2} \right)_S, \quad (12.15)$$

这里的 ρ 为密度

第三个响应函数为热膨胀率 α , 定义为

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T. \quad (12.16)$$

§ 12.2 一级相变与高级相变

在相变点上, 两相的热力学势(吉布斯自由能或自由能)应该相等, 即系统的热力学势仍然保持连续。但作为热力学势的各阶导数(如熵、体积、比热等)却可能发生不连续的跃变, 这就要看在哪一阶导数上首先出现这种不连续跃变, 从而确定相变的级。这就是厄任费斯脱(P. Ehrenfest)首先提出的相变分类方案^[40]: n 级相变被定义为, 在相变点系统的热力学势的第 $(n-1)$ 阶导数保持连续, 而其 n 阶导数则是不连续的。

显然, 一级相变的 G (或 F) 的一阶导数在相变点上有不连续的变化, 因而熵和体积的变化是不连续的, 这意味着存在有相变的潜热。而在二级相变中, 熵和体积在相变点上是连续的, 而 G (或 F) 的二阶导数所确定的一些响应函数, 如比热、压缩率和膨胀率, 则有不连续的跃变。至于三级相变或更高级相变, 可以据此类推, 不连续跃变出现在 G (或 F) 的三阶或更高阶导数上。

图 12.1 示出了一级相变中吉布斯自由能、熵与比热随温度的变化; 在相变点上, G_I 与 G_{II} 两条曲线相交, 这样, 当升温或降压时, 将可能发生 $II \rightarrow I$ 的相变。在相变点 T_f 上, 两相的焓值和

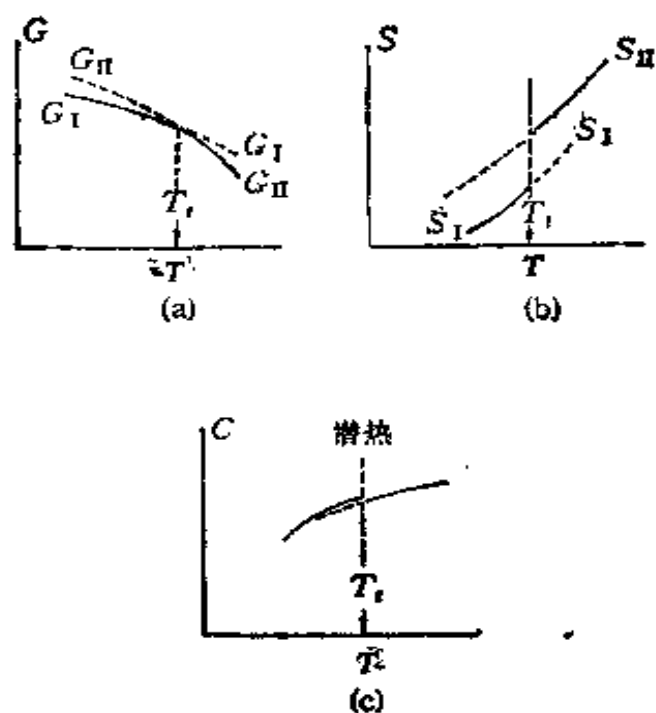


图 12.1 一级相变中几个物理量的变化。
 (a) 吉布斯自由能; (b) 熵; (c) 比热。

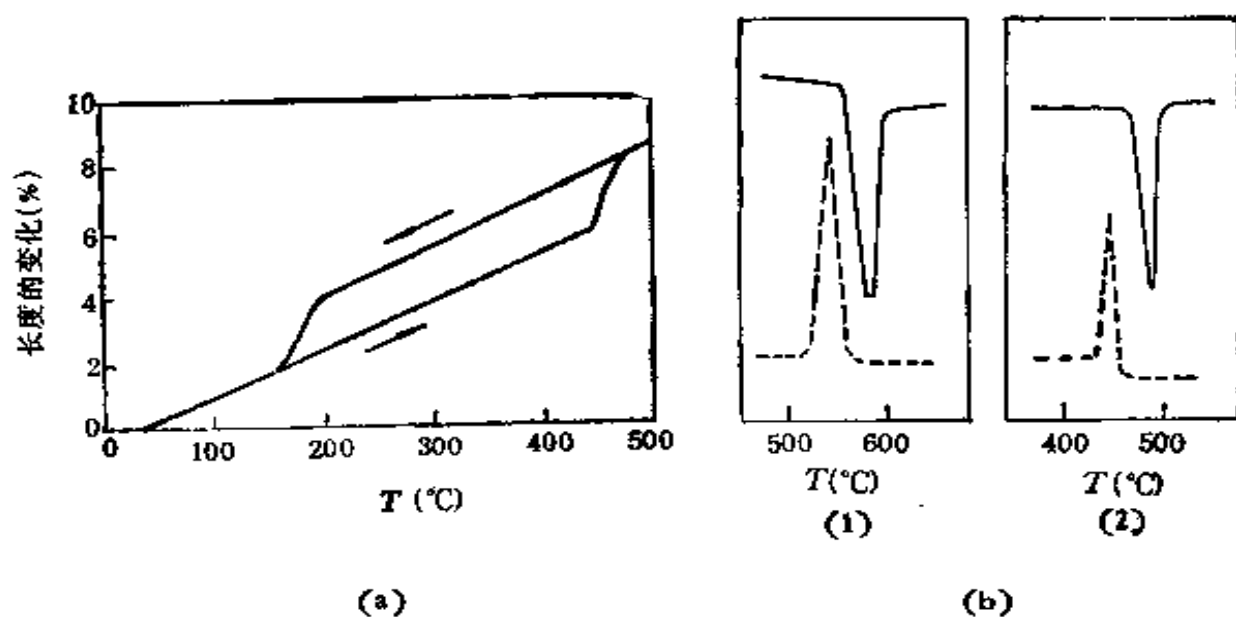


图 12.2 相变的温度滞后。
 (a) 钴的多形性相变; (b) 显示滞后效应的差热分析曲线: (1) Li_2SO_4 ; (2) CaCl 实线为加热过程, 虚线为冷却过程。

熵值均不相同, 这表明两相在结构上存在差异。相变潜热就等于 ΔH , 如果温度保持恒定, 而压强连续变化, 也可以得出类似的图

形。在相变点两侧，两相的 G 值也有差异：具有低 G 值的相为稳定相，而具有高 G 值的相则对应于过冷（或热）及过压缩（或过膨胀）的亚稳相。在相变点上，虽则两相的自由能相等，但由于结构重组需要越过势垒或新相形成需要提供正值的界面能，结果导致升温与降温过程发生相变的温度 T_+ 与 T_- 并不相等，而且 $T_+ > T_c, T_- < T_c$ ，这就是相变温度的滞后（hysteresis）现象，类似地也存在相变压强的滞后，这是一级相变的特征（参看图 12.2），而且在一级相变过程中，亚稳相和新相可以同时共存。

至于二级相变，在低于 T_c 的温度时，II 相是稳定的；在高于 T_c 的温度时，则 I 相是稳定的。II 相的 G 曲线和 I 相的 G 曲线在 T_c 相衔接。在相变点 T_c 上，两曲线的斜率是相同的，两曲线向前延伸就没有意义了。这样，二级相变的吉布斯自由能曲线实际上只是一根曲线，相变点 T_c 为该曲线的奇点（参看图 12.3）。因而不存在亚稳相，也没有相变滞后和两相共存的现象。在相变点 T_c ，两

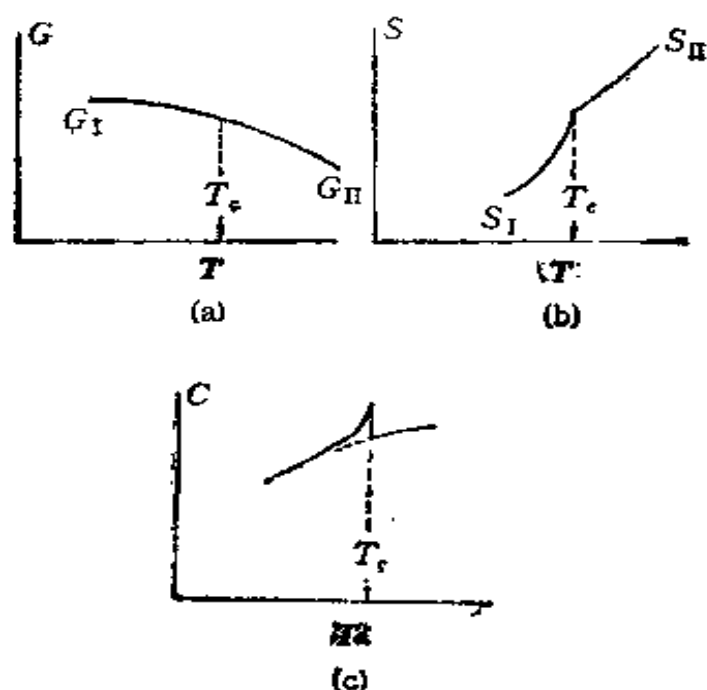


图 12.3 二级相变中几个物理量的变化。
 (a) 吉布斯自由能；(b) 熵；(c) 定压比热。

相合二而一，不再有明显可察觉的差异。在二级相变中，由于热力学势的一阶导数，熵和体积都是连续的，因而没有相变潜热，但能

观测到比热的尖峰。在有些情况下,在 T_c 的比热会趋于无限大。这种比热—温度曲线的形状和希腊字母 λ 很相似,所以也被称为 λ 相变。其 T_c 被称为 λ 点。

在自然界中观察到的相变多半属于一级相变,金属与合金中相变也是如此。属二级相变的往往是一些比较特殊的相变:如在临界点的气液相变,铁磁相变,超导相变,超流相变,部分合金的有序-无序相变,部分铁电相变等。按照物理学界的习惯,在本书中将二级和高级相变通称为连续相变或临界现象,将一级相变称为不连续相变。

§ 12.3 相变的热力学关系式

在单组元系统中,两个相的热力学势可以用两个变量 P 与 T 的曲面来描述。一级相变发生于两个面的交截线,这个线的斜率的表示式就是克拉珀龙-克劳修斯关系式 (Clapayron-Clausius relation)。由于在一级相变线上 G_I 与 G_{II} 相等,即

$$\begin{aligned} G_{II} - G_I &= \Delta G = (V_2 - V_1)dP - (S_2 - S_1)dT \\ &= \Delta V dP - \Delta S dT = 0, \end{aligned}$$

因而

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}. \quad (12.17)$$

在二级相变或高级相变中, ΔS 与 ΔV 均等于零,因而上式就变为 $0/0$ 型的不定式。但是仍然可求出和克拉珀龙-克劳修斯关系式相对应的关系式。如果令 S_{II} 与 S_I 分别表示在 T_c 的两个(实际上是虚拟的)相的熵,由于 $S_{II} - S_I = \Delta S = 0$, 而 S 是 T 与 P 的函数,这样

$$\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial P}\right)_T dP = 0.$$

根据式(12.13)及式(12.16),可得

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta c_P}{VT \Delta \alpha}. \quad (12.18)$$

另外在相变点, $V_{II} - V_I = \Delta V = 0$

$$\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial P}\right)_T dP = 0,$$

根据式(12.16)及式(12.14),可求出

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \alpha}{\Delta K_T} \quad (12.19)$$

式(12.18)及式(12.19)就是二级相变的厄任费斯脱关系式。适用于比热跃变为有限值的二级相变,如超导相变。

对于比热趋于无限大的二级相变(即 λ 相变), Δc_P 等量就变得没有意义了,在厄任费斯脱关系式中,将出现 ∞/∞ 型的不定式。在这种情况下,应该采用皮帕德(A. B. Pippard)所作的分析^[41]。图12.4中示意式地表示了这类相变点附近的熵随温度变化的关系,在 T_c , $\partial S/\partial T$ 趋于无限大,皮帕德假定在相变温度 T_c

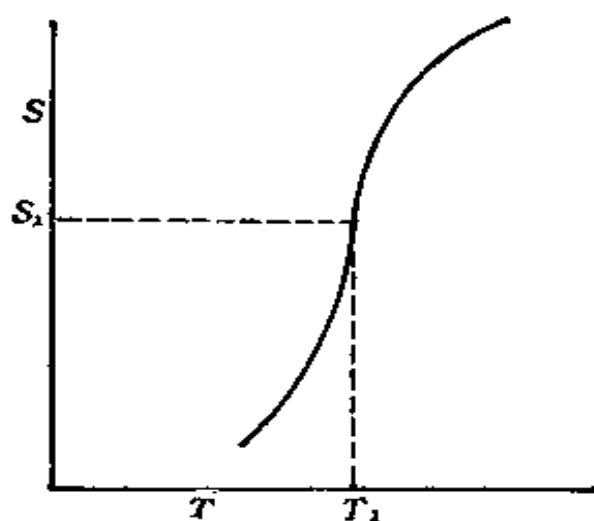


图12.4 在 λ 点附近熵随温度的变化。

附近的 $S(T, P)$ 可以采用如下的圆柱近似,即

$$S_1 = S(P) + f(P - aT), \quad (12.20)$$

这里的 $a = (dP/dT)_1$ 而 f 则用以描述图12.4所示的相变中熵的变化曲线的函数,分别对式(12.20)求 S 对 T 与 P 的二阶导数,得出

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2}\right) = a^2 f'', \left(\frac{\partial^2 S}{\partial P^2}\right)_T = f'', \left(\frac{\partial^2 S}{\partial P \partial T}\right) = -a f'', \quad (12.21)$$

这里的 f'' 表示 f 的二阶导数。这样可求出 a 的表示式为

$$\begin{aligned} a &= \left(\frac{dP}{dT}\right)_\lambda = - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2}\right)_P / \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial P}\right) \\ &= - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial P}\right) / \left(\frac{\partial^2 S}{\partial P^2}\right)_T, \end{aligned} \quad (12.22)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -a \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = a \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad (12.23)$$

$$\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -a \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = a \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_P. \quad (12.24)$$

由式(12.23)或式(12.24)可导出

$$c_P/T_c = aV_a + \text{常数},$$

即

$$c_P = aT_c V_a + \text{常数}, \quad (12.25)$$

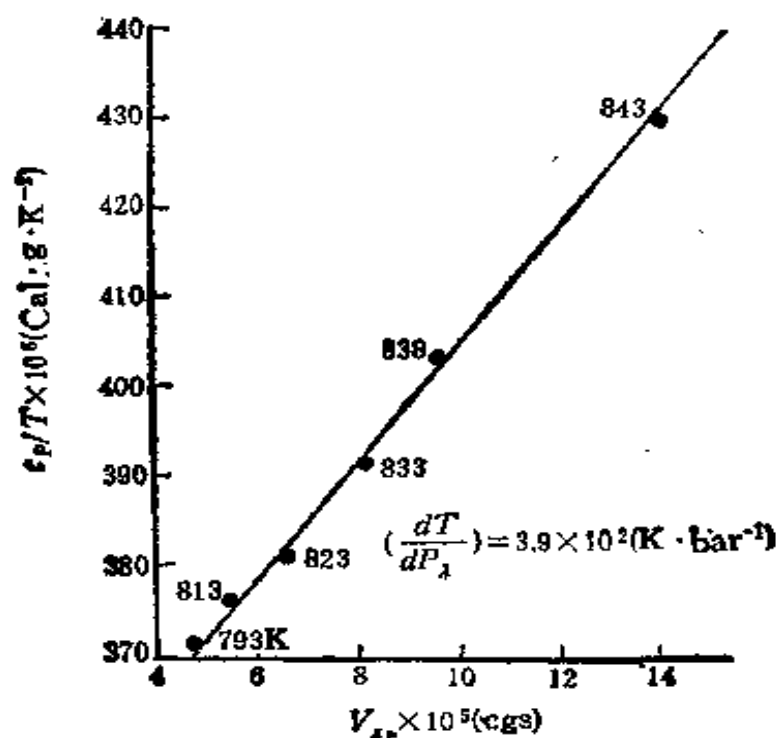


图 12.5 在石英 α - β 相变温度附近 c_P/T 对 V_a 的作图。

这表示了接近相变温度的 c_p 与 α 的比例关系, 类似地, 对于 T_c 附近的 $V(T, P)$ 作圆柱近似, 可以推导出 α 与 K_T 的比例关系

$$\alpha = \alpha K_T + \text{常数} \quad (12.26)$$

式(12.25)和式(12.26)被称为皮帕德关系式, 可以作为厄任费斯脱关系式的一种引伸。图 12.5 表示了在石英 α - β 相变中对皮帕德关系式的验证^[42]。

II 按结构变化分类

纯粹根据热力学观点来讨论相变, 虽然涉及一些根本性的问题, 但也有其明显的欠缺之处: 由于热力学理论过于一般化, 对于相变机制的反映比较间接, 无法对于具体的相变提出鲜明的物理图象。因而进一步从晶体学的观点来阐明母相与新相在晶体结构上的差异, 探讨两者之间如何过渡的可能途径, 将是对热力学观点的一个重要补充。

§ 12.4 重构型相变与位移型相变

早期关于固态中相变的知识有不少是从矿物学研究中获得的。矿物晶体常呈现多形性, 即存在有化学成分相同、而晶体结构互异的多种变型。例如同样的 SiO_2 , 有多种结构变型: 石英、鳞石英 (tridymite) 及方石英 (cristobalite), 而上述每一种还可以继续区分, 如石英可以分为 α 石英和 β 石英。石英存在于 870°C 以下, 鳞石英则存在于 $870-1470^\circ\text{C}$, 而方石英存在于 1470°C 以上。这几种多形性相变, 进展迟缓, 以至于有些高温相可以长期在室温存在。而另外有些多形性相变却是进展迅速, 以至于无法用淬火方法将高温相保留到室温。在 575°C 时, β 石英- α 石英的相变就是一个例证。这种相变可以可逆地反复进行, 而不会导致单晶体的解体。

布厄格 (M.J. Buerger) 概括了大量晶体在相变中结构变化的实验事实, 提出了结构相变可区分为两种基本类型^[43], 即重构型

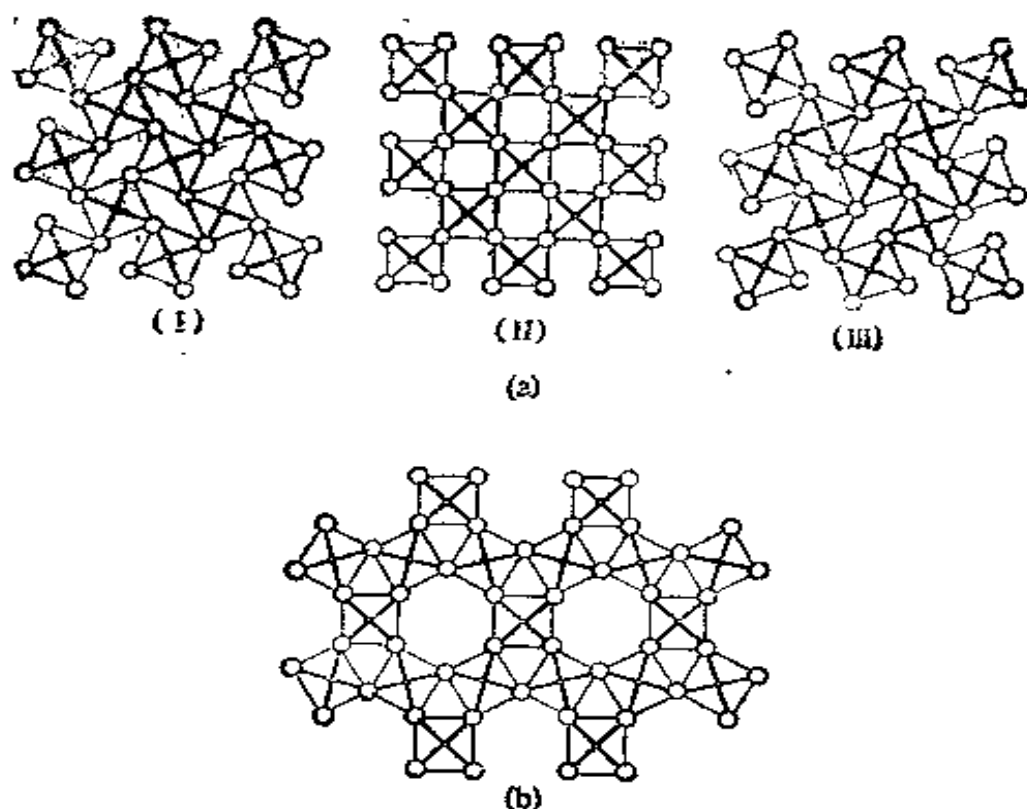


图 12.6 用假想的晶体结构来说明位移型与重构型相变的差异。
 (a) (II) 为高温相, (I)(III) 分别通过位移型相变获得正向或逆向的低温相;
 (b) 从 (a) (II) 到 (b) 只有通过重构型相变。

(reconstructive) 与位移型 (displacive)。他用一张二维示意图 (图 12.6) 来说明两者之间的差异。第一类是将原有结构拆散为许许多多小单元,然后再将这些小单元重新组合起来,形成新的结构 (参阅图 12.6(a) (II), (b)), 这就是重构型相变。在重构型相变中涉及大量化学键的被破坏,在重新组合之后,新相与母相之间在晶体学上没有明确的位向关系,而且原子近邻的拓扑关系也要产生显著的变化。这类相变经历了甚高的势垒,相变潜热甚大,因而相变的进展就相当迟缓。上述的方石英-鳞石英及鳞石英-石英的相变即为重构型相变的例证。另一类相变则表现为在相变前后原子近邻的拓扑关系仍保持不变,相变过程不涉及化学键的破坏,相变所对应的原子位移甚小,而它的途径也明确可辨,新相与母相之间存在明确的晶体学位向关系 (参看图 12.6(a) (II) \rightarrow (I) 或 (III))。这类相变经历的势垒甚小,相变潜热甚小或完全消失。这

样,位移型相变可能是二级相变或弱的一级相变。石英的 β - α 相变就是位移型相变的一个实例。

自然界固态的重构型相变虽然不少,特别是在矿物之中,但迄今为止,对于这类相变进行的定量研究甚少,我们可将布厄格的分类延伸到固态相变之外,显然,固液态相变也可以归入重构型这一类。在液态的凝固中,由于相变释放的潜热甚大,将会对相变的进程起明显的作用,这方面的问题将在以后的章节中谈到,至于位移型相变,由于它的原子位移图象明确,而且又和一些重要的物理性质(如铁电性和反铁电性等)的变化耦合在一起,成为近年来结构相变研究的焦点,下节中我们将对它作进一步的阐述。

§ 12.5 位移型相变的一些实例

下面我们将对位移型相变作更加细致深入的描述。我们将以钙钛矿(perovskite)结构中的位移型相变作为具体分析的例证。

钙钛矿结构为 ABO_3 氧化物的典型结构。其中对称性最高

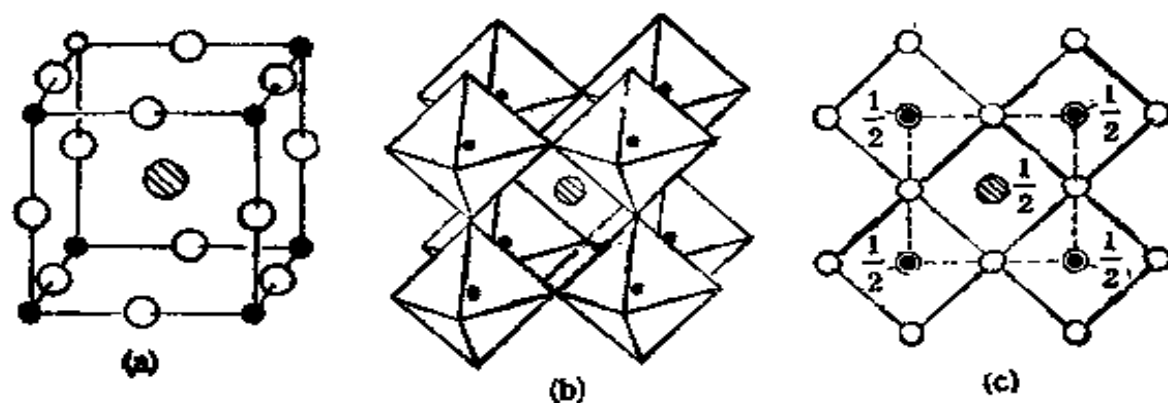


图 12.7 ABO_3 钙钛矿结构的原型^[44]。

● 代表 A 原子; ● 代表 B 原子; ○ 代表 O 原子。

(a) 晶胞的透视图 (b) 显示八面体联结的透视图 (c) 晶体结构在 (001) 面投影图,实线用以表示八面体的轮廓,虚线表示晶胞。

的是立方钙钛矿结构,可以用图 12.7 来表示。图中划线的圆圈代表 A 原子,实心圈代表 B 原子,空心圈代表 O 原子(我们这里采用 B 原子位置为坐标原点,有的书则采用 A 原子位置为坐标原点,两

种原点的选择是等效的)。采取这种结构的有 SrTiO_3 , BaTiO_3 及 KNbO_3 的高温相。在这里可以作位移型相变的结构原型 (prototype)。相变以后的不同结构, 可以从结构原型中原子作适当的位移一一导出。

(a) B 原子位移 B 原子的位移可以沿着结构原型中的四重轴、三重轴或二重轴进行。最简单的情况是 B 原子沿了某一四重轴进行少量位移, 这样位移结果使得原型中中心对称性丧失, 也破坏了原有的立方对称性, 使对称性下降为四方的。这就是钛酸钡在 120°C 所发生的立方-四方的结构相变。由于 Ti 原子偏离了氧八面体的中心, Ti-O 集团就具有不为零的电偶极矩, 所以这种结构相变伴生着顺电-铁电相变。从整个晶体来看, Ti 原子位移从零增长到低温相的平衡值 0.12 埃(\AA)。对于这一类位移型相变, 可以给予一种直观的物理解释: Ti 原子处的势函数设想为双势阱

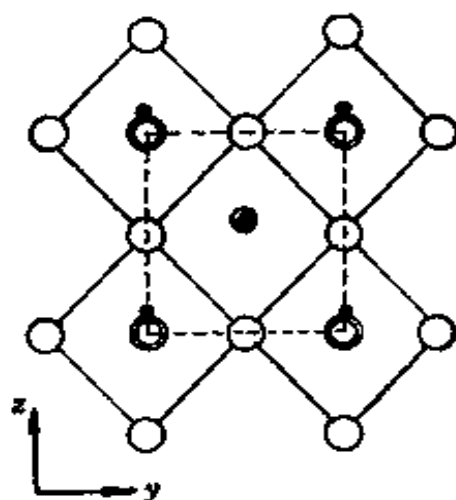


图 12.8(a) 钛酸钡立方-四方所引起的钛原子位移(示意图, 夸大了位移量)。

型, 即

$$U(x) = Ax^2 + Bx^4, \quad (12.27)$$

这里 $A < 0$, $B > 0$, 两个极小分处于中间的极大值的两侧 (图 2.8(b)). 势垒与势阱的能量差为 $\Delta E = A^2/4B$. 若 ΔE 不大, 即 $\Delta E/k_B T \ll 1$, 在相变点之下, 原子自发地发生集体位移, 导

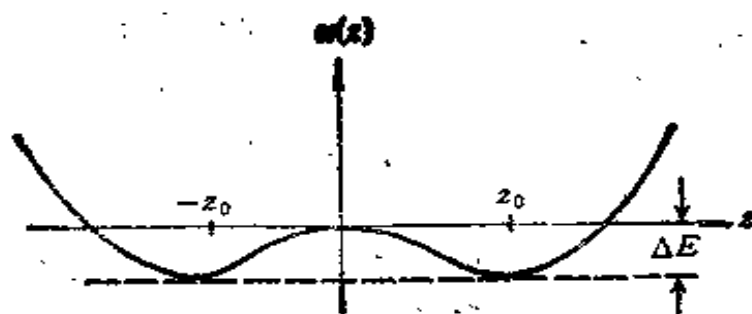


图 12.8(b) 钛酸钡相变中钛原子位移的双势阱模型。

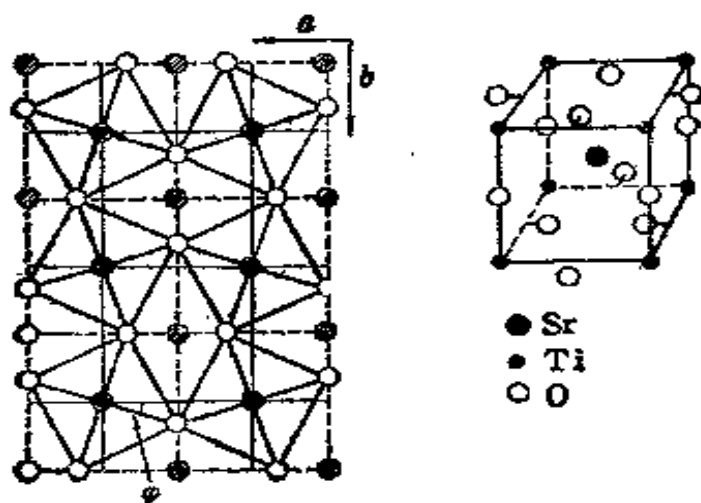


图12.9 SrTiO_3 低温相的晶体结构在 (001) 面上投影图与透视图。值得注意的是,相邻晶胞中氧八面体的旋转角 φ 正好相反。

致相变。

(b) 氧八面体的倾侧 SrTiO_3 在 100K 发生了立方-四方的位移型相变,体现为氧原子按图 12.9 所示的方式进行位移^[45]。从投影图上来看,氧八面体发生有规则的倾侧过一定角度 $\varphi_0 = 1.3^\circ$,而相邻的两个原型晶胞中倾侧的方向正好相反。倾侧分别是沿了原型中三个四重轴进行的,相变后的晶胞在 a, b, c 三个方向都加倍,超结构的 k 矢量在原型中为 $1/2, 1/2, 1/2$ 。由于在 SrTiO_3 相变中阳离子均未作位移,因而氧八面体中并不产生电偶极矩,低温相的结构仍旧是非极性的。类似地石英的 α - β 相变,主要可以归结为硅-氧四面体的倾侧,有关的晶体细节可以参阅文献[44]。

$\text{Ti}, \text{Zr}, \text{H}$ 合金中的 β - ω 相变,也具有位移型相变的特征。

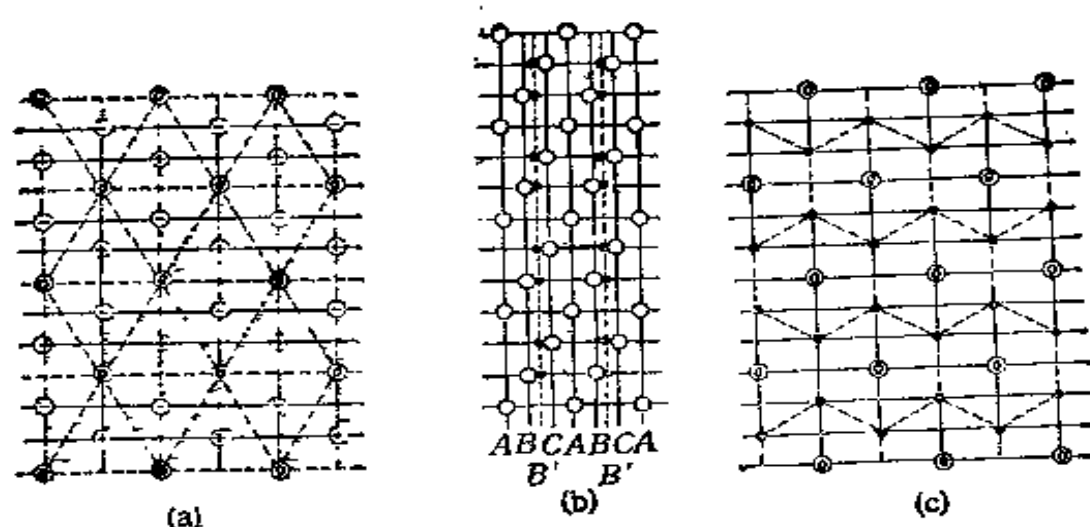


图 12.10 (a) β 相结构在 $\{111\}$ 面上的投影图; (b) β 相结构在 $\{110\}$ 面上投影图; (c) ω 相结构在 (0001) 面上的投影图。图上圈中有 \odot 字表示图面上的原子, 圈中有 \oplus 号为高出图面的原子, 圈中有一号为低于图面的原子。

原始的 β 相为体心立方结构, 而 ω 相则为密集六角结构, 我们暂且忽略溶质原子引起的差异来讨论这种相变的晶体学关系^[44,45]。

在体心立方结构中 $\{111\}$ 面的堆垛顺序是 $ABCABC$ 式的(参看图 12.10 及第一卷图 1.3) 如果相邻 BC 两层中原子反向位移 $(1/6)\langle 111 \rangle a$, 合并成一层, 这样就从原来的 ABC 三层堆垛变为 $AB'AB'$ 式两层堆垛, 从原来的体心立方结构变为六角结构 (图 12.10)。

§ 12.6 马氏体型相变

上节所述的位移型相变是以晶胞中各原子之间发生少量相对位移为主, 但也往往涉及少量晶格畸变, 例如 BaTiO_3 从立方相变为四方相, 对应晶格在某一方面的伸长。严格说来, 这类相变可称为第一类位移型相变。但是还存在另一类位移型相变, 则是以晶格畸变为主, 但也可能涉及晶胞内原子间的相对位移, 后一种位移有人称之为挪动 (shuffle)。这类相变可以称为第二类位移型相变, 但更加通俗的名称则是马氏体型相变, 由于钢中的奥氏体-马

氏体相变是这类相变中首先得到广泛研究的^[48]。

关于这类相变的宏观特征,首先体现于磨光表面出现浮凸(参看图 12.11),这显然是相变所引起的晶格畸变的结果。要说明马氏体型相变的晶格畸变及其晶体学关系的特征,需要从一个具体

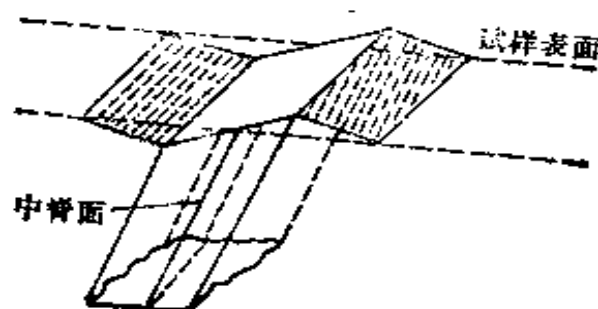


图 12.11 马氏体相形成的表面浮凸。(b) 表面浮凸的示意图。

实例来进行分析。钢中的奥氏体(面心立方结构)-马氏体(体心四方结构)相变虽然比较复杂,但由于技术上的重要性,它却是被研究得最多的一种马氏体型相变^[29,48]。下面即以此为例作一说明。贝茵首先指出了这两种晶格之间的对应关系:奥氏体中原先存在有轴比为 $\sqrt{2}$ 的体心四方晶胞(图 12.12(a)),若沿长轴方向压缩 17%,而在垂直于长轴方向均为膨胀 12%,这样的均匀畸变(被称为贝茵应变)即可使马氏体晶胞的 c/a 值与观测结果相符(图 12.12(b))。压缩轴与马氏体的 c 轴重合,而垂直于此轴的两个 $\langle 110 \rangle_A$,即成为 $\langle 100 \rangle_M$ 。这一特定的晶格畸变可以用矩阵 B 来表示,即

$$B = \begin{bmatrix} \sqrt{2} a/a_0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} a/a_0 & 0 \\ 0 & 0 & c/a_0 \end{bmatrix} \simeq \begin{bmatrix} 1.2 & 0 & 0 \\ 0 & 1.2 & 0 \\ 0 & 0 & 0.8 \end{bmatrix}, \quad (12.28a)$$

因而一般情形下的贝茵矩阵可以表示为

$$B = \begin{bmatrix} \eta_1 & 0 & 0 \\ 0 & \eta_2 & 0 \\ 0 & 0 & \eta_3 \end{bmatrix}. \quad (12.28b)$$

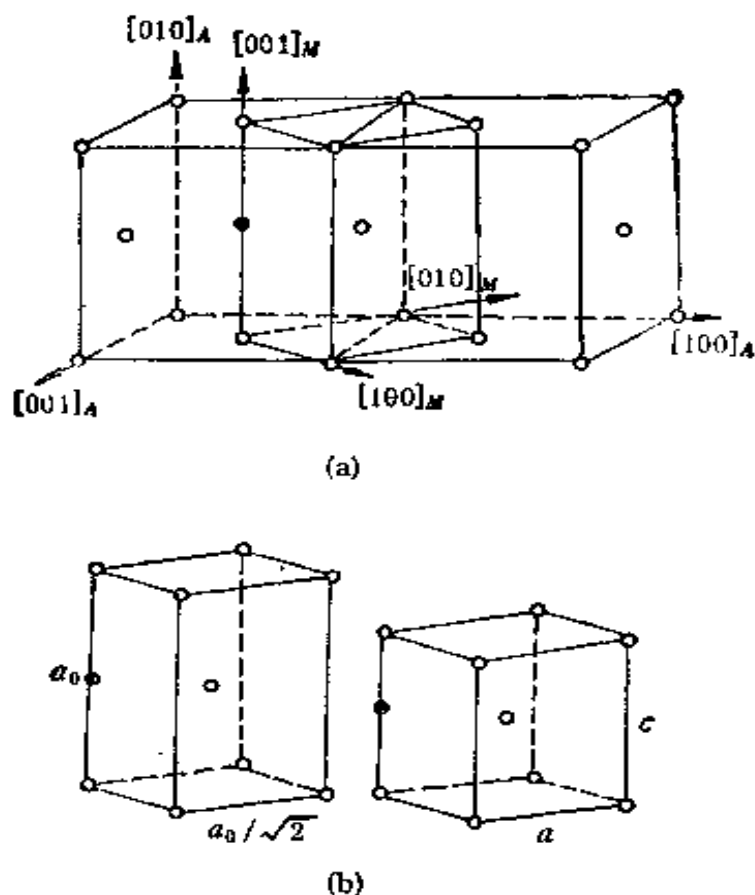


图 12.12 贝茵对应关系。(a) 在面心立方结构的奥氏体相中轴比为 $\sqrt{2}$ 的体心四方晶胞(马氏体相的原型)。黑圈表示碳原子位置；(b) 经过贝茵畸变后使体心四方的轴比从 $\sqrt{2}$ 缩至马氏体的轴比 c/a (a_0 为奥氏体立方晶胞的边长)。

这样的贝茵应变将使晶体中的一块立方转化成为边长分别为 η_1, η_2, η_3 的四方块。下面我们来探讨经过这样的畸变是否有不变平面或不变矢量存在。设想将贝茵应变施加于一个单位半径的球体 $x^2 + y^2 + z^2 = 1$ ，其结果为使球体畸变为一椭球体 $(x^2/\eta_1^2) + (y^2/\eta_2^2) + (z^2/\eta_3^2) = 1$ ，只要诸 η 值中有大于 1 和小于 1 的，那么，椭球体和球体将交截于两个圆锥面上(图 12.13(a))。在两个锥面上长度均保持不变，交截的锥面可以表示为

$$\left(\frac{1}{\eta_1^2} - 1\right)x^2 + \left(\frac{1}{\eta_2^2} - 1\right)y^2 + \left(\frac{1}{\eta_3^2} - 1\right)z^2 = 0. \quad (12.29)$$

从中心画向此锥面的任意点的矢量的长度仍然保持不变，但相对

于原来位置,即

$$(\eta_1^2 - 1)x^2 + (\eta_2^2 - 1)y^2 + (\eta_3^2 - 1)z^2 = 0 \quad (12.30)$$

已转过一定角度(图 12.13(b)).

要使这些矢量完全不受畸变,就要求有一个 η 值等于 1, 设 $\eta_1 = 1$, 那么,交截线为两个大圆

$$(\eta_2^2 - 1)y^2 + (\eta_3^2 - 1)z^2 = 0. \quad (12.31)$$

AOC 与 BOC 两平面均未受畸变,但也相对于相原来位置也经过了旋转(图 12.14). 这些面就相当于相变中的惯态面.

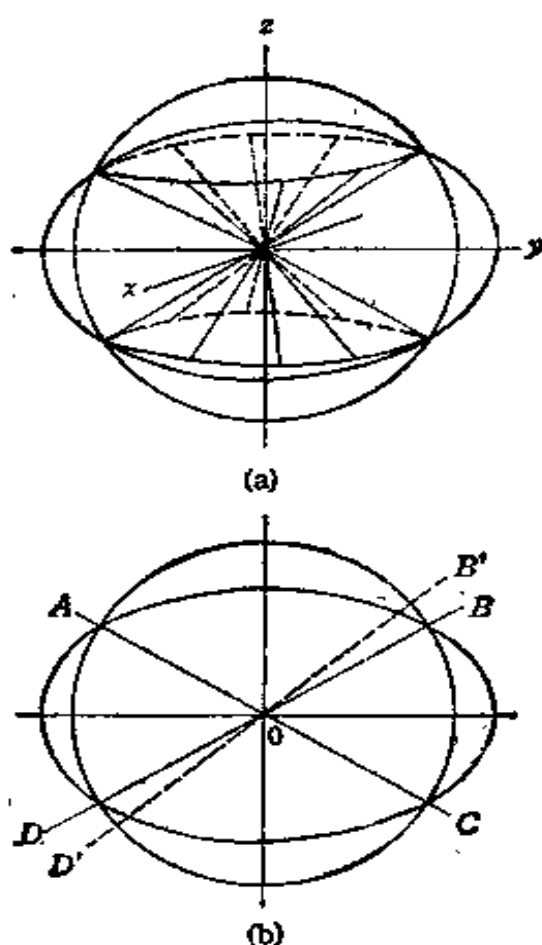


图 12.13 贝茵畸变用原来的球体变为椭球体来表示.

(a) 显示了长度未变的圆锥; (b) 长度未变线的原来位置 (OB' 及 OD') 与终止位置.

但是原来贝茵矩阵中 η 均不为 1, 因而还需设想出一个机制促使有一个 η 值为 1, 这可以由一种被称为不变平面应变的切变

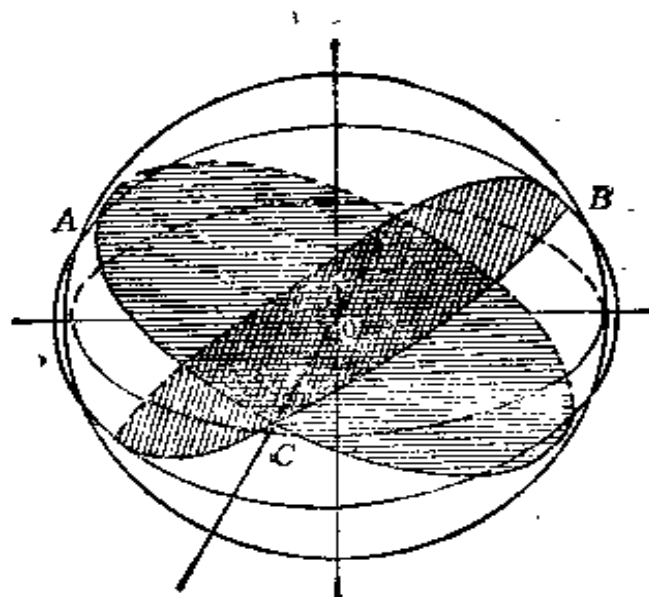


图 12.14 当一个主应变为 1, 另外两个则分别小于 1 和大于 1, 所引起球体与椭球的交截.

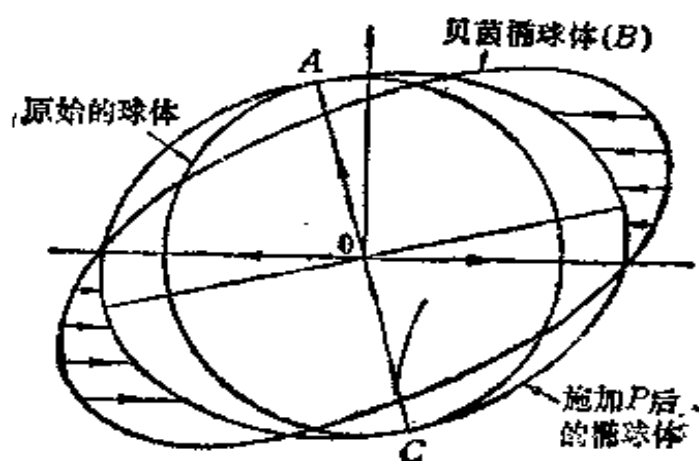


图 12.15 通过了对应于 P 的切变操作, 使贝茵椭球体变形为具有无畸变平面的椭球体.

(参阅第一卷 § 9.11) 来实现, 如图 12.15 所示, 经过贝茵应变的椭球体遭受切变, 使之和原有球面相切于 AOC . 如果还要使此平面未经旋转, 那么, 还需要沿适当方向作刚体式的旋转.

因此全部过程可以通过三步来实现. (a) 贝茵应变 B ; (b) 不变平面应变 P ; (c) 刚体式旋转 R , 因此, 全部的形状变化可以用矩阵 M 来表示, 它等于

$$M = RBP. \quad (12.32)$$

式(12.32)中的操作先后顺序是无关紧要的。

下面我们来察看切变 P 的物理本质, P 为使和母相保持一不变平面的切变, 这种切变可以用两种方式来实现, (a) 滑移切变, (b) 孪生切变。这两种切变的结果如图 12.16 所示, 图中的虚线相当于不变平面。图 12.16(c) 中的 AZ 平面就平均而言, 是未经畸变的, 但实际上, $AZ = AB + BC + CD + DE + \dots$ 相对于局部畸变相互补偿后的结果, 因而不不变平面就不一定是低指数面。

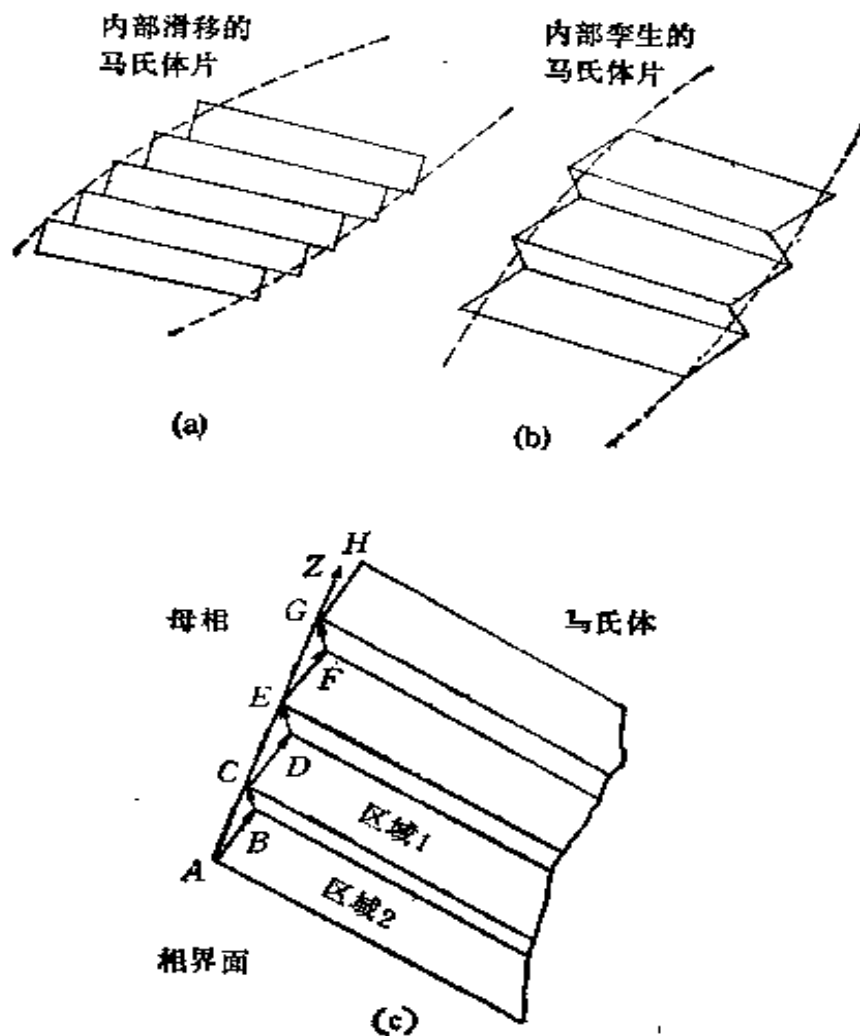


图 12.16 形成马氏体惯态面的滑移和孪生机制。(a) 滑移机制; (b) 孪生机制; (c) 马氏体相的惯态面。

式(12.32)就是马氏体型相变晶体学的唯象理论的出发点。但在具体应用的细节上各家略有差异,兹不赘述。详情可参阅文献[20,28,46]。

在金属中常见的马氏体型相变有下列几种类型:(a)面心立方-体心四方,Fe-C, Fe-Ni, Fe-Cr-C 等属这一类。碳钢中奥氏体与马氏体的取向关系为库局莫夫-萨克斯(Kurdjumov-Sachs)型的,即 $\{111\}_P // \{011\}_M, \langle 01\bar{1} \rangle_P // \langle 11\bar{1} \rangle_M$ 。西山测定 Fe-Ni 合金在室温以上的取向关系为库尔久莫夫-萨克斯型的,但在低温为 $\{111\}_P // \{011\}_M, \langle 11\bar{2} \rangle_P // \langle 01\bar{1} \rangle_M$, 现称为西山关系。而最精确测定的取向关系, Fe-Ni-C 中的格兰宁格-特罗依诺(Greninger-Troiano)型却处于两者之间。惯态面的变化范围就更大一些:炭含量甚低的钢,数据有些杂乱,惯态面接近于 $\{111\}$;炭含量低于1.4%的碳钢,遵守库尔久莫夫-萨克斯位向关系,惯态面约为 $\{225\}$;当炭含量超过1.4%,惯态面变为 $\{259\}$,而位向关系接近西山关系;而精确测定的格兰宁格-特罗依诺关系则是和惯态面 $\{3, 10, 15\}$ 相联系的;(b)面心立方-面心四方, In-Tl($\sim 21\%$ Tl)合金即属此类,惯态面为 $\{101\}$;(c)体心立方-正交, Au-Cd 合金属这类,取向关系近似为 $\{011\}_P // \{001\}_M, \langle 11\bar{1} \rangle_P // \langle 110 \rangle_M$, 惯态面为 $\{133\}_P$;(d)体心立方-密集六角,一些纯金属如 Ti, Zr, Li 等的多形性相变属这一类。取向关系为伯格(Burgers)首先提出的,即 $\{110\}_P // (0001)_M, \langle 111 \rangle_P // \langle 11\bar{2}0 \rangle_M$, 而惯态面为 $(12\bar{8}9)$ 。另外如钴的多形性相变是从面心立方-密集六角,取向关系为 $\{111\}_P // (0001)_M$ 。

马氏体型相变不仅发生于金属之中,也可以发生于非金属晶体之中,如 $\text{BaTiO}_3, \text{KTa}_{0.65}\text{Nb}_{0.35}\text{O}_3, \text{ZrO}_2$ 等。 ZrO_2 的四方-单斜的相变曾被人们广泛研究,其取向关系为 $(100)_P // (100)_M, [001]_P // [010]_M$, 而惯态面接近于 $(100)_M$ 。

§ 12.7 有序-无序型相变

(a) 固溶体 在第一卷 § 4.6 及 § 5.1—§ 5.4 中曾经讨论过有

关替代式固溶体中的有序-无序转变,涉及两种或多种原子在晶格坐位上排列的有序化问题。类似地填隙式固溶体,填隙原子也有位置有序的问题,较新的总结请参阅文献[49]。

(b) 氢原子跃迁 包含氢键的化合物可能由于氢原子在两个对称的偏心位置间跃迁的一种有序-无序转变,兹以 KH_2PO_4 (简称 KDP) 为例,作一说明。KDP 的晶体结构如图 12.17 所示,其结构基团为 PO_4 四面体,相邻的四面体的氧原子之间由氢键连接(图 12.17 中细虚线)。氢原子的位置按对称性要求应处于氧原子

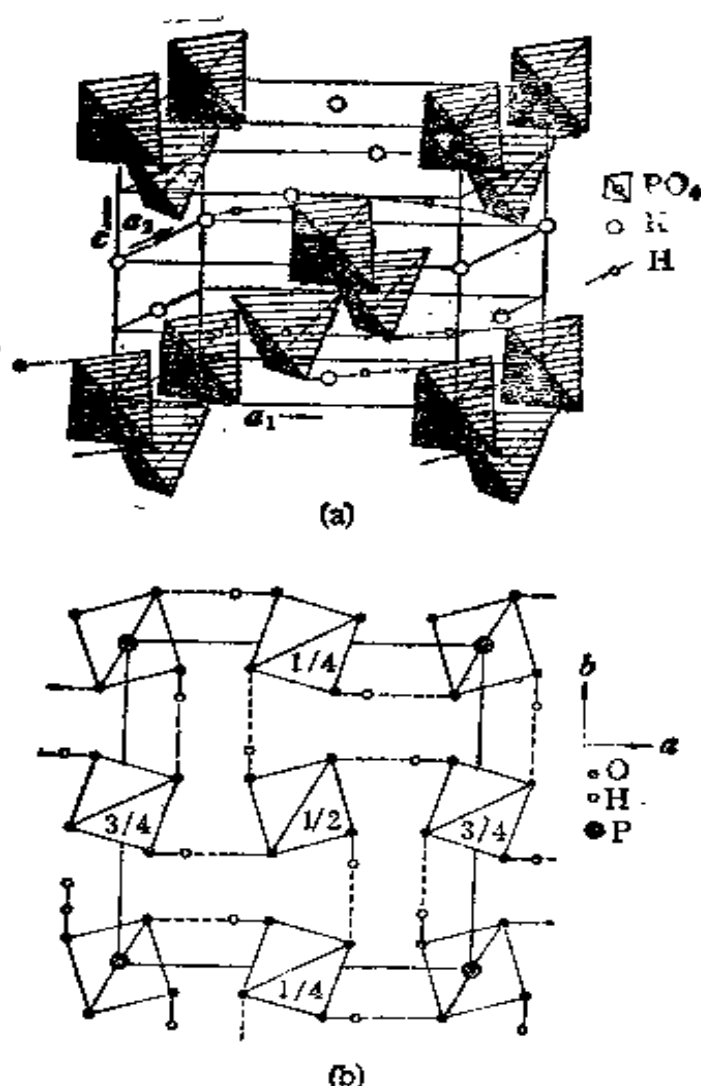


图 12.17 KDP 的晶体结构。(a) 透视图; (b) 面上的投影图,注意在氧四面体的联线上氧原子有二个偏心位置,在高温相氧原子无规分布于这两个坐位,因为其平均位置相当于联线的中点;在低温相,氢原子均占据同一侧的偏心坐位,导致对称性的下降。

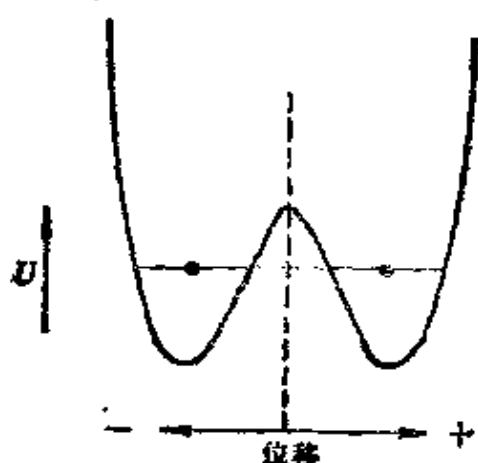


图 12.18 氢原子在两个坐位间隧道跃迁的示意图。

联线的中点。但原子势函数可以采用 § 12.5 中引入的双势阱模型,但 ΔE 甚大,即 $\Delta E/kT \gg 1$ (见图 12.18)。在高温相,由于热运动的效应,使氢原子无规地分布在两个对称的偏心位置上,因此其统计平均位置相当于中点。在 123K 发生了相变,氢原子却跃迁(通过量子力学的隧道效应)到两组位置的一侧,如图 12.18 所示,导致了顺电-铁电的相变。

(c) 取向序 如果晶体结构中包含有小分子或分子-离子,而控制这些分子间取向关系的作用力比较微弱。在高温,由于热运动,分子取向可能是完全无序的,而随着温度的下降,可能发生分子按确定取向排列的相变,而且也可能发生不止一次的取向序的相变。例如将氰 CN 分子去取代砷卤化合物中的卤素元素的位置,构成了砷氰化合物。在 KCN 中,III-II 相的转变是 λ 型的,熵的增加约等于 $R \ln 2$,表示 CN^- 获得了两个可能的取向态。在 168K II(正交相)-I(立方相)的相变,熵的增加约为 $R \ln 4$,表示在立 KCN(I) 相中, CN^- 可以沿了八个 $\langle 111 \rangle$ 方向中任意一个方向取向。有关取向序的详细讨论,请参阅文献[50]。

§ 12.8 相变的调制波表述

晶体中的结构相变对应于电子密度从 $\rho_0(\mathbf{r}) \rightarrow \rho(\mathbf{r})$, 像位移型相变或有序-无序相变的这一类轻微的变化,可以表示为

$$\rho(\mathbf{r}) - \rho_0(\mathbf{r}) = \delta\rho(\mathbf{r}), \quad (12.33)$$

将 $\delta\rho(\mathbf{r})$ 作傅里叶展开, 可得一组静态调制波的叠加(图 12.19 示意地表示了调制波的两基本类型):

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \sum_j \sum_k Q_j(\mathbf{k}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (12.34)$$

这里 \mathbf{r} 为位矢, \mathbf{k} 为波矢, 表示波的方向, 而波长 $\lambda = 2\pi/k$, ϵ 为波的偏振^[51].

对于电介质中的位移型相变的软模理论, 表示式(12.34)中的波就对应于被冻结的(频率趋于零)单一振动模式的光频支晶格波, $Q(k)$ 代表原子位移, 如图 12.19(b) 所示, 如果调制波的波长与晶胞尺寸与原来相同. 这类的位移型相变被称为铁畸变型 (ferrodistortive), 铁电相变属之, BaTiO_3 的相变就是一个实例. 如

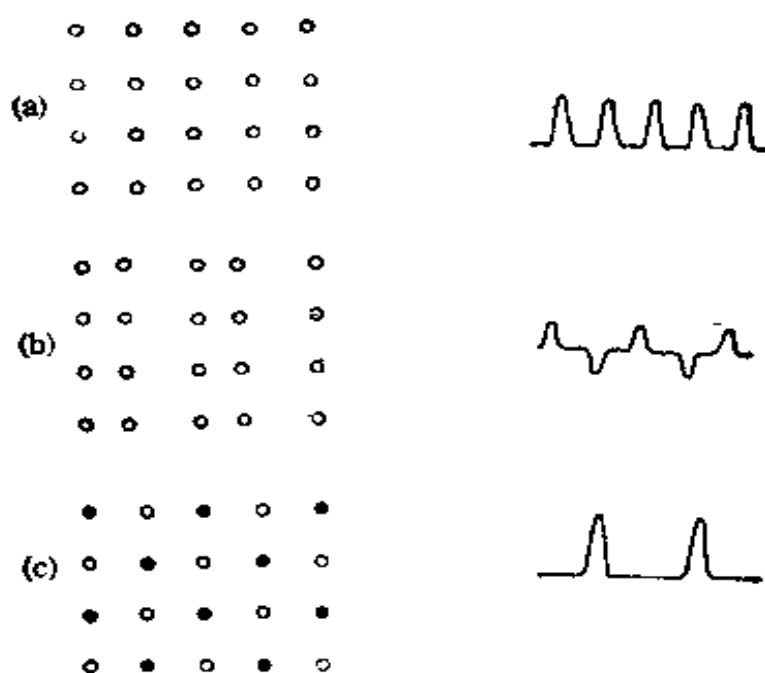


图 12.19 晶体中的两种调制波(示意图).
(a) 原始晶体; (b) 位移调制; (c) 浓度调制.

果调制波的波长为晶胞周期的加倍, 因而 $\mathbf{k} = (1/2)\mathbf{g}$, 其端点处于布里渊区的边界上. 这类 $\mathbf{k} \approx 0$ 的位移式相变被称为反铁畸变型 (antiferrodistortive), SrTiO_3 相变为其实例. 有关晶格动力学与软模理论将于第十九章中再作较深入的讨论.

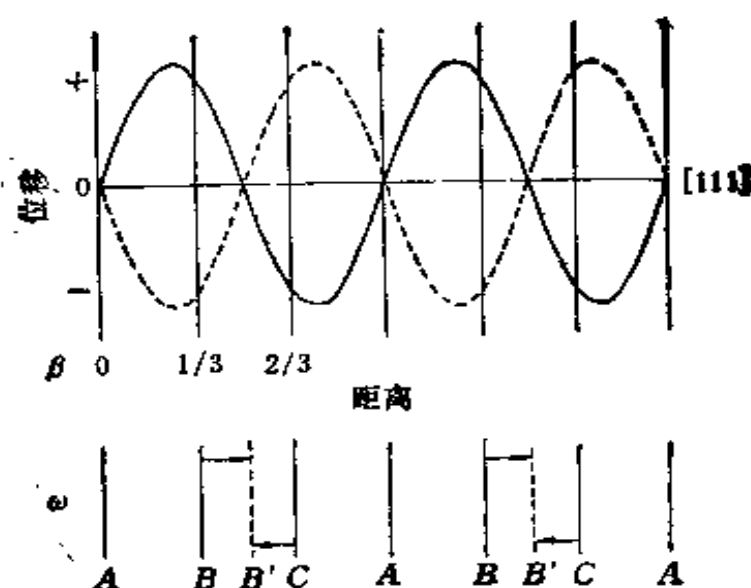


图 12.20 β - ω 相变中位移波的示意图。

在合金中位移型相变, 如 $\beta \rightarrow \omega$ 相变, 则对应于冻结的声频支的位移波, 相当于体心立方结构中加一振幅 $a_\beta/6$ (a_β 为 β 相晶格参数) λ 为 $(\sqrt{3}/2)a_\beta$, 即

$$k = \frac{2}{3} \langle 111 \rangle \cdot \frac{2\pi}{a_\beta}, \quad (12.35)$$

而马氏体相变(若忽略原子的挪动)所引起的畸变, 则对应于波长为无限大的声频支位移波, 即 $k = 0$ 。

至于替代式合金的有序-无序相变, 恰恰图良引入的浓度调制波表述, 亦和式(12.34)相似, 令 $n(\mathbf{r})$ 表 \mathbf{r} 处晶格坐位的被占率, 在无序相即应等于其平均浓度 $n(\mathbf{r}) = c$, 有序-无序转变的浓度调制波可以表示为(参看图 12.19(c))

$$n(\mathbf{r}) - c = \sum_{\mathbf{k}} Q(\mathbf{k}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}). \quad (12.36)$$

当然实际用以描述有序-无序相变, 也不过是少数傅里叶分量, 例如 β 黄铜 (50% CuZn 合金), 有序化对应的浓度波的波长为 $\lambda = a\langle 100 \rangle$ 型的, 如图 12.21 所示。应该指出, 在这种情况下, 体心立方结构变成了 CsCl 结构, 晶胞实际上是扩大了, 因为原来的

取的立方晶胞是非初基的, 包含两个阵点. 所以对应的 $k \approx 0$, 而失稳分解则对应于长波长的浓度波, 极限情况可视为 $\lambda \rightarrow \infty$, 即 $k = 0$.

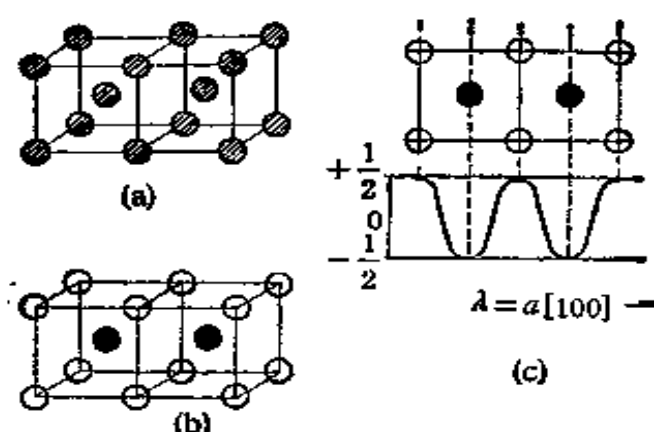


图 12.21 β 黄铜中有序化所对应的静态浓度波的示意图.

在顺磁-铁磁相变或顺磁-反铁磁相变, 相邻位上自旋作平行的排列或反平行的排列. 前者对应于 $k = 0$ 的自旋波, 而后者对应于 $k \approx 0$ 的自旋波; 类似地可以用赝自旋波 (pseudo-spin-wave) 来对于有序-无序型铁电相变或反铁电相变来进行表述, 氢原子在两个位置间的跃进, 就和自旋的反向相对应.

按照调制波的类型, 可以将相变分为表 12.1 中所列举的各种类型. 而用 k 空间表述来表征相变, 对于诠释 X 射线, 电子或中子衍射数据是特别方便, 因为这些数据也是记录在 k 空间的.

表 12.1 相变按调制波分类

	$k = 0$	$k \approx 0$
位移波(光频支)	铁畸变型	反铁畸变型
位移波(声频支)	马氏体型	β - ω 相变
浓度波	失稳分解	有序-无序型
自旋波	铁磁	反铁磁
赝自旋波	有序-无序型铁电相变	有序-无序反铁电相变

III 按动力学机制分类

前面已讨论过按热力学和晶体学两个方面来对相变进行分类。下面再从动力学机制上的差异来区分相变的类型。首先可以按匀相转变与非匀相转变 (heterogeneous transformation) 来区分: 前者没有明确的相界, 相变是在整体中均匀地进行; 后者则是通过新相的成核生长来实现的。相变中母相与新相共存, 所以是非匀相的过程。在非匀相转变中又可以根据控制时率过程的不同, 而有界面控制, 扩散控制和传热控制等之分。

§ 12.9 对于非局域涨落的稳定性

早在十九世纪, 吉布斯就将导致相变过程的涨落区分为两类: 第一类是程度甚大而空间范围甚小的涨落; 第二类是程度甚小而空间范围甚大的涨落。第一类涨落导致的相变, 如过饱和蒸汽中液滴的形成, 也就是通过成核生长的过程来实现的非匀相转变。绝大部分实际观测到的相变属于这一类。第二类涨落所导致相变的实例, 如在原始均匀固溶体中形成长波长周期性成分变化这一分解过程, 通称为失稳分解。长期以来, 对金属中相变的研究集中于按经典的成核生长方式来进行的非匀相转变。只是到近年来, 方始对于吉布斯第二类涨落失稳引起的匀相转变给予了重视。下面以原始相为均匀无序的二元固溶体为例, 对于发生这两类相变的物理基础进行探讨。

吉布斯的第二类涨落是非局域性的, 我们不妨采用 § 12.8 中静态浓度波或位移波 (式 (12.36) 或式 (12.34)) 来表示, 只需假设其振幅为无限小, 下面即以浓度波为例进行讨论。结果显然也可移用于位移波的情形。不论是有序化还是脱溶, 均可以理解为无序固溶体对于静态浓度波的失稳: 如果静态浓度波的波矢 $k \rightarrow 0$, 则失稳体现为失稳分解; 如果波矢为有限值, 那么, 失稳就体现为无序-有序转变。

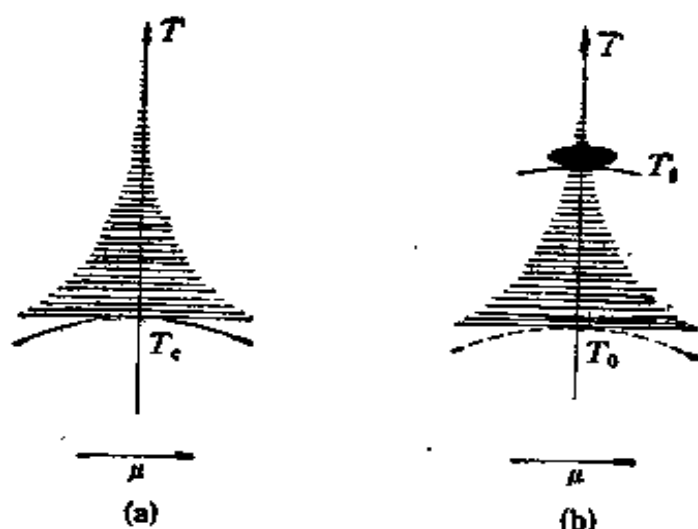


图 12.22 涨落与相变温度的示意图.

(a) 二级相变; (b) 一级相变, T_i 为平衡相变温度, 上面划线区域表示假设一级相变的非匀相涨落, T_0 为绝对失稳温度.

无序-有序转变可以是二级相变, 在这种情况下, 在相变温度 T_i 将呈现对无限小振幅的静态浓度波的失稳. 所以, 一般地二级相变也是匀相转变.

脱溶分解属一级相变, 而有些无序-有序转变也可能是一级相变. 如果采用适当的淬火使之达到平衡相变温度 T_i 之下的某一温度 T_0 , 则亦有可能使它对无限小振幅的浓度波失稳, 从而使相变得以按匀相转变的方式来进行 (参阅图 12.22). 下面我们来具体分析导致这类失稳的条件^[31].

引入非均匀性参量 $\Delta(\mathbf{r})$, 在某一位矢为 \mathbf{r} 的晶格坐位上 B 原子的占有 n 率为

$$n(\mathbf{r}) = c + \Delta(\mathbf{r}). \quad (12.37)$$

由于自由能是原子分布的泛函, 所以

$$F = F(\{\Delta(\mathbf{r})\}). \quad (12.38)$$

对于无限小的 $\Delta(\mathbf{r})$, 则 F 可按 $\Delta(\mathbf{r})$ 作泰勒展开, 即

$$F = F_0 + \sum_{\mathbf{r}} A(\mathbf{r})\Delta(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} B(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\Delta(\mathbf{r})\Delta(\mathbf{r}') + \frac{1}{3} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}''} C(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'')\Delta(\mathbf{r})\Delta(\mathbf{r}')\Delta(\mathbf{r}''), \quad (12.39)$$

这里的诸系数决定于无序相中自由能对 $\Delta(\mathbf{r})$ 的偏导数

$$\left. \begin{aligned} A(\mathbf{r}) &= \left(\frac{\partial F}{\partial \Delta(\mathbf{r})} \right)_{n=c}, \\ B(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \Delta(\mathbf{r}) \partial \Delta(\mathbf{r}')} \right)_{n=c}, \\ C(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'') &= \left(\frac{\partial^3 F}{\partial \Delta(\mathbf{r}) \partial \Delta(\mathbf{r}') \partial \Delta(\mathbf{r}'')} \right)_{n=c}, \end{aligned} \right\} (12.40)$$

而叠加式则应遍及所有的晶格坐位。

由于在无序相中,所有的晶格坐位都是等同的,所以

$$A(\mathbf{r}) = \text{常数} = A, \quad (12.41)$$

而且 $\sum_{\mathbf{r}} \Delta(\mathbf{r}) = 0$, 所以式(12.39)的一次项为零,即

$$\sum_{\mathbf{r}} A(\mathbf{r}) \Delta(\mathbf{r}) = A \sum_{\mathbf{r}} \Delta(\mathbf{r}) = 0. \quad (12.42)$$

为了分析无序相对于无限小涨落的稳定性,也可以将三次以上的项忽略,这样,式(12.39)可简化为

$$\Delta F = F - F_0 = \frac{1}{2} B(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Delta(\mathbf{r}) (\Delta \mathbf{r}'). \quad (12.43)$$

由于系数 $B(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ 是相对无序相而言的,它应对于原有的晶格平移 \mathbf{T} 具有不变性,即

$$B(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = B(\mathbf{r} + \mathbf{T}, \mathbf{r}' + \mathbf{T}), \quad (12.44)$$

这样

$$B(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = B(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (12.45)$$

式(12.43)可改写为

$$\Delta F = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} B(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \Delta(\mathbf{r}) \Delta(\mathbf{r}'). \quad (12.46)$$

采用浓度波表述,有

$$\Delta(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} Q(\mathbf{k}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (12.47)$$

这样可以获得对角化的二次式

$$\Delta F = \frac{N}{2} \sum_{\mathbf{k}} b(\mathbf{k}) |Q(\mathbf{k})|^2, \quad (12.48a)$$

这里的

$$b(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{r}} B(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (12.48b)$$

为无序相的特征函数, N 为晶格中总坐位数, 而式 (12.47) 的叠加式乃是对于第一布里渊区内所有可能波矢进行的。

如果所有的 $b(\mathbf{k})$ 均为正值, 非零值的 $Q(\mathbf{k})$ 将引起自由能的上升, 这就意味着无序相对于无限小涨落是稳定的。

若对应于 \mathbf{k}_0 , $b(\mathbf{k}_0)$ 等于零或为负值, 即 $b(\mathbf{k}_0) \leq 0$, 则无序相对于特定的浓度波将是不稳定的。可以令浓度波的振幅除 $Q(\mathbf{k}_0)$ 之外均等于零。这样, 式 (12.48a) 中其他叠加项均消去了, 只剩下

$$\Delta F = \frac{1}{2} N b(\mathbf{k}_0) |Q(\mathbf{k}_0)|^2, \quad (12.49)$$

当 $b(\mathbf{k}_0) \leq 0$, 则 $\Delta F \leq 0$ 。

特征函数 $b(\mathbf{k})$ 是无序相的热力学函数, 因而取决于温度 T 、成分 c 和压强 P 。无序相在高温时是稳定的, 所有的 $b(\mathbf{k})$ 均为正值。当温度降至二级相变温度 T_c 或一级相变的绝对失稳温度 T_0^- , $b(\mathbf{k})$ 的极小值将等于零。这样就定出失稳波矢 \mathbf{k}_0 和绝对失稳温度 T_0^- 所满足的条件, 即

$$\left. \begin{aligned} b(\mathbf{k}_0, T, c, P) &= 0, \\ \left(\frac{\partial b(\mathbf{k}_0, T, c, P)}{\partial \mathbf{k}} \right)_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (12.50)$$

零值的 \mathbf{k}_0 对于失稳分解 (图 12.23(a)), 非零值的 \mathbf{k}_0 则对应于失稳有序化 (spinodal ordering) (图 12.23(b))。在二级相变中绝对失稳温度 T_0^- 就等于相变温度 T_c 。而在一级相变中, 平衡相变温度 T_c 是高于 T_0^- , 因而在

$$T_c > T > T_0^- \quad (12.51)$$

温度范围内, 均匀固溶体对于无限小的不均匀性是稳定的, 换言之

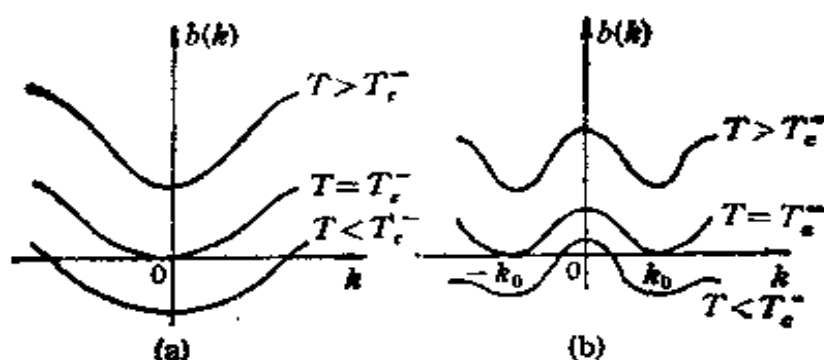


图 12.23 不同温度 $b(k)$ 对 k 的示意图。
(a) 失稳分解；(b) 失稳有序化。

之，随着不均匀性的出现将导致自由能的上升。要产生不均匀性的必要条件是需要克服势垒。这势垒的极小值对应于形成临界尺寸新相的核所需作的功。只有通过热涨落才有可能克服形成临界核的势垒。通过热涨落克服势垒 ΔF_0 的几率可以表示为

$$W \sim e^{-\Delta F_0/k_B T}, \quad (12.52)$$

这样，在式(12.51)所确定的温度范围内，过冷的固溶体将对于无限小的振幅的浓度波是稳定的，但却可能对于形成临界尺寸的核是不稳定的。这样，新相的形成将通过成核的方式进行。

上述的两种相变动力学机制上的差异，可以采用自由能图示法直观地予以说明。二元合金的任意状态可以用 N 个坐位的被占几率 $n(r_1), n(r_2), \dots, n(r_N)$ 来描述。实际上，由于晶格的周期性，可以将相互独立晶格坐位数大为缩减。例如对于有序化问题，只需考虑晶胞中的独立变数。因此，为便于设想起见，令 $N = 3$ ，而且由于

$$n(r_1) + n(r_2) + n(r_3) = c,$$

因而 $F(\{n(r)\})$ 只有两个独立变量。

在 $T > T_c$ ，无序相是稳定的。因而自由能曲面在 $n(r_1) = n(r_2) = c$ 处为一绝对的极小值(图 12.24)。

在 $T_c > T > T_0^-$ ，无序相是亚稳相，在 $n(r_1) = n(r_2) = c$ 处仍为一级小值，但在其邻近还有另一极小值，它的自由能要比无

序相更低，因而是稳定相。但在两个极小值之间存在有马鞍形的势垒。势垒的极小值 ΔF_0 对应于形成临界核所需的能量。一般地 $\Delta F_0 \gg k_B T_0$ ，在这个温区内，相变只能依循了成核生长的途径来实现。

继续降温，自由能曲面的形状也相应地发生变化。直到亚稳相的极小值和鞍点合二而一，势垒完全消失，无序相可以通过自由能的单调下降来转变为新相。这样的温度相当于绝对失稳温度。原来的无序相的自由能处于旋节线（即自由能对变量的二阶偏导数等于零）上，因而旋节线对应于绝对失稳限。

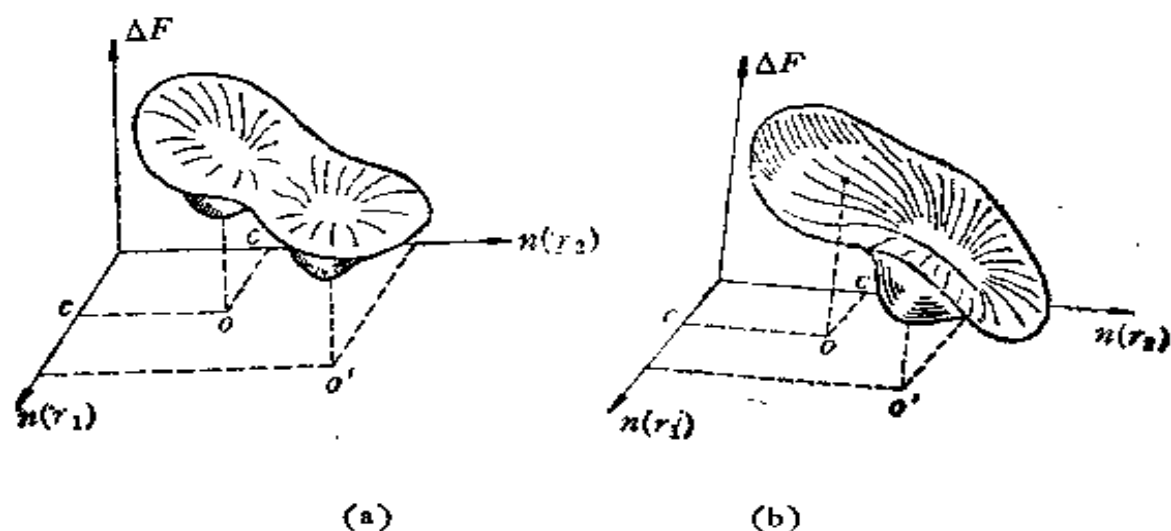


图 12.24 自由能曲面的示意图。自由能表示为两个独立变数的函数
(a) 两个极小值之间存在有鞍形势垒；
(b) 鞍形势垒消失，原始无序相绝对失稳。

§ 12.10 应变失稳

上两节中所述的问题显然也可以移用于位移型相变，需要考虑的是晶格对于无限小振幅的位移波的失稳，这里就无需细述了。至于以晶格畸变为主的马氏体相变，通常是一级相变，是否也可能存在类似的失稳现象，这是一个颇值得探讨的问题^[52,53]。

原均匀相的自由能密度可以表示为应变张量诸分量的函数。平衡相对应于自由能的极小值。自由能曲面在极小值附近的形状决定了平衡相的弹性性质， $\partial^2 F / \partial e_{ij} \partial e_{kl}$ 表示了材料的弹性模量。

在两极小值之间存在有一点的鞍点态，其最小势垒决定新相成核所需的激活能。如果鞍点态周围存在负曲率的区域，在这区域内均匀相就对应不稳定的状态，这个区域的周界被称为旋节线 (spinodal)。如果外应力在母相中产生应变 ε ，使之进入旋节线内，系统就自发地降低其吉布斯自由能进入新相

$$G(\varepsilon) = F(\varepsilon) - \varepsilon \sigma_{xx} \quad (12.53)$$

如果温度从平衡相变温度下降，自由能曲面 $f(\varepsilon)$ 将变形，其极小值的差值也将发生变化。自由能的差值 $\Delta F_0 = F_0^1 - F_0^2$ 表明了两个相的相对热力学稳定性。图 12.25 示出了自由能极小值，鞍点值和温度(或驱动力 $\Delta\mu_0 = \Delta F_0 + \varepsilon \cdot \sigma_{xx}$) 的关系。在等温状态，若母相与新相的自由能相等，对应的温度就是平衡相变的温度。如果终态相的自由能低于原始相，那么，母相即成为亚稳相，它可以通过热激活翻越势垒(即通过成核生长的方式)，达到新相。母相也可以变为绝对的失稳，其条件为自由能对应变分量的二阶导数 $\partial^2 F / \partial e_{ij} \partial e_{kl}$ 为零，即母相的某些弹性模量的分量为零，此时，势垒消失，势谷简并，原始的均匀相相对于晶格畸变丧失了稳定性，也导致某些物理性质的异常。

这样，就从均匀的母相，通过绝对失稳，形成具有自发应变的新相。这里的自发应变和马氏体的贝茵畸变非常相似。下面进行具体的分析，采用平方近似来表示自由能^[52]。母相与新相的自由能可以设想为分别以 $\varepsilon = 0$ ，及 $\varepsilon = \varepsilon_0$ 为顶点的两个相交截的抛物面，即

$$F(\varepsilon) = \begin{cases} F^1(\varepsilon) = F_0^1 + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} c_{ijkl} e_{ij} e_{kl}, \\ F^2(\varepsilon) = F_0^2 + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} c_{ijkl} (e_{ij} - e_{ij}^0)(e_{kl} - e_{kl}^0), \end{cases} \quad (12.54)$$

这里的 ε^0 为自发应变张量，在贝茵应变的情形(参看式(12.28))，下，有

$$e_{11}^0 = \eta_1 - 1, e_{22}^0 = \eta_2 - 1, e_{33}^0 = \eta_3 - 1, \quad (12.55)$$

在分水岭线上,即 $F^1(\varepsilon) = F^2(\varepsilon)$, 对 $F(\varepsilon)$ 求极值, 即可求出鞍点态的坐标 (如果我们忽略了两相中弹性模量的差异)(参看图 12.25)。

$$\left. \begin{aligned} e_{ij}^* &= \frac{1}{2} [1 - (\Delta F_0/W)] e_{ij}^0, \\ F^* &= [1 - (\Delta F_0/W)] F_0^* = \frac{1}{4} [1 - (\Delta F_0/W)] W, \end{aligned} \right\} \quad (12.56a)$$

这里的 F_0^* 为产生自发应变的激活能, 而

$$W = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} c_{ijkl} e_{ij} e_{kl}. \quad (12.56b)$$

如果新相的自发应变就是贝茵应变, $e_{11}^0 = e_{22}^0$, 畸变能密度就等于

$$W = \frac{1}{2} \{ [c_{11}(2(e_{11}^0)^2 + (e_{33}^0)^2)] + 2c_{12}[(e_{11}^0)^2 + 2e_{11}^0 e_{33}^0] \}, \quad (12.57)$$

从而可以估计相变的激活能

$$F_0^* = \frac{1}{4} W \sim \mu (e_{11}^0)^2. \quad (12.58)$$

由于自应变很小, 激活能与键合能相比也不高, 后者约为切变模量的量级。

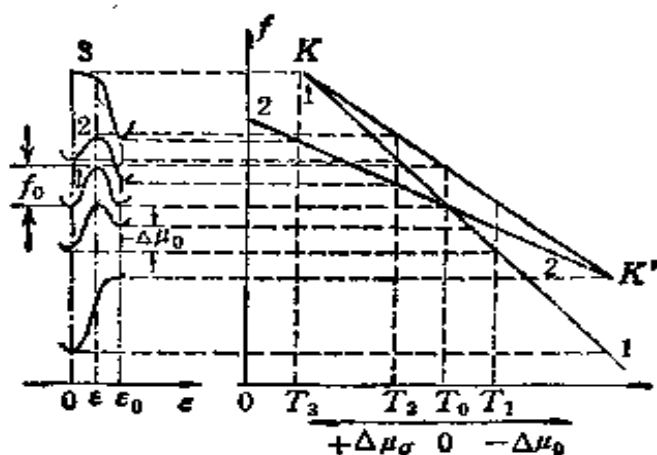


图 12.25 应变失稳的示意图(自由能和应变与温度的关系)。

为了估计均匀相发生应变失稳的可能性($F^* = 0$), 则应将 W 与可达到 ΔF_0 值相比(或 $\Delta G_0 = \Delta F_0 + \varepsilon_0 \cdot \delta_{ex}$)。如果冷却到0K, 后者就等于相变潜热。对于钢从面心立方 \rightarrow 体心立方, $q \approx 4 \sim 8 \times 10^9 \text{erg/cm}^3$, 而 $W \sim 2 \sim 6 \times 10^{16} \text{erg/cm}^3$ 。曾讷很早就认为一些体心立方纯金属如钠, 在低温下之所以会发生体心立方-面心立方的相变, 就是由于弹性失稳的缘故, 至于一般的马氏体型相变, 多数还是通过非匀相转变来实现的。

§ 12.11 不同的生长模式

非匀相转变是通过成核生长的方式来实现的, 如果这些过程不涉及原子扩散, 即被称为无扩散相变, 马氏体型相变和多形性转变即属于此类; 另一类是涉及扩散的相变。涉及扩散的相变又可以按生长模式的差异来进一步进行分类。对于非匀相转变, 新相的核如已存在, 新相区域的扩大就有赖于相界的推移, 在这种情况下, 相变的驱动力为两相自由能之差值, 即 Δf 。在一定驱动力作用下相界的移动, 需要通过一连串的过程来实现, 其中进行的最缓慢的过程就仿佛一个缩颈, 控制了整个过程时率, 因而生长模式的分类, 通常就以时率控制过程的不同来区分。例如在凝固过程中有大量的潜热释放出来, 如果热量不能及时传递出去, 凝固就无法继续进行下去。生长的时率就是由传热来控制的。又如气相凝结成为晶体, 晶体的表面微观形貌就起了突出的作用。如果晶体的表面是和密排面有小角度偏离的邻位面 (vicinal surface), 那么, 生长过程是依赖于原子吸附于台阶处来进行的, 台阶的侧向移动, 导致相界面向前的推移(参看第一卷 § 8.2)。如生长的晶面是完全光滑的密排面, 这种情况没有天然的台阶, 生长将很困难, 只有在高驱动力(高过饱和度)表面的二维成核提供生长所需要的台阶, 等到一层原子完全铺平后, 又需要再次二维成核, 所以这样的界面的生长时率就是由二维成核的过程来控制的。如果晶体表面有螺型位错的露头处, 这里自然形成台阶, 而且随着原子在台阶处的不断填充, 台阶永不消失(参看第一卷图 7.4 及图 7.5)。这样的

生长过程是由螺型位错露头处台阶的填充来控制时率的。气相凝结的晶体生长过程提供了界面控制生长时率的实例。在新相生长中,界面过程始终是存在的,这仅涉及原子的短程扩散。有些相变过程中,最困难的过程在于原子的长程扩散,沉淀相的生长每每属于这一类型。在这种相变过程中,界面的形貌往往是原子尺度上粗糙的非共格界面,因而界面过程是比较容易完成的。当然也不排斥在某些情况下存在有台阶的共格或半共格界面,只要完成它的界面过程比长程扩散更为容易就可以了。

综上所述,我们可以对涉及固体的相变(以金属与合金中的相变为主,但也包括非金属中的相变)进行图解式的分类(图 12.26)。罗埃(R. Roy)曾提出可按多维坐标来表示^[39],各坐标轴分别为热力学关系、结构变化类型、动力学类型和化学成分。这样的图解方案比较科学,但要用平面图来表示是有困难的。我们这里只有采用折衷的方案(见图 12.26)。为了避免图上曲线交叉过多,看不清楚,有一些弱一级相变可以通过非匀相转变的动力学方式来进行的连线略去未画。有广泛影响的克里斯青的分类图可以参阅文献[28,38]。当然,一切分类方案都不可能是绝对的,总会有一些情况显得模棱两可,难以区分。奥氏体-贝氏体相变就是一个实例。贝氏体呈现表面浮凸,这是和晶格畸变相联系的,和马氏体型相变相类似^[54],但其生长却是由扩散控制缓慢进行的。相变是一门跨学科的学术领域,不同专业的学者在名词的应用上也有不少差异,有些还会引起混淆,导致误解。有鉴于此,在本书中我们对名词作了一些斟酌:连续相变指的是热力学势一阶导数是连续的相变,等同于二级或高级相变;而不连续相变等同于一级相变。匀相转变指的是,母相对非局域性的无限小的涨落(或振幅为无限小的调制波)表现出失稳,因而它既包括连续相变,也包括某些特殊的一级相变,如失稳分解和失稳有序化。有些学者将所有的匀相转变统称为连续相变^[55],这也容易造成误解。金属学界习用的连续沉淀和不连续沉淀也是会引起混淆的,本书一律将前者称为普遍沉淀(general precipitation),将后者称为胞区沉淀或分解

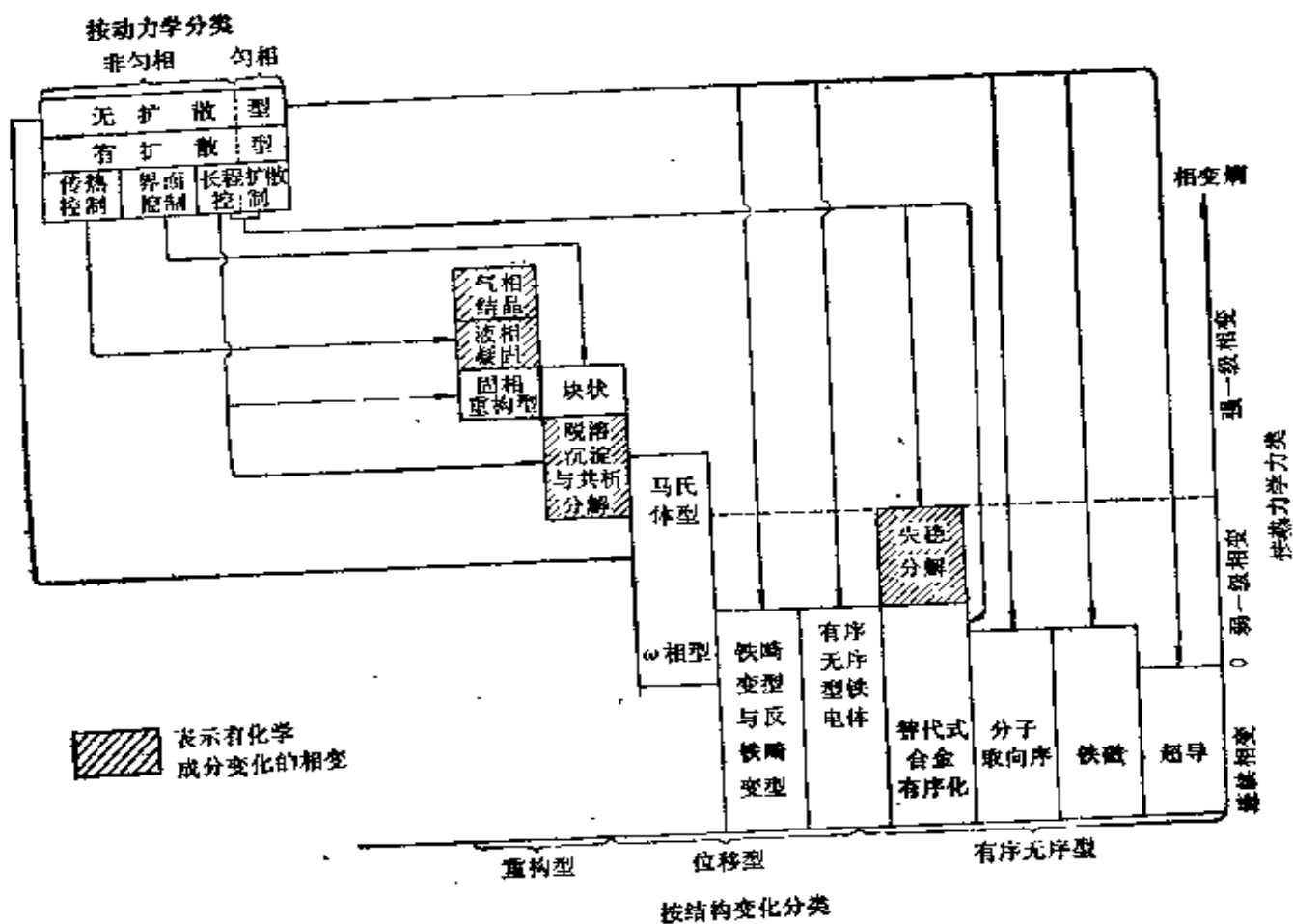


图 12.26 相变的分类(示意图).

(cellular precipitation or decomposition).

第十三章 朗道理论及其应用

I 朗道的唯象理论及其变型

朗道的二级相变理论是建立在统计理论的平均场近似（即第一卷 § 5.1 中所述的零级近似）的基础上的。形式简单，概括性强，不仅是理解连续相变的必要基础^[17, 56]，并且也相当成功地推广到多种一级相变之中。朗道理论强调了对称性变化在相变中的重要性，将高对称性相中的对称破缺和有序相的出现联系在一起，在凝聚态物理学中产生了重要的影响^[57]。虽然近年来的工作表明朗道理论在二级相变点 T_c 附近的微小温区内失效，但并不妨碍这一理论在各种类型相变中的应用日益广泛。

§ 13.1 序参量

在上一章中我们已经介绍了多种形式的相变。现在我们希望能够从中概括出来一些共性的东西，从而建立具有普遍意义的理论。

例如，在无序-有序相变中，在位矢为 \mathbf{r} 处晶格座位上原子被占几率 $n(\mathbf{r})$ 与原子浓度的偏离 $\Delta(\mathbf{r})$ ，在无序相为零，而在有序相就不等于零。又如在 BaTiO_3 相变中，Ti 原子的位移 u ， SrTiO_3 相变中氧八面体的倾角 φ ，也具有类似的特征。这样，我们可以引入反映系统内部有序化程度的参量，即序参量，它在高对称相等于零，而在低对称相则不等于零。相变即意味着序参量从零向非零值的过渡（或其逆过程）。图 13.1 示出了 SrTiO_3 中序参量（倾角 φ ）随温度 T 的变化关系。在相变温度 T_c ，序参量从零变到无穷小的非零值，这是连续地过渡，这也正好是连续（二级）相变的特征。在 T_c 时，尽管序参量只变化了无穷小量，但对称性却发生

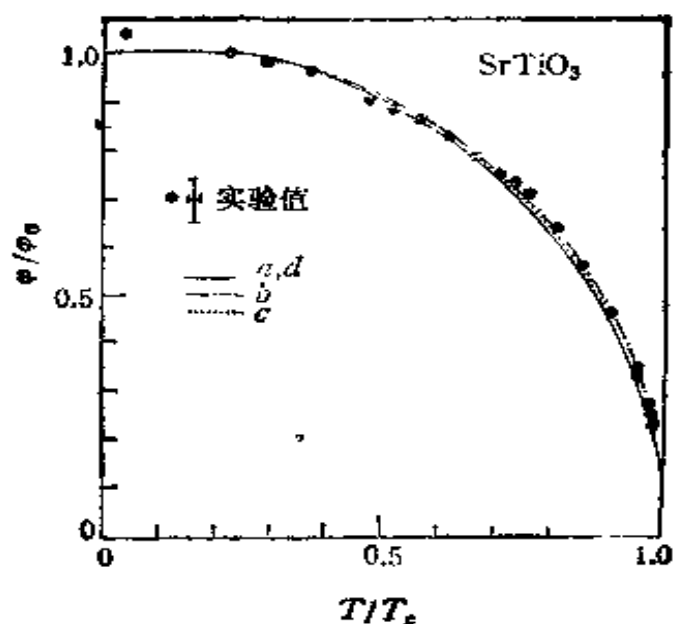


图 13.1 SrTiO_3 中氧八面体倾角作为温度的函数。黑点为实验值，不同的曲线表示不同的理论拟合值。

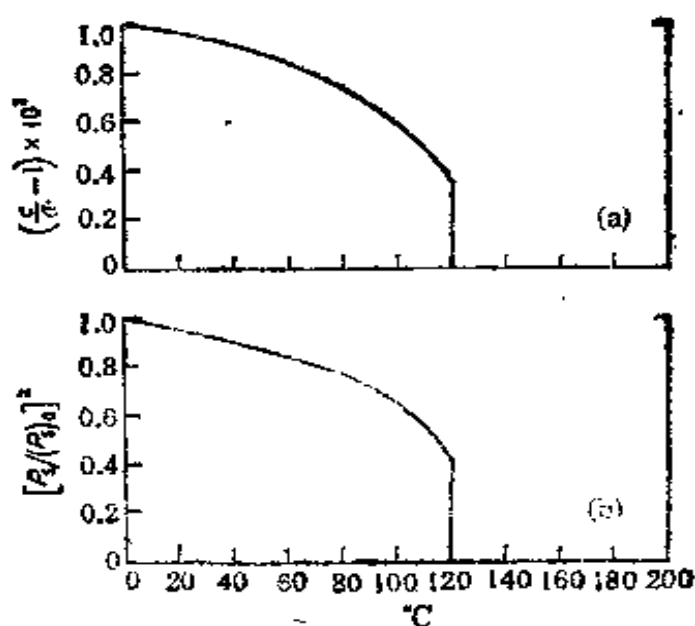


图 13.2 BiTiO_3 中轴比 $(\frac{c}{a} - 1)$ 与自发极化平方作为温度的函数(实验值)。

了突变,在 SrTiO_3 的情形,从立方变为四方。对于系统是否存在某一对称元素的问题,其答案是不容模棱两可的,存在还是不存在,两者必居其一。朗道理论的一个重要贡献,就在于将相变和系

统的对称性突变联系起来了。从高对称相出发，相变对应于对称破缺(某些对称元素突然消失)和有序相的出现(序参量从零向非零值过渡)，即如果在这一过程中序参量只变化无穷小量，那就是连续相变。但是也可以存在另一种情况。图 13.2 示出 BaTiO_3 中晶胞轴比 $(c/a - 1)$ 和自发极化 P_s 与温度的关系。如果以此为序参量，那么，在相变温度 T_c ，其值将从零一下子跳跃到某一有限值。这种序参量在相变温度的变化为有限值的相变就是不连续(一级)相变。这样，连续相变与一级相变的差异，可以从序参量在相变温度处的变化行为上反映出来。

要确定某一相变的序参量，在有些情况下是直截了当的，一眼就可以看出来；但也有些情况，比较隐秘，需要作一番探索和研究后，方始能够揭示出来。前者如顺磁-铁磁相变，序参量为宏观的磁化强度 M ；后者为顺磁-反铁磁相变，由于反铁磁相的宏观磁化强度也等于零，所以长期为人们所忽视，直到三十年代方始为奈耳 (L. Néel) 所发现^[57]。反铁磁相的序参量可以用次晶格上的平均磁矩来表征。

序参量可以只有单一分量，即标量；也可以两个或更多个分量。例如磁化强度 M 就是三个分量的序参量。或如式(12.34)所表示的几个调制波(浓度调制或位移调制)的振幅。

§ 13.2 朗道的二级相变理论

首先考虑最简单的情况，序参量为标量，用 η 来表示。将相变点附近的系统的热力学势(吉布斯自由能或亥姆霍兹自由能)展开为序参量 η 的幂级数，即

$$\Phi(P, T, \eta) = \Phi_0 + \alpha\eta + A\eta^2 + C\eta^3 + B\eta^4 + \dots, \quad (13.1)$$

这里的系数 α, A, B, C 等均为 P 与 T 的函数。

序参量值为 η_0 的某一相的稳定性条件为

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \eta}\right)_{\eta_0} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2}\right)_{\eta_0} > 0. \quad (13.2)$$

在高对称相， $\eta = \eta_0 = 0$ 。在 T_c 以上，它是稳定相； T_c 以下应为

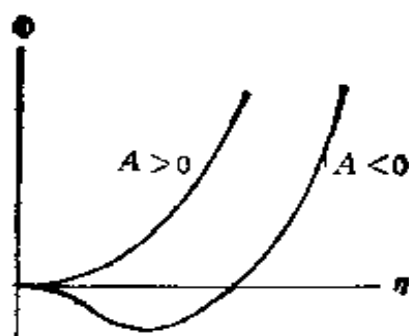


图 13.3 A 值的正负对 Φ - η 曲线的影响.

不稳定相. 因而要求一次项不存在, 即 $\alpha \equiv 0$, 而二次项的系数 $A(P, T)$ 应满足下面的条件:

$$T > T_c, A > 0,$$

$$T < T_c, A < 0.$$

图 13.3 示出了 $A > 0$ 和 $A < 0$ 两种情形, Φ 值对 T 的示意图. 由于相变点之上, $A > 0$; 相变点之下, $A < 0$; 所以就要求在相变点 $T_c, A(P, T) = 0$.

但是如果相变点本身是稳定的, 那么, 这就要求三次项为零, 四次项为正值, 即

$$A(P, T)_{T_c} = 0, C(P, T)_{T_c} = 0, B(P, T)_{T_c} > 0. \quad (13.3)$$

系数 B 在相变点为正值, 那么, 在相变点附近仍应为正值, 至于 $C(P, T)$ 则可能存在如下的两种情况: (a) 由于系统的对称性要求 $C(P, T) \equiv 0$, 即式(13.1)中不出现三次项. 这样, 相变点只有一个条件, 即 $A(P, T) = 0$, 由此方程式可以确定 P 与 T 的函数关系. 这样在 P, T 平面上应有二级相变点所连成的曲线; (b) 若 C 并不恒等于零, 那么, 相变点将由两个方程 $A(P, T) = 0$, $C(P, T) = 0$, 共同确定, 这样, 连续相变只能发生在孤立的点上, 下面我们暂时只考虑情形 (a), 即 $C \equiv 0$, 热力学势可以表示为

$$\Phi(P, T, \eta) = \Phi(P, T) + A(P, T)\eta^2 + B(P, T)\eta^4, \quad (13.4)$$

这里 $B > 0$, 在高对称相, $A > 0$, 在低对称相, $A < 0$, 相变点决定于 $A(P, T) = 0$.

将 $A(P, T)$ 在相变点附近展开

$$A(P, T) = a(P)(T - T_c), \quad (13.5)$$

这里的 $T_c = T_c(P)$ 为相变温度, $B(P, T)$ 可用 $B(P, T_c) > 0$ 来取代, 这样, 自由能的展开式变为

$$\Phi(P, T) = \Phi_0(P, T) + a(P)(T - T_c)\eta^2 + B(P)\eta^4. \quad (13.6)$$

在 T_c 附近 $\Phi(\eta)$ 为极小值, 这一条件就可确定 η 值与温度的依赖关系, 即

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \eta} = 0, \quad \eta(A + 2B\eta^2) = 0, \quad (13.7a)$$

这样, 解出 $\eta_0 = 0$ 及

$$\eta_0 = \pm \left(-\frac{A}{2B} \right)^{\frac{1}{2}} = \pm \left[\frac{a(T_c - T)}{2B} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (13.7b)$$

若 $a > 0$, $T \geq T_c$, 只有一个 $\eta_0 = 0$ 解, 无序相为高温相; 若 $a < 0$, 则反过来, 无序相为低温相. 由于通常情况下, 无序相是高温相, 即 $a > 0$. 图 13.4 表示了式 (13.6) 的作图, 选择 $B = 0.1$.

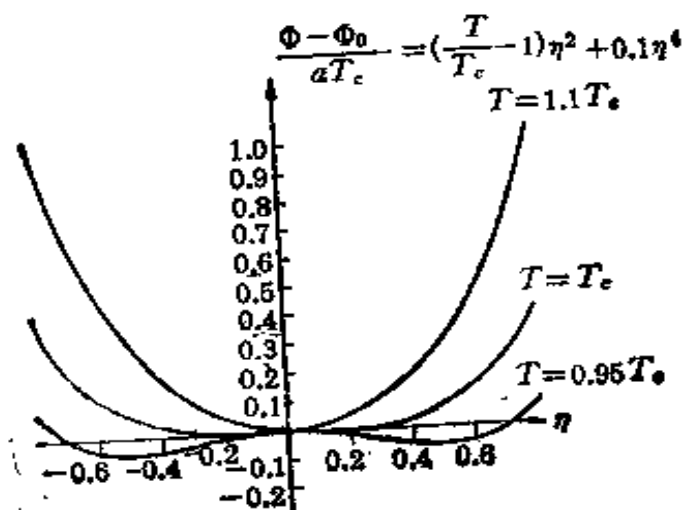


图 13.4 不同温度下朗道自由能作为序参量的函数。

可以看出, 曲线是相对于 $\eta = 0$ 对称的. 当 $T \geq T_c$, 极小值在 $\eta = 0$ 处, 无序相为平衡相; 但当 T 愈来愈接近 T_c 时, 自由能曲线

在 η_0 处变得更加平坦, 在 $\eta = 0$ 处, 不仅 $\partial\Phi/\partial\eta = 0$, 而且 $\partial^2\Phi/\partial\eta^2 = 0$; 当 $T < T_c$, $\eta = 0$ 为极大值, 而在 $\eta = \pm [a(T_c - T)/2B]^{\frac{1}{2}}$ 处为极小值, 表明有序相为稳定相, 而且随着 T 从 T_c 下降, η 从零按 $|\eta| \sim (T_c - T)^{\frac{1}{2}}$ 增长.

其次, 来求相变点附近的熵. 对式(13.6)关于 T 求偏导数, 可得

$$\begin{aligned} S &= -\frac{\partial\Phi}{\partial T} = S_0 - \frac{\partial}{\partial T} [a(T - T_c)\eta^2 + B\eta^4] \\ &= S_0 - a\eta^2 - 2\eta \frac{\partial\eta}{\partial T} [a(T - T_c) + 2B\eta^2], \end{aligned} \quad (13.8)$$

式中 $S_0 = -\partial\Phi_0/\partial T$. 在高对称相中, $\eta = 0$, 故 $S = S_0$; 而在低对称相中, $\eta^2 = a(T_c - T)/2B$, 因此

$$S = S_0 + \frac{a^2}{2B} (T - T_c). \quad (13.9)$$

当 $T = T_c$, $S = S_0$, 满足熵在 T_c 为连续的这一条件.

至于在 T_c 的比热 $c_P = T(\partial S/\partial T)_P$, 可以对高低两相分别求出, 在低对称相, 对式(13.9)求偏导数, 可得

$$c_P = T \frac{\partial S_0}{\partial T} + \frac{a^2 T_c}{2B}, \quad (13.10)$$

而在高对称相 $c_P = T(\partial S_0/\partial T)$, 因而在 T_c 的比热跃变为

$$\Delta c_P = \frac{a^2 T_c}{2B}. \quad (13.11)$$

类似地可以求出定容比热、压缩系数、热膨胀系数的在 T_c 处的跃变.

§ 13.3 外场对于相变的影响

外场会对某些相变产生显著的影响, 例如, 磁场对铁磁相变, 电场对于铁电相变, 乃至应力场对于铁弹相变(其序参量为自发应变). 设外场为 h , 引起的附加自由能项为 $-\eta hV$, (V 为体积). 这样, 在外场中, 朗道理论的自由能表示式就修正为

$$\begin{aligned}\Phi_h(P, T, \eta) = & \Phi_0(P, T) \\ & + a(T - T_c)\eta^2 + B\eta^4 - \eta hV.\end{aligned}\quad (13.12)$$

由于外场的存在,即使是相当微弱的,也导致了在任何温度时序参量不为零。这样,将使高对称相的对称性下降,无序相与有序相的差异缩小。定性来看,外场附加项使得自由能曲线呈现不对称性(见图 13.5),在 T_c 以上,高温相极小值不在 $\eta = 0$ 处;在 T_c 以下,低温相的两个极小值变得不相等,根据平衡条件 $(\partial\Phi_h/\partial\eta)_{T,P,h} = 0$,即可求出

$$2a(T - T_c)\eta + 4B\eta^3 = hV, \quad (13.13)$$

这样可求出一定 h 值所对应的 η - T 曲线(见图 13.6) 或不同温度所对应 η - h 曲线(见图 13.7)。 $T > T_c$, η 是 h 的单调函数,没有相变发生。如果 $T < T_c$, 式(13.13) 左侧就不是 η 的单调函数,因而此方程式在一定的 η 值范围内有三个实根,这样 $\eta(h)$ 就不是 h 的单值函数。其范围可由如下条件:

$$\frac{\partial}{\partial\eta} [2a(T - T_c)\eta + 4B\eta^3] = 2a(T - T_c) + 12B\eta^2 = 0$$

定出。这样就得出

$$h_c = \left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{[a(T_c - T)]^{\frac{1}{2}}}{VB^{\frac{1}{2}}}, \quad (13.14)$$

即 $|h| < h_c$ 范围内, $\eta(h)$ 将为图 13.7 所示的形式。显而易见, BB' 线段对应于热力学上的不稳态。至于线段 AB 及 $A'B'$, 虽则自由能为极小值,但要比 $A'D'$ 及 AD 分别对应的极小值要高,这是外场导致的不对称性所引起的(参看图 13.5)。这样, AB 及 $A'B'$ 对应于亚稳态。 $\eta(h)$ 平衡态值为 $DA A'D'$ 。如果在给定温度 $T < T_c$, 外场作变化,经过 $h = 0$ 会产生一级相变,在此点上序参量为 $\eta = \pm[a(T_c - T)/2B]^{\frac{1}{2}}$ 的两个相相互平衡。实际上存在有滞后效应。当 h 从正值下降至零, $\eta(h)$ 沿 DA 变化,当反向场出现时,可能沿亚稳曲线 AB 变化,但不可能越过 B 。类似地反向变化,也可能从 DA' 冲向 B' 。这就是大家熟知磁滞回线或电磁回线。当然在唯象理论中不可能给出回线的确切的形状,

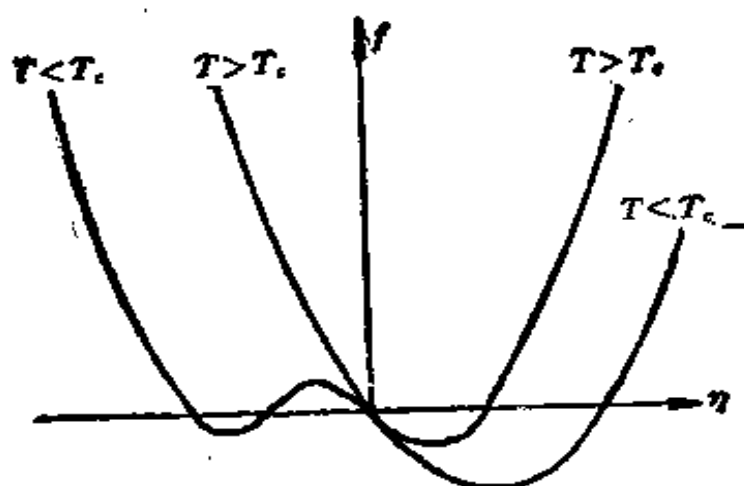


图 13.5 外场 ($h > 0$) 对于朗道自由能曲线的影响.

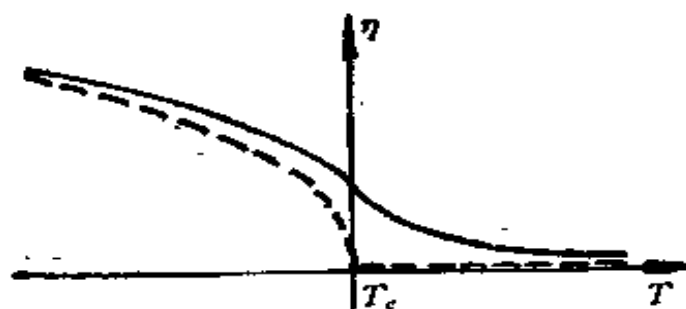


图 13.6 在外场作用下,序参量作为温度的函数(朗道理论). 虚线对应于外场为零.

而只能给出其上限.

磁化率或极化率可以定义为

$$\chi = \left(\frac{\partial \eta}{\partial h} \right)_{T, h \rightarrow 0}. \quad (13.15)$$

对式(13.13)求导数, 得出

$$\frac{\partial \eta}{\partial h} = \frac{V}{2a(T - T_c) + 12B\eta^2}$$

这样, 代入 $h \rightarrow 0$ 的 η 值, 可得

$$\left. \begin{aligned} \chi &= \frac{V}{2a(T - T_c)}, \quad T > T_c, \\ \chi &= \frac{V}{4a(T_c - T)}, \quad T < T_c. \end{aligned} \right\} \quad (13.16)$$

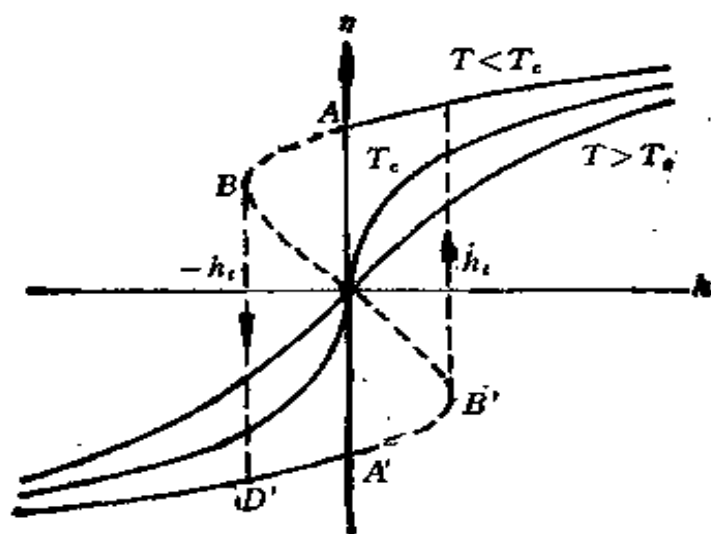


图 13.7 不同温度下序参量作为外场的函数(朗道理论). 一级相变出现于 $T < T_c$.

当 $T \rightarrow T_c$, $\chi \rightarrow \infty$, 这是由于 T_c 时, $\Phi(\eta)$ 的极小值变得更加平坦, 这样, 即使稍有干扰, 也足以对 η 的平衡值产生很大的影响.

§ 13.4 朗道理论的推广

(a) 朗道-德冯谢亚理论 朗道理论原来是针对二级相变提出的, 作适当的修正也可以推广应用于一级相变. 德冯谢亚 (A. F. Devonshire) 为了处理铁电相变中的弱一级相变, 提出如下的修正方案^[59]: 即设 $B(P) < 0$, 为了保持低温相的稳定性, 展开式必须包含六次项, 并假定其系数 $D > 0$, 即

$$\Phi = \Phi_0 + a(T - T_c)\eta^2 + B\eta^4 + D\eta^6. \quad (13.17)$$

图 13.8 给出了几个温度的自由能曲线, 平衡态对应于 $\partial\Phi/\partial\eta = 0$, 即

$$2a(T - T_c)\eta + 4B\eta^3 + 6D\eta^5 = 0.$$

除 $\eta = 0$ 的解以外, 其他的解满足如下条件:

$$\eta^2 = \frac{-B \pm [B^2 - 3aD(T - T_c)]^{\frac{1}{2}}}{3D} \quad (13.18)$$

上式有实根的条件可以确定一极限温度, 即

消失, T_c 即相当于无序相的绝对失稳限, 此时 $\eta = \pm(2B/3D)^{\frac{1}{2}}$.

图 13.8 所示的自由能曲线对于 $\eta = 0$ 轴是对称的, 低温相有两个不同的等价取向. 如果施加外场 h , 自由能表示式成为

$$\Phi_h = \Phi_0 + a(T - T_c)\eta^2 + B\eta^4 + D\eta^6 - h\eta V, \quad (13.21)$$

显然就破坏了自由能曲线的对称性. 平衡条件给出

$$Vh = 2a(T - T_c)\eta + 4B\eta^3 + 6D\eta^5. \quad (13.22)$$

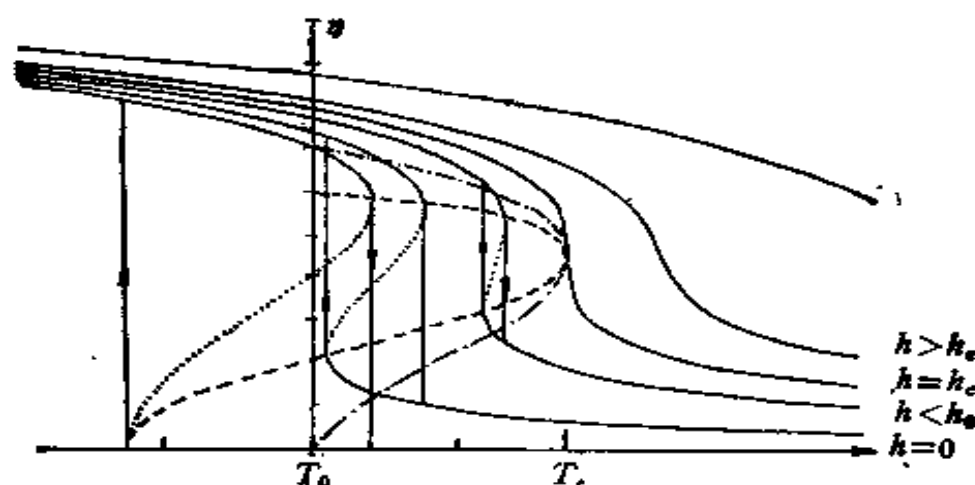


图 13.9 在不同外场中, 序参量作为温度的函数(朗道-德冯谢亚理论)^[60].

首先考虑外场固定而变温这一情况, 图 13.9 显示了式(13.22)的一组 η - T 曲线. 当 h 甚大时, η 随 T 的降低而单调上升, 因而不存在相变, 存在有临界点 T_c^* , η_c , h_c , 其数值可由对式(13.21)求 $\partial\Phi_h/\partial\eta = 0$ $\eta \neq 0$ 实根的条件定出, 这样得到

$$T_c^* = T_c + \frac{3B^2}{5aD}, \quad \eta_c = \left(\frac{-B}{5D}\right)^{\frac{1}{2}},$$

$$Vh_c = \frac{16B^2}{25D} \left(\frac{-B}{5D}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (13.23)$$

在 $h < h_c$, 可以得到温度诱发的一级相变, 明显地有滞后效应. 在 η - T 曲线中的虚线部分(其周界为旋节线, 图中破折线), 虽然满足式(13.22)的平衡条件, 但对应自由能的极大值, 因而不稳定的. 在给定的外场作用下, 当温度和序参量处于区域之内, 体系就分解为两个相. 这两个相的序参量对应于 η - T 曲线的实线部

分。设想在外场 ($h < h_c$) 中冷却, 当 η - T 曲线和点划线曲线相交, 两相具有相同的自由能值。因而这一点为平衡相变的温度。继续冷却, 高温相成为亚稳相, 到和破折线相交, 高温相绝对失稳, 这时必须发生相变(以向上的箭号表示)。这样点划线与破折线之间的区域为亚稳区。在升温过程中, 低温相也经历亚稳区, 然后完全失稳, 按向下的箭号进行相变。这样就呈现出滞后现象。当然唯象理论无法预言实际体系中滞后的具体数值, 只能给出其上限。

在临界点标志了 (T_c, η_c, h_c) 两相共存区的终结。在临界点以外, 高温相可以逐渐转变为低温相, 而不发生明确的相变。

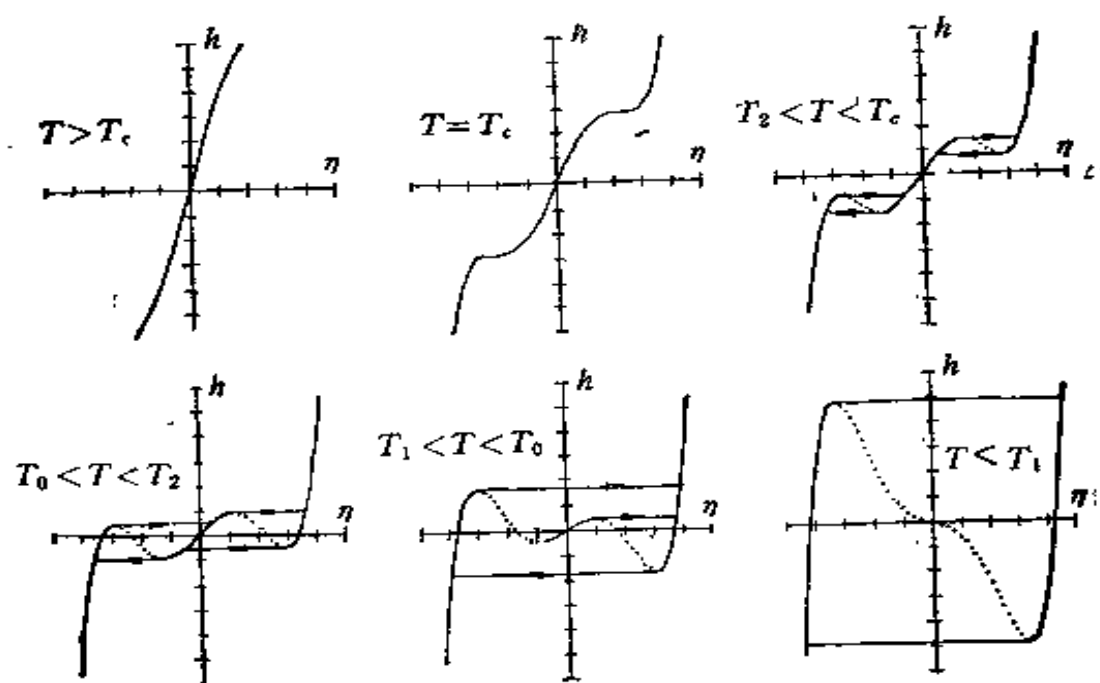


图 13.10 不同温度下序参量作为外场的函数 (朗道-德冯谢亚理论)。虚线部分对应于非平衡态, 将分解为两相共存^[60]。

除了温度诱发的相变外, 还可以有外场诱发的相变, 在图 13.10 中示出了不同温度的 h - η 曲线。在 $T > T_c^*$, η 随 h 单调变化, 不存在相变。在 $T_2 < T < T_c$ 的区域, 随了 h 的增加, 可以发生高温相(小 η 值)向低温相(大 η 值)的相变。在 $T_1 < T < T_2$, 则随了 h 增大, 除了高温相向低温相的相变外, 还可以产生低

温相间不同取向的畴区的转变；在 $T < T_c$ ，只存在低温相畴区的转变。

(b) 朗道-德让理论 德让 (P. G. deGennes) 为了处理液晶中的一级相变，提出了朗道理论的另一修正方案^[61,62]，即在自由能展开中保留三次项，即 $C \neq 0$ ，因而

$$\Phi = \Phi_0 + a(T - T_c)\eta^2 + C\eta^3 + B\eta^4 \quad (13.24)$$

仍然按照朗道理论原样 $B > 0$ ，而令 $C < 0$ ，从而使低温平衡相中的 η 值为正。图 13.11 给出了几个温度的自由能曲线。平衡态对应于 $\partial\Phi/\partial\eta = 0$ ，即

$$2a(T - T_c)\eta + 3C\eta^2 + 4B\eta^3 = 0.$$

除 $\eta = 0$ 的解外，还有

$$\eta = \frac{-3C \pm [9C^2 - 32aB(T - T_c)]^{\frac{1}{2}}}{8B}. \quad (13.25)$$

上式具有实根的温度限可以定出为

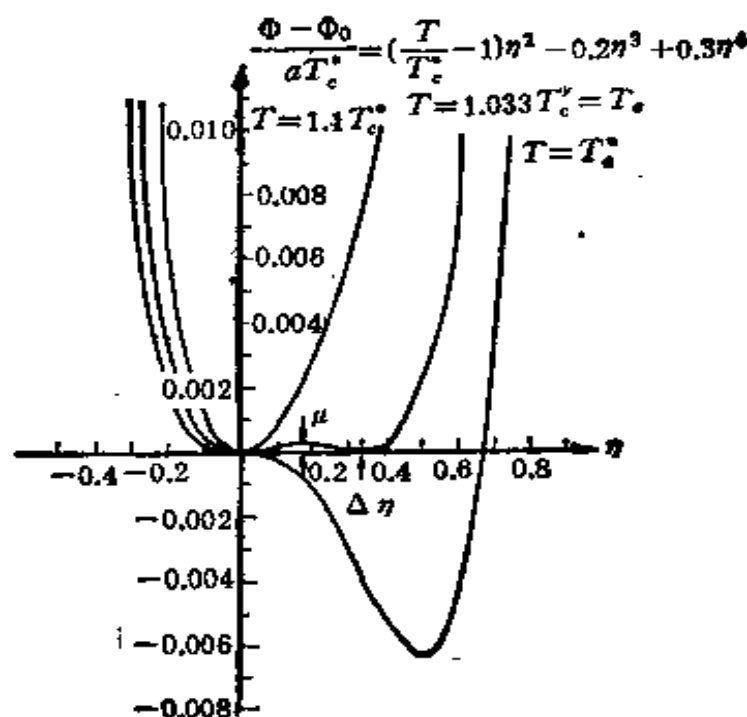


图 13.11 不同温度下自由能作为序参量的函数(朗道-德让理论)^[63]。

$$T^+ = T_c + \frac{9C^2}{32aB}. \quad (13.26)$$

在 T^+ 以下，对应于自由能的极值有三个解，除 $\eta = 0$ 外，还在 $\eta \neq 0$ 处有一极大值和极小值。发生一级相变的温度 T_c 可由 $\Phi - \Phi_0 = 0$ 有实根的条件定出，即

$$T_c = T_c + \frac{C^2}{4aB} < T^+. \quad (13.27)$$

此时两相的自由能相等，相变引起的序参量的跃变为

$$\Delta\eta = -\frac{C}{2B} \quad (13.28)$$

在 T_c 以下，平衡相为有序相，其序参量随温度下降而增长由式 (13.25) 中取正号给出。直到 $T = T_c$ ， $\eta = 0$ 处， $\partial^2\Phi/\partial\eta^2 = 0$ ，极小值变为旋节点。这样， T_c 就相当于高温相的绝对失稳限，此时平衡相的 η 值为 $-6C/8B$

(c) 序参量与应变的耦合 在结构相变之中，序参量往往和弹性应变耦合在一起，这样，在自由能展示式中将增加耦合项及弹性能项，使情况复杂化了。首先考虑单分量的序参量，和单一的应变参量 ε

$$\begin{aligned} \Phi = \Phi_0 + a(T - T_c)\eta^2 + B\eta^4 \\ + C'\eta^2\varepsilon + \frac{1}{2}K\varepsilon^2 + \dots, \end{aligned} \quad (13.29)$$

这里的 C' 表示耦合系数，而 K 表示适当的弹性常数。在这里我们忽略弹性常数在 T_c 附近随温度的变化（当然有可能某些晶体在 T_c 附近弹性常数趋近于零或突然减小这一特殊情况，这类问题将在以后另作讨论）。此系统不受外应力的条件是 $\partial\Phi/\partial\varepsilon = 0$ ，这样，就得出

$$\varepsilon = \frac{C'\eta^2}{K}. \quad (13.30)$$

可以用以消去式 (13.29) 中的 ε ，结果为

$$\Phi = \Phi_0 + a(T - T_c)\eta^2 + B^*\eta^4, \quad (13.31)$$

这里的

$$B^* = B - \frac{C'^2}{2K}, \quad (13.32)$$

这和式(13.6)相同,只是用 B^* 取代了 B , 显然 $B^* < B$, 应变与序参量的耦合可能驱使相变从二次变为一級。

§ 13.5 二级相变的对称性变化(朗道条件)

朗道理论的精萃在于将对称破缺这一概念引入了相变理论,将序参量不为零的有序相的出现和母相的对称性下降联系在一起。要再深入一步就有必要将晶体对称性(空间群)理论和 § 13.2 中由直观引入的唯象理论结合起来进行考虑。

为此,引入密度函数 $\rho(\mathbf{r})$, 用以描述晶体中原子在各位置上的几率分布,晶体平衡态的热力学势 Φ 是 P, T 的函数,因而在平衡态的附近,热力学势可以表示为

$$\Phi = \Phi(T, P, \rho(\mathbf{r})), \quad (13.33)$$

一般而言,这里的 $\rho(\mathbf{r})$ 是非平衡态的密度函数。只有对上式求绝对极小值,方能确定平衡态的密度函数。

当 P 为定值,在 T_c 附近 $\rho(\mathbf{r}, T, P)$ 作连续变化,它和 $T = T_c$ 时平衡态的 $\rho_0(\mathbf{r}, T, P)$ 只差一小量 $\delta\rho(\mathbf{r}, T, P)$, 即

$$\rho(\mathbf{r}, T, P) = \rho_0(\mathbf{r}, T, P) + \delta\rho(\mathbf{r}, T, P), \quad (13.34)$$

这里的 $\delta\rho < \rho_0$

ρ_0 的空间群为 G_0 ; 而 ρ 的空间群为 G , 它应和 $\delta\rho$ 所对应的空间群相同,不会包含 G_0 所没有对称元素。因此 G 必须是 G_0 的子群。

按照群论(可参阅文献[63]), 一个任意函数 ρ 总可以表示为某些函数 ϕ_1, ϕ_2, \dots 的线性组合, 并且这些函数可以在 ρ 的对称群的所有变换中相互变换。这些变换矩阵构成了以函数 ϕ_1, ϕ_2, \dots 为基的群的表示。这些函数的选择不是唯一的。但我们总能够按下列方式来选择: 它们可分为若干组, 每组包含的函数的数目尽可能地少, 而且每组函数在群的所有变换下, 正好只是彼此

相互变换,这样一组函数的变换矩阵就构成了 G 群的不可约表示.

现在就用不可约表示的基函数 $\psi_i^{(n)}$ 来展开 ρ_0

$$\rho_0 = \sum_n \sum_i \eta_i^{(n)} \psi_i^{(n)}, \quad (13.35)$$

第一个求和式是对几个不可约表示进行,第二个求和式是对同一不可约表示中的不同基函数进行. i 的总数即代表这一表示的维数. 这里的 $\eta_i^{(n)}$ 为标量系数.

和相变所对应的 $\delta\rho$ 的基函数,应是式(13.35)中的某一个或某几个不可约表示,但不可能是其恒等表示(因为它具 G_0 的对称性,因而不含产生相变所要求的对称性变化). 和两个不可约表示相对应的对称变换是相互独立的,它们应代表两个不同的相变. 由于两个不可约表示的转变恰好在同一温度发生,纯属偶然,所以不妨认为在二级相变中的 $\delta\rho$ 只和高对称相的空间群 G_0 中的单一不可约表示相对应,即

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \eta_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (13.36)$$

这样在二级结构相变中,确定可能的对称性变化的问题就简化为寻找空间群不可约表示和研究其性质. 空间群的给定不可约表示的每一基函数可以写成如下的形式:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = u_{i,\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (13.37)$$

这里的 $u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 具有晶格的周期性. 因而不可约表示是由倒格子中矢量 \mathbf{k} 来表征. 在这里,我们可以看出, $\delta\rho$ 按不可约表示的基函数展开,实质上就是前面 § 12.8 中用直观方法引入的调制波表述, \mathbf{k} 即和调制波矢相当,而系数 η_i 与调制波振幅成正比.

系数 η_i 的数值乃由平衡条件来决定. 为了使晶体在 T_c 具有 ρ_0 的对称性,所以在这一点上诸 η_i 必须为零,即

$$T = T_c, \delta\rho = 0, \rho = \rho_0. \quad (13.38)$$

如果考虑的是二级相变,那么 $\delta\rho$ 必须以连续的方式趋于零,这就意味着在接近相变点时,系数 η_i 必须以无限小的值向零逼近. 因而在临近 T_c 处,将热力学势以 η_i 的幂次来展开. 由于自

由能必须与所选择的坐标系无关, 所以展开式的每一幂次项必定只包含 η_i 相应幂次的标量不变式的组合。

在这里, 可以对 η_i 进行归一化处理, 即

$$\eta_i = \eta \gamma_i, \quad \sum_i \gamma_i^2 = 1, \quad (13.39a)$$

因此

$$\eta^2 = \sum_i \eta_i^2, \quad (13.39b)$$

这样, 热力学势的展开式就可以表示为

$$\begin{aligned} \phi = & \phi_0(P, T) + \eta^2 A(P, T) + \eta^3 \sum_{\alpha} C_{\alpha}(P, T) f_{\alpha}^{(3)}(\gamma_i) \\ & + \eta^4 \sum_{\alpha} B_{\alpha}(P, T) f_{\alpha}^{(4)}(\gamma_i) + \cdots, \end{aligned} \quad (13.39c)$$

这里的 $f_{\alpha}^{(3)}, f_{\alpha}^{(4)}, \cdots$ 为由 γ_i 构成的三次, 四次不变式, 脚标 α 表示某一幂次相互独立的不变式。可以看出式 (13.39) 实质上相当于朗道自由能展开式对于多分量序参量的推广, 而 η_i 对应于序参量的分量。

通过就 η 及 γ_i 对 Φ 求极小值, 便可得到晶体的稳定态, 稳定条件为

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \eta} = 0, \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2} > 0. \quad (13.40)$$

因此, 对于 $A > 0, \eta = 0$ 的相是稳定的; 而对于 $A < 0$, 稳定相则对应于 $\eta \neq 0$ 。这样, 由于 A 的符号变化导致稳定相由 $\eta = 0$ 向 $\eta \neq 0$ 变化, 即对应于高对称相中某一不可约表示的 η_i 呈现非零值。这意味着在 $A = 0$ 处, 会发生高对称相 G_0 向低对称相 G 的相变。这要求在 $A = 0, \eta = 0$, 晶体的自由能为极小值, 那么, 对应于 η 的正值或负值的微小变化必须导致 Φ 的增大。这种情况只有当自由能展示式中的三次相由于对称而等于零, 即 $f_{\alpha}^{(3)} = 0$, 才能出现 (除去 A, C 两系数同时为零这一特殊情况外)。

这样, 我们就得出下述发生二级相变的三个必要条件:

(i) 相变中低对称相的空间群 G 是高对称相空间群 G_0 的子群。

(ii) 晶体的相变对应于 G_0 的单一不可约表示, 但不能是其恒等表示。

(iii) 在序参量展开的自由能表示式中不存在三次项, 即和相变对应的不可约表示中不能构筑三次不变式。

这些条件被称为连续相变的朗道判据, 值得注意的是, 这是发生连续相变的必要条件, 而不是充分条件。换言之, 实际发生的连续相变必须满足朗道条件; 而满足朗道条件的却不一定是连续相变, 仍然有可能是一级相变。

§ 13.6 涉及宏观不均匀性的相变与栗夫雪兹判据

前面所述的相变理论还是不全面的, 即没有考虑到低对称相可能丧失宏观不均匀性这一情况。对于空间不均匀的系统, 我们应该考虑作为位矢 \mathbf{r} 函数的热力学势密度 φ , 它是局域的序参量 η_i 及序参量梯度 $\nabla\eta_i$ 的函数, 这样, 整体的热力学势 Φ 表示为

$$\Phi = \int \varphi(\eta_i(\mathbf{r}) \nabla\eta_i(\mathbf{r}) P, T) dV, \quad (13.41)$$

积分对于整个晶体进行。

显然, 上节所述的朗道判据还不够全面, 还需要进一步考虑晶体可能丧失宏观均匀性这一问题。对此, 栗夫雪兹 (E. M. Лифшиц) 作了一个重要补充^[64]。他的出发点在于考虑相变对于连续变化的 \mathbf{k} 矢量的响应问题。在相变点 $T = T_c$, $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$, $A(\mathbf{k})$ 应为一极小值。通过此不可约表示的变换, \mathbf{k}_0 就和一组 \mathbf{k} 相连在一起, 这组 \mathbf{k} 被称为星 $^*\{\mathbf{k}\}$ 。

\mathbf{k}_0 的值决定了基函数 ψ_i 的平移对称性, 因而决定了 $\delta\rho$ 和新相的周期性。新相要是稳定的, 它的自由能应低于 \mathbf{k}_0 附近 \mathbf{k} 值所对应结构的自由能。具有 $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + \kappa$ (当 κ 很小) 的结构和具有 $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ 的差别在于前者附加了一个空间调制, 出现了周期为 $1/\kappa$ 的不均匀性, 其周期远大于晶格原来的周期, 这种宏观的不均

匀性可以用序参量 η 在空间中缓变函数来描述。这一结果表明新相需要对丧失宏观均匀性保持稳定。这样，自由能密度 φ 的表示式中，应增加序参量对空间坐标求偏导数的项。如果限于最低次项，这些项应为包括

$$\frac{\partial \eta_i}{\partial x_p}, \eta_i \frac{\partial \eta_j}{\partial x_p}, i, j = 1, 2, \dots, d_a; p = 1, 2, 3$$

的不变式，这样，有

$$\begin{aligned} \varphi \left(P, T, \eta_i, \frac{\partial \eta}{\partial x_p} \right) = & \varphi_h(P, T, \eta_i) \\ & + \sum_{i,p} U_{i,p}(P, T) \frac{\partial \eta_i}{\partial x_p} + \sum_{i,j,p} V_{i,j,p}(P, T) \\ & \times \left[\eta_i \frac{\partial \eta_j}{\partial x_p} + \eta_j \frac{\partial \eta_i}{\partial x_p} \right] + \sum_{i,j,p} W_{i,j,p}(P, T) \\ & \times \left[\eta_i \frac{\partial \eta_j}{\partial x_p} - \eta_j \frac{\partial \eta_i}{\partial x_p} \right] + \dots \dots \dots \end{aligned} \quad (13.42)$$

上式中右侧第一项表示原来的热力学势密度的展开式，而后面的三个附加项表示序参量梯度有关的项。这些附加项也应对于群 G_0 的对称性保持不变性。下面考虑那些包含 $\partial \eta_i / \partial x_p$ 的项能够构筑不变式，如果不变式只与 $\partial \eta_i / \partial x_p$ 有关，则它对空间积分后将得出 η 的一次不变式。由于对 G_0 的对称操作保持不变的唯一的一次项为 ρ_0 ，所以式(13.42)右侧第二项必须舍弃。至于第三项中包含

$$\eta_i \frac{\partial \eta_j}{\partial x_p} + \eta_j \frac{\partial \eta_i}{\partial x_p}$$

型的表示式，在对空间积分后，应得出二次项 $\eta_i \eta_j$ ，这种型式的二次项已经包含在 φ_h 之中。这样，需要考虑的只剩下了第四项。它包含

$$\eta_i \frac{\partial \eta_j}{\partial x_p} - \eta_j \frac{\partial \eta_i}{\partial x_p}$$

型的项，在对空间积分之后并不导致二次项，它的确可以构筑对

G_0 对称操作的不变式, 即被称为栗夫雪兹不变式 (Lifshits invariant). 按这种方式所构筑的不变式, 进行空间积分, 并适当地选择系数的正负号, 可得到

$$\int \phi dV = \int \varphi_h dV + \sum_{i,j,p} W_{i,j,p}(P, T) \times \int \left(\eta_i \frac{\partial \eta_j}{\partial x_p} - \eta_j \frac{\partial \eta_i}{\partial x_p} \right) dV < \int \varphi_h dV, \quad (13.43)$$

这一结果表明, 如果对称性不能排除栗夫雪兹不变式, 将可能使得不均匀相比均匀相的自由能还要低, 即使稳定相是空间上不均匀的也是这样. 于是, 我们可以表述连续相变的第四个条件, 即栗夫雪兹条件: 要实现两个宏观上均匀相之间的连续相变, 则栗夫雪兹不变式应为对称性所排除.

当栗夫雪兹不变式存在时, 与之有关的自由能密度可以表示为

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} W_{\alpha}(P, T) \sum_{i,j,p} W_{i,j,p} \left[\eta_i^{\alpha} \frac{\partial \eta_j^{\alpha}}{\partial x_p} - \eta_j^{\alpha} \frac{\partial \eta_i^{\alpha}}{\partial x_p} \right] \\ = \sum_{\alpha} W_{\alpha}(P, T) I_{\alpha}(\eta_i^{\alpha}), \end{aligned} \quad (13.44)$$

对 α 叠加表示存在有一定数目的不变式. 不变式 $I_{\alpha}(\eta_i)$ 的数目与形式取决于不可约表示 $D^{(k_0, \beta)}$ 的类型, 即星 k_0 与指数 β . 下面要考虑和高温相对称群的不可约表示的不同类型的星 k_0 . k_0 可按其在第一布里渊区中的代表点的情形, 可区分为: (i) k 为一般点, 因而可以在三维的范围中变化; (ii) k 为处于对称面上的一般点, 因而可以在二维范围中变化; (iii) k 为处于对称轴上的一般点, 因而可以在一维范围内变化; (iv) k 为特殊点, 处在零维范围内. 当 k 在上述范围内变化时, 将引起表示 $D^{(k_0, \beta)}$ 相应的连续变化, 指数 β 保持不变, 但系数 $W(P, T)$ 将随之而变化. 令 $m(k_0)$ 表示 k_0 的自由度, 这样, k_0 点的坐标为 $k_{01}, k_{02}, \dots, k_{0m}$, $W(P, T)$ 将为这些坐标的函数, 即 $W_{\alpha} = (P, T, k_{01}, k_{02}, \dots, k_{0m})$. 如果在相变点 (P_c, T_c) 以下对于特定 P, T 值, $W_{\alpha} = 0$, 那么即使

是不均匀的晶体也可达到自由能的极小值,条件可以表示为

$$\begin{aligned} W_{\alpha}(P, T, k_{01}, k_{02}, \dots, k_{0m}) &= 0, \\ \alpha &= 1, 2, \dots; (P, T) < (P_c, T_c), \end{aligned} \quad (13.45)$$

W 的数目等于不变式 I_{α} 的数目. 独立的不变式的数目 m^i 将等于或大于 $m(k_0)$, 但不可能小于 $m(k_0)$. 如果 $m^i = m(k_0)$, 式 (13.45) 的方程数和变量 $(k_{01}, k_{02}, \dots, k_{0m})$ 数相等. k_0 即可视为这些方程在 (P, T) 点的解. P 与 T 的无穷小变化将导致解的无穷小变化, 这样, 在 (P, T) 点附近的二维范围内, 不可约表示的形式相同, 但 k_0 可以随 P, T 而变化. 如果 $m^i = m(k_0) + 1$, 解只存在于 (P, T) 面的一条线上; 如 $m^i = m(k_0) + 2$, 解只存在于 (P, T) 面上的特定点. 如果 k_0 处于布里渊区的特殊点, 式 (13.45) 的解就不可能存在. 这就相当于满足了上述的栗夫雪兹条件, 这是在连续相变中存在三维周期结构的必要条件^[65].

根据对称性的考虑, 栗夫雪兹曾证明条件 (d) 对于 k 量施加了严格的限制; 使可能满足此条件的 k 矢量的终点限于第一布里渊区中的某些特殊点(对应于对称元素的交点), 而将一般点对应的 k 完全排除掉, 这样, 需要考虑的不可约表示就大为简化了. 按照这一判据, 在 T_c 以下低对称相的 k 为原型相的 k 的简单分数而基矢 a'_i 只为原型相中基矢 a_i 的简单倍数, 即

$$a'_i = \sum_j l_{ij} a_j, \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (13.46)$$

式中 l_{ij} 是整数. 如果栗夫雪兹判据不被满足, 那么低对称相的基矢 a'_i 将不是原型相 a_i 的简单倍数, 这样, 就出现了无公度相, 即调制波的周期与原型相的周期是无公度的(或不可通约的). 我们将在后面讨论这类涉及无公度相的相变问题(参阅 § 13.12).

另外, 和相变问题相联系在一起的, 有不同取向畴区或不同相之间的共存问题, 因而在体系之中可能存在有界面或其他的不均匀性. 金兹堡 (Б. Л. Гинзбург) 与朗道为超导相变所提出的金兹堡-朗道方程首先计及了序参量梯度项的贡献^[66], 这个方程将在本书的第三卷中加以论述. 这里只考虑最简单的情况, 即只有单

一序参量,而且由于对称性考虑,序参量及其梯度的一次项均不出现,那么,梯度项的最低次项就是二次项,因而金兹堡-朗道自由能密度可以表示为

$$\varphi(\eta, \nabla\eta, P, T) = \varphi_H(\eta, P, T) + K(\nabla\eta)^2, \quad (13.47)$$

这里的 φ_H 为均匀的自由能密度. 而系数 K 一般为正值,否则此体系将自发分成无穷多的畴区来降低其自由能. 在无外场作用下,体系的总自由能为

$$\Phi = \int \varphi(\eta(\mathbf{r}), \nabla\eta(\mathbf{r}), P, T) dV, \quad (13.48)$$

平衡态决定于总自由能的极小值. 这一条件决定了序参量在空间分布的状况. 因而可以根据它来求出畴界的结构,然后再代回式(13.48)中,即可求出畴界的能量,当然,也不难将这一处理推广到多分量序参量的情形.

§ 13.7 朗道理论与相图

下面介绍朗道理论与相图的关系^[17]. 朗道理论中的系数及序参量都是温度 T 和压强 P 的函数. 这样,在 T - P 图上,连续相变点 (T_c, P_c) 一般表示为一曲线,区分高对称相 I 与低对称相 II. 也可能出现连续相变线和一般相变线(图 13.12(a) 中的虚线与实线)相交的情况. 从同一高对称相 ($\delta\rho = 0$), 沿 AB 及 BD 分别过渡到两个不同的低对称相 II($\delta\rho_{II} \neq 0$) 及 III($\delta\rho_{III} \neq 0$). $\delta\rho_{II}$ 及 $\delta\rho_{III}$ 的空间群都是高对称相 I 的空间群的子群,但它们之间却不相互形成子群关系,因此 $\delta\rho_{II} - \delta\rho_{III}$ 的差异并不能趋于零,所以相 II 与相 III 之间不可能有连续相变,只能是出现一级相变(图 13.12(a) 中的实线 BD). 在 B 点三相是等同的,而沿 AB , 相 I 与相 II 是等同的(即 $\delta\rho_{II} = 0$), 而沿 BC , 则相 I 与相 III 是等同的,即 $\delta\rho_{III} = 0$.

可以证明,两根连续相变线的相交只能以图 13.12(b) 所示的形式出现. 如果 I 是高对称相,那么,相 II 及 III 的对称性应较低,它们的空间群应是相 I 的空间群的子群. 而相 IV 的对称相

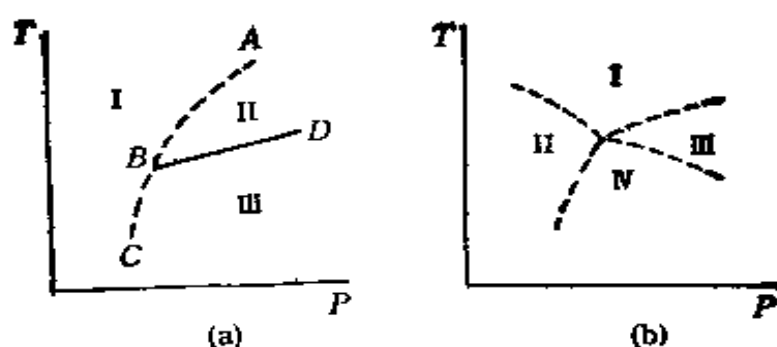


图 13.12 T - P 图上相变线的相交。(a) 连续相变线与一级相变线的相交；(b) 数根连续相变线的相交。

要比相 II 及 III 还要低。相 IV 的空间群应同时是相 II 及相 III 的空间群的子群。

按照朗道理论， T - P 图上相 I 与相 II 间连续相变线可能在 K 点中止，而接以一级相变线。这种连续相变和一级相变曲线的交接点被称为连续相变的临界点（它和液-气相变的临界点是有其相似之处），在文献中被称为三临界点（tricritical point）。

我们可以应用 § 13.4 所述的朗道-德冯谢亚理论来具体说明三临界点的性质。自由能展开式应写到六次项。在连续相变曲线上， $A = 0$ ， $B > 0$ ；而一级相变曲线上， $B < 0$ ；这样，可以推断在三临界点 $K(T = T_c, P = P_c)$ ， $B = 0$ 。在一级相变曲线（ $T = T_c$ ）上，两相的热力学势相等，

$$T_c = T_c + \frac{B^2}{4aD}, \quad A = a(T_c - T_c) = \frac{B^2}{4D},$$

$$\Delta\eta = \pm \left(\frac{-B}{2D} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (13.49)$$

另外， $A = 0$ 曲线延伸到一级相变中成为高温相的失稳曲线 T_c ，

$$T = T_c, \quad A = 0, \quad \Delta\eta = \pm \left(\frac{2B}{3D} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (13.50)$$

还有低温相的失稳曲线 T_{c_1} ，

$$T = T_c + \frac{B^2}{3aD}, \quad A = a(T^+ - T_c) = \frac{B^2}{3D},$$

$$\Delta\eta = \pm \left(\frac{B}{3D} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (13.51)$$

这样,一根连续相变曲线在 K 点分为三支(见图 13.13). 在 K 点上,由于 $B = 0$, 比热的跃变为无限大.

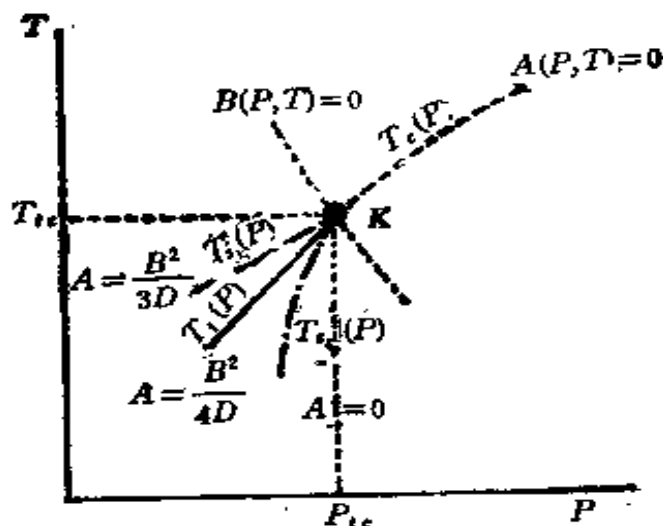


图 13.13 T - P 图上的三度临界点.

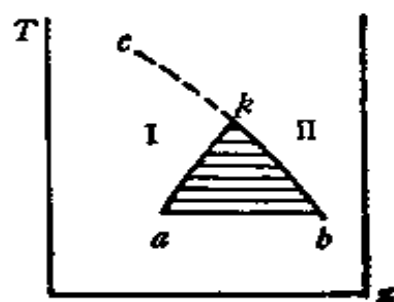


图 13.14 T - c 图上的脱溶曲线与三度临界点.

下面我们来探讨连续相变曲线和两相混合物脱溶曲线相交的情形(图 13.14). 考虑 K 点附近的自由能表示式. 此时 Φ_0 及诸系数 A, B 不仅是 P, T 的函数, 也是成分 c 的函数. 两相混合物的平衡条件为两相的化学势相等, 此时在脱溶曲线的两侧, 一侧为高温相 ($\eta = 0, \Phi = \Phi_0$), 另一侧 $\Phi = \Phi_0 + A\eta^2 + B\eta^4$. 如果令 c_0 及 c 分别表示两相的成分, 即平衡条件可表示为

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \Phi_0}{\partial c_0} &= \frac{\partial \Phi}{\partial c}, \\ \Phi_0(c_0) - c_0 \frac{\partial \Phi_0}{\partial c_0} &= \Phi - c \frac{\partial \Phi}{\partial c}. \end{aligned} \right\} \quad (13.52)$$

用 $\Phi = \Phi_0 + A\eta^2 + B\eta^4$ 代入上式, 可得

$$\frac{\partial \Phi_0}{\partial c_0} = \frac{\partial \Phi_0}{\partial c} + \frac{\partial A}{\partial c} \eta^2, \quad (13.53)$$

在曲线上, $(\partial A/\partial c)$ 一般不为零, 所以只需考虑到 η 的两次项为止。下面将 $(\partial \Phi_0/\partial c)$ 展开为级数

$$\frac{\partial \Phi_0}{\partial c} = \frac{\partial \Phi_0}{\partial c_0} + (c - c_0) \frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial c_0^2}, \quad (13.54)$$

代入式(13.53), 可求出

$$- \frac{\partial^2 \Phi}{\partial c_0^2} (c - c_0) = \frac{\partial A}{\partial c} \eta^2, \quad (13.55)$$

取一级近似

$$\frac{\partial \Phi_0}{\partial c_0} \cong \frac{\partial \Phi}{\partial c_0},$$

可得

$$\Phi = \Phi_0(c_0) + \frac{\partial \Phi_0}{\partial c_0} (c - c_0), \quad (13.56)$$

以 $\Phi = \Phi_0 + A\eta^2 + B\eta^4$ 代入

$$A\eta^2 + B\eta^4 = \Phi_0(c_0) - \Phi_0(c) + (c - c_0) \frac{\partial \Phi_0}{\partial c_0}. \quad (13.57)$$

将 $\Phi_0(c_0) - \Phi_0(c)$ 展开为级数, 代入上式可得

$$A\eta^2 + B\eta^4 = - \frac{(c - c_0)^2}{2} \frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial c_0^2}, \quad (13.58)$$

再用式(13.55)中的 $(\partial^2 \Phi_0/\partial c_0^2)$ 代入, 可得到

$$A + B\eta^2 = \frac{(c - c_0)}{2} \frac{\partial A}{\partial c}. \quad (13.59)$$

用平衡的 η 值 ($\eta^2 = -A/2B$) 代入上式, 可得

$$A - (c - c_0) \frac{\partial A}{\partial c} = 0. \quad (13.60)$$

利用式(13.60)消去式(13.55)的 $c - c_0$, 可求得出

$$B = \left(\frac{\partial A}{\partial c} \right)^2 / 2 \frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial c_0^2}. \quad (13.61)$$

这样, 在 K 点, B 并不等于零。而且由于合金热力学 $(\partial^2 \Phi_0/\partial c_0^2) > 0$, 故 $B > 0$ 。在图 13.14 中, 虚线 ck 为连续相变曲线, 区分开

相 II (高对称相) 与相 I (低对称相)。曲线 ck 以连续方式转变为 kb ，而 ka 分岔出来。曲线 akb 为一级相变曲线，划线区域为相 I 与相 II 的共存区。 k 为三临界点，由于 $B \neq 0$ ，三临界点上比热的跃变为有限值。

如果 Φ 的展开式中的三次项不恒等于零，连续相变只能出现于二次项与三次项的系数均等于零，即 $A(P, T) = 0, C(P, T) = 0$ 。其后果为不可能出现连续相变线，连续相变只能出现在孤立点上，这些孤立点是一级相变曲线的交点（如图 13.15 中的 O 点）。在图 13.15(a) 所示的情况中，相 II 与相 III 的对称性相同，差别只在 η 的正负号。在连续相变点 O ，所有三相都变为等同的。图 13.15(b) 所示的是更复杂的情形，有两条或更多的一级相变曲线在 O 点相切，相 I 为高对称相，其余的相对称性较低；相 II 与相 III（或相 IV 与相 V）的对称相同，所不同的只是在于 η 的正负号。

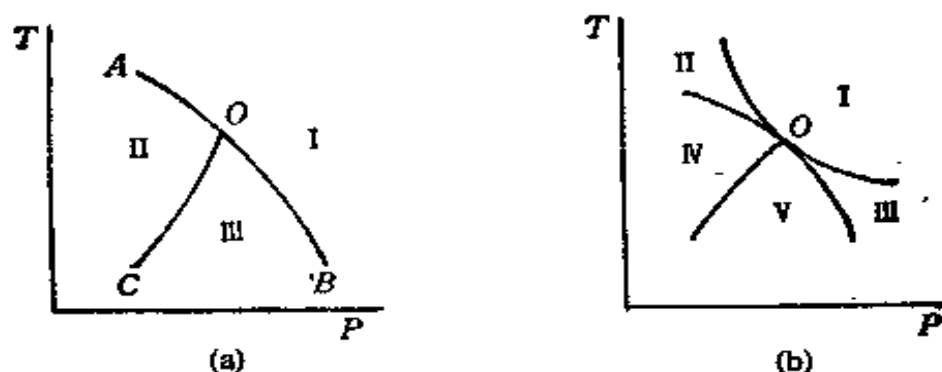


图 13.15 T - P 图上一级相变线的交点构成连续相变点。

(a) 二根相变线的相交；(b) 数根相变线的相交。

§ 13.8 序参量的涨落及其空间相关性

奥尔恩斯坦 (L.S. Ornstein) 与则尼克 (F. Zernicke) 早在 1914 年就研究了临界点附近的密度涨落问题^[67]。这里着重讨论朗道理论中序参量的涨落及其空间相关性的问题^[56,33]。

如 § 16.6 中所述，在非均匀体系中，自由能密度可表示为

$$\varphi(\eta(\mathbf{r})P, T) = \varphi_0(P, T) + a(T - T_c)[\eta(\mathbf{r})]^2 + K[\nabla\eta(\mathbf{r})]^2 + B[\eta(\mathbf{r})]^4 - \eta h. \quad (13.62)$$

如果 $K > 0$, $K(\nabla\eta)^2$ 项将阻碍序参量在空间中的变化. 在 T_c 点, 系数 K 不等于零, 因而在 T_c 附近, K 一般不是小值; 对于 $K < 0$, 自由能极小值应对应于 η 在空间中是不均匀的.

由于涨落, 高温相(序参量平均值为零, 即 $\eta = 0$) 中局域的序参量 $\eta(\mathbf{r})$ 可以和平衡态的零值发生偏离. 由于序参量的涨落, 单位体积中自由能的变化等于(忽略外场, 近似到二次项)

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\Phi}{V} &= \frac{1}{V} \int (\varphi - \varphi_0) dV \\ &= \frac{1}{V} \int \{a(T - T_c)[\eta(\mathbf{r})]^2 + K[\nabla\eta(\mathbf{r})]^2\} dV. \end{aligned} \quad (13.63)$$

将 $\eta(\mathbf{r})$ 作傅里叶展开, 即

$$\eta(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \eta_{\mathbf{k}} \exp i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (13.64a)$$

$$\nabla\eta = \frac{\partial\eta}{\partial\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{k}} i\mathbf{k}\eta_{\mathbf{k}} \exp(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (13.64b)$$

代入式(13.63)中, 对体积进行积分, 可得

$$\frac{\Delta\Phi}{V} = \sum_{\mathbf{k}} a(T - T_c) |\eta_{\mathbf{k}}|^2 (1 + k^2 \xi_c^2), \quad (13.65)$$

这里

$$\xi_c = \left[\frac{K}{a(T - T_c)} \right]^{\frac{1}{2}}.$$

在恒温 T , 产生涨落的几率为

$$W[\eta(\mathbf{r})] = \alpha \exp(-\Delta\Phi/k_B T), \quad (13.66)$$

这里 α 为归一化常数, k_B 为玻耳兹曼常数.

可以求出序参量的傅里叶分量 $\eta_{\mathbf{k}}$ 的均方涨落

$$\overline{|\eta_{\mathbf{k}}|^2} = \alpha \int_{-\infty}^{\infty} |\eta_{\mathbf{k}}|^2 \exp(-\Delta\Phi/k_B T) d\eta_{\mathbf{k}}$$

$$= \frac{k_B T}{2a(T - T_c)(1 + k^2 \xi_c^2)} \quad (13.67)$$

当 $T \rightarrow T_c$, 对于 $k \neq 0$, $|\eta_k|^2$ 趋于一有限值; 而对于 $k = 0$, $|\eta_k|^2$ 随 $(T - T_c)^{-1}$ 而发散。这一结果表明在 T_c 附近将出现长波长的涨落。引入相关函数 $C(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ 用以描述在空间不同点 \mathbf{r} 与 \mathbf{r}' 点上序参量涨落之间的相关量

$$C(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \Delta\eta(\mathbf{r})\Delta\eta(\mathbf{r}'). \quad (13.68)$$

采用式(13.64)的逆变换, 得到

$$C(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = |\eta(\mathbf{r}_i)|^2 \frac{\exp[-|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|/\xi_c]}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (13.69)$$

可以看出, ξ_c 具有关联长度的物理意义, 当 $\xi_c = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, 相关函数即显著减小。而当 $T \rightarrow T_c$, $\xi_c \rightarrow \infty$, 在 T_c 点相关函数的指数因子等于 1, 相关函数随 $1/|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ 而衰减, 其相关性显然比远离 T_c 的温度要大得多。

式(13.69)还表明体系形成了局域有序化, 即使在高对称相, 在尺寸相当于相关长度 ξ 量级的局部区域即是如此。当从高温逼近 T_c 时, 这些区域的尺寸发散。

在外场的作用下, 序参量的平均值对于非均外场变化 $\delta h(\mathbf{r}')$ 的响应为

$$\overline{\delta\eta(\mathbf{r})} = (k_B T)^{-1} \int C(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta h(\mathbf{r}') dV, \quad (13.70)$$

这样, 静态极化率即等于

$$\begin{aligned} \chi_{k=0} &= \left(\frac{\partial \eta}{\partial h} \right) = (k_B T)^{-1} \int C(\mathbf{r}, \mathbf{r}') dV \\ &= \frac{\xi_c^2}{K} = \frac{1}{a(T - T_c)}. \end{aligned} \quad (13.71)$$

这一结果表明序参量涨落的关联长度的发散是如何引起静态极化率的发散的, 一般地与波数有关的极化率为

$$\chi(k, 0) = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 (\Delta\Phi)}{\partial \eta_k^2} \right)^{-1} = \frac{1}{2a(T - T_c)[1 + k^2 \xi_c^2]}. \quad (13.72)$$

在相变温度附近 ($T \rightarrow T_c$), 序参量涨落的关联长度 ξ_c 与静态极化率 $\chi_{\perp\infty}$ 均趋于无限大, 这将导致朗道理论的失效。这一区域内的问题被称为临界现象, 要正确地处理它, 就有必要引入重正化群的理论, 我们将在后面的第十八章中予以论述。

II 朗道理论的若干应用

朗道理论或其变型, 虽有其局限性, 但已被广泛应用于许多具体相变的研究, 而且应用的领域尚在继续扩大。这里首先介绍一些比较成熟的应用: 例如由于点群对称性变化而引起的宏观张量性质的出现, 如铁磁相变, 铁电相变及铁弹相变; 涉及平移对称性变化的有序-无序相变, 以及可能兼有点阵对称性和平移对称性变化的位移型结构相变。其次, 我们将讨论一些较近期的发展, 如无公度相变与马氏体型相变; 最后介绍一些带有探索性, 尚无定论的问题, 如液相凝固中的结晶及准晶的形成。

§ 13.9 铁性相变

按照晶体物理学的诺埃曼原理 (Neumann's Principle), 晶体的宏观物理性质的方向性对称元素应包含于晶体的点群对称性^[68]。由于这一原理将导致某一或某些张量性质为点群对称性所禁戒。例如在具有中心对称晶类中, 不可能有自发极化出现, 因为它和这些晶类中的反演对称性不相容。

如果晶体经历了点群对称性降低的相变, 假如禁戒某一物性的对称元素在相变中消失了, 就可以导致某一或某些原来被禁戒的张量分量取得非零值。也可以说由于出现某一或某些张量性质的分量导致了点群对称性的降低。例如铁电相变伴生了可以重新取向的自发极化分量的出现, 总涉及点群对称性的降低。类似地, 自发磁化的出现标志了对称性破缺的铁磁相变。

伴有点群对称性变化的相变, 被称为铁性 (ferroic) 相变^[34]。我们称一个晶体为铁性相, 如果此相由对称性下降的铁性相变所

产生；常称铁性相变的高温相为一特定的原型 (prototype) 结构 (实在的或假想的)，从它可以导出铁性相。

除了常见的铁磁性和铁电性晶体外，还可能有其他铁性晶体。铁弹性晶体即为一个例子，它是铁磁性和铁电性在力学性质的类比物。点群对称性的变化是伴随着自发应变 (具有极性的对称二阶张量性质) 的出现或消失，很显然，铁性这一术语是带类比性的，它和金属学含铁材料，完全是两码事。

在铁性相变中，原型点群中的某一个或几个对称元素丧失了，这意味着在铁性相中存在两个或更多个不同取向，能量上简并的状态，相当于不同的畴。如果假设晶体处于外场之中，这包括电场 E_i ，磁场 H_i 或单轴应力场 $\sigma_{ij} (i, j = 1, 2, 3)$ 。这一取向态的自由能密度可以用如下的微分形式来表示：

$$d\phi = SdT - P_i dE_i - M_i dH_i - e_{ij} d\sigma_{ij}. \quad (13.73)$$

电极化强度 P_i 可以表示为自发部分 $P_{(s)i}$ 与外场诱发部分的叠加，即

$$P_i = P_{(s)i} + K_{ij}E_j + \alpha_{ij}H_j + d_{ijk}\sigma_{jk} + \dots, \quad (13.74)$$

这里的 K_{ij}, α_{ij} 与 d_{ijk} 分别是极化率张量，磁电和压电张量。在这里我们忽略了高次项及交叉项。类似地，磁化强度可以表示为自发部分 $M_{(s)i}$ 与外场诱发部分的叠加

$$M_i = M_{(s)i} + \chi_{ij}H_j + \alpha_{ij}E_j + Q_{ijk}\sigma_{jk} + \dots, \quad (13.75)$$

这里的 χ_{ij} 及 Q_{ijk} 分别为磁化率张量和压电张量的分量，类似地应变可以表示自发部分 $e_{(s)ij}$ 与外场诱发的叠加，即

$$e_{ij} = e_{(s)ij} + S_{ijkl}\sigma_{kl} + d_{kij}E_k + Q_{kij}H_k + \dots, \quad (13.76)$$

这里 S_{ijkl} 为弹性顺服张量的分量。

将式 (13.74), (13.75), (13.76) 代入式 (13.73)，再进行积分，将给出取向态 S_1 的自由能密度 ϕ_1 ，类似地可以求另一取向态 S_2 的自由能密度 ϕ_2 ，两者之差 $\Delta\phi = \phi_2 - \phi_1$ 将决定晶体是否从态 S_1 转至态 S_2 ，这样 $\Delta\phi$ 的表示式等于

$$-\Delta\phi = \Delta P_{(s)i}E_i + \Delta M_{(s)i}H_i + \Delta e_{(s)ij}\sigma_{ij}$$

$$\begin{aligned}
& + (1/2) \Delta K_{ij} E_i E_j + (1/2) \Delta \chi_{ij} H_i H_j \\
& + (1/2) \Delta S_{ijkl} \sigma_{ij} \sigma_{kl} + \Delta \alpha_{ij} E_i H_j \\
& + \Delta d_{ijk} E_i \sigma_{jk} + \Delta Q_{ijk} H_i \sigma_{jk} \\
& + (1/6) \varepsilon_{ijk} E_i E_j E_k,
\end{aligned} \tag{13.77}$$

在此处, $\Delta P_{(s)i}$ 为态 S_2 与态 S_1 的自发极化的 i 分量之差, 余可类推. ε_{ijk} 为三阶电极化张量, 式(13.77)也可以根据朗道自由能密度展开式直接写出来^[69]. 我们可用式(13.77)来区分各种类型的铁性晶体.

如果至少有一对取向态, $\Delta P_{(s)i} \approx 0$ (一个 i 值或不止一个), 晶体即被称为铁电体. 类似地由一对 $\Delta M_{(s)i} \approx 0$ 或 $\Delta \sigma_{(s)ij} \approx 0$, 可以定义铁磁体或铁弹体. 铁弹体是一种外形有变化的机械孪晶^[70].

上述的铁电体, 铁磁体和铁弹体均为初级铁性体. 如果所有的取向态间的 $\Delta \sigma_{(s)ij}$ 均为零, 那就不是铁弹体. 但不管是否是铁弹体或其他铁物性体, 有可能存在一对取向态的 $\Delta S_{ijkl} \approx 0$, 这样的晶体被称为二阶铁弹体 (ferrobielelastic), 二阶铁弹体是一种外形无变化的机械孪生^[70], 像石英晶体是一种二阶铁弹体, 其中的道芬 (Dauphine) 孪晶, 即为二阶铁弹畴.

我们也可以用类似的方式来定义二阶铁电体或二阶铁磁体, 分别对应于至少有一组 $\Delta k_{ij} \approx 0$ 或 $\Delta \chi_{ij} \approx 0$. 另外如果有一组磁电极化率张量的分量 $\Delta \alpha_{ij} \approx 0$, 对应于铁磁电体; 类似地 $\Delta d_{ijk} \approx 0$, 或 $\Delta Q_{ijk} \approx 0$, 可以定义铁电弹体或铁磁弹体. 这些连同二阶铁弹体, 铁电体, 铁磁体等构成了六类次级铁性晶体.

铁弹晶体具有自发应变, 而且其自发应变的分量就构成了朗道理论中的序参量. 这和我们上章中介绍过的马氏体型相变颇为相似. 某些马氏体型相变显然就是铁弹相变, 但值得注意的是, 两者之间也可能存在一些差别. 这主要反映在原型相与新相的对称性关系上. 朗道理论强调在相变中原型相的某些对称元素的丧失, 因而新相的对称群应为原型相的子群. 而在马氏体型相变之中, 这种群与子群的关系不一定被遵守. 例如 Fe-Ni 合金的从面

心立方到体心立方的相变,或 Co 中面心立方到密集六角的相变,这些都不遵循群与子群的关系,因此,严格说来,这些就不能称为铁弹相变。

铁性相变也有本征 (proper) 与非本征 (improper) 之分。在本征铁电相变中,自发极化足以充分说明晶体中空间群的变化;在本征铁弹相变中,自发应变扮演了类似的角色。下面我们以 BaTiO_3 在 403K 从立方-四方 ($P_{m3m} \rightarrow P_{4mm}$) 相变为例来说明本征与非本征铁性相变的差异: 这一相变的低温相兼具自发极化与自发应变,因而是铁电-铁弹相变。但在这一情形,自发应变不足以完全说明相变引起的对称性变化。因为如果我们将原型相沿立方轴之一作均匀的拉伸或压缩,将导致四方相出现,但这种四方相仍是具有中心对称性。而实际观测到的低对称相是极性的,丧失了中心对称性。因而序参量应是自发极化,而不是自发应变。所以这一相变是本征铁电性的,也是非本征铁弹性的。

§ 13.10 有序-无序相变

(a) 连续相变的判据 和上节所述的铁性相变不同,有序-无序相植根于平移对称性的变化。这就需要考虑无序相与有序相的空间群的关系。而有序化是和无序相中一组 \mathbf{k} 矢量(即星 $\{\mathbf{k}\}$)相联系的。在这种情况下;热力学势展开式中的三次项可以表示为

$$\Phi_3 = \sum_{\alpha} C_{\alpha}(P, T) \eta_{\mathbf{k}_1} \eta_{\mathbf{k}_2} \eta_{\mathbf{k}_3}. \quad (13.78)$$

它应对无序相的点阵平移 \mathbf{T} 具有不变性,这就要求

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} C_{\alpha}(P, T) \eta_{\mathbf{k}_1} \eta_{\mathbf{k}_2} \eta_{\mathbf{k}_3} &= \sum_{\alpha} C_{\alpha}(P, T) \eta_{\mathbf{k}_1} \eta_{\mathbf{k}_2} \eta_{\mathbf{k}_3} \\ &\times \exp [i(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3) \cdot \mathbf{T}]. \end{aligned} \quad (13.79)$$

这样三次项系数不为零可以归结为上式右侧指数项等于 1, 即

$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 = \mathbf{g}, \quad (13.80)$$

这里的 \mathbf{g} 为无序相的倒点阵矢量,所以这类相变的朗道-栗夫雪兹的条件可以归结为

(i) 有序相的空间群为无序相空间群的子群。

(ii) 有序化 k 矢量应终止于布里渊区的特殊点,有序相的晶胞尺寸应为无序相的简单整数倍。

(iii) 星 $\{k\}$ 中三个矢量叠加起来不等于倒点阵矢量,即

$$k_1 + k_2 + k_3 \neq g, \quad (13.81)$$

这就是朗道判据。

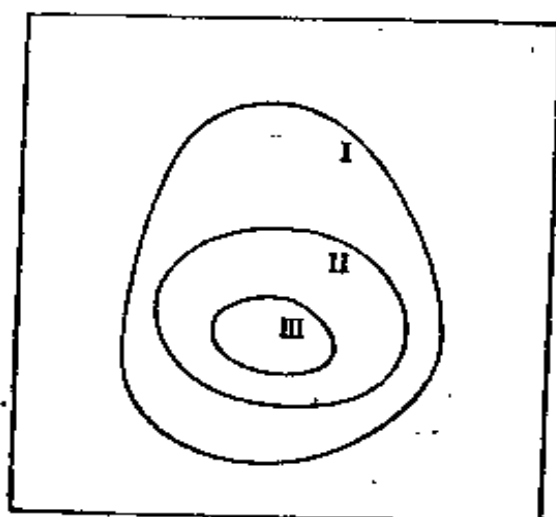


图 13.16 朗道-栗夫雪兹条件范围的示意图
(图中的 I, II, III 分别代表正文中所述的三个条件)。

上面三个判据的范围可以示意地表示在图 13.16 之中,全图为所有有序相所组成的集,而 I, II, III 则分别表示满足上述三个判据的有序相。当然,这些判据是连续相变的必要条件,这里就以一些实例来进行讨论。

(b) 体心立方替代式固溶体的有序相 首先讨论体心立方固溶体的有序化问题。满足栗夫雪兹条件的特殊点(星 $\{k\}$)有:

(i) $(100), (010), (001)$ 或 (111) ;

(ii) $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$;

(iii) $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right), \left(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right),$
 $\times \left(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right) \left(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}\right).$

特殊点 $\{100\}$ 及 $\left\{\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right\}$ 均满足朗道判据, 即 $k_1 + k_2 + k_3 \approx g$;

$$\begin{aligned} (100) + (010) + (001) &= (111); \\ \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right) + \left(\frac{\bar{1}}{2} \frac{\bar{1}}{2} \frac{\bar{1}}{2}\right) + \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right) \\ &= \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right), \end{aligned}$$

这里的 (111) 及 $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$ 均不是体心立方晶体的倒矢量。

但特殊点 $\left\{\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right\}$, 却不能满足朗道判据

$$\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right) + \left(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}\right) + \left(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right) = (110),$$

这里的 (110) 是体心立方晶体的倒矢量。

星 $\{100\}$ 或 $\{111\}$ 的 k 矢量为

$$k = \exp i 2\pi(\alpha^* + b^* + c^*) \cdot r,$$

其不可约表示的基函数为 $\phi = \cos 2\pi(x + y + z)$ 。有序相中晶格位置的被占几率可以表示为(η 为序参量)

$$n(r) = c - \gamma \eta \cos 2\pi(x + y + z).$$

对于 AB 合金 $c = 1/2$, $\gamma = 1/2$, 则对于坐位:

$$A \quad [0, 0, 0], n = 0,$$

$$B \quad \left[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right], n = 1.$$

AB 原子将分别占据晶胞中原点和体心的位置(图 13.17(a))。 βCuZn 及 AgCd 均属这一类型, 实验也证实它们的有序化转变是连续相变。

至于星 $\left\{\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right\}$,

$$\phi_1 = \cos \pi(x + y + z),$$

$$\phi_2 = \sin \pi(x + y + z).$$

在这一情况下,有

$$n(r) = c - \gamma\eta[\cos\pi(x+y+z) - \sin\pi(x+y+z)].$$

对于 AB 固溶体, $c = 1/2$, $\gamma = 1/2$, 具有两套等效的晶格座位(按原始晶胞来标定),

$$8A \quad [000], \left[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right], \left[\frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2}\right] \quad [011], n = 0,$$

$$8B \quad [111], \left[\frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2}\right], \left[\frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2}\right] \quad [001], n = 1.$$

实际上,超结构的晶胞的尺寸在 x, y, z 方向都加倍,晶胞中有 16 个原子(图 13.17(a)).

$$\text{对应于星}\{100\}\text{与}\left\{\frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{1}{2}\right\}$$

的组合,由于

$$(111) + \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right) + \left(\frac{\bar{1}}{2} \frac{\bar{1}}{2} \frac{\bar{1}}{2}\right) = (111),$$

仍然满足朗道判据。

此时对于 A_2B 型固溶体,

$$n(r) = \frac{1}{4} - \frac{1}{4} \eta_1 \cos 2\pi(x+y+z) \\ + \frac{1}{2} \eta_2 \sin \pi(x+y+z).$$

原子座位可以分为下面几类:

$$4A \quad [000], \left[0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right], n = 0,$$

$$4A \quad [111][001], n = 0,$$

$$4A \quad \left[\frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2}\right] \left[\frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2}\right], n = 0,$$

$$4B \quad \left[\frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2}\right] \left[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2}\right], n = 1,$$

Fe_3Al 超结构即属于这类型(图 13.17(c)).

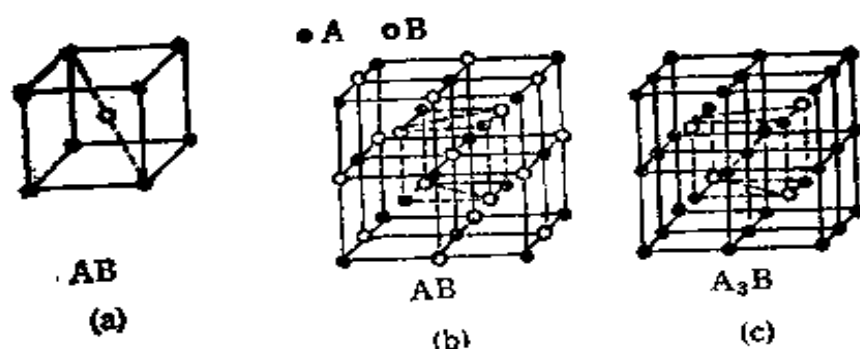


图 13.17 体心立方替代式固溶体的有序相^[11].
(a) β CuZn 型; (b) NaTl 型; (c) Fe_3Al 型.

(c) 面心立方替代式固溶体的有序相 下面再讨论面心立方固溶体的有序化问题. 满足栗夫雪兹条件的特殊点星 $\{k\}$ 有

$$\begin{aligned}
 & (100), (010), (001), \\
 & \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right), \left(\frac{\bar{1}}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2} \frac{\bar{1}}{2} \frac{1}{2}\right), \\
 & \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{\bar{1}}{2}\right), \\
 & \left(\frac{1}{2} 1 0\right), \left(1 0 \frac{1}{2}\right), \left(0 \frac{1}{2} 1\right), \left(\frac{\bar{1}}{2} \bar{1} 0\right) \\
 & \left(\bar{1} 0 \frac{\bar{1}}{2}\right), \left(0 \frac{\bar{1}}{2} \bar{1}\right).
 \end{aligned}$$

星 $\left\{\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right\}$ 及 $\left\{\frac{1}{2} 1 0\right\}$ 可以满足朗道判据. 但星 $\{100\}$ 却不能, 由于

$$(100) + (010) + (001) = (111),$$

(111) 为面心立方的倒矢量.

星 $\{100\}$ 可对应于两种不同的有序结构, 一是 AB_3 型

$$n(r) = \frac{1}{4} - \frac{1}{4} \eta [\cos 2\pi x + \cos 2\pi y + \cos 2\pi z].$$

完全有序相的原子坐位:

$$1A \quad [000], \quad n = 0,$$

$$3B \quad \left[0 \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2}\right], \left[\frac{1}{2} \quad 0 \quad \frac{1}{2}\right], \left[\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad 0\right], \quad n = 1.$$

AuCu₃ 的超结构即为这一类型(图 13.18a),另一是 AB 型

$$n(r) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \eta \cos 2\pi z.$$

完全有序相的原子坐位:

$$2A \quad [000] \left[\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad 0\right], \quad n = 0,$$

$$2B \quad \left[\frac{1}{2} \quad 0 \quad \frac{1}{2}\right], \left[0 \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2}\right], \quad n = 1.$$

AuCuI 相即属这一类型,突出了 z 轴,由立方对称性下降为四方对称性(图 13.18(b)).实验表明, AuCu₃ 与 AuCuI 的有序化转变均为一级相变.

对应于星 $\left\{\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2}\right\}$, AB 合金

$$n(r) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \eta \cos \pi(x + y + z).$$

完全有序相的原子坐位:

$$8A \quad [000][110] \cdots, \quad n = 0,$$

$$8B \quad [111] \left[\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad 0\right] \cdots, \quad n = 1.$$

超结构的晶胞沿 x, y, z 轴都加倍,晶胞中有 16 个原子(图 13.18(c)). CuPt 有序相属这一类型,虽然理论上不排除连续相变的可能性,但实测出来的是强一级相变.

星 $\left\{1 \quad \frac{1}{2} \quad 0\right\}$ 所对应的有序结构为

$$n(r) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \eta [\cos(2\pi x + \pi z) + \sin(2\pi x + \pi z)]$$

完全有序相的原子坐位为

$$4B \quad [000] \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & 0 & \frac{3}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \end{bmatrix}, n=1,$$

$$4A' \quad [111] \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2} & \frac{3}{2} \end{bmatrix}, n=0.$$

结构为体心四方(图 13.18(d)).

至于星 $\left\{1 \frac{1}{2} 0\right\}$ 与星 $\{001\}$ 的组合

$$n(r) = \frac{1}{4} + \frac{1}{4} \eta_1 \cos 2\pi z + \frac{1}{2} \eta_2 \cos (2\pi x + \pi z)$$

$$2B \quad [000] \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \end{bmatrix}, n=1,$$

$$6A \quad \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2} & \frac{3}{2} \end{bmatrix} \\ \times \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & 0 & \frac{3}{2} \end{bmatrix} [111], n=0,$$

Al_3Ti 超结构即属于这一类型(图 13.18(e)).

哈哈图良将上述的考虑推广到体心立方和面心立方填隙式固溶体的有序相^[31,71].

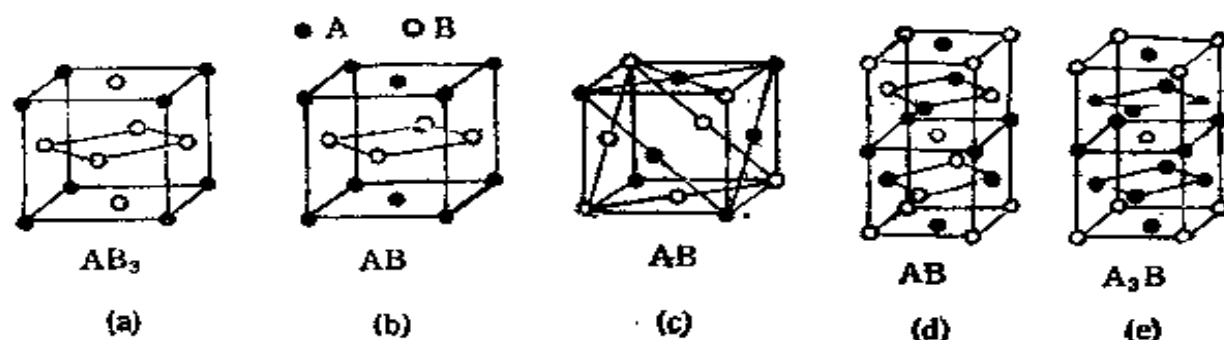


图 13.18 面心立方替代式固溶体的有序相^[71].

(a) $AuCu_3$ 型; (b) $AuCu$ 型; (c) $CuPt$ 型; (d) 体心四方; (e) Al_3Ti 型.

(d) $FeAl$ 合金相图的讨论 $Fe-Al$ 合金系中既有连续相变又有一级相变, 提供了本书中所讨论的三临界点的实例. 共格

Fe-Al 相图如图 13.19 所示, 存在体心立方固溶界无序相 α 及两个有序相 FeAl (属 βCuZn 型) 和 Fe_3Al 。 $\alpha \rightarrow \text{FeAl}$ (有序) 及 Fe-Al (有序) $\rightarrow \text{Fe}_3\text{Al}$ (有序) 均为连续相变。前一相变中平移对称性 $(1/4)a'_0\langle 111 \rangle$ (这里的 a'_0 为 Fe_3Al 有序相的晶胞参数) 丧失了; 而在后一相变中平移对称性 $(1/2)a'_0\langle 100 \rangle$ 又丧失了。这样, 又增加了一个序参量。在相图上 $\alpha \rightarrow \text{FeAl}$ 的连续相变线中止在 A 点, 与一级相变线 $\alpha \rightarrow \alpha + \text{FeAl}$ 相衔接, A 点即为三临界点。

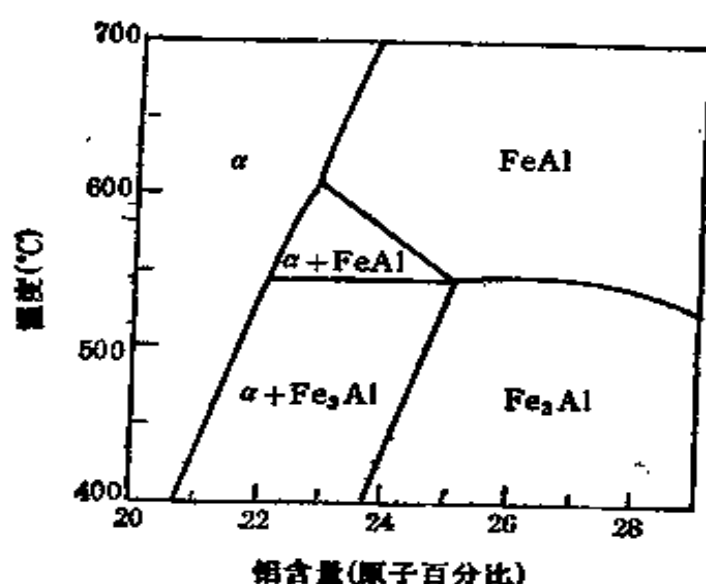


图 13.19 Fe-Al 合金系的共格相图。

下面按照爱伦 (S. M. Allen) 与卡恩对 Fe-Al 相图中三临界点附近的情况作一讨论^[72]。在三临界点之上, $T = T_1$, 考虑无序相与有序相的自由能作为成分的函数, 如果连续相变对应的成分为 c_1^* , 无序相自由能连续通过 c_1^* , 而有序的自由能曲线只存在于 $c \geq c_1^*$ 这一侧, 在 $c > c_1^*$, 有序相的自由能低于无序相, 在 c_1^* 点, 两曲线衔接, 具有连续的一阶导数。在三临界点, $T = T_2$, $c = c_1^*$, 有序相的自由能的二阶导数 $\partial^2 F / \partial c^2 = 0$ (图 13.20); 在三临界点以下, $T = T_3$, 无序相自由能曲线出现 $\partial^2 F / \partial c^2$ 为负值区域,

这样, 就形成了溶解间隙, 可以相应定出旋节点 ($\partial^2 F / \partial c^2 =$

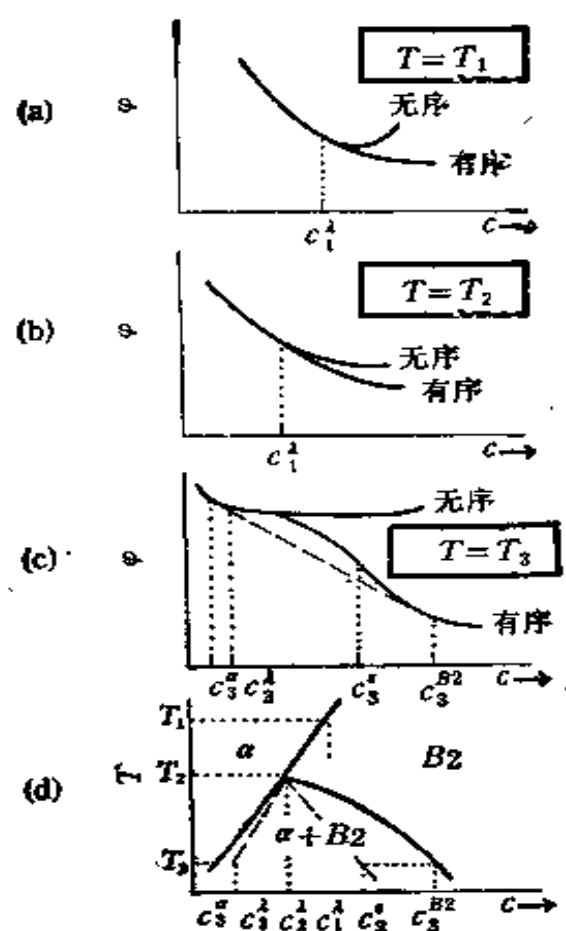


图 13.20 在 Fe-Al 合金的三临界点 A 附近自由能曲线的示意图。

(a) 温度高于 T_A ; (b) 温度等于 T_A ; (c) 温度低于 T_A ;

(d) 对应的相图和失稳限。

0) c_1^A , c_3^A . 这样在相图上可以补出两条虚线, 分别和失稳限相对应。

§ 13.11 结构相变

如果高温相的空间群 G_0 为已知, 我们即可对每一不可约表示推导出低温相可能的空间群. 如果只需考虑满足朗道-栗夫雪兹条件 (参阅 § 13.5 及 § 13.6) 的不可约表示, 情况就得到简化. 具体的实例可参阅有关专著^[65]. 下面对于理论与实验结果的对比作一扼要的综述^[73].

(a) 相变连续与否的判据 (i) 所有晶相之间的连续相变均

和高温相中满足朗道-栗夫雪兹条件的单一不可约表示相联系的。

这一特征在大量材料中的不同类型的结构相变里得到了证实。例如铁电体 TGS , LiTaO_3 , $\text{Pb}_3\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ 等; 铁弹体 $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$, YNbO_4 , SrTiO_3 ; $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$ 等, 铁电-铁弹体 KH_2PO_4 , $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等; 次级铁性体 NH_4Cl 及非铁性体 $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{IO}_6$, $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$, CsFeF_4 , NaNO_3 等。迄今为止, 尚未发现过和朗道-栗夫雪兹条件相违背的晶相间连续相变的事例。换言之, 朗道-栗夫雪兹条件作为晶相间连续相变的必要条件已经得到实验事实的证实; (ii) 有不少一级相变, 也满足群与子群的关系, 而且也是和高温相的单一不可约表示相联系的。

实例有铁电体 SbSI , $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$; 铁弹体 FeO_2 , RbCdCl_3 , VO_2 , Mn_3O_4 等; 铁电-铁弹体 BaTiO_3 , KH_2AsO_4 , $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 等; 次级铁性体 LaCoO_3 , AlPO_4 等; 非铁性体 $\text{CsH}_3(\text{SeO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$, Mg_3Cd 等。一个耐人寻味的实验事实是, 由单一不可约表示所导致的结构相变多半是一级的。这意味着朗道-栗夫雪兹条件作为相变连续与否的判据是不充分的。要说明为什么这些相变属一级的就需要超出朗道理论的范畴。其中有一种尝试就是采用重正化群的方法(参阅第十八章)。有些作者曾假定在朗道-威尔逊⁶展开式中不具有稳定的不动点的相变将是一级的。但这一假设对于序参量分量数 n 小于 4 的体系并没有预言新的事物(因为 $n < 4$ 的体系总存在稳定的不动点); 而近年来在某些 $n \geq 4$ 不具有稳定的不动点的体系中也确实观测到连续相变。从而说明这一理论并不能解决问题, 问题仍然悬而未决; (iii) 朗道判据是结构相变为一级的充分可靠的判据。如果在自由能表示式中存在三次不变式, 那么, 这样的相变必然是一级的。满足栗夫雪兹条件而不满足朗道判据的不可约表示有 230 空间群中的恒等不可约表示以及和菱形、六角与立方布里渊区边界上的高对称点相应的几百个不可约表示。有一些同形相变(如 SmS 及 Ce 中的)和大量涉及对称性下降的相变(如 V_3Si , InTl , KCN , AuCu_3 , NiCr_2O_4 等)均属于这一类。这类相变都是一级的, 证实了朗道判据的有效性;

(iv) 有一些一级相变是和不满足栗夫雪兹条件的单一不可约表示相联系的。一般地不满足栗夫雪兹条件的不可约表示将导致非均匀的非公度相，和这一条件的物理含义相符。但也有一些正常晶态相之间的强一级相变（如 CsCuCl_3 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, FeS , LiNH_4SO_4 等）和这类不可约表示有关；(v) 少量的一级相变可以解释为由不止一个不可约表示所诱发。

有少数一级相变是和一个以上的不可约表示相联系的，例如 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2$, Ag_2HgI_4 , $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, N_3AlF_6 等。有人提出了一种涉及两个不可约表示的“触发”（triggering）机制来解释为什么会发生这种对称性变化和相变反常现象。

(b) 临界指数 另一方面，朗道理论也给出了临界指数 β , γ 等，用以表明一些物理量（如序参量 η , 极化率或磁化率 χ 等）在相变点附近的温度的依赖关系，即 $\eta \propto |T_c - T|^\beta$, $\chi \propto |T_c - T|^{-\gamma}$ ，按照式(13.7b)，序参量的临界指数 β 为 $1/2$ ；按照式(13.16)，而 γ 则为 1 。由于朗道理论在临界区域（即连续相变点附近微小的温区）内失效，根据它所求出的临界指数显然也不可靠。严格的统计模型计算和重正化群方法提供了推导正确的临界指数的有效方法。近年来，对于结构相变的临界指数进行了实验观测，尽管数据尚不充足，但表明某些情况下朗道理论仍能得出正确的结果。

(i) 若在本征铁弹相变的情形，在倒空间中弹性模量软化方向的维数为 $m = 1$ ，则临界指数的实验值和朗道理论的预言相吻合。

在结构相变之中本征铁弹相变呈现一种特殊的临界行为，这是由于弹性常数软化具有强烈的各向异性。这种各向异性的效应使得发散的涨落局限于倒空间中有限的区域，例如沿特定方向 ($m = 1$) 或沿特定平面 ($m = 2$)。这样，涨落将不会严重影响三维空间的临界行为，就使得在这种情况下朗道理论在临界区域内仍然有效。对于 $m = 1$ 的材料，如 $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$, TbVO_4 , TmVO_4 , $\text{KH}_2(\text{SeO}_3)_2$, PrAlO_3 , TeO_2 等的测量结果为 $\beta = 1/2$, $\gamma = 1$ ，和朗道理论吻合。至于 $m = 2$ 的铁弹体，情况却不明确。有的材

料(如 KCN) 显示出和朗道理论吻合的临界指数; 而另一些材料 (如 NaN_3 , RbAg_4I_5) 则否; (ii) 对于其他类型的结构相变, 实测出的临界指数则和朗道理论有分歧, 而且不仅朗道理论和实验结果不符, 其他考虑涨落效应及空间维数 d 和序参量分量数 n 的临界现象理论也与之有分歧。可能是这些理论中都未计及缺陷的影响, 它们可能增强了涨落对于临界行为的影响。

§ 13.12 相变引起的畴结构

(a) 对称性与畴结构 在相变以后, 低对称相中普遍存在着畴结构, 这是由于低对称相往往是简并的, 存在多种能量相等而取向有差异的状态。可以应用居里原理 (Curie's principle) 来说明畴结构的形成。如果我们令 Γ 表示相变序参量的对称群, 则低对称相的空间群 G 等于 G_0 与 Γ 交截群 (intersection group), 用符号表示为

$$G = G_0 \cap \Gamma \quad (13.82)$$

或者用群论的语言来叙述, 低对称相的空间群为 G_0 的使序参量保持不变的最大子群。最大子群从有能量上考虑是合理的, 这样使必需的畴界数为最小。图 13.21 可以作为说明这一原理的例证。这是 BaTiO_3 在 403K, $G_0 = m3m$, $G = 4mm$ 。序参量为自发极化, 其对称性与圆锥相同 ∞mm 。

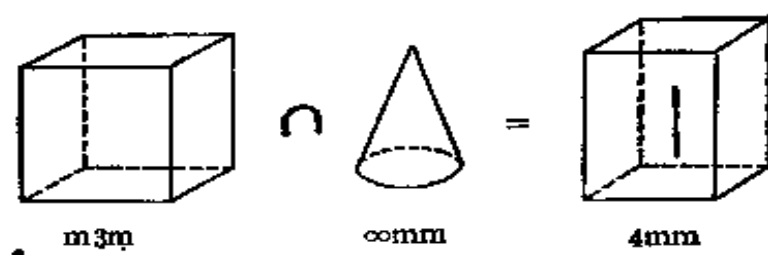


图 13.21 空间群 $G_0 = m3m$ 与 $\Gamma = \infty mm$ 的交截。

自发极化矢量可以沿 6 个方向, 沿原型相的六方轴的正负方向 $+x, +y, +z; -x, -y, -z$ 。 $m3m$ 与 $4mm$ 群的阶数分别为 48 与 8, 取向态数的最大值为 $48/8 = 6$ 。

G_0 与 G 可能有如下三种不同的关系:

(i) $k = 0$, 初基晶胞的大小没有变化, 这是铁性相变, 相变只涉及点群的变化. 这样就导致取向畴, 如 $\text{BaTiO}_3, \text{KNbO}_3$ 的铁电畴, 即是一个实例.

(ii) $k \neq 0$, G 与 G_0 有相同的点群, 差异纯粹在于平移对称元素. 低对称相的初基晶胞尺寸为原来的整数倍, 可能畴区为反相畴, 这在 Cu_3Au 的有序无序相变即是一个典型的例子. 空间群从 $Fm\bar{3}m$ 变为 $Pm\bar{3}m$ 初基晶胞体积增加 4 倍.

(iii) $k \neq 0$, 但点群对称性也发生变化. 存在有平移—取向畴, 例如 $\beta\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, 从 $P\bar{4}2_1m$ 变为 Pba_2 . 在低对称相(空间群为 G)中, 通过一定对称元素 ϕ 的操作, 可转换成为另一畴区. 这个对称元素就是相变时所丧失的对称元素. 实际上可以有一组对称操作 $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$, 能使某一畴区转化为其他畴区, 令原型相的空间群为 G_0 , 则

$$G_0 = \phi_1 G + \phi_2 G + \dots + \phi_n G. \quad (13.83)$$

上式中的左陪集(left coset) $\phi_i G$ 即代表一个可能畴态, 如平移对

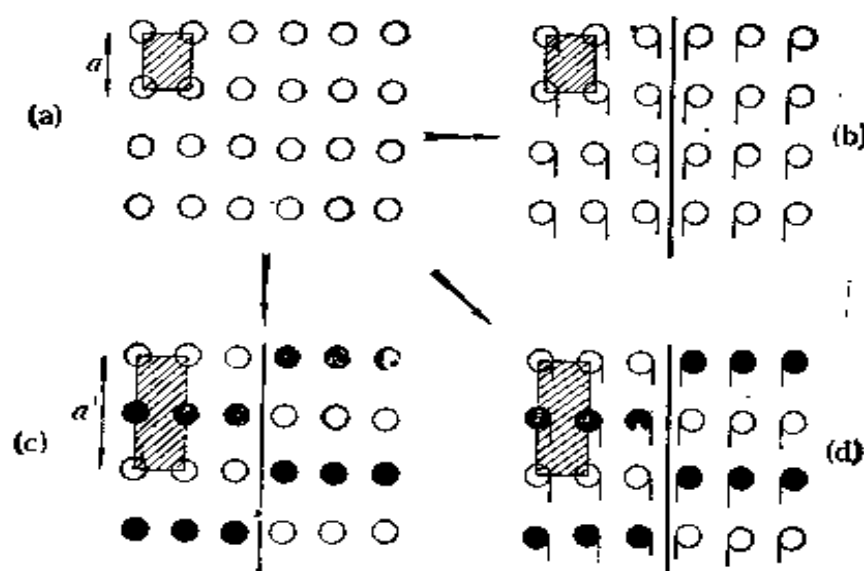


图 13.22 三类畴结构的示意图. (a) 原型相; 对称群 pm' ; (b) 铁性相, 对称群 $p1$; (c) 非铁性相, 对称群 pm , $a' = 2a$; (d) 铁性相, 对称群 $p1$, $a' = 2a$.

称性没有变化,于是

$$G'_0 = f_1 G' + f_2 G' + \dots + f_n G', \quad (13.84)$$

则每一左陪集确定一取向畴。如果取向畴的总数为 n' , 则

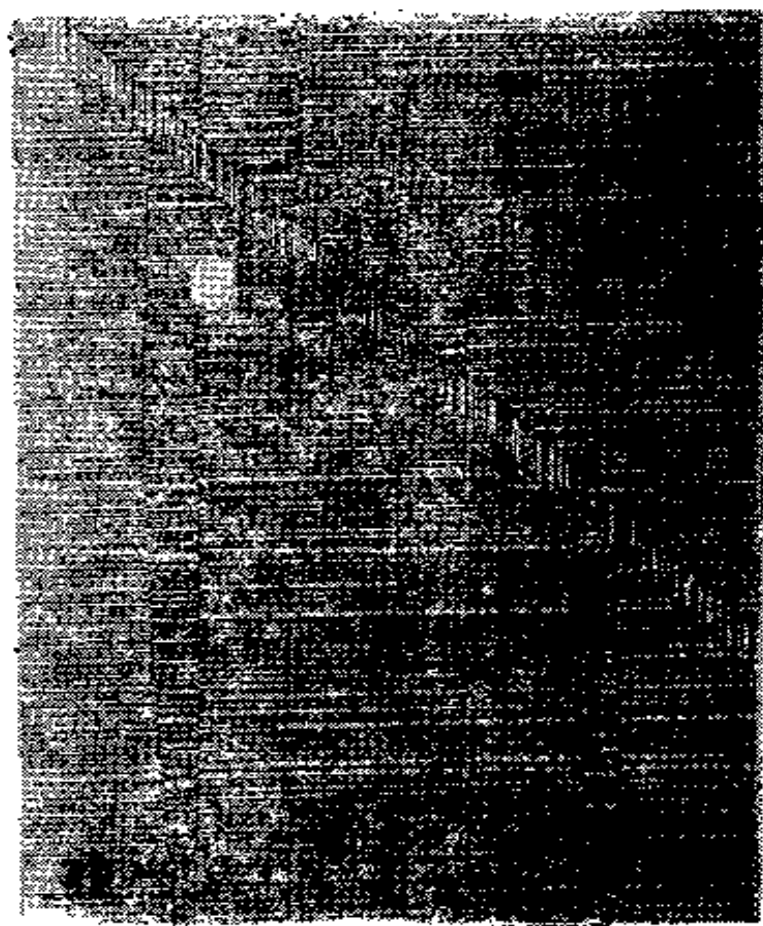
$$n' = p/q, \quad (13.85a)$$

这里 p, q 分别为无序相与有序相点群 G'_0, G' 的阶数。相变后平移畴的数目为

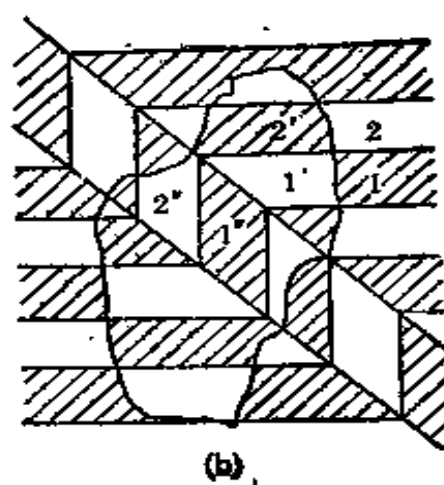
$$m = V/V_0. \quad (13.85b)$$

这里 V, V_0 分别为无序相与有序相晶胞的体积, 而平移取向畴的数目为

$$n = mn'. \quad (13.85c)$$



(a)



(b)

图 13.23 正交相 KNbO_3 中的畴结构的侵蚀图象及示意图^[16].

(畴区 1 与 2, $1'$ 与 $2'$ 与 $1''$ 与 $2''$ 构成 90° 畴, 畴区 1 与 $1'$, 2 与 $2'$ 构成 180° 畴, 畴区 $1'$ 与 $1''$, $2'$ 与 $2''$ 构成 120° 畴).

关于利用对称性理论对相变后的畴及畴界进行分类的问题,