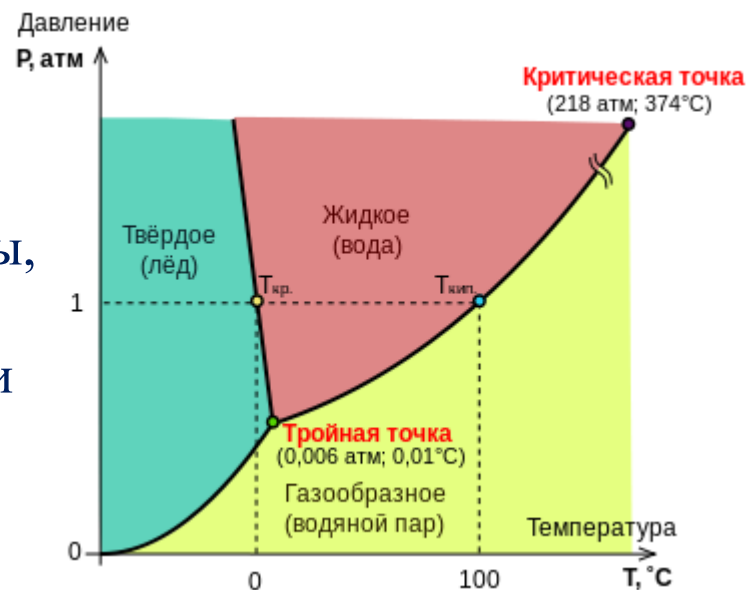


Лекция 17

**Фазовые переходы в твёрдых
телах.**

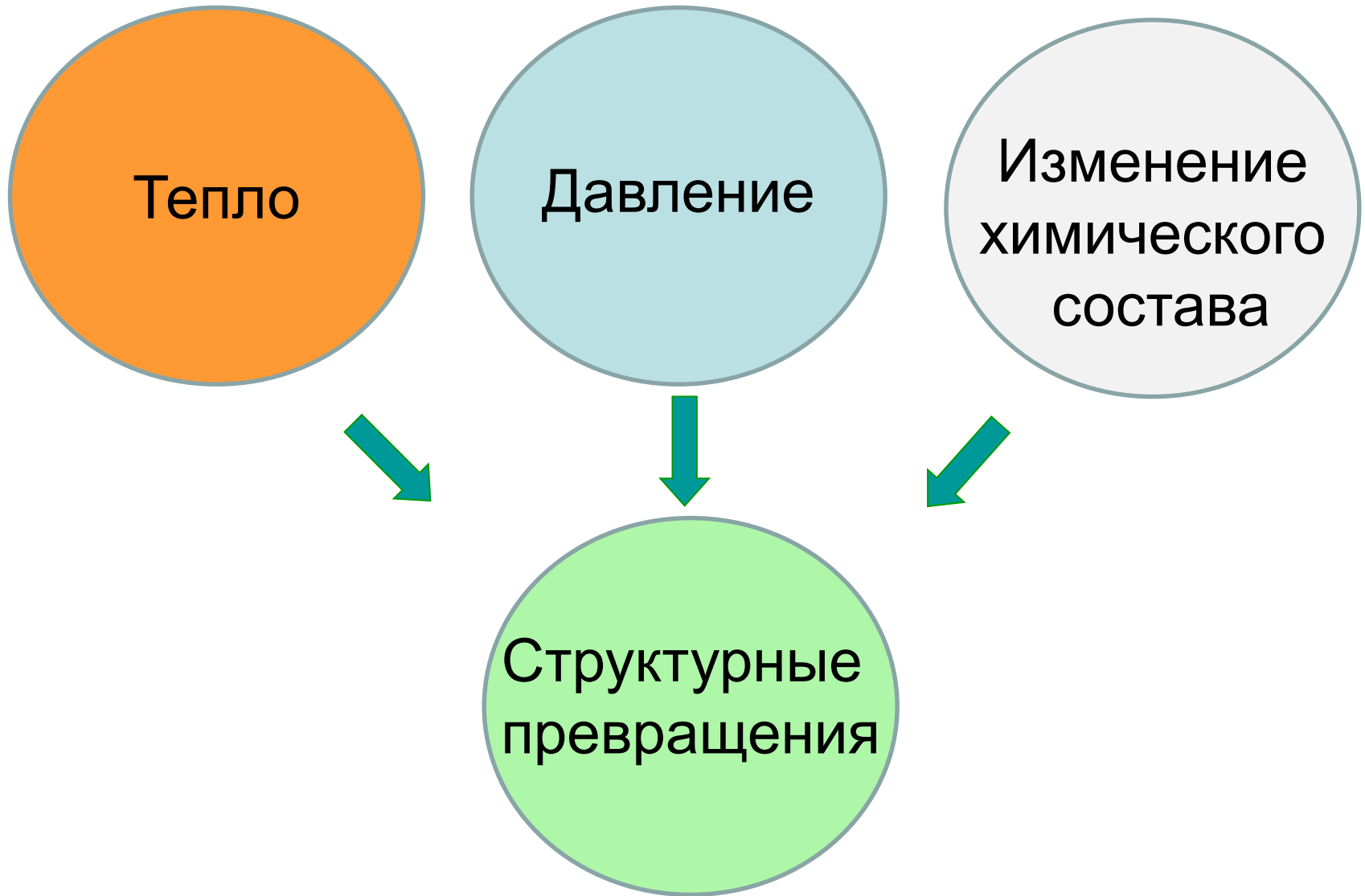
2017, НГУ

Фаза - гомогенная часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела. Фаза характеризуется однородностью химических и физических свойств.

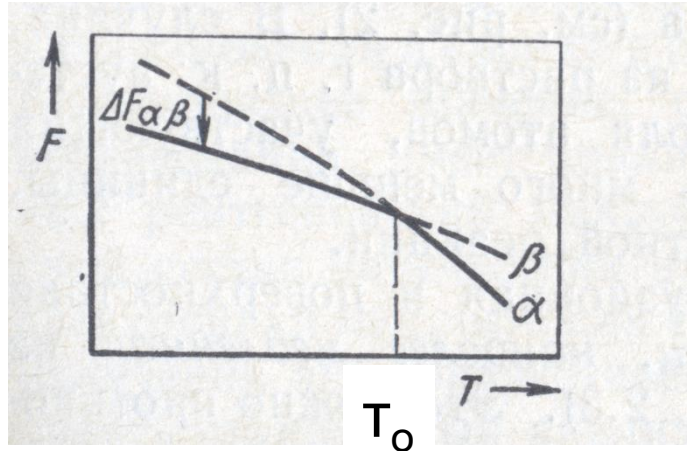


Различные кристаллические формы веществ, имеющих одинаковый химический состав, называют **полиморфными модификациями**. Полиморфизм простых веществ называют **аллотропией**, а различные кристаллические формы элементов – **аллотропными модификациями**. Превращения одной кристаллической фазы в другую происходит при определенных температуре и давлении и могут быть обратимыми (**энантиотропными**) или необратимыми (**монотропными**).

Превращения при которых происходит изменение структуры и химического состава вещества называются **реакциями выделения**.

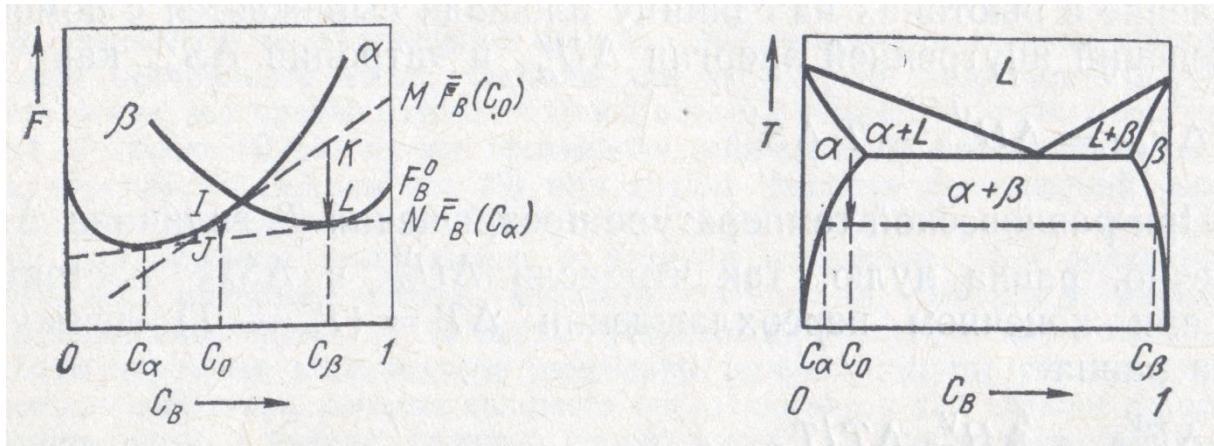


Полиморфные превращения



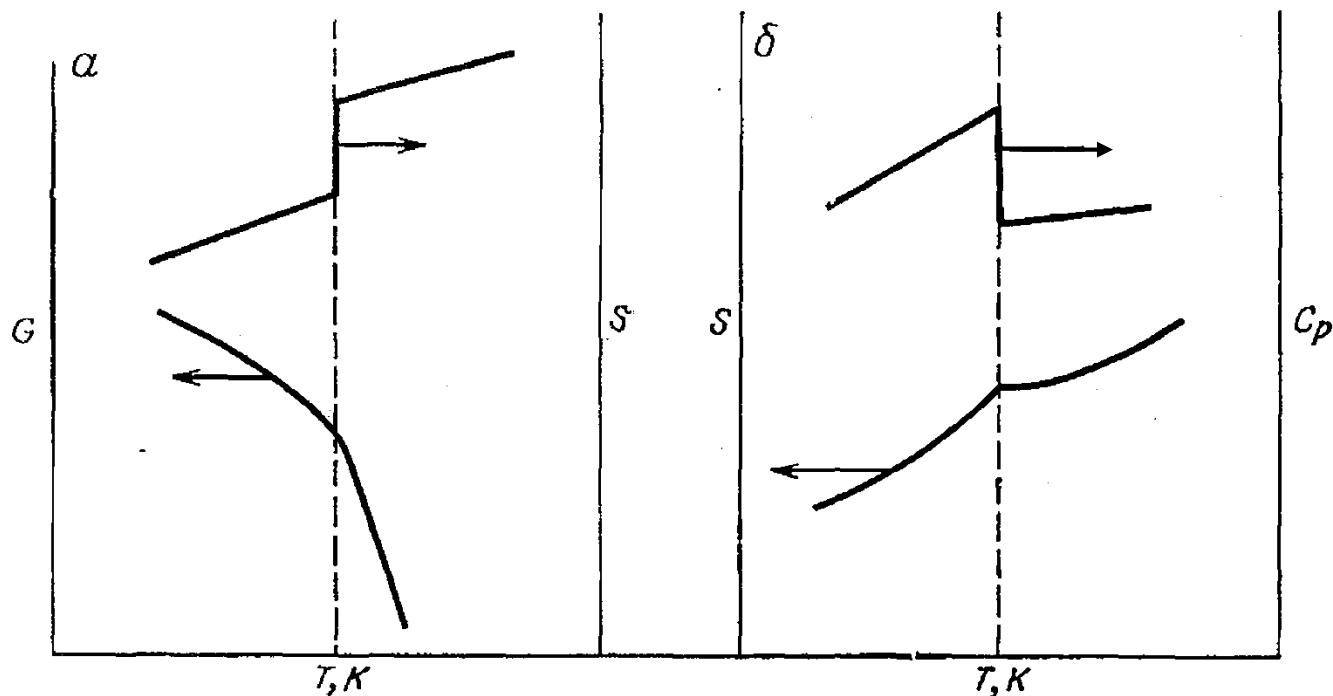
Изменение энергии Гиббса:
 $\Delta G(\alpha \rightarrow \beta) = \Delta H^\circ (T - T_0) / T_0$,
 ΔH_0 – изменение энтальпии при
 ФП; T_0 – температура равновесия
 фаз.

Реакции выделения



$\Delta G(\beta \rightarrow \alpha) = ((C_\beta - C_\alpha) / (1 - C_\alpha)) RT \ln(C_0 / C_\alpha)$, C_β – предел растворимости A в твёрдом растворе на основе B (β – фаза) при данной температуре; C_α – предел растворимости B в A (α – фаза); C_0 – концентрация B в α – фазе.

Термодинамическая классификация фазовых переходов (по Эренфесту). Фазовые переходы 1-го и 2-го рода.



Фазовый переход
1-го рода

Скачок $dG/dT = -S$ и $dG/dP = V$

Фазовый переход
2-го рода

Скачок $d^2G/dT^2 = -C_p/T$ и
 $d^2G/dP^2 = -V\beta$

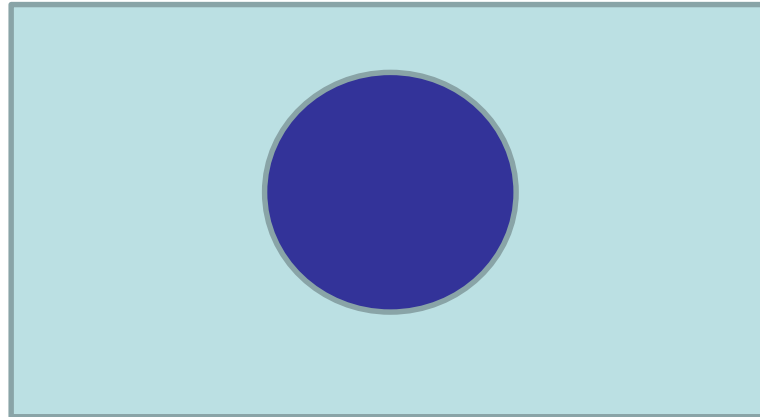
S -энтропия, V -объём, C_p - теплоёмкость, β - сжимаемость

Классификация по Гиббсу.

Зарождение+ рост

Непрерывная реакция

Зарождение-рост



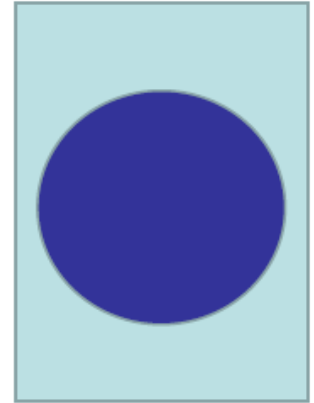
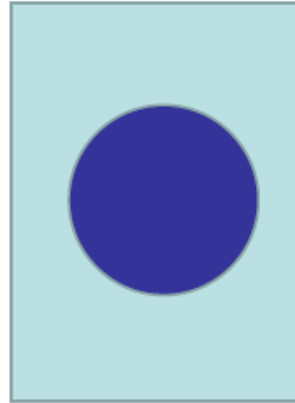
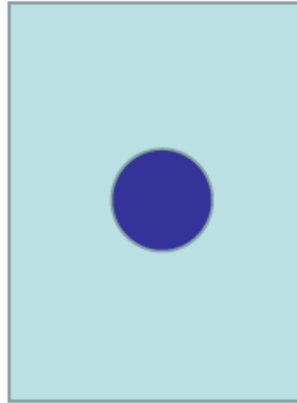
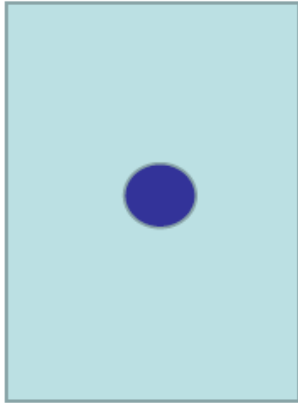
Непрерывная реакция



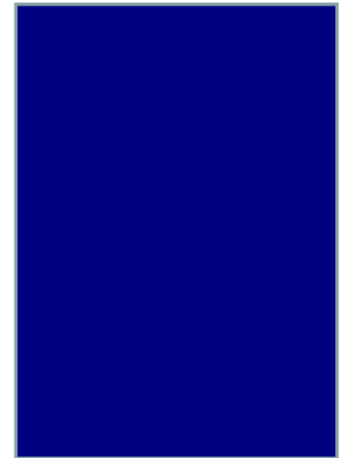
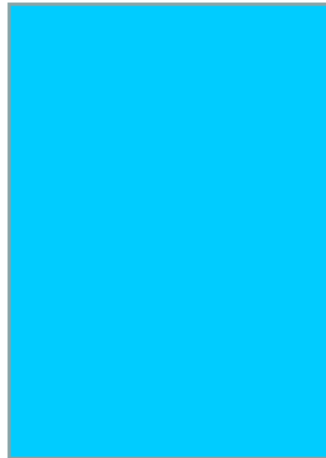
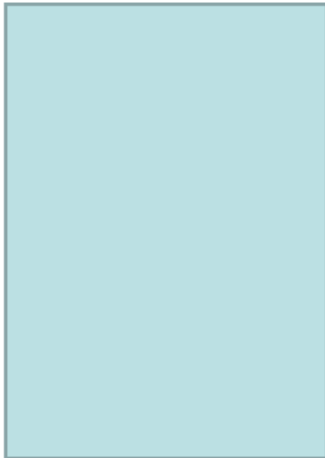
Классификация ФП по Гиббсу.

Классификация ФП по Гиббсу.

Зарождение-рост



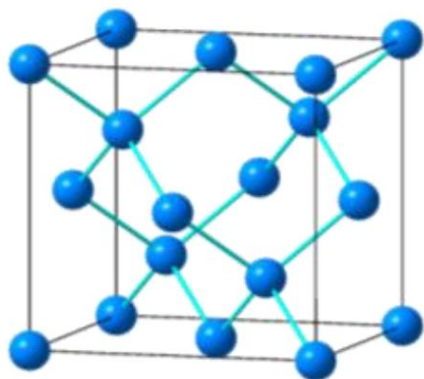
Непрерывная реакция



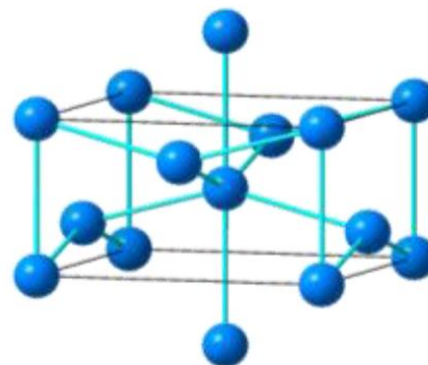
Структурная классификация полиморфных переходов (по Бюргеру).

тип	Подтип и тип	примеры
1. С изменением первого координационного числа	а) реконструктивный	Олово серое – олово белое графит-алмаз кварц-стишовит
	б) деформационный	B1(ст.тип NaCl) – B2 (ст.тип CsCl) α -Fe – β -Fe
2. С изменением взаимного расположения координационных полиэдров	а) реконструктивный переход изменение типа укладки координационных полиэдров	сфалерит-вюрцит рутил-брукит-анатаз Кварц-кristобалит-тридимит
	б) деформационный, поворот отдельных атомных групп относительно друг друга	α – β модификации кремнезёма
3. Превращения типа порядок-беспорядок	а) замещение атомов с образованием сверхструктуры	(Cu, Au) \rightarrow Cu,Au Колумбит $\text{FeNb}_2\text{O}_6 \rightarrow$ иксиолит $3(\text{Fe,Nb})\text{O}_2$
	б) вращение молекул или радикалов	Парафины, NH_4NO_3
	в) электронное или магнитное упорядочение	Магнетит, CoO
4. Превращения типа Смещения.		перовскиты
5. Изоструктурные переходы.		Ce, EuO, SmS, Fe_2O_3 , MnS_2

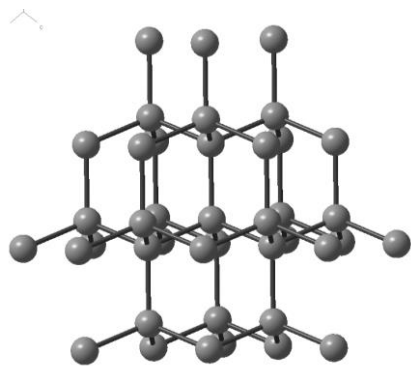
Изменение координационного числа. Реконструктивный переход



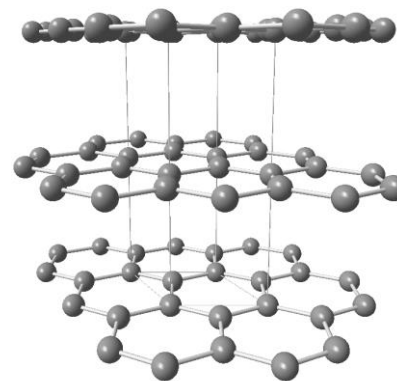
α -Sn, $Fd\bar{3}m$, КЧ=4



β -Sn, $P4_1/amd$, КЧ=6

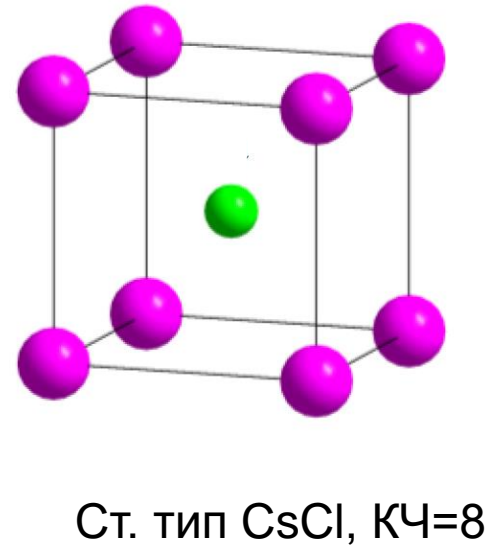
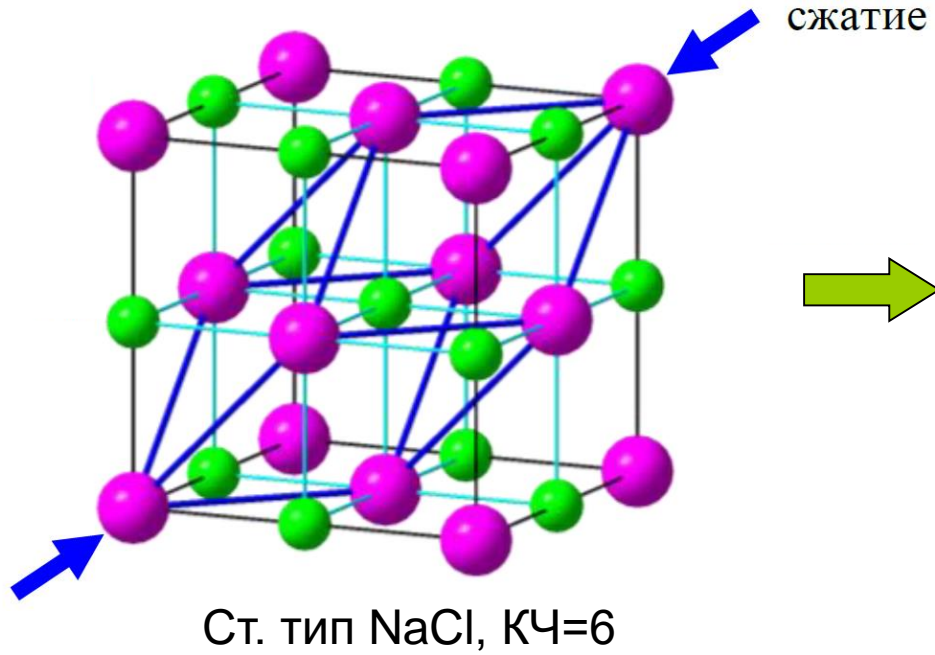


Алмаз, $Fd\bar{3}m$, КЧ=4

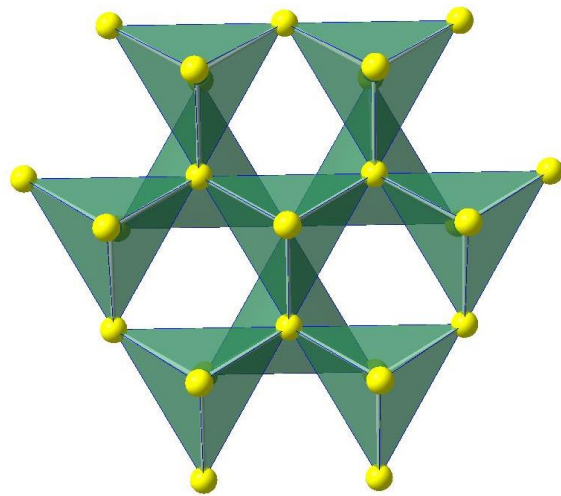


Графит, $P6_3/mmc$, КЧ=3+2

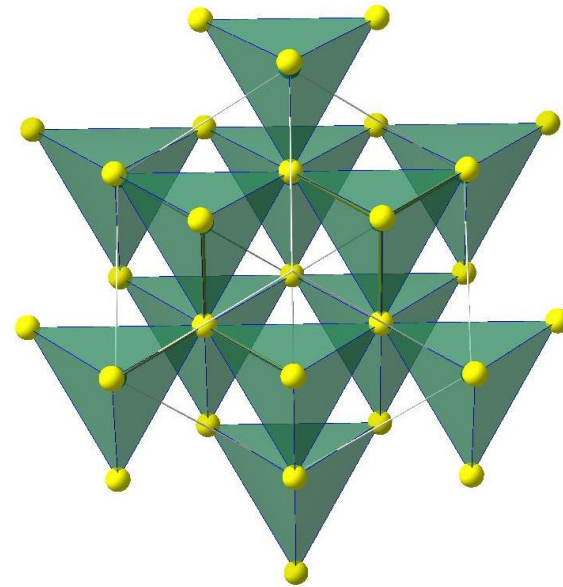
Изменение координационного числа. Дисторсионный (деформационный) переход



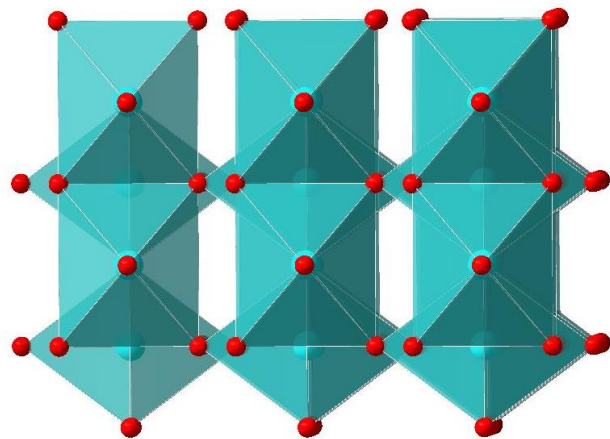
Изменение взаимного расположения координационных полиэдров.



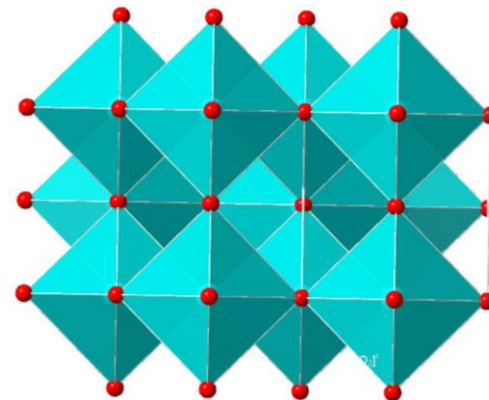
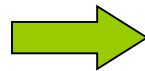
Вюрцит, $P6_3mc$



Сфалерит, $F4_3m$

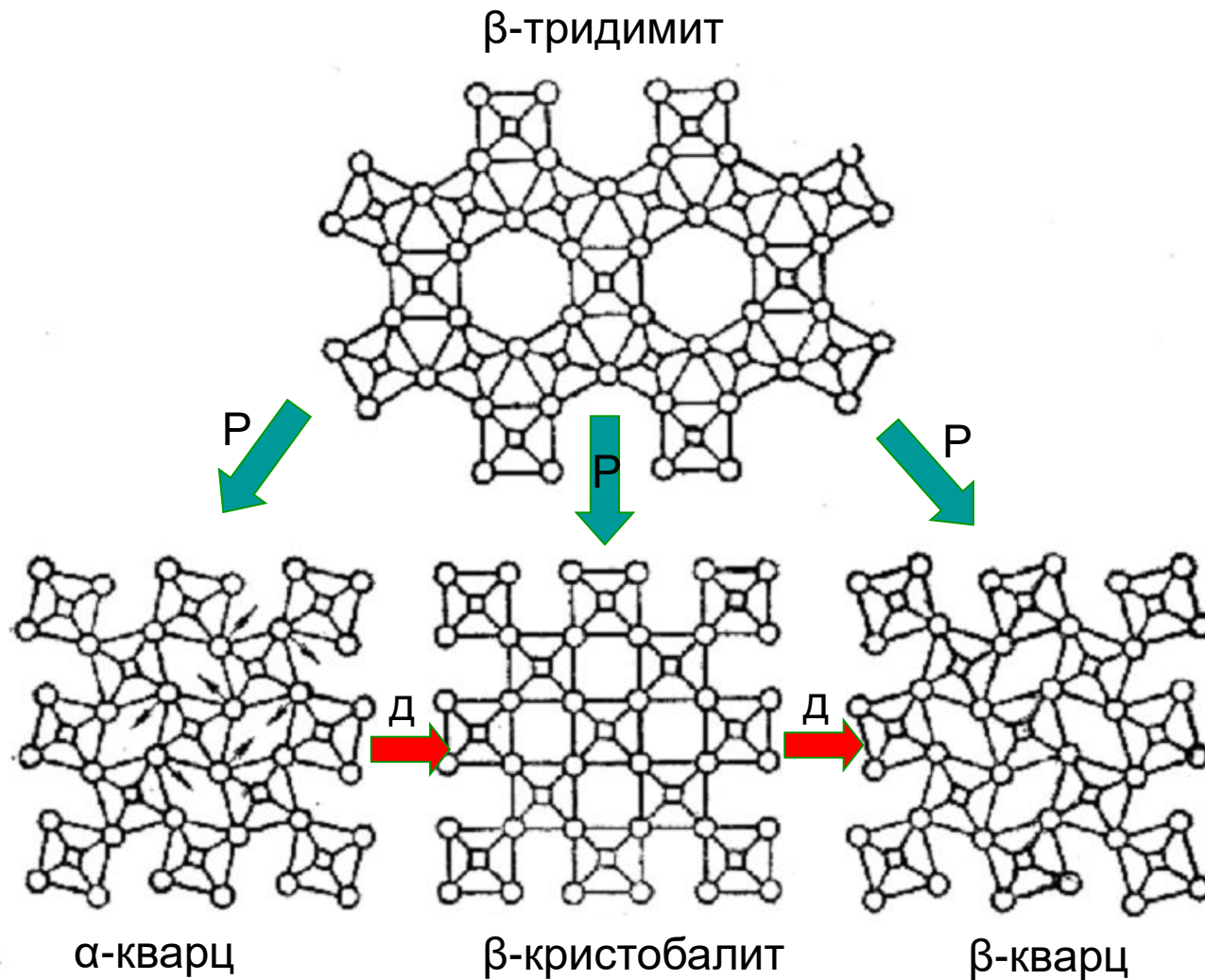


TiO_2 , рутил, $P4_2/mnm$



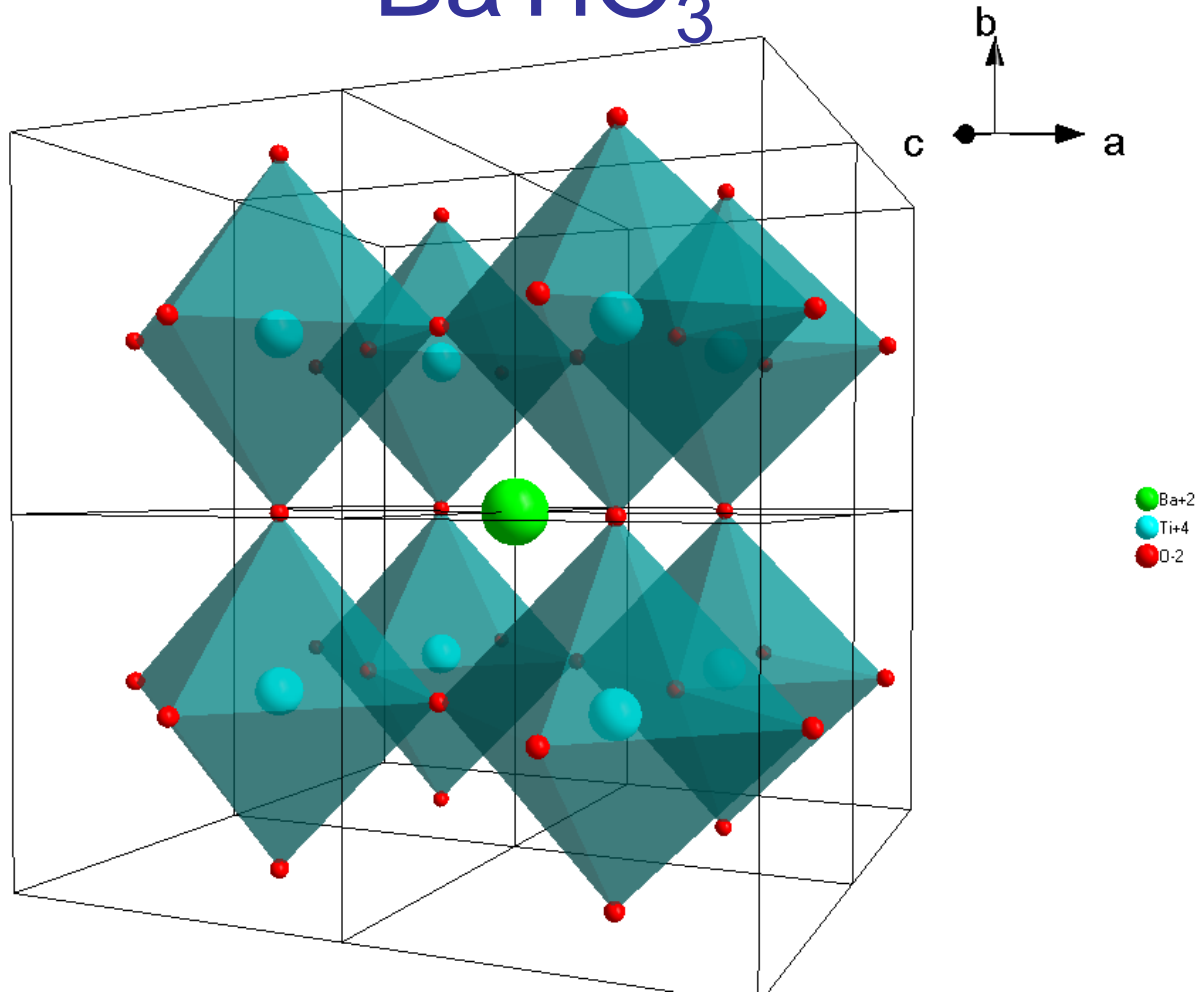
TiO_2 , анатаз, $P4_1/amd$

Изменение взаимного расположения координационных полиэдров.



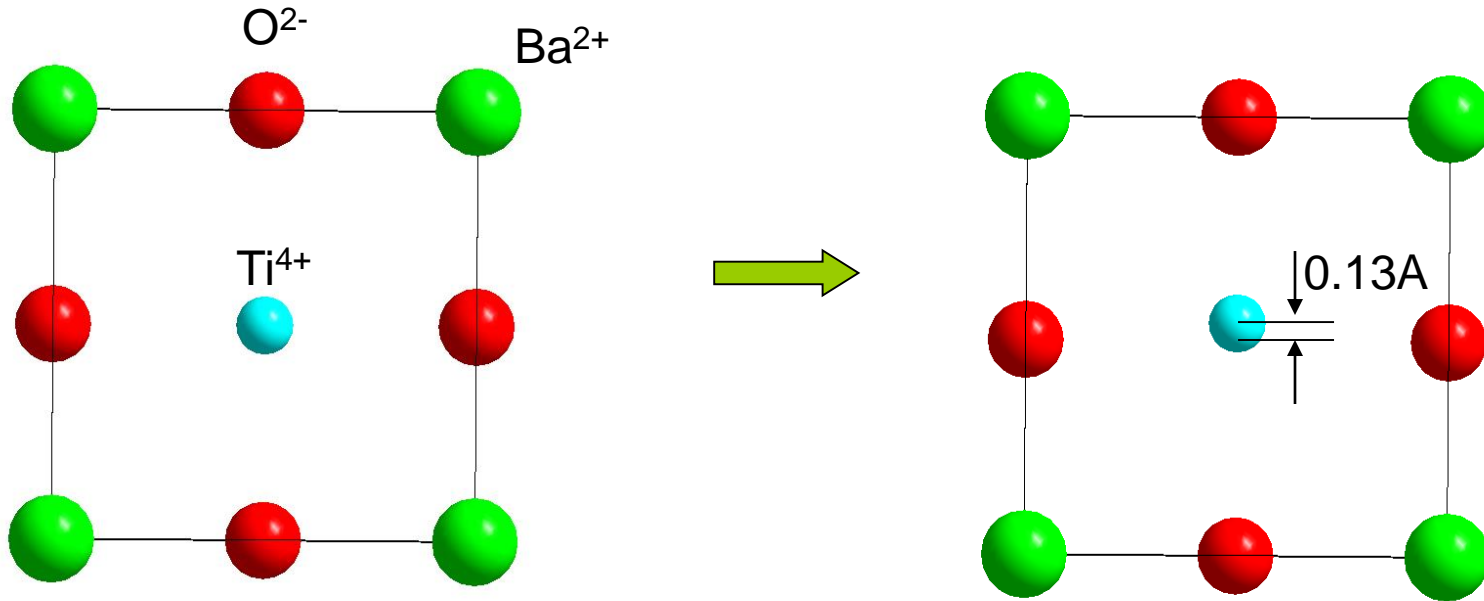
Реконструктивные (Р) и деформационные переходы (Д) в SiO_2 .

Превращения типа смещения



При температуре выше $120\text{ }^\circ\text{C}$ титанат бария имеет кубическую структуру перовскита (ПГС $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) и является параэлектрическим.

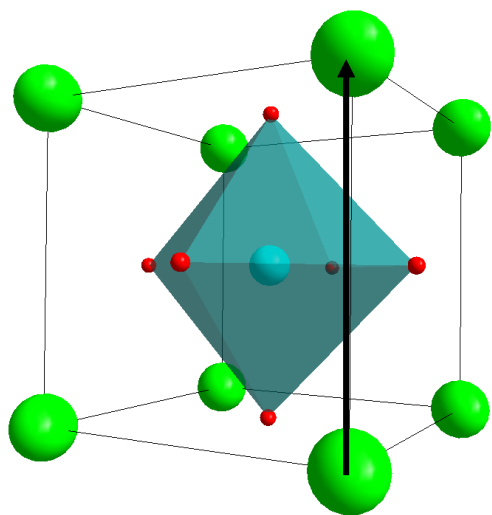
$Pm\bar{3}m \rightarrow P4mm$



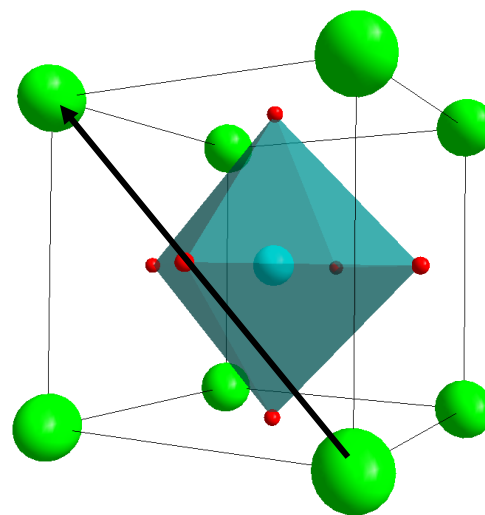
В результате превращения ион Ti^{4+} смещается
Вдоль одной из осей 4-го порядка. В кристалле
появляется электрическое поле, образуется
сегнетоэлектрическая фаза.

$P4mm$,
 $c/a=1.01$
 $0 < T < 120^\circ C$

Различные структурные превращения в BaTiO_3 .

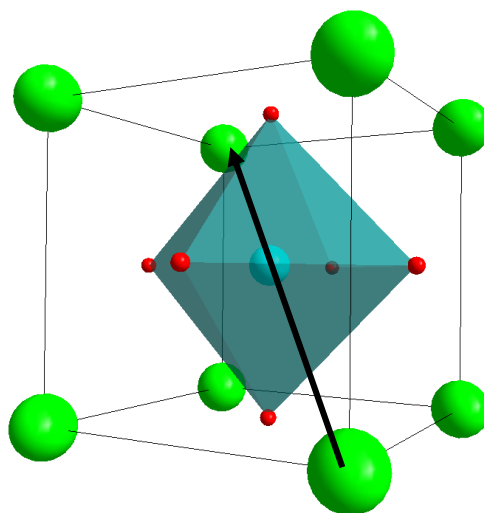


$P4mm$,
 $c/a=1.01$
 $0 < T < 120^\circ\text{C}$



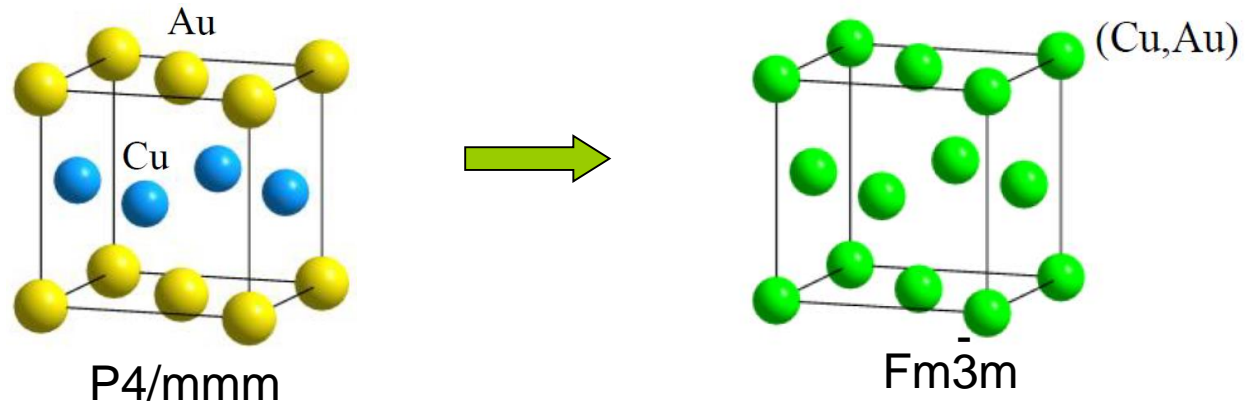
$Pmm2$,
 $-80 < T < 0^\circ\text{C}$

Стрелки указывают
направление смещения
иона Ti^{4+} .

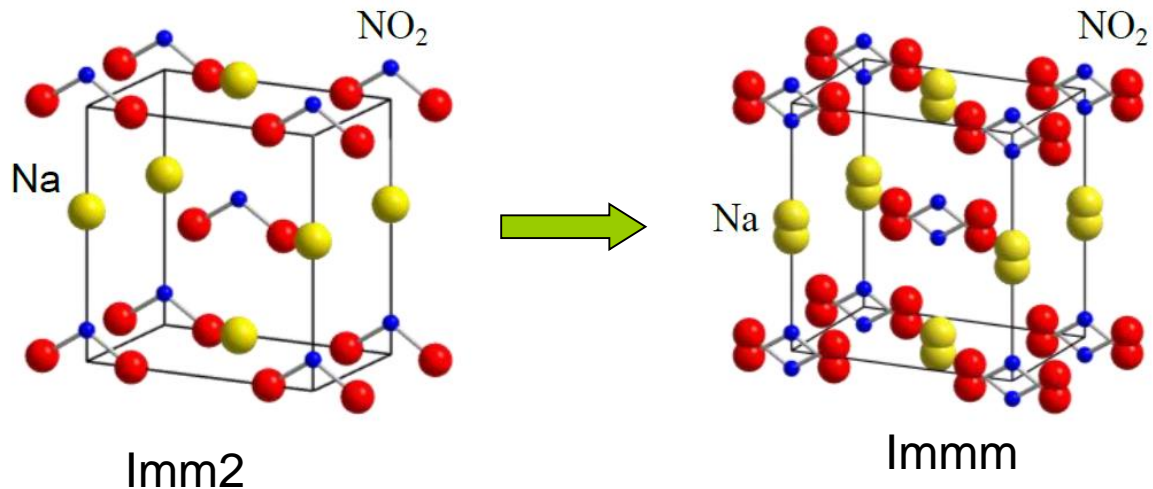


$R3m$,
 $T < -80^\circ\text{C}$

Преобразования порядок – беспорядок.



Позиционное разупорядочение в CuAu.



Ориентационное и позиционное разупорядочение в NaNO₂

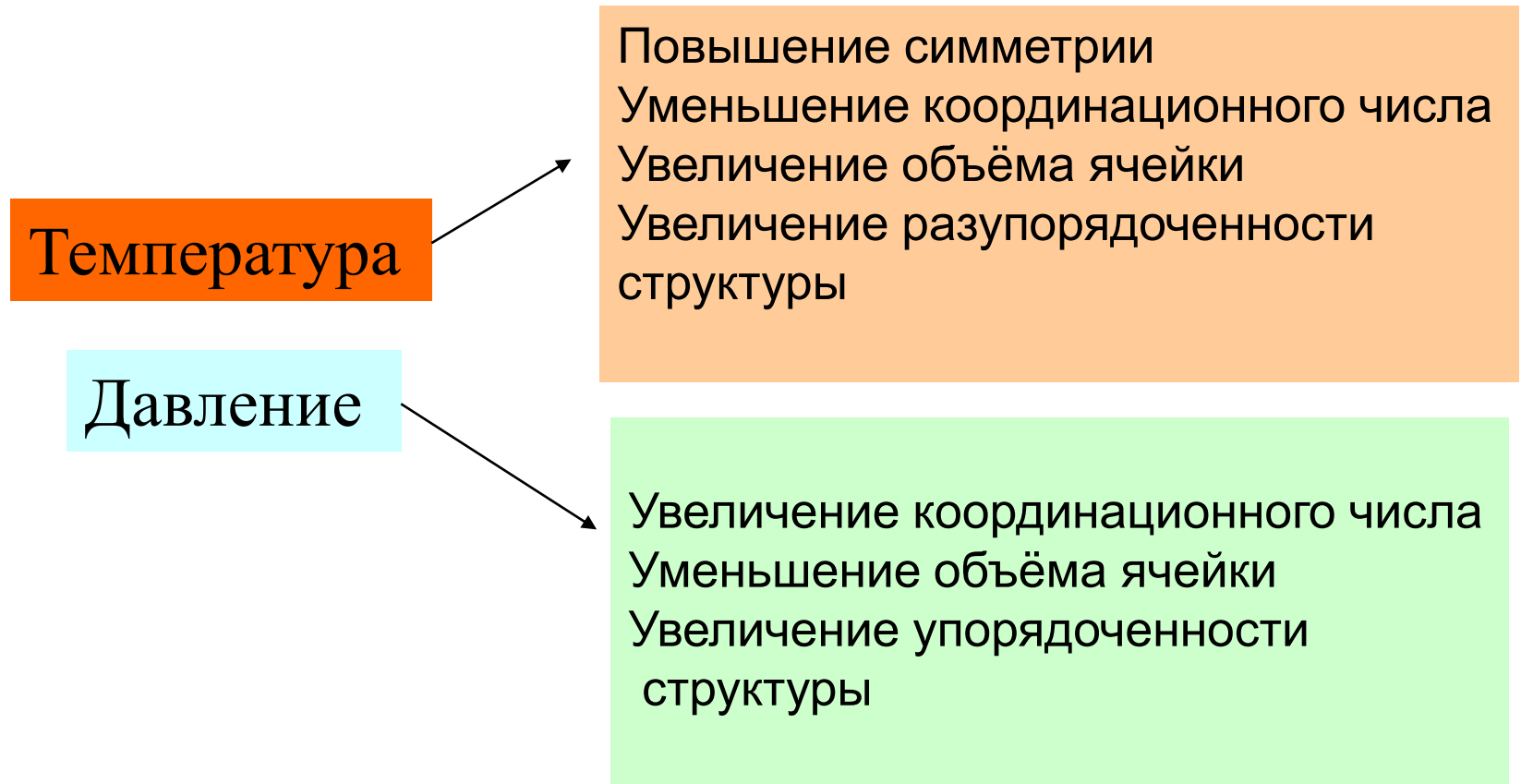
• При **деформационном фазовом переходе** структура новой фазы получается однородной деформацией структуры исходной фазы. Значительного изменения в координационном числе и взаимном расположении координационных полиэдров не происходит .

• При **реконструктивном фазовом переходе** происходит кардинальная перестройка структуры с значительным изменением координационного числа и взаимного расположения координационных полиэдров.

Классификация полиморфных переходов (по Бюргеру)

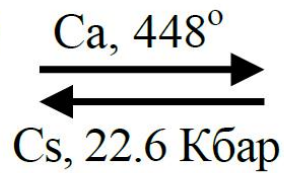
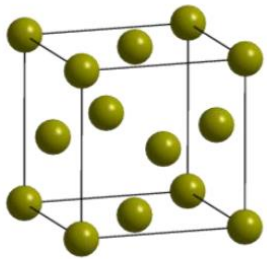
тип	Подтип и тип	примеры
1. С изменением первого координационного числа	а) реконструктивный	Олово серое – олово белое графит-алмаз кварц-стишовит
	б) деформационный	B1 – B2 α -Fe – β -Fe
2. С изменением взаимного расположения координационных полиэдров	а) реконструктивный переход изменение типа укладки координационных полиэдров	сфалерит-вюрцит рутил-брукит-анатаз Кварц-кristобалит-тридимит
	б) деформационный, поворот отдельных атомных групп относительно друг друга	α – β модификации кремнезёма
3. Превращения типа порядок-беспорядок	а) замещение атомов с образованием сверхструктуры	(Cu, Au) \rightarrow Cu,Au Колумбит $\text{FeNb}_2\text{O}_6 \rightarrow$ иксиолит $3(\text{Fe},\text{Nb})\text{O}_2$
	б) вращение молекул или радикалов	Парафины, NH_4NO_3
	в) электронное или магнитное упорядочение	Магнетит, CoO
4. Превращения типа Смещения.	деформационный	перовскиты
5. Изоструктурные переходы.	деформационный	Ce, EuO, SmS, Fe_2O_3 , MnS_2

Влияние температуры и давления на структуру кристаллов.

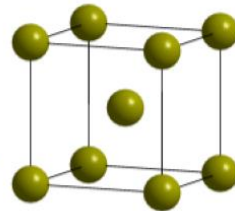


Влияние температуры и давления на структуру кристаллов.

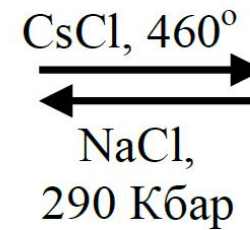
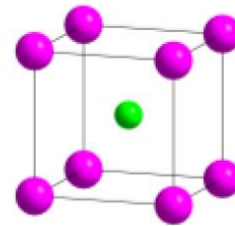
ГЦК



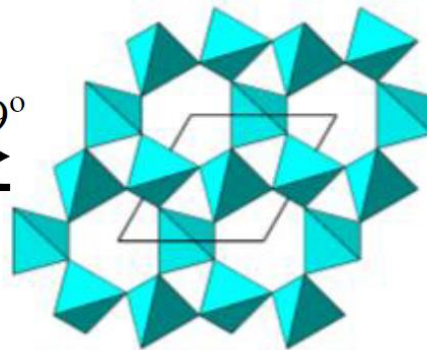
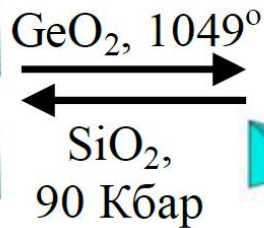
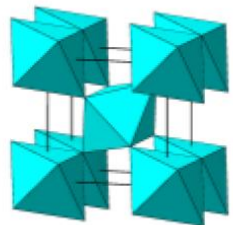
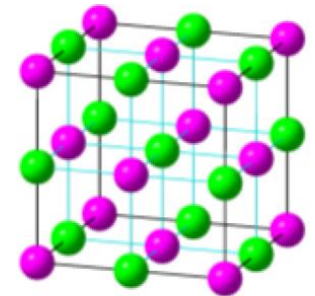
ОЦК



Ст. тип CsCl

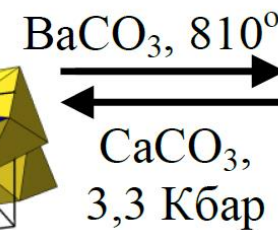
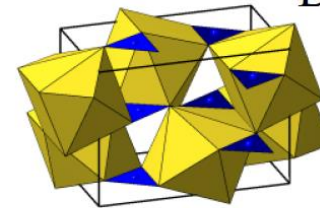


Ст. тип NaCl

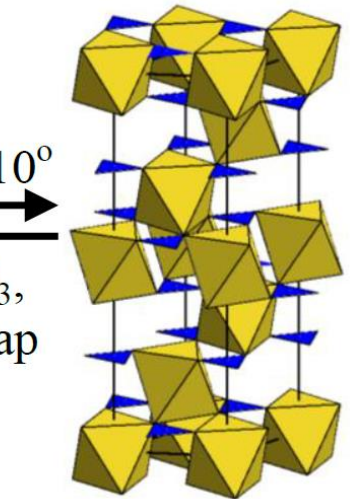


Ст.тип рутила
 $P4_2/mnm$

Ст.тип β -кварца
 $P6_222$



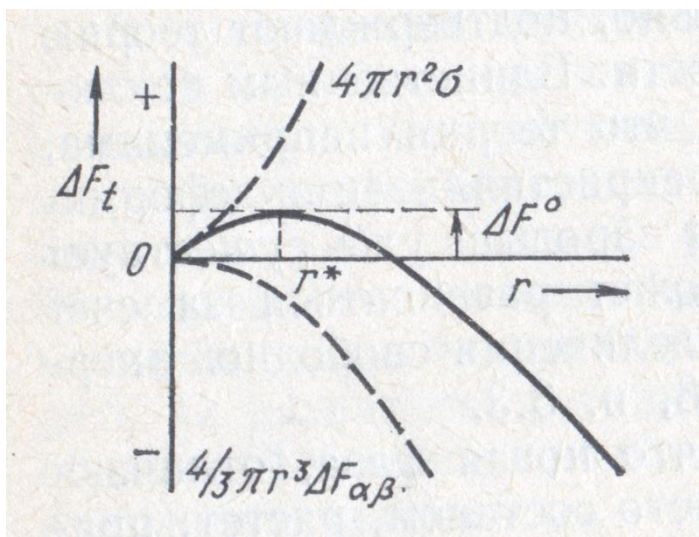
Ст.тип арагонита,
 $Pnma$



Ст.тип кальцита,
 $R\bar{3}c$

Зарождение-рост. Теория зародышеобразования.

При образовании зародыша новой фазы выигрыш энергии связан с тем, что энергия Гиббса новой фазы меньше энергии исходной фазы, а проигрыш - с образованием поверхности раздела между зародышем и исходной фазой и упругими искажениями, которые возникают из-за несоответствия структур фаз. При увеличении размера зародыша энергия проходит через максимум (критический зародыш). Дальнейшее увеличение размера зародыша приводит к уменьшению энергии.



Изменение энергии Гиббса при образовании зародыша новой фазы:

$$\Delta G = V_3 \cdot \Delta G(\alpha \rightarrow \beta) + S \cdot \sigma + V_3 \cdot \Delta G_E,$$

$\Delta G(\alpha \rightarrow \beta)$, ΔG_E – изменение энергии Гиббса при ФП и энергия упругих напряжений, отнесенные к единице объёма; S – площадь границы между зародышем и исходной фазой; σ – поверхностная энергия.

Сферический зародыш:

$$\Delta G = 4/3 \cdot \pi r^3 \cdot \Delta G(\alpha \rightarrow \beta) + 4\pi r^2 \cdot \sigma + 4/3 \cdot \pi r^3 \cdot \Delta G_E$$

Радиус критического зародыша – радиус зародыша при котором энергия достигает максимального значения.

$$r^* = -2\sigma / (\Delta G(\alpha \rightarrow \beta) + \Delta G_E)$$

Энергия образования критического зародыша.

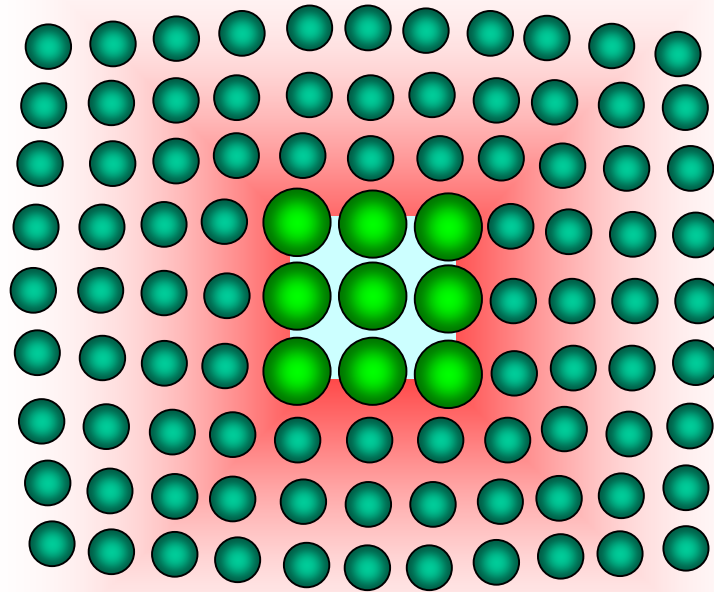
$$\Delta G^* = 16/3 \cdot \pi \sigma^3 / (\Delta G(\alpha \rightarrow \beta) + \Delta G_E)^2$$

Причины возникновения упругих напряжений при фазовых переходах

Различие структуры и объема исходной и конечной фаз приводит к возникновению упругих напряжений.

Структурные напряжения - несоответствие параметров структуры.

Дилатационные напряжения - несоответствие объема, приходящегося на один узел решетки.



Образование метастабильных фаз

Если вещество может существовать в нескольких полиморфных модификациях, то одна из этих модификаций будет иметь при данных условиях (температура, давление) наименьшую энергию и будет называться **стабильной фазой**. Все остальные модификации являются **метастабильными** при данных условиях. Метастабильные фазы должны превращаться в стабильную фазу, но кинетика превращения может быть очень медленной. Пример длительного существования метастабильной фазы – алмаз (графит - стабильная фаза углерода).

Энергия образования критического зародыша:

$$\Delta G^* = 16/3 \cdot \pi \sigma^3 / (\Delta G(\alpha \rightarrow \beta) + \Delta G_E)^2$$

Скорость образования зародышей новой фазы определяется выражением:

$I = A \cdot \exp(-(\Delta G^* + E)/RT)$, где A – предэкспоненциальный множитель, E – энергия активации при переходе атомов через межфазную границу.

Часто при процессах, приводящих к изменению структуры (реакции, давление, термообработка), образуются метастабильные фазы. Это связано с тем, что метастабильные фазы имеют более низкую энергию образования зародыша из-за большего сходства с исходной фазой и, соответственно, меньших значений энергии межфазной границы и энергии упругих напряжений.

Механизмы структурных превращений

Реконструктивные (нормальные)

Как правило, отсутствие ориентационных соответствий,
некогерентная граница,
сильная (обычно аррениусовская)
зависимость скорости от температуры



Деформационные

Ориентационные соответствия между фазами,
когерентная (полукогерентная) граница,
деформация формы, высокая скорость,
слабая зависимость от температуры



Механизм превращения определяется строением межфазной границы.

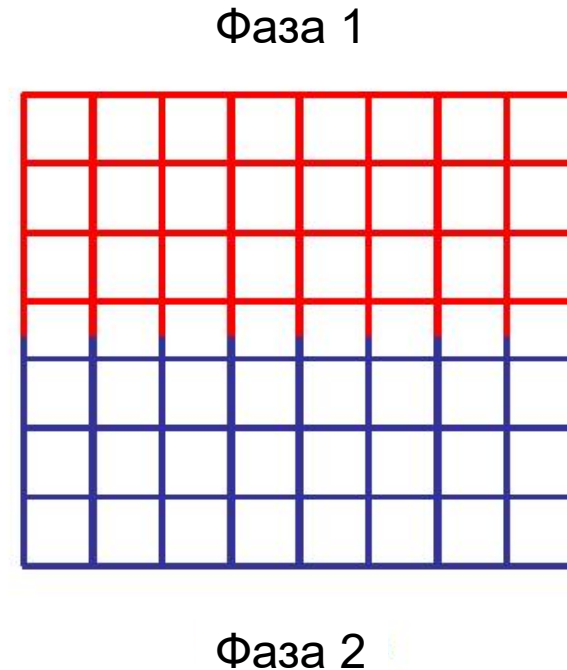
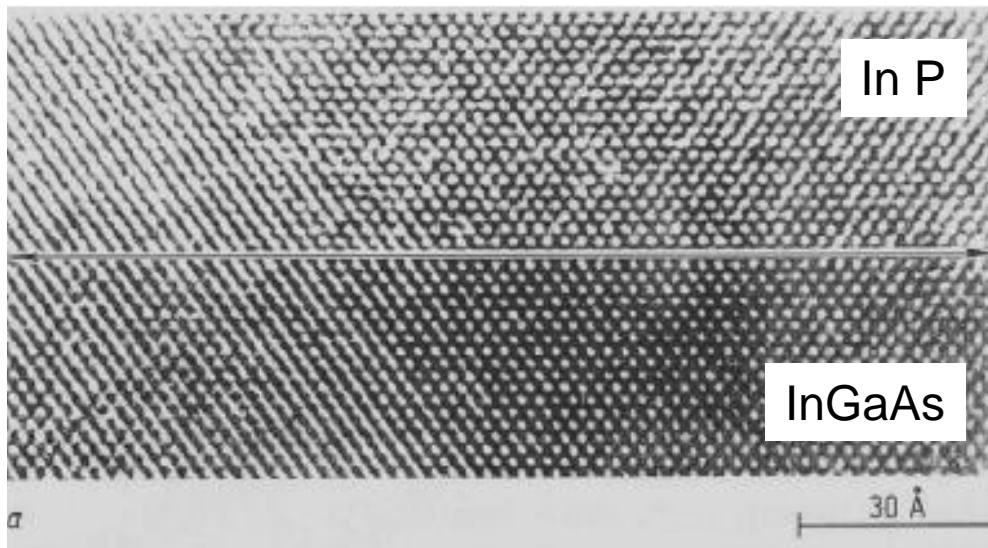
Деформационные:

- *Когерентная граница* – это граница при пересечении которой плоскости и направления кристаллических решёток изменяются непрерывно.
- *Полукогерентная граница* содержит сетку дислокаций несоответствия. Полукогерентная граница наблюдается если $\delta < 0.1$.

Реконструктивные:

- При больших несоответствиях параметров фаз образуются *некогерентные границы*. Наблюдается сильное разупорядочение атомов на некогерентных границах.

Границы кристалла Когерентные границы

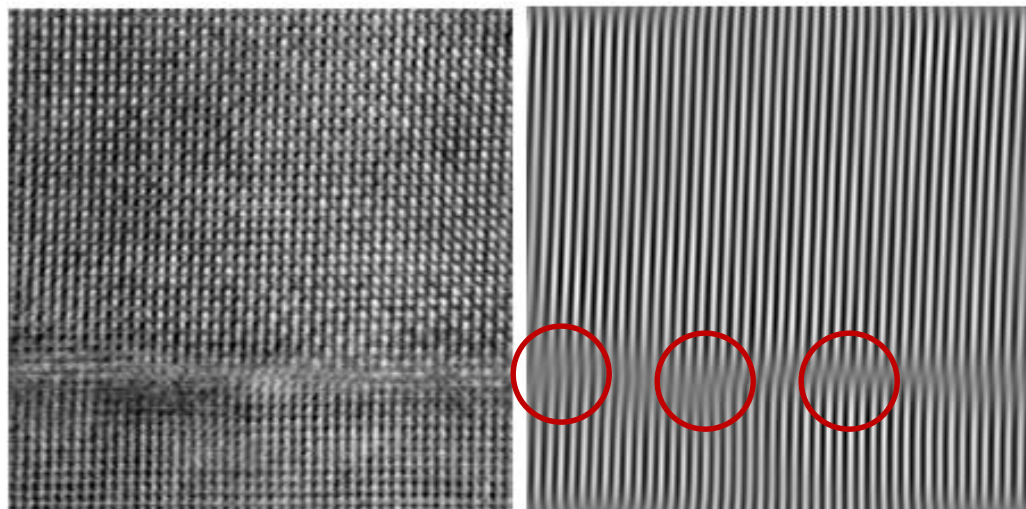


Полное совпадение атомных рядов в разных кристаллах

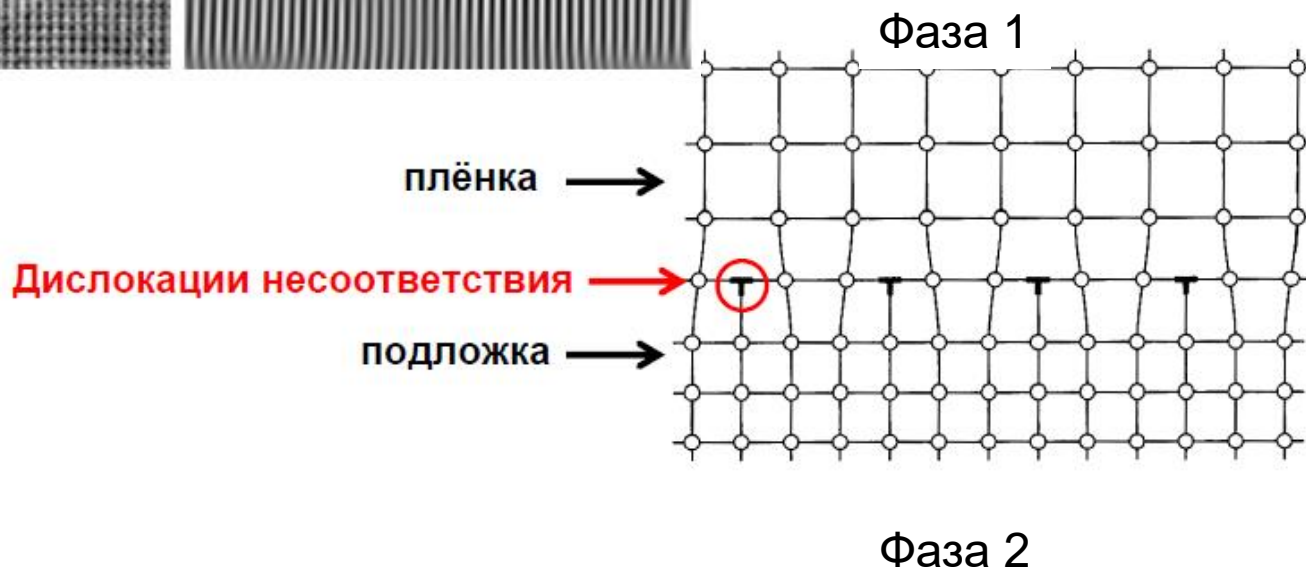
Когерентная граница – это граница при пересечении которой плоскости и направления кристаллических решёток изменяются непрерывно.

Границы кристалла

Полукогерентные границы

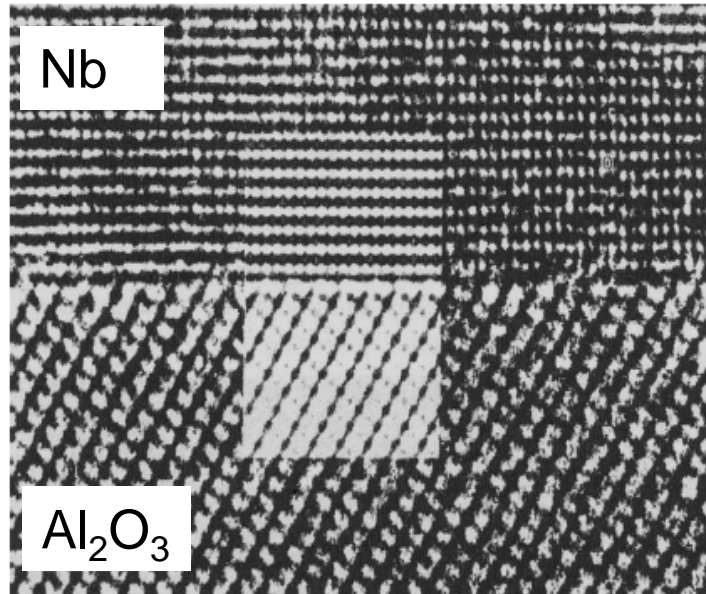


Полукогерентная граница содержит сетку дислокаций несоответствия. Полукогерентная граница наблюдается если $\delta < 0.1$.



Границы кристалла

Некогерентные границы

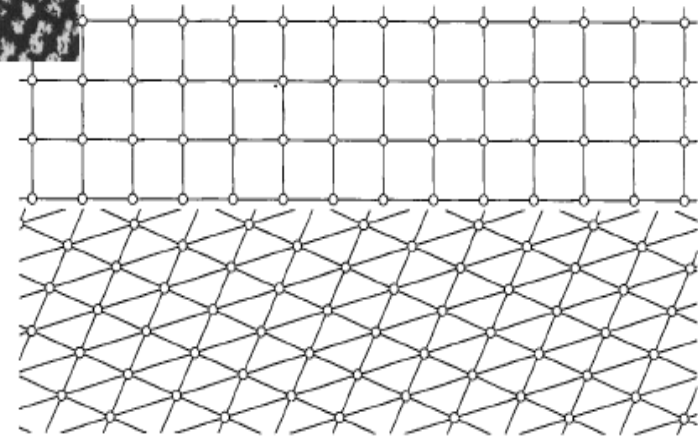


При больших несоответствиях параметров фаз образуются *некогерентные границы*.

Строение некогерентной границы подобно строению большеугловых границ зерен.

Фаза 1 →

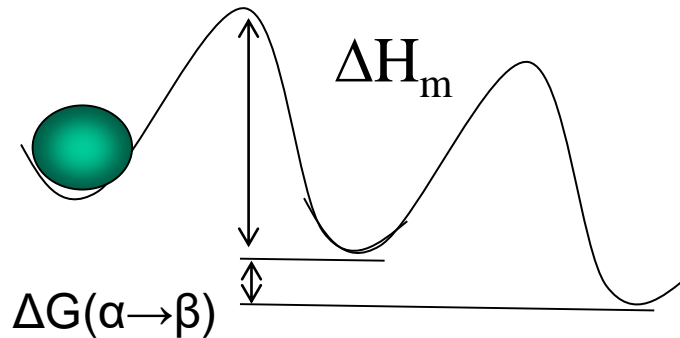
Фаза 2 →



Реконструктивные превращения.

Скорость движения некогерентной границы.

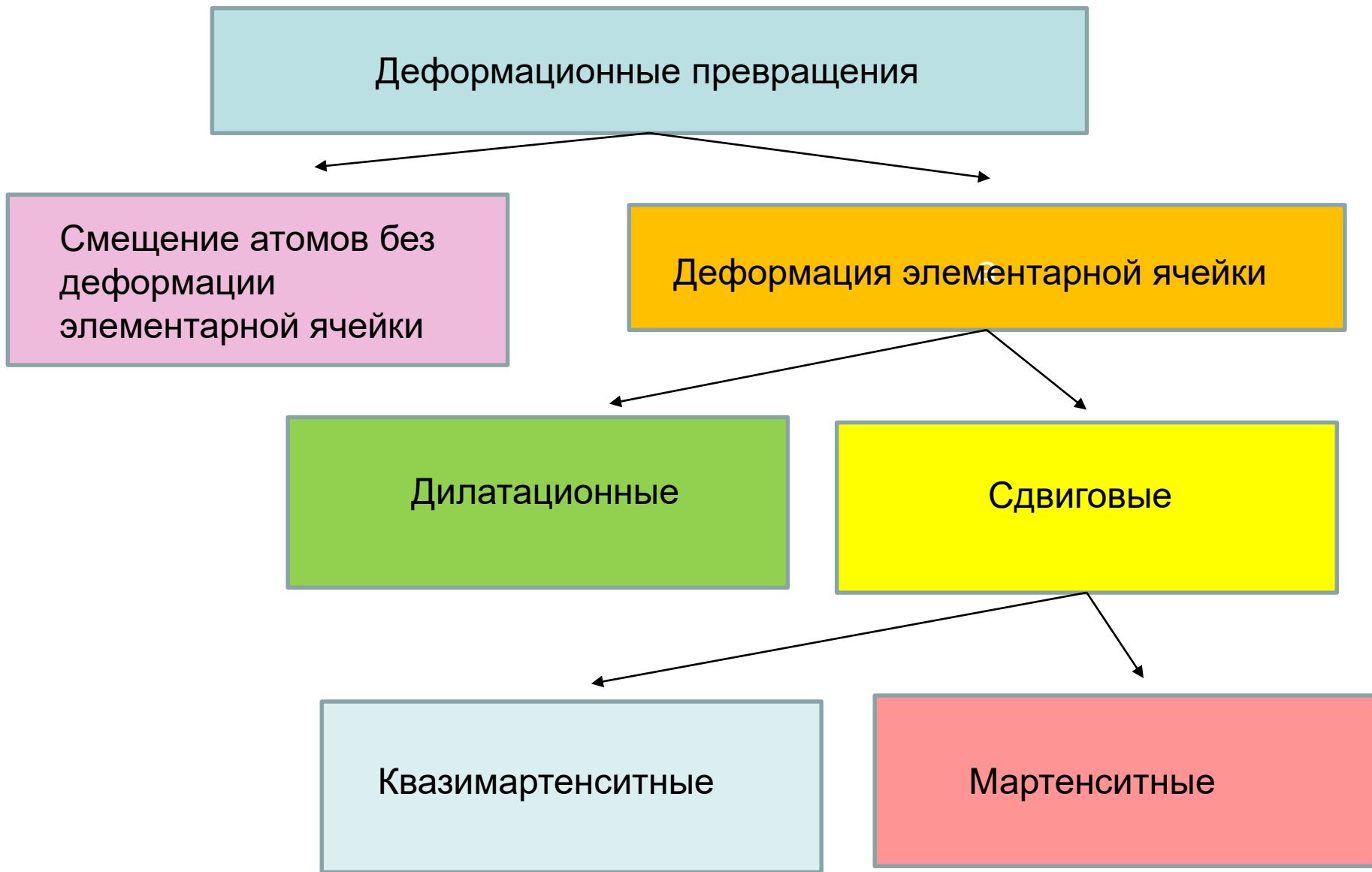
Движение некогерентной межфазной границы происходит за счёт диффузионных скачков атомов и характеризуется энергией активации. Скорость движения некогерентной межфазной границы имеет сильную аррениусовскую зависимость.



$V = a \cdot \gamma \cdot K^* (\Delta G_{\alpha\beta} / RT) \cdot \exp(\Delta S / R) \cdot \exp(-\Delta H / R \cdot T) = m \cdot \Delta G_{\alpha\beta}$,
а - смещение МГ в результате одного элементарного акта; γ - дебаевская частота; $\Delta G_{\alpha\beta}$ - движущая сила превращения; ΔS , ΔH - энтропия и энтальпия активации; m - подвижность МГ; K^* - доля атомов, способных участвовать в элементарном акте.

Примесные атомы могут адсорбироваться на межфазной границе и уменьшать скорость движения.

Пример: $\beta \rightarrow \alpha$ превращение в олове.



Cohen M et al. On the classification of displacive phase transformations. In: International conference on martensitic transformations ICOMAT 1979; 1979. p. 1₃₀

Мартенситное превращение в сталях ГЦК→ОЦК(ОЦТ)



Морфология продукта превращения



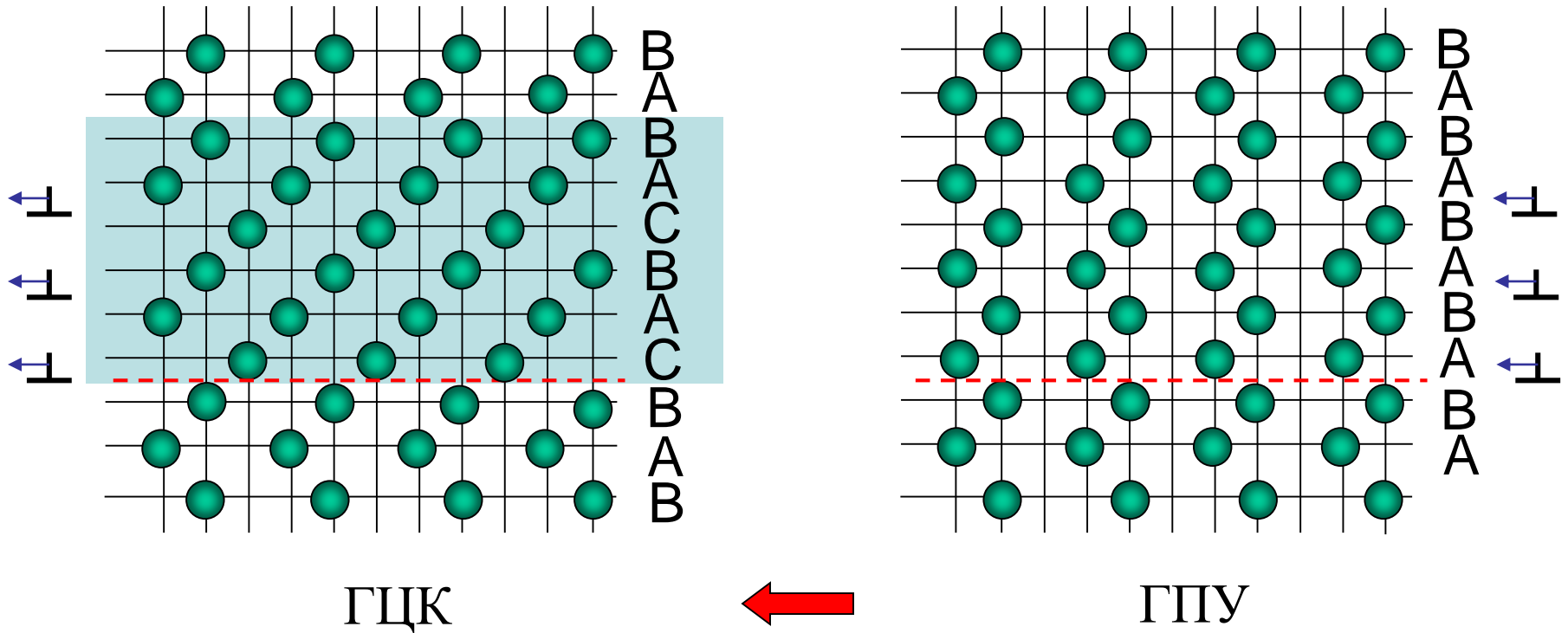
Закалка стали

«Мартенситное превращение – это деформационное, бездиффузионное изменение структуры с ярко выраженной сдвиговой деформацией элементарной ячейки. Характерной особенностью мартенситного превращения является изменение формы кристаллов. Кинетика и морфология превращения определяются упругими напряжениями, возникающими при превращении». (Cohen M et al. On the classification of displacive phase transformations. In: International conference on martensitic transformations ICOMAT 1979; 1979. p. 1).³¹

- Деформация структуры, наблюдаемая при мартенситных превращениях, требует скоррелированного движения атомов для осуществления этой деформации. Мартенситные превращения называют «военными», поскольку в ходе превращения атомы смещаются, как по команде, в одном направлении. При реконструктивных превращениях, движения атомов некоррелированы.
- Деформация при мартенситных превращениях осуществляется скольжением дислокаций превращения на межфазной границе.
- Как и дислокации, межфазная граница при мартенситных превращениях может двигаться со скоростями близкими к скорости звука и слабо зависит от температуры (некоторые мартенситные превращения происходят при $T < 100\text{K}$).

ГПУ-ГЦК превращение

Пример: превращение в кобальте, 420 °С.



Прохождение частичной дислокации превращения в каждой второй плотноупакованной плоскости (0001) в ГПУ структуре приводит к образованию ГЦК структуры.

Деформация формы при превращении

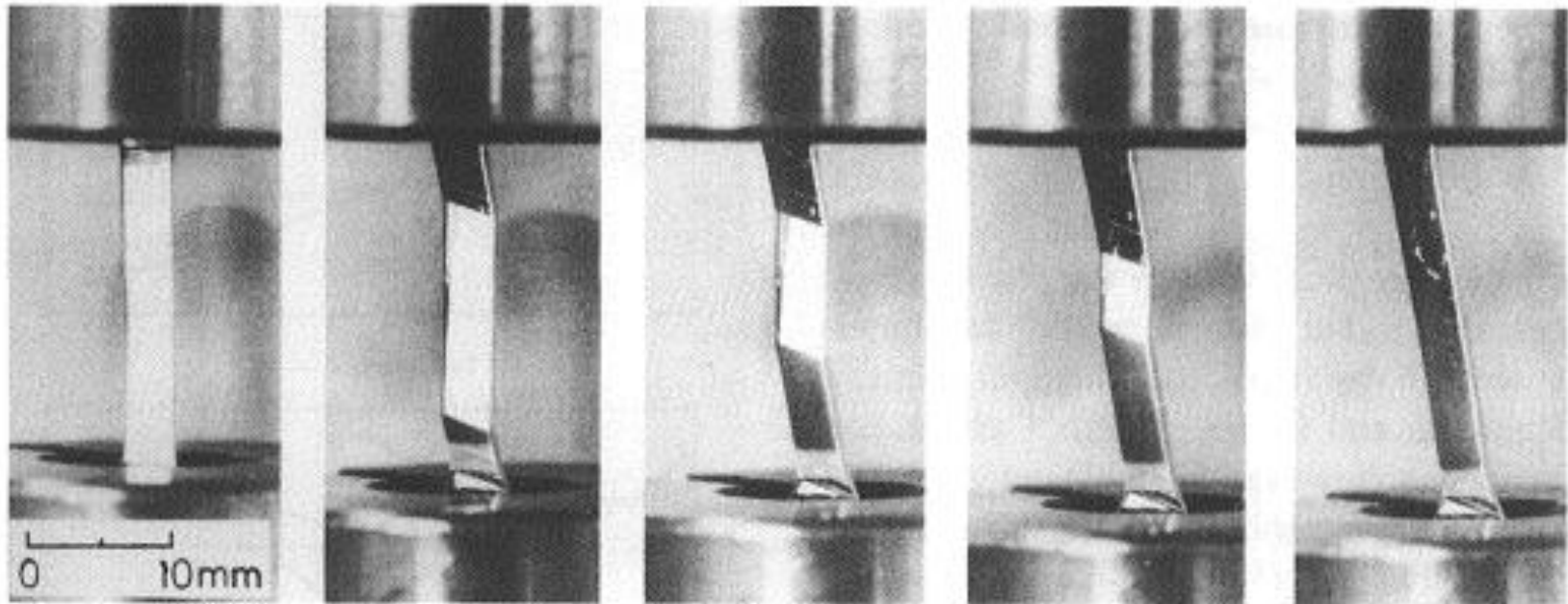
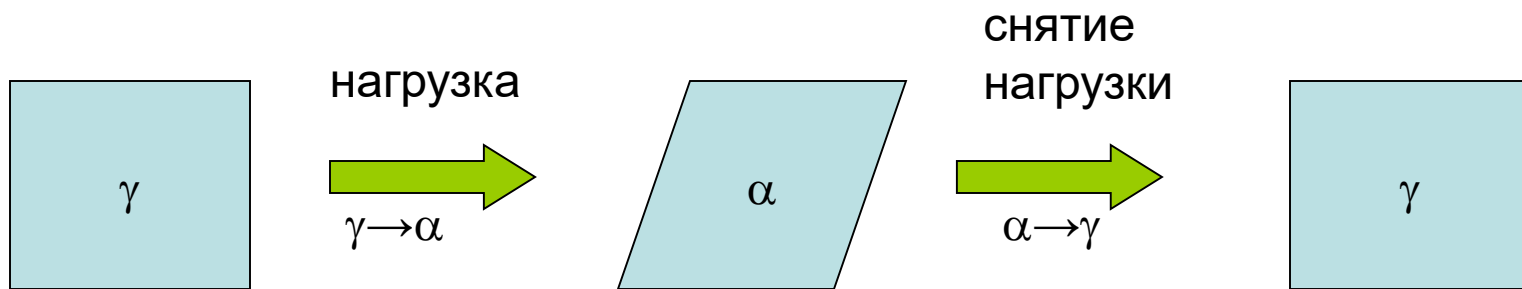


Figure 9-12. A series of macrographs representing the shape change while mechanically straining a Cu–Al–Ni martensite single crystal; (a) to (e) increasing with time (Ichinose et al., 1985).

Деформация формы при превращении определяется деформацией структуры.
Деформация формы – характерная черта мартенситных превращений.

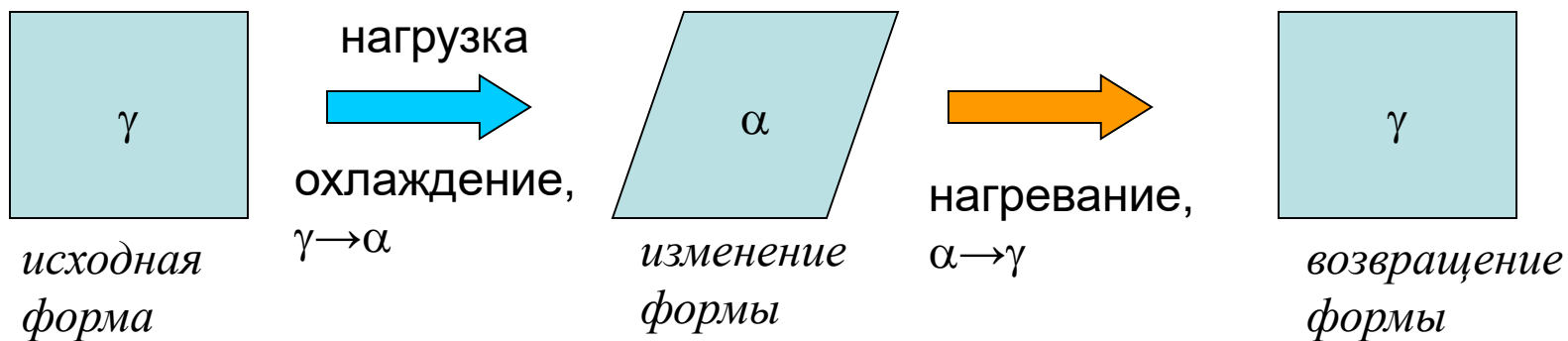
Эффект памяти формы и сверхупругость

Сверхупругость



температура постоянная и близка к температуре фазового перехода

Эффект памяти формы



Пример: нитинол (Ni-Ti сплав), гцк-оцк превращение

Эффект памяти формы- обратимое изменение формы образца в результате прямого и обратного сдвигового превращения.

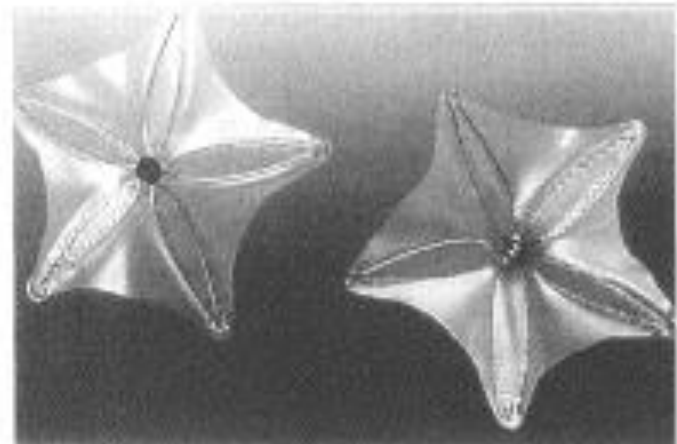
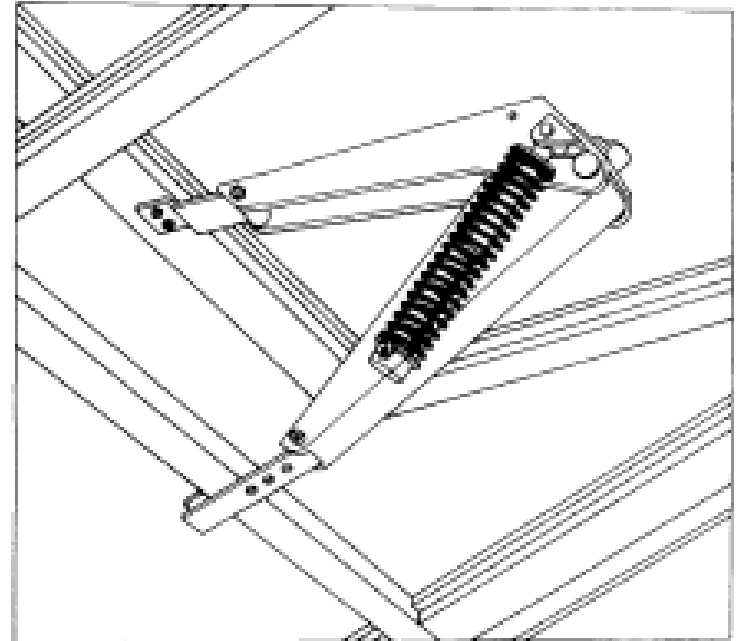
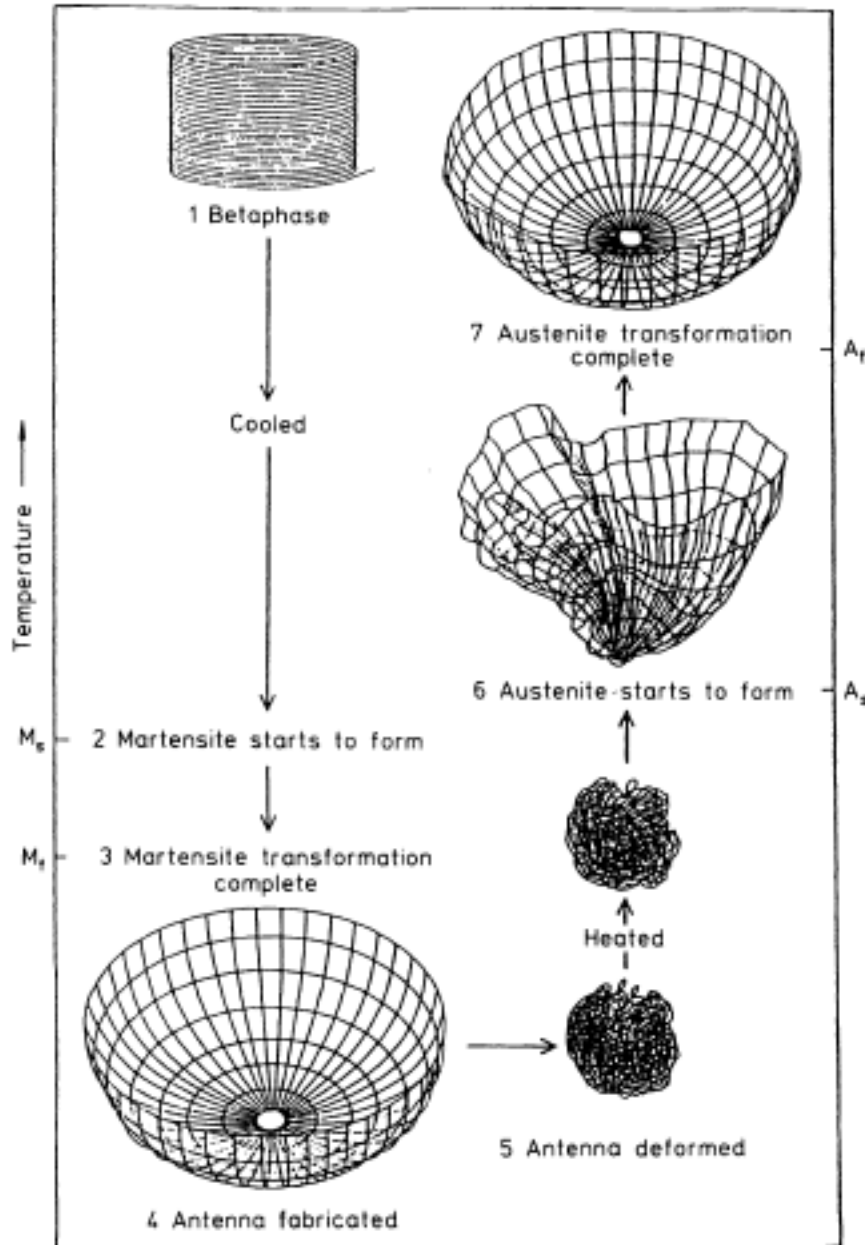


охлаждение,
 $\gamma \rightarrow \alpha$



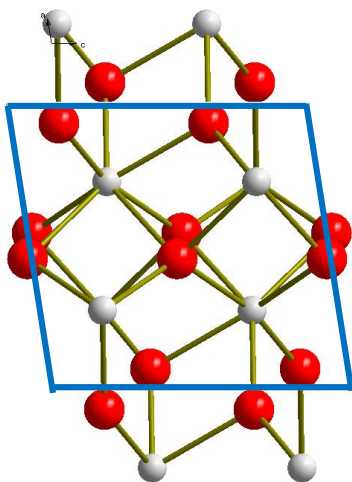
нагревание,
 $\alpha \rightarrow \gamma$

Применение эффекта памяти формы.

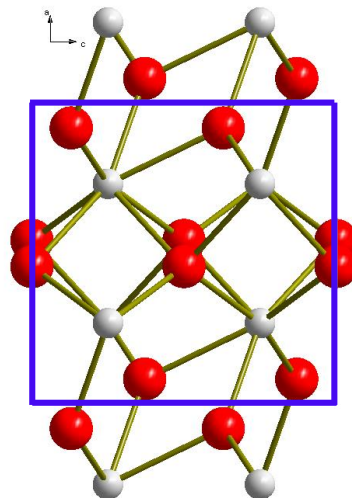


Превращение в керамике

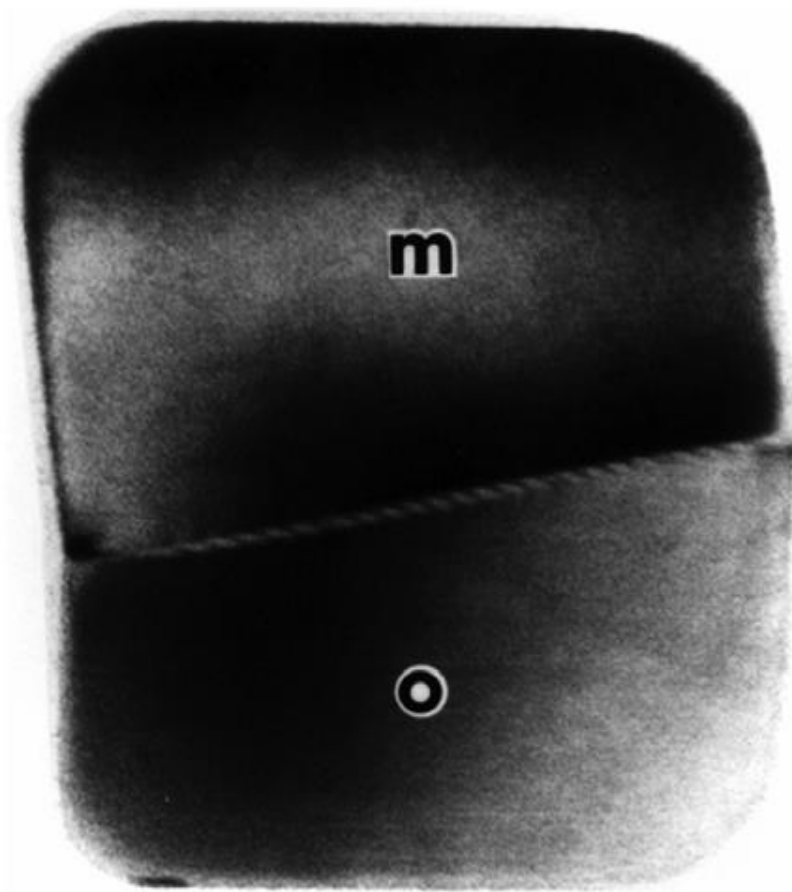
Частица ZrO_2 , полученная внутренним окислением Nb-Zr сплава.



моноклинная фаза, $P2_1/c$

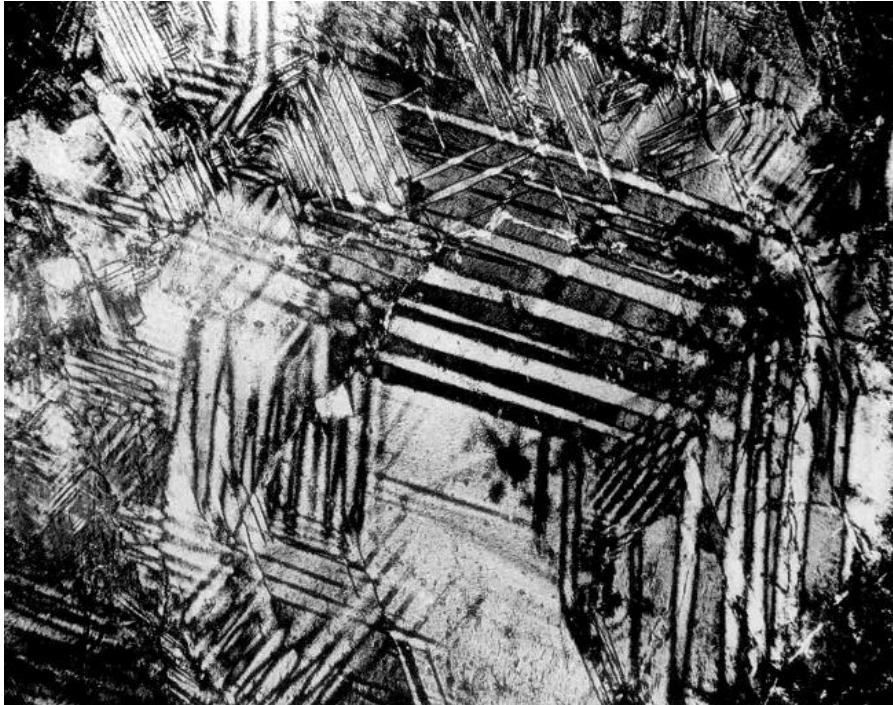


ромбическая фаза (псевдотетрагональная фаза), $P63m$

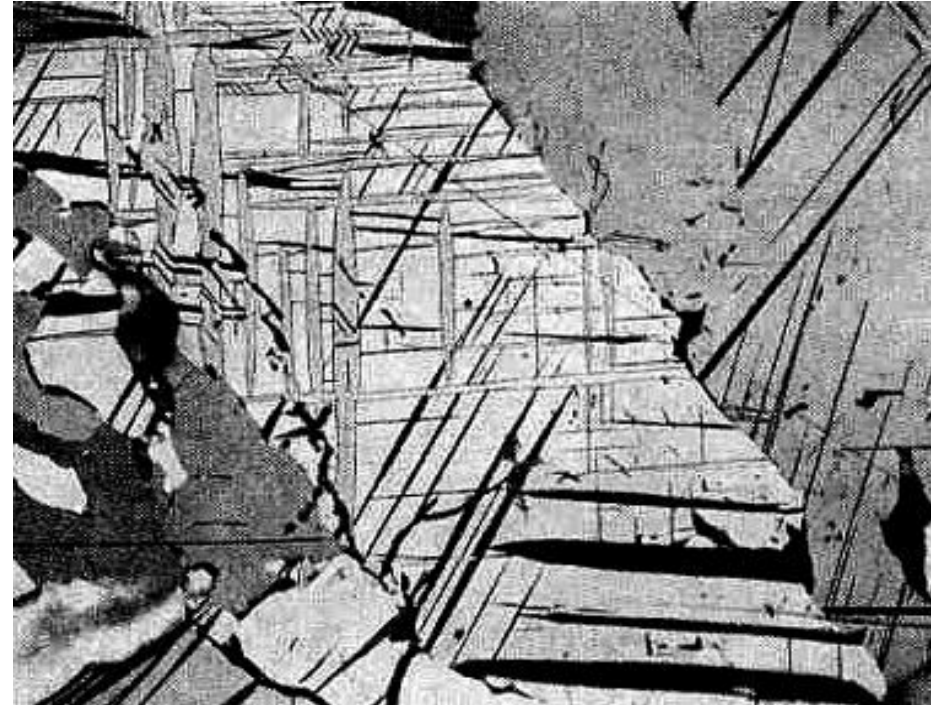


20 nm

Превращение в минералах

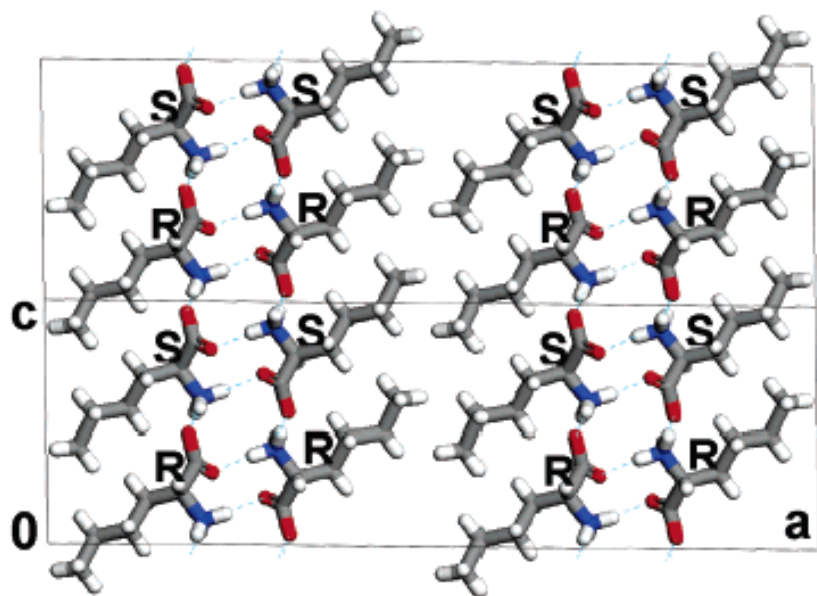


Кубический лейцит –
тетрагональный лейцит $KAl[Si_2O_6]$

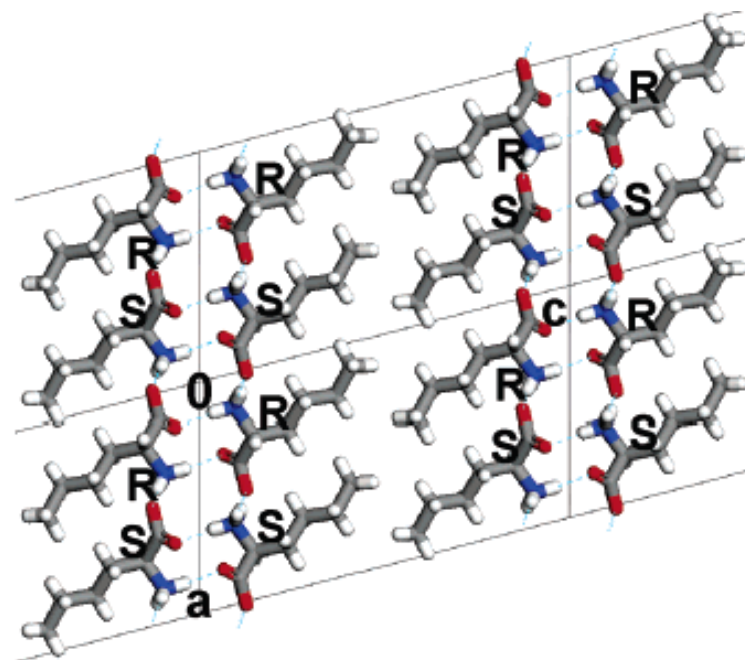


Кубический умангит –
тетрагональный умангит Cu_3Se_2

Превращение в молекулярных кристаллах



β - DL-норлейцин

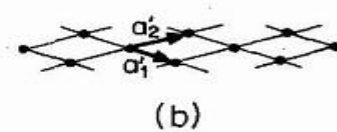
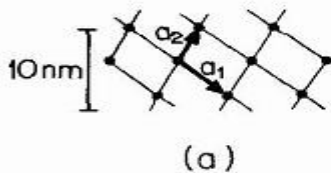
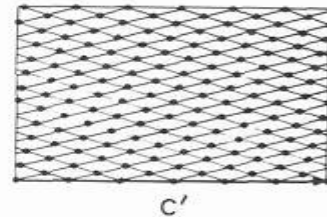
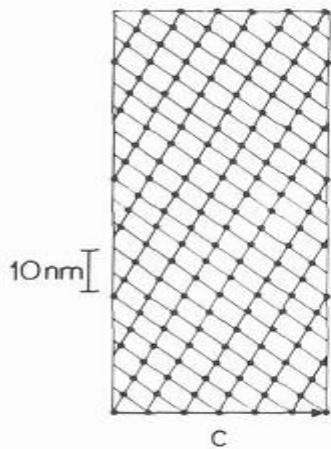
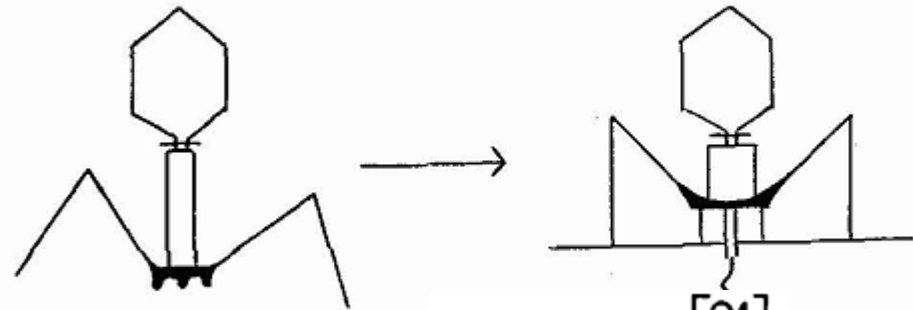
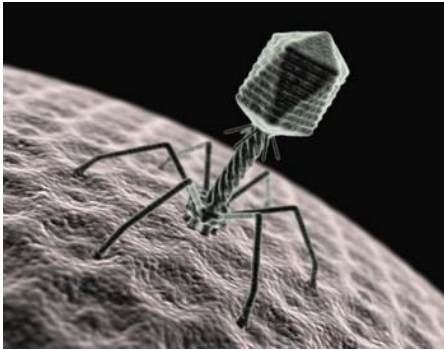


α - DL-норлейцин

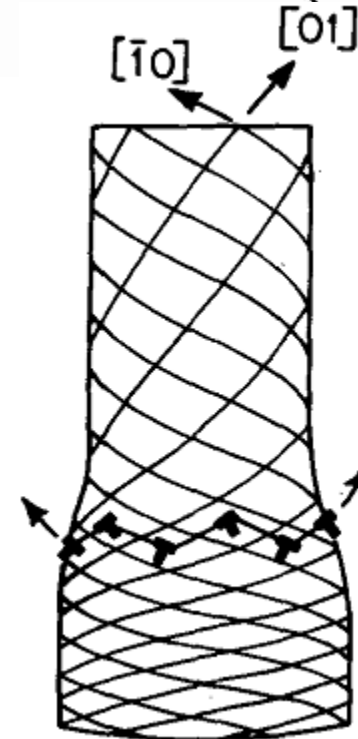
J.Amwar, S.Tuble, J.Kendrick JACS, 2007, 129, 2542-2547

Сдвиговые превращения в биологических системах

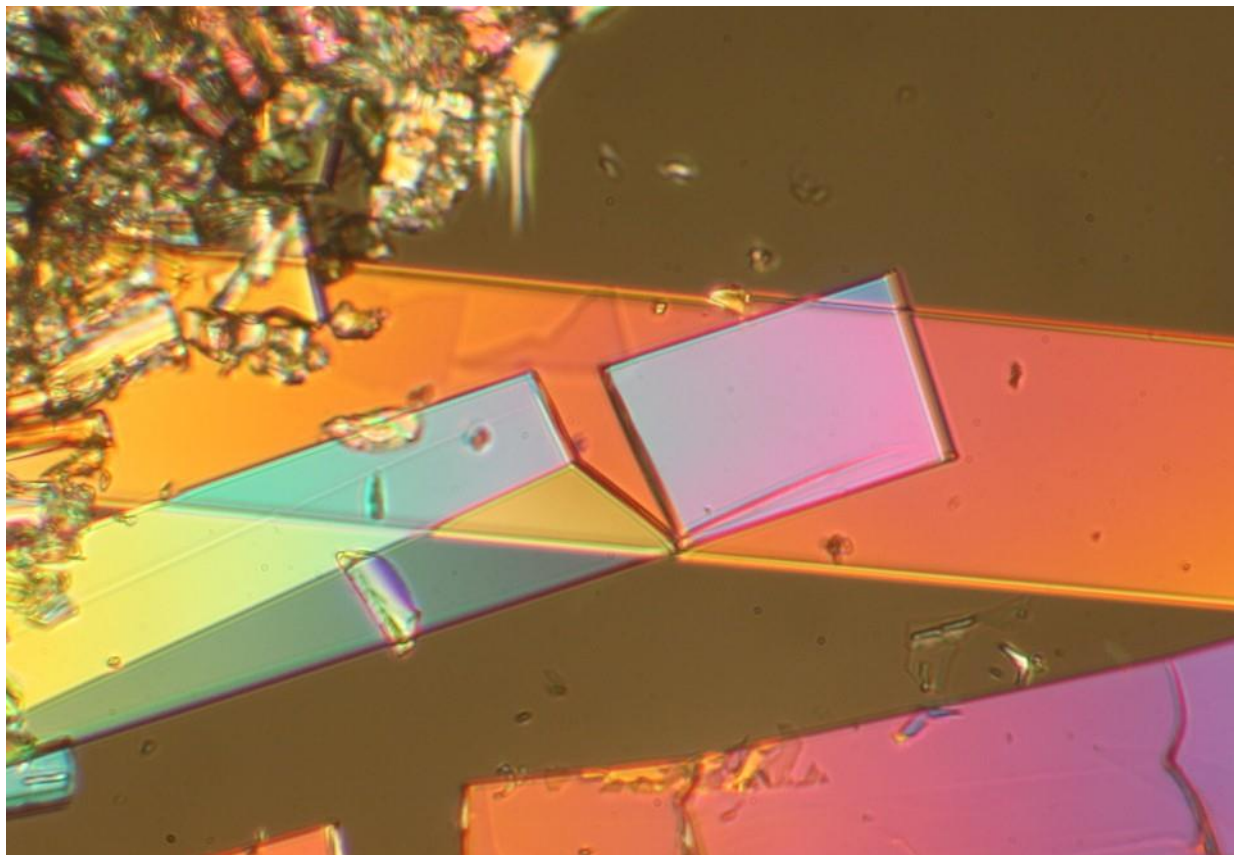
G.Olson, H.Hartman Martensite and life: Displasive transformations as biological process. Journal de Physique Colloques, 1982, 43(C4), pp. 855-865



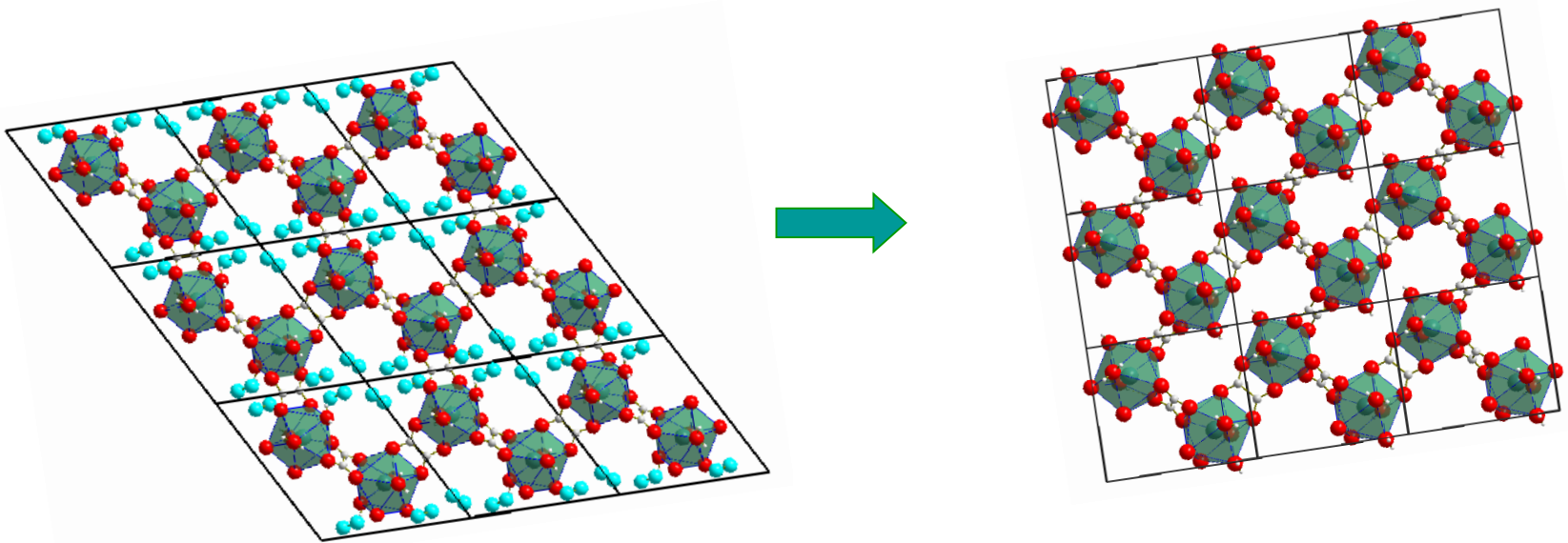
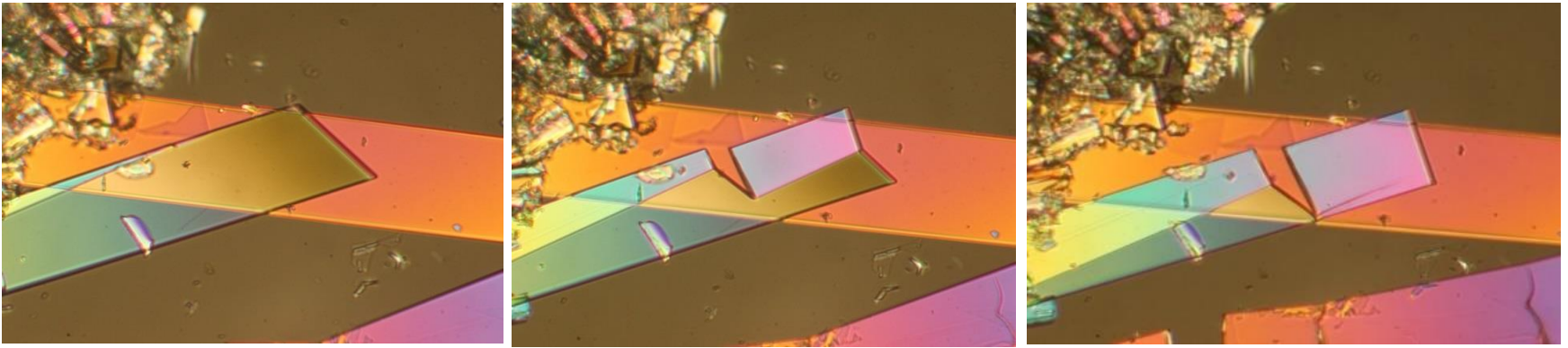
Процесс инфицирования бактерии E. coli бактериофагом T4.



Пример сдвигового структурного превращения при химических реакциях.



Деформация формы при превращении.



Ориентационные соответствия:

$(100)_{10} // (100)_6$, $(010)_{10} // (010)_6$, $[001]_{10} // [001]_6$, $[010]_{10} // [010]_6$

Контрольные вопросы

- 1. Определение фазы. Полиморфные фазовые переходы.
- 2. Фазовые переходы 1-го и 2-го рода (по классификации Эренфеста). Связь с классификацией Гиббса.
- 3. Реконструктивные фазовые переходы. Примеры.
- 4. Деформационные фазовые переходы. Примеры.
- 5. Как влияет изменение температуры и давления на кристаллическую структуру.
- 5. Типы межфазных границ.
- 6. Механизм движения некогерентной границы при реконструктивном фазовом переходе.
- 7. Характерные особенности сдвиговых (мартенситных) превращений.
- 8. Теория зародышеобразования. Метастабильные фазы.

Квазикристаллы – твёрдые вещества с дальним порядком, дифракционные пики которых обладают симметрией несовместимой с трансляцией.

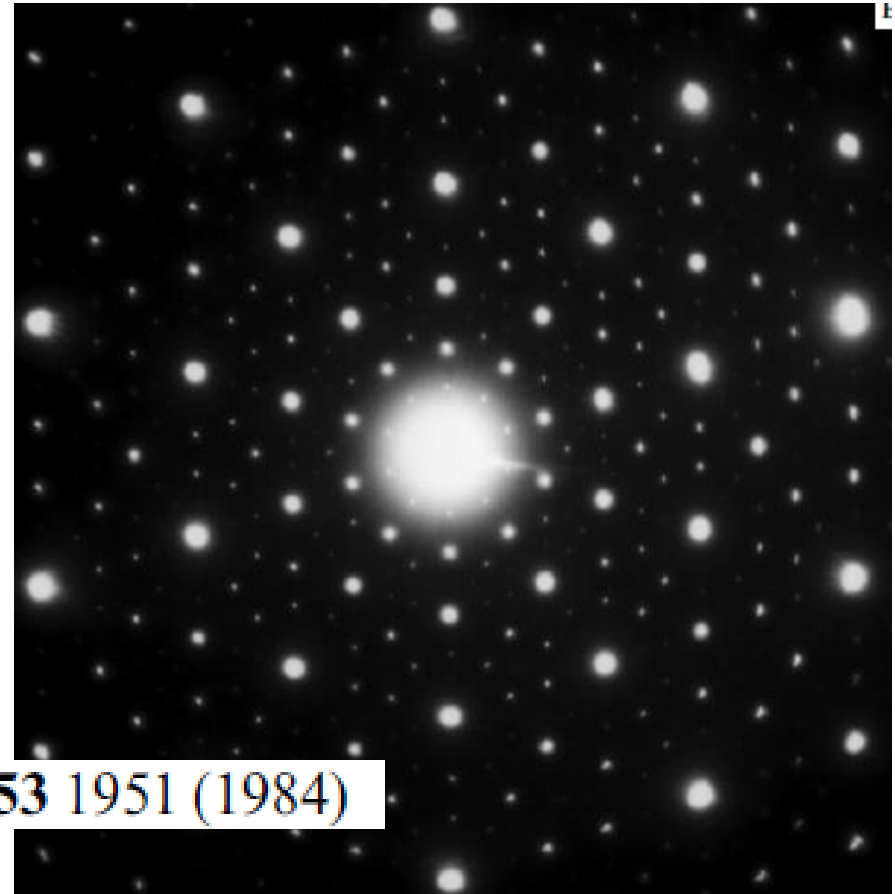
1. Оси симметрии пятого порядка для трёхмерных квазикристаллов.
2. Оси 8, 10 и 12 порядков для двумерных квазикристаллов.

Первое сообщение:

Shechtman D et al. *Phys. Rev. Lett.* **53 1951 (1984)**

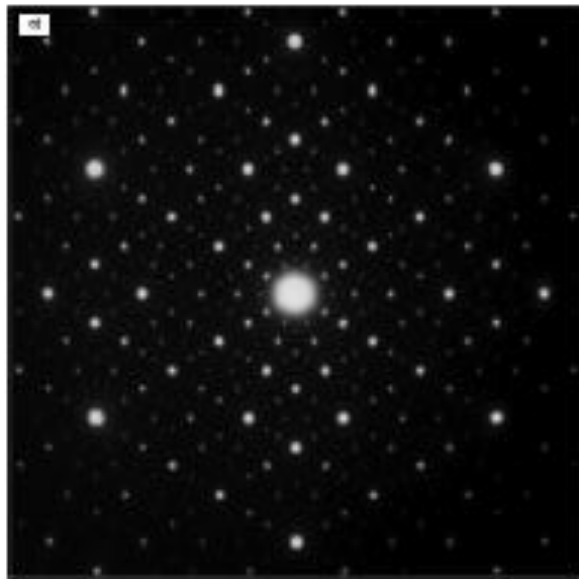
быстро охлажденный сплав

$\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$

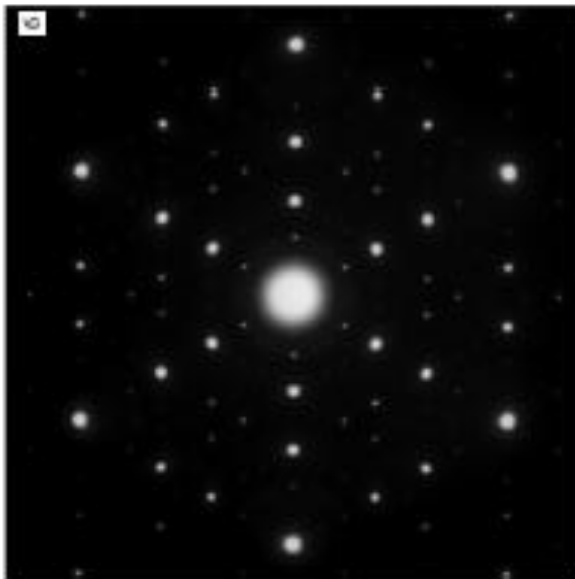


*Дифракционная картина квазикристалла.
Ось пятого порядка*

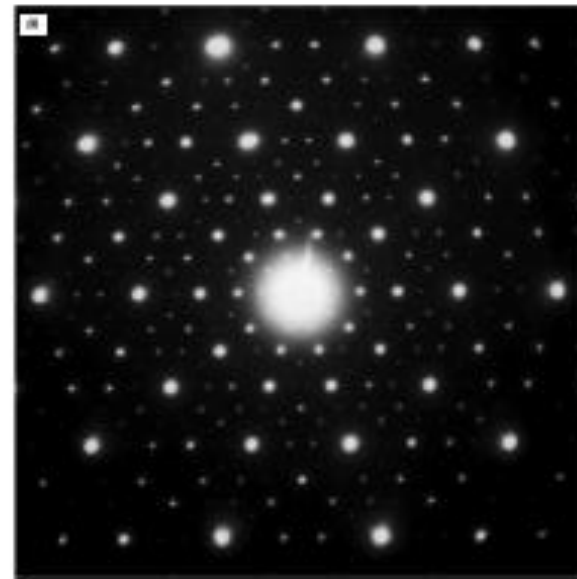
Особенности дифракционной картины квазикристаллов



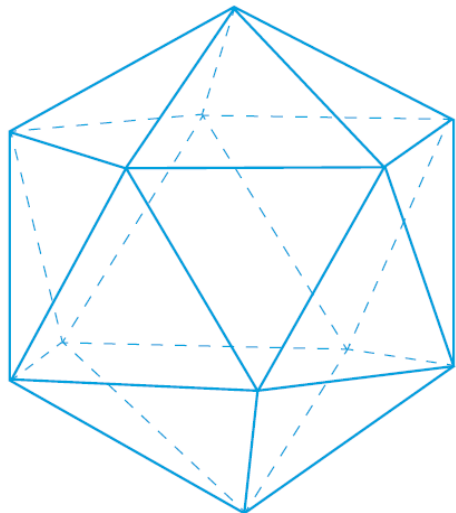
ось 2



ось 3



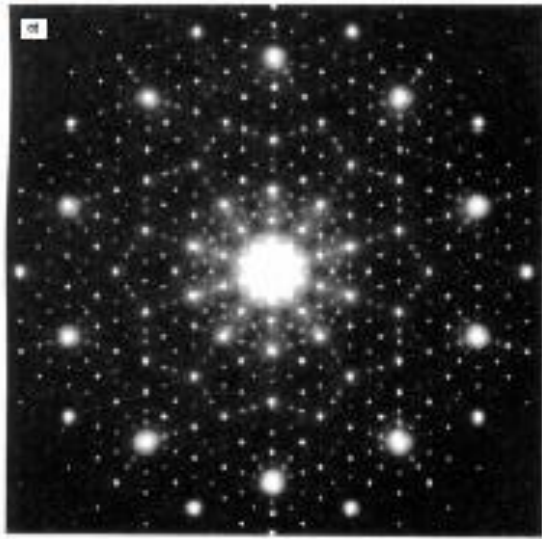
ось 5



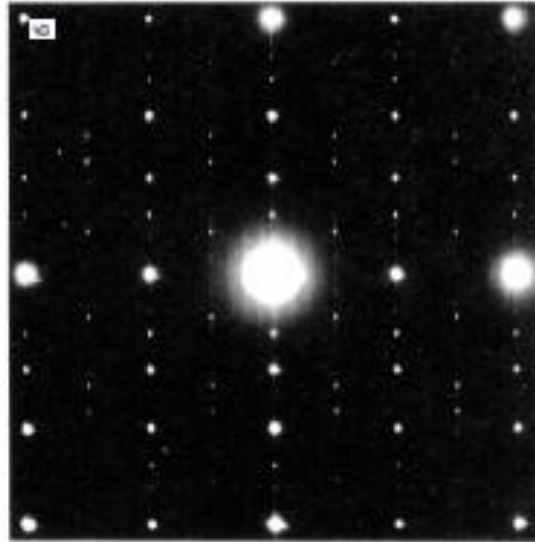
Симметрия дифракционной картины $m\bar{3}\bar{5}$ - симметрия икосаэдра (12 вершин, 20 граней, 30 ребер). У икосаэдра 6 осей пятого порядка, 10 осей третьего порядка, 15 осей второго порядка.

Особенности дифракционной картины двумерных квазикристаллов

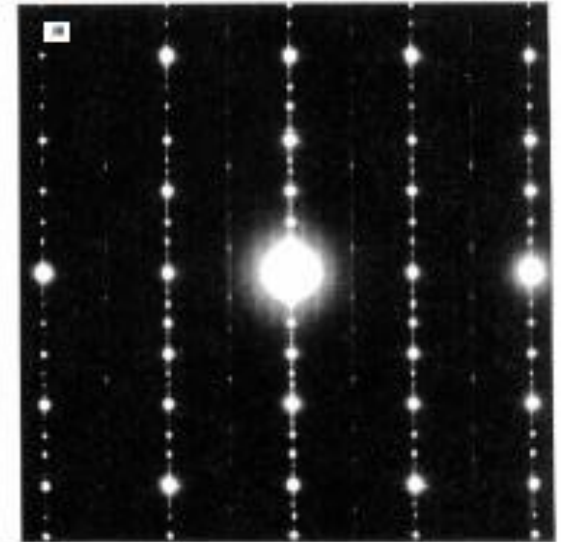
Двумерный Al-Ni-Co квазикристалл.



ось 10

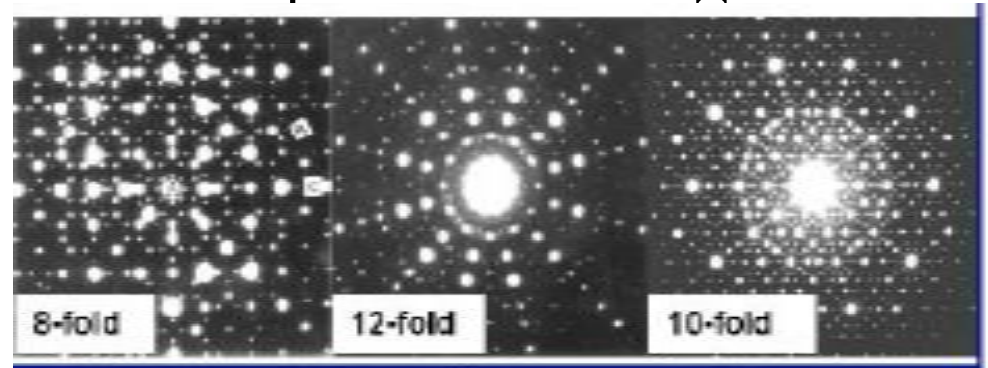


ось 2



ось 2

Двумерные квазикристаллы имеют квазипериодическое расположение атомов в плоскостях перпендикулярных осям 8, 10 или 12 порядка. Однако плоскости расположены вдоль этих осей строго упорядочено.



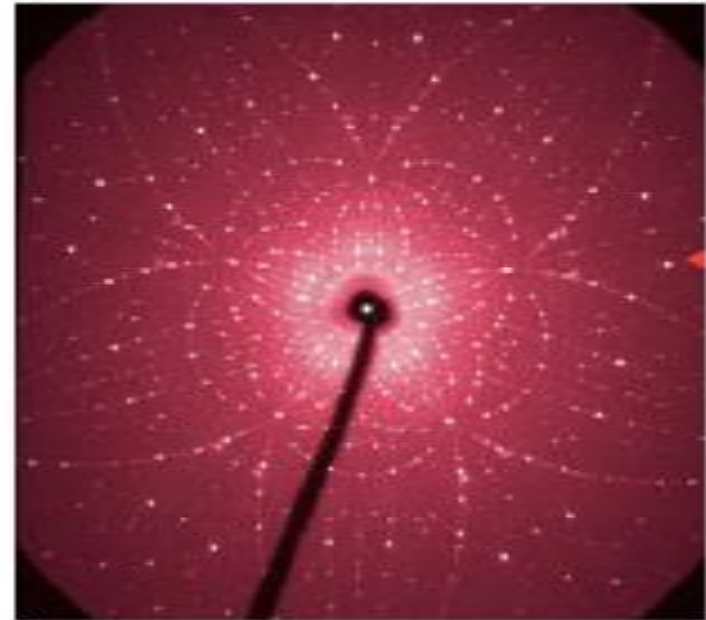
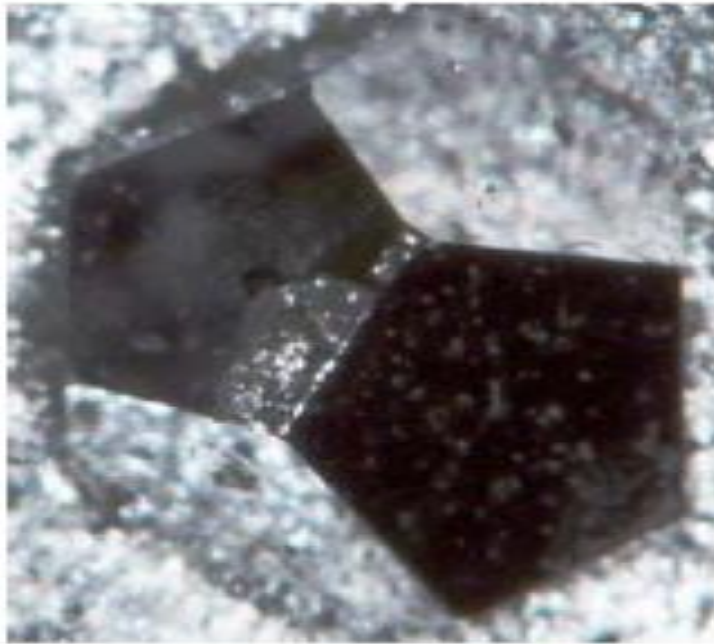
Какие вещества образуют квазикристаллы?

- В основном многокомпонентные металлические системы (более 200 веществ на основе Al, Zn, Cd сплавов).
- Образуются быстрой закалкой из расплава, конденсацией из пара, кристаллизацией аморфных сплавов, электрохимическим и механохимическим способом.
- Первые полученные квазикристаллы были метастабильными и состояли из маленьких частиц с большим количеством дефектов.

Al-TM(TM=V, Cr, Mn, Ru.....) TM: 15~20%
Al-(Mn,Cr, Fe)-(Si,Ge) Al: 60~70%, TM<20%
Al-(Cu, Pd)-TM(TM=Cr, Mo,)
 $Ga_{70}Pd_{20}Mn_{10}$, $Cu_{40}Cd_{60}$
Zr-Ni-Ti

Mg-Al-(Zn,Cu,Au,Pd,Ag)
Ga-Mg-Zn
Zn-Mg-RE(RE=rare earth metals)
Cd-Mg-RE

Первый стабильный квазикристалл был получен в системе Al-Cu-Fe медленным охлаждением из расплава.



Tsai A-P, Inoue A, Masumoto T *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** L1505 (1987)

В настоящее время стабильные квазикристаллы также найдены в системах Al-Cu-Ru, Al-Cu-Os, Al-Cu-Li, Al-Mn-Pd.

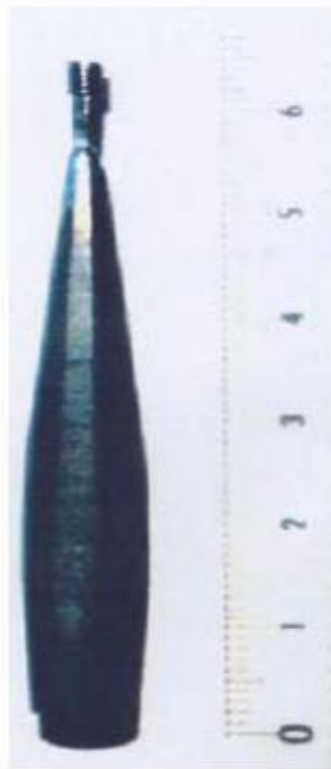
Механохимическое получение квазикристаллов

Ivanov E.Yu., Konstanchuk I.G., Bokhonov B.D.,
Boldyrev V.V.

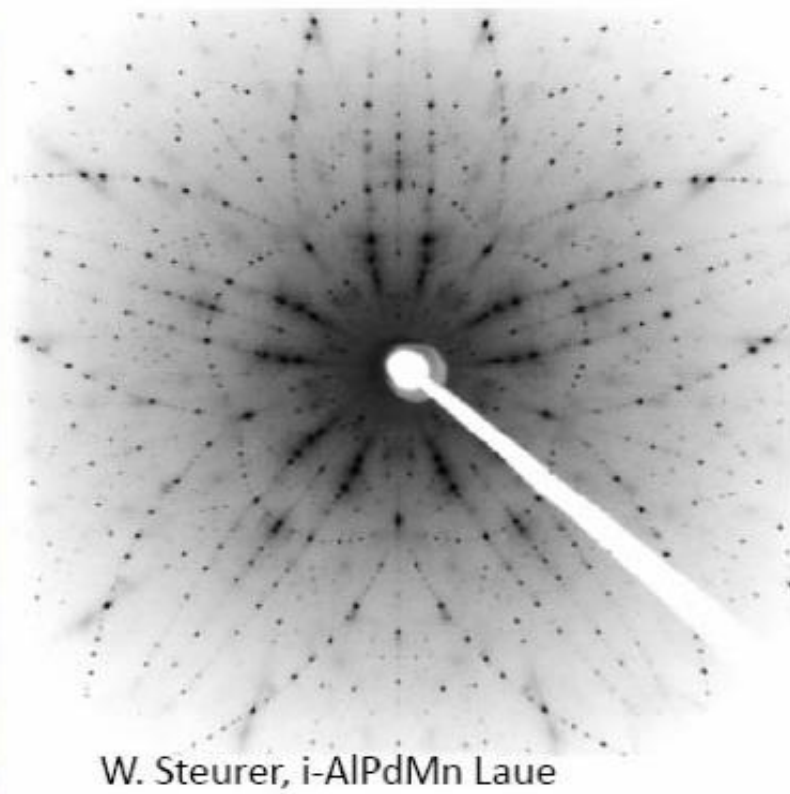
Mechanochemical synthesis of icosahedral
phases in Mg-Zn-Al and Mg-Cu-Al alloys (1989)
Reactivity of Solids, 7 (2), pp. 167-172.

Ivanov E., Bokhonov B., Konstanchuk I.
Synthesis and process characterization of
mechanically alloyed icosahedral phase Mg-Zn-
Al (1991) *Journal of Materials Science*, 26 (5),
pp. 1409-1411.

AlPdMn, большой
квазикристалл
(более 6 см в
длину),
выращенный
методом
Чохральского.



M. Boudard et al.



W. Steurer, i-AlPdMn Laue

Polymeric quasicrystal

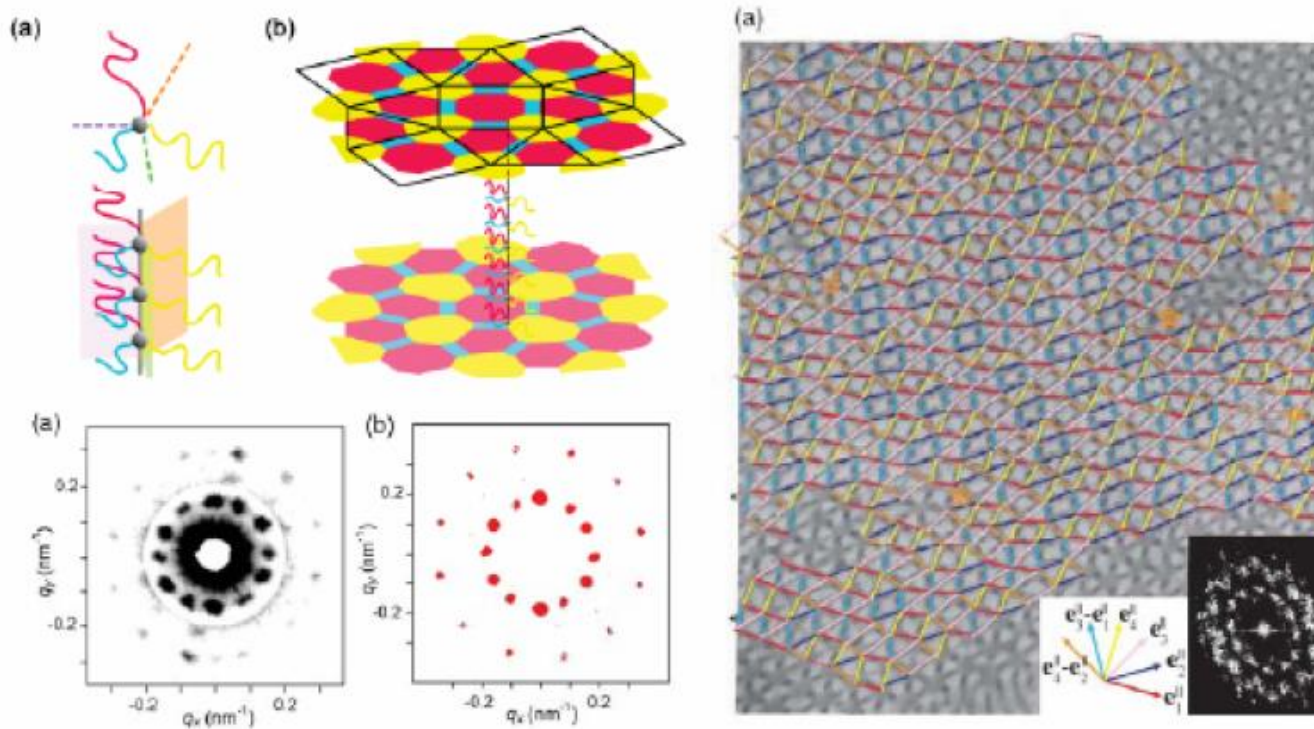
PRL 98, 195502 (2007)

PHYSICAL REVIEW LETTERS

week ending
11 MAY 2007

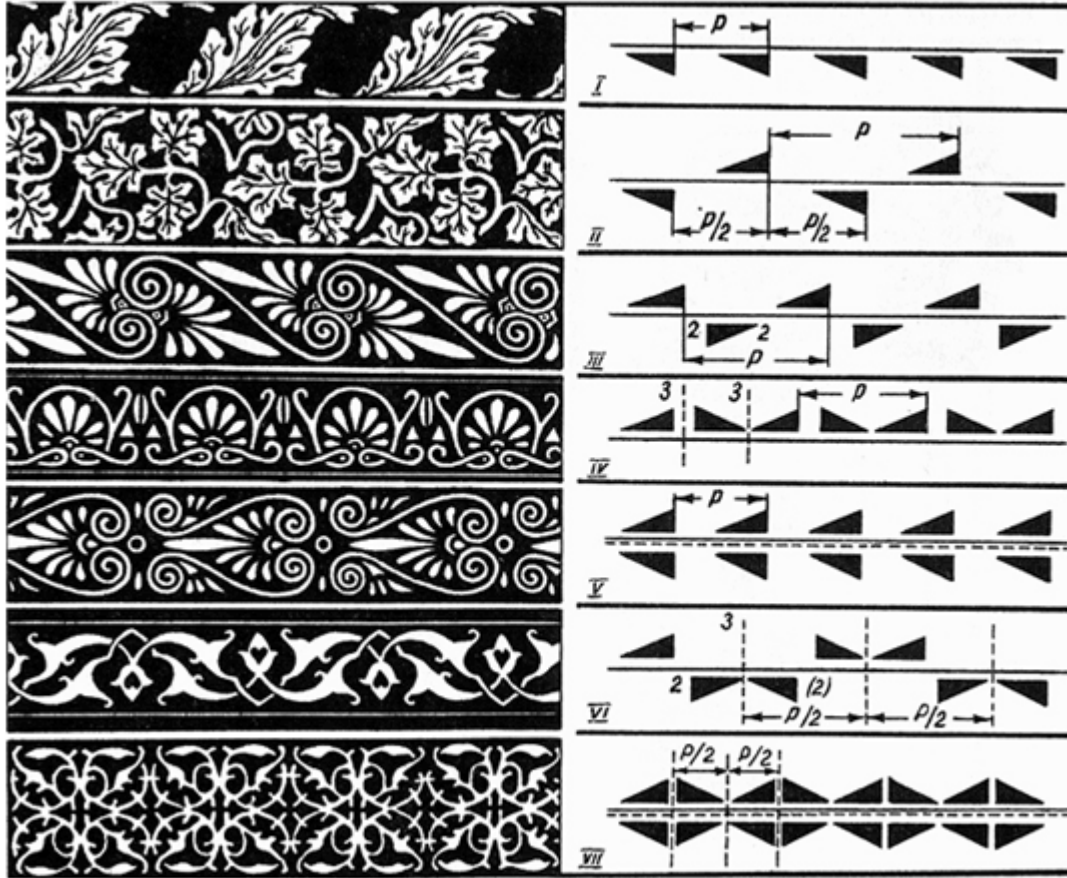
Polymeric Quasicrystal: Mesoscopic Quasicrystalline Tiling in *ABC* Star Polymers

Kenichi Hayashida,¹ Tomonari Dotera,² Atsushi Takano,¹ and Yushu Matsushita¹



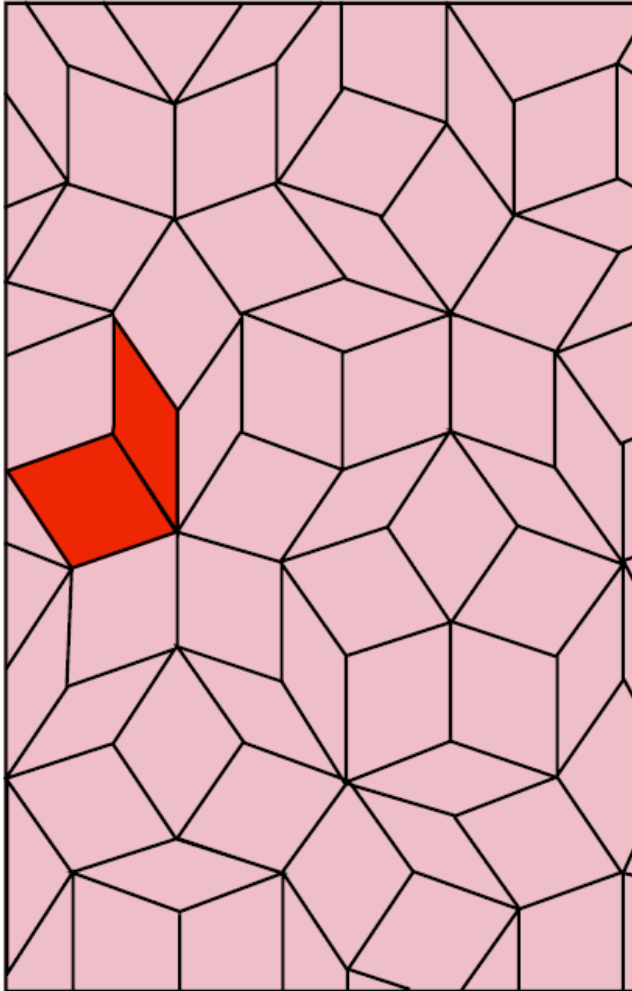
**Length scale:
50 nm**

Трансляционная симметрия



Строение квазикристаллов

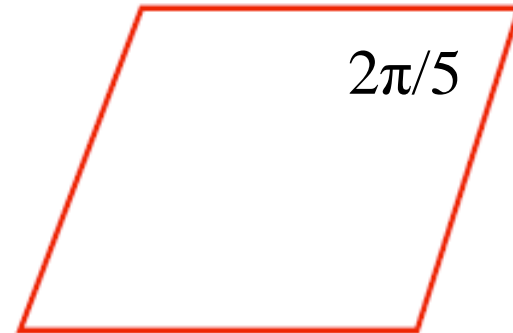
Квазипериодический паркет Пенроуза



«тонкий» ромб



«толстый» ромб



Структурные блоки паркета Пенроуза

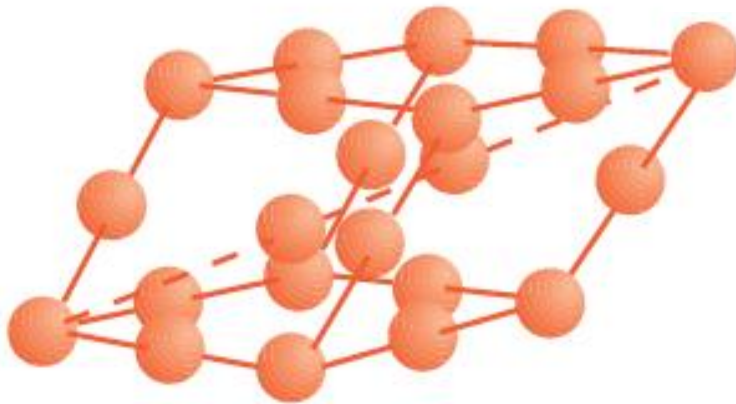
$$\frac{N \text{ толстых}}{N \text{ тонких}} = 1.618\dots$$

Строение квазикристаллов

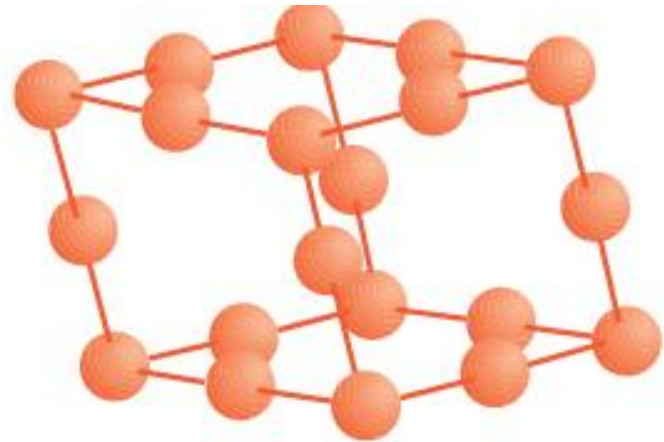
Трёхмерный аналог паркета Пенроуза – сеть Аммана – Маккея.

Структурные блоки сетки Аммана-Маккея

«тонкий» ромбоэдр



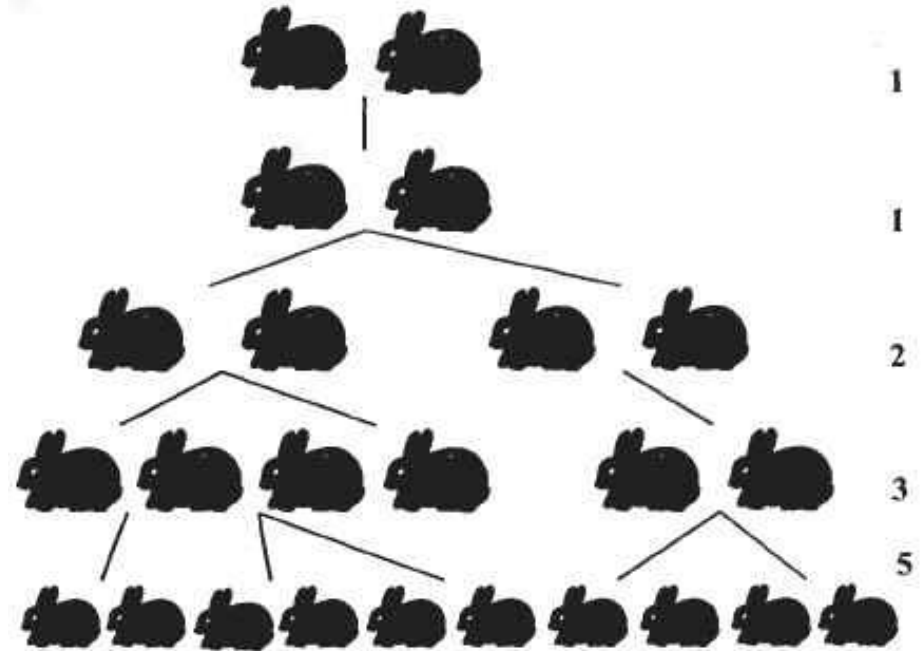
«толстый» ромбоэдр



Из этих блоков построен трёхмерный квазикристалл.

$$\frac{N_{\text{толстых}}}{N_{\text{тонких}}} = 1.618\dots$$

Числа Фибоначчи



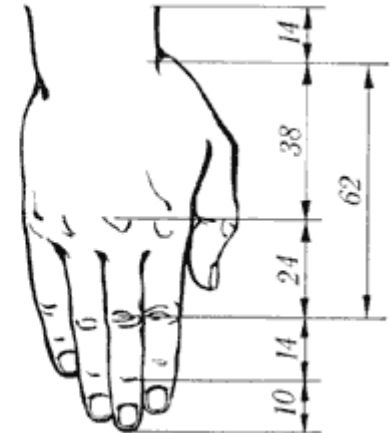
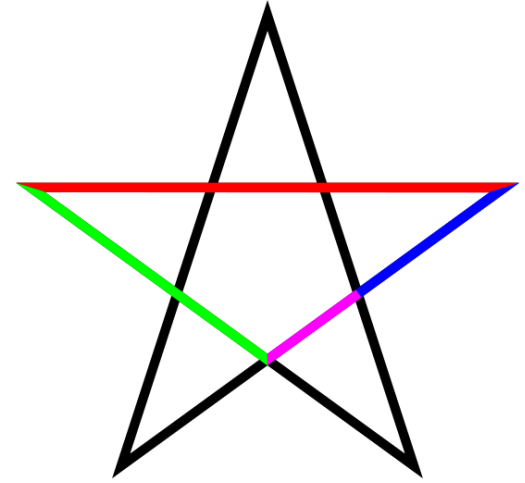
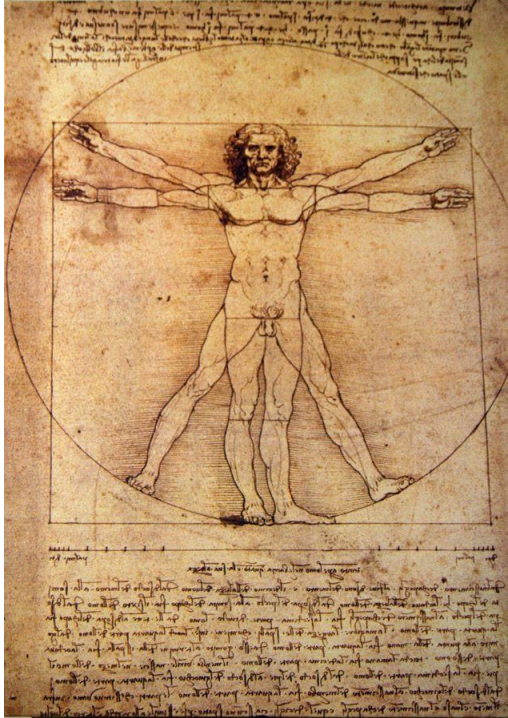
Леонардо Пизанский (ок. 1170 -1250)

Задача о размножении кроликов. В место, огороженное со всех сторон стеной, поместили пару кроликов, природа которых такова, что любая пара кроликов производит на свет другую пару каждый месяц, начиная со второго месяца своего существования. Сколько пар кроликов будет через год?

(Ответ: 233 пары). $f_0=1, f_1=1, f_2=2, f_3=3, f_4=5, \dots, f_{k+1}=f_k+f_{k-1}$

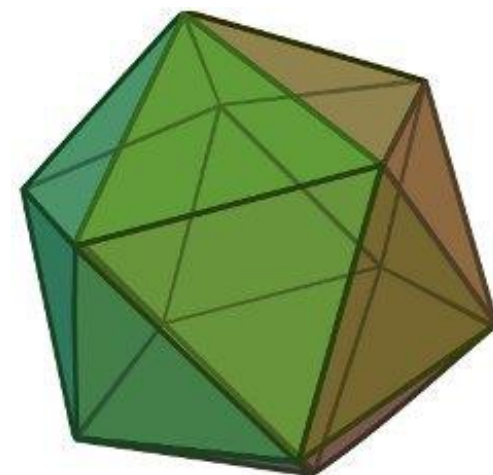
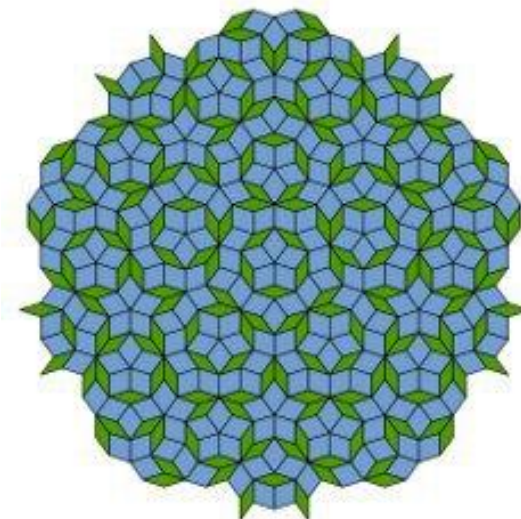
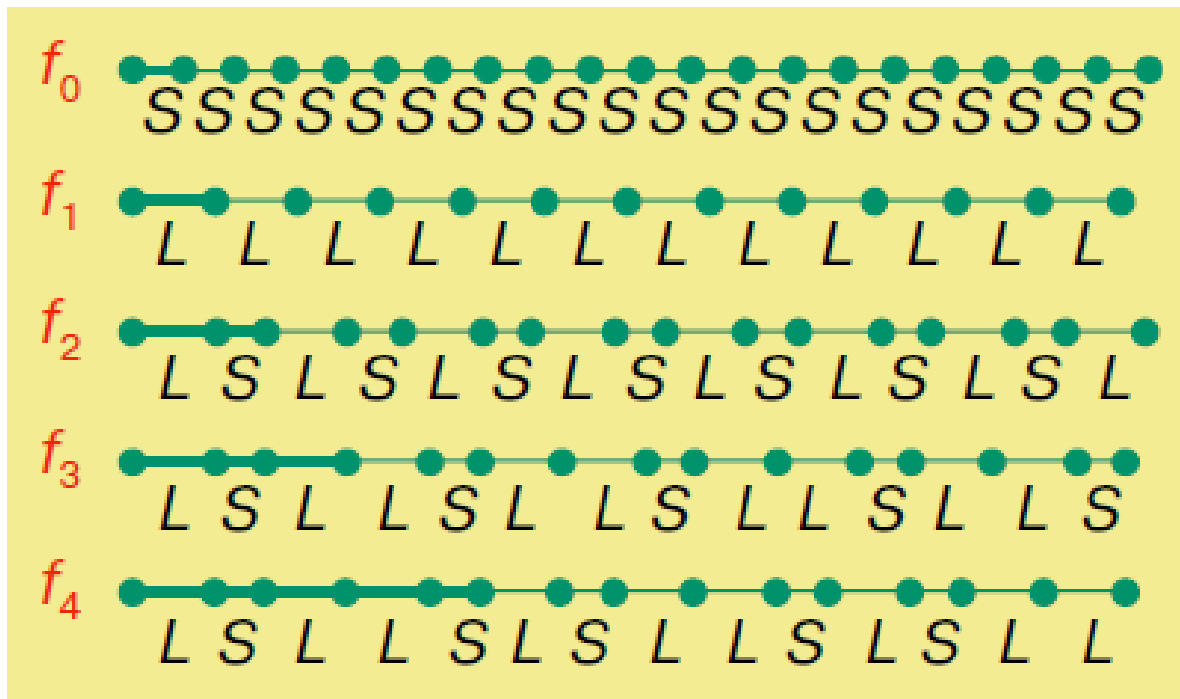
$$\lim_{k \rightarrow \infty} \frac{f_{k+1}}{f_k} = \tau = \frac{1 + \sqrt{5}}{2} = 1,618\dots \quad \text{- золотое сечение}$$

Золотое сечение



$$\frac{b}{a} = \frac{a+b}{b} = \frac{1+\sqrt{5}}{2} = 1.618.....$$

Цепочка Фибоначчи – одномерный квазикристалл



Эволюция решетки Фибоначчи

Период решетки	1	1	2	3	5	8	13	21	...	∞
$\frac{\text{Число отрезков } L}{\text{Число отрезков } S}$			$\frac{1}{1}$	$\frac{2}{1}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{3}$	$\frac{8}{5}$	$\frac{13}{8}$...	1,618...

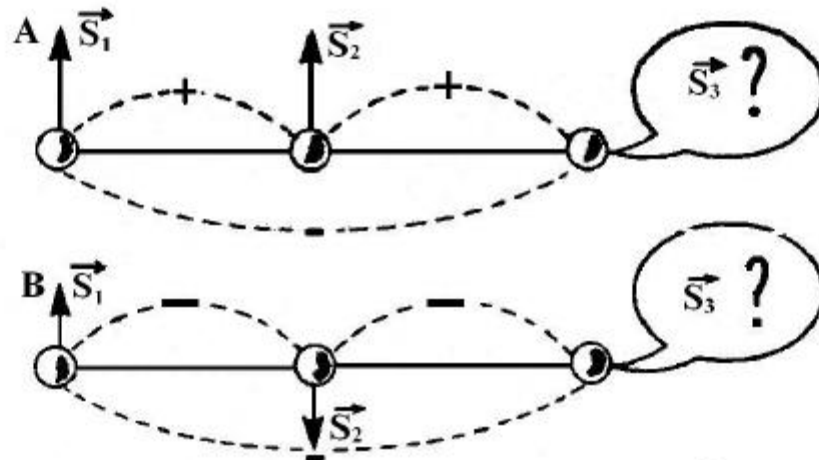
Свойства квазикристаллов

- Электрическое сопротивление квазикристаллов максимально при низкой температуре и уменьшается при нагревании. В двумерных квазикристаллах сопротивление в квазипериодических слоях уменьшается с температурой, но в направлении перпендикулярно слоям увеличивается, как в обычных металлах.
- Большинство квазикристаллов диамагнетики. Сплавы марганца в основном парамагнитны.
- Упругие модуля квазикристаллов меньше, чем у обычных металлов, но движение дислокаций в квазикристаллах затруднено, поэтому они менее пластичны, чем большинство металлов и сплавов.
- Квазикристаллы имеют низкий коэффициент трения.

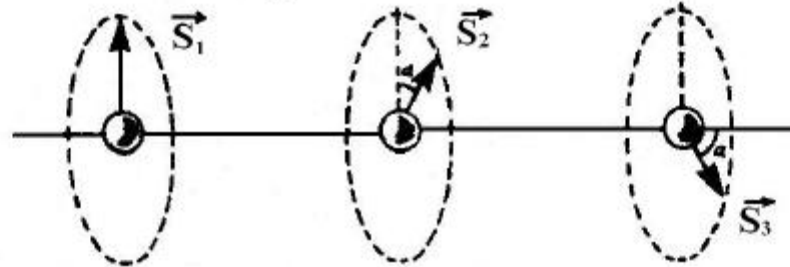
Несоразмерные структуры (общее понятие)

- Несоразмерно модулированные (занятость позиций, смещение)
- Несоразмерные типа «гость-хозяин»
- За счет вращения несферических молекул
- За счет наличия магнитного момента у атомов / радикалов

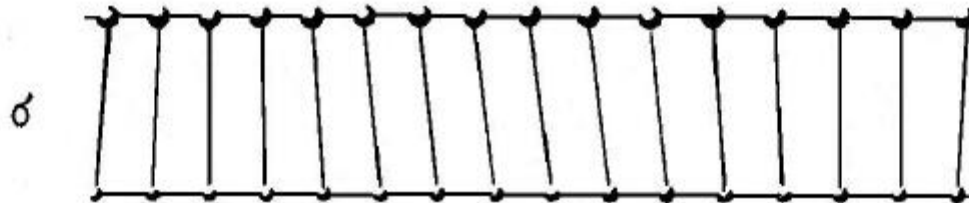
соразмерные



несоразмерные



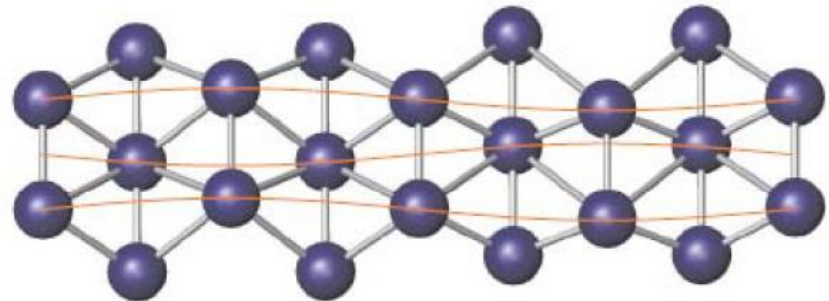
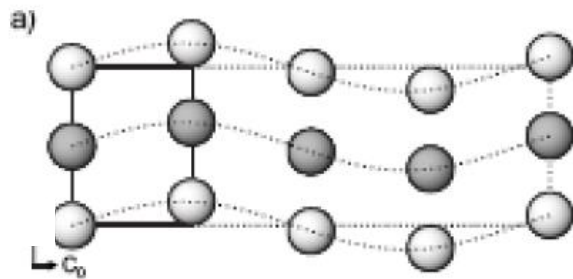
$a - \frac{2\pi}{\omega}$ — иррациональное число;



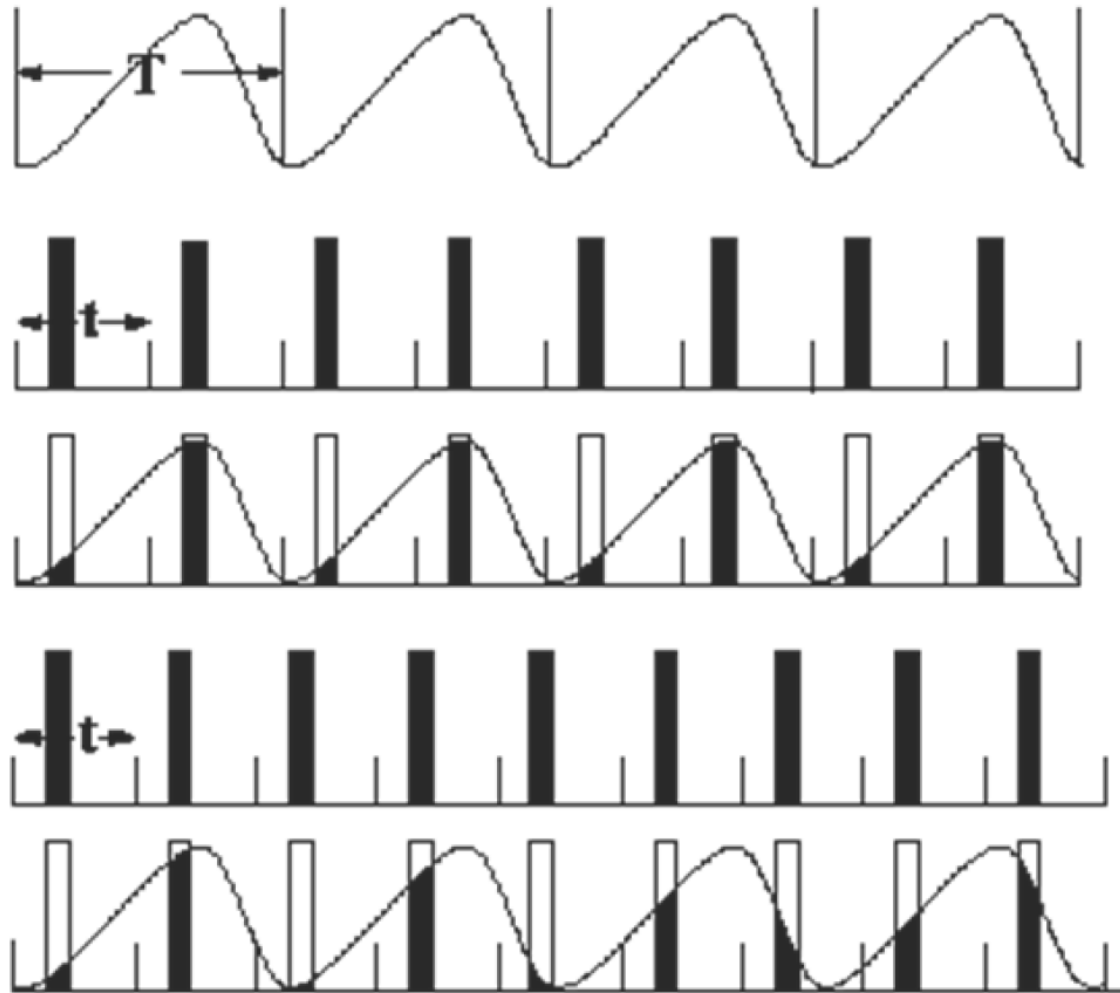
b — период смещения - иррациональное число

Несоразмерная структура характеризуется наличием модулированной сверхструктуры с иррациональным параметром (смещений, поворота, занятости позиций) по отношению к исходной структуре.

Образование несоразмерных структур в фазах высокого давления неметаллов (P, S, Se, Te, Br, I).

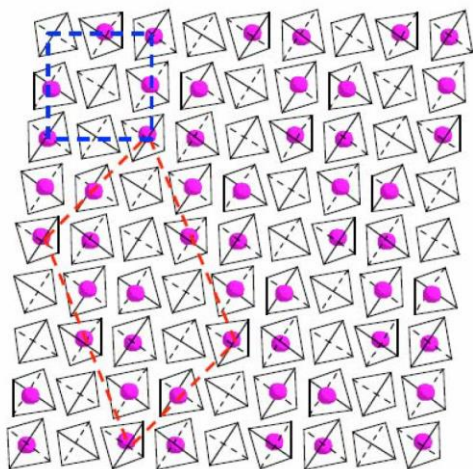


Соразмерное и несоразмерное модулирование занятости позиций

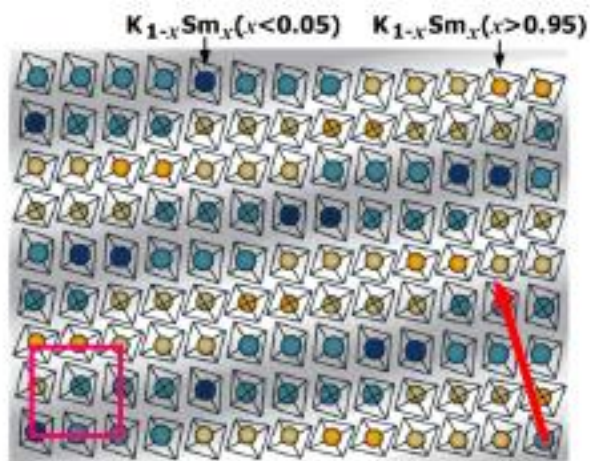
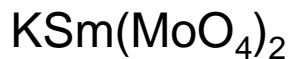


несоразмерная

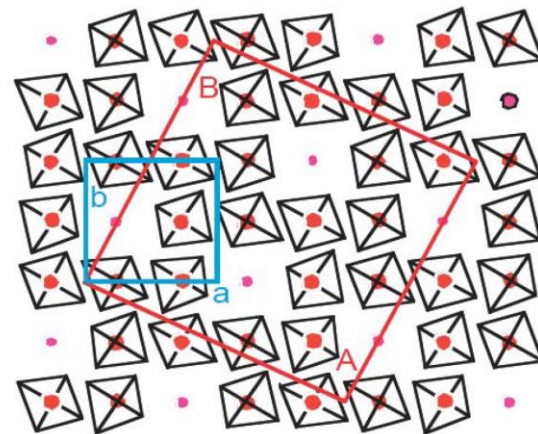
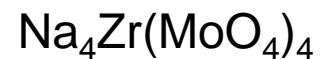
Несоразмерное модулирование занятости позиций.



в Bi подрешётке



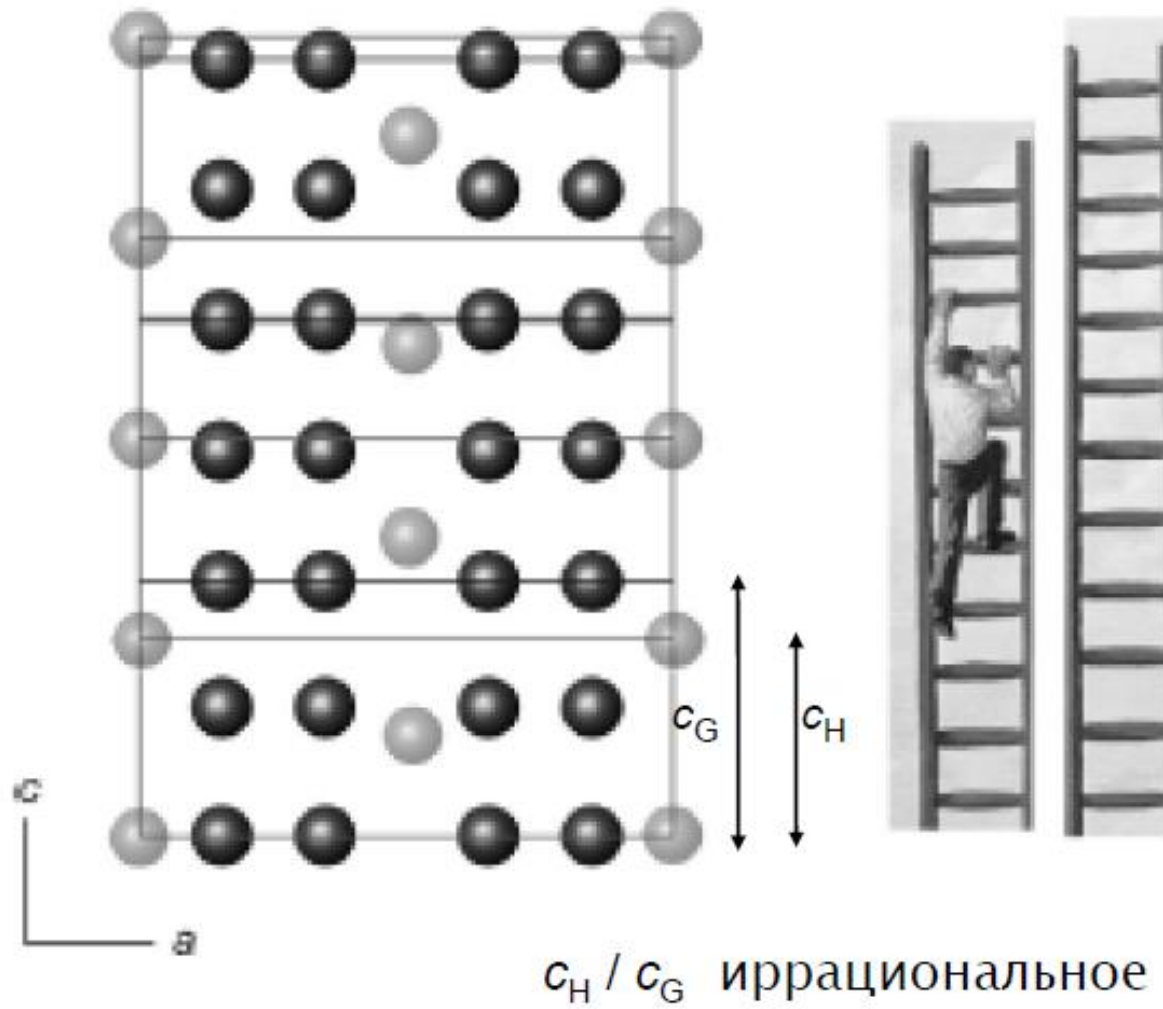
К и Sm



в Mo подрешётке

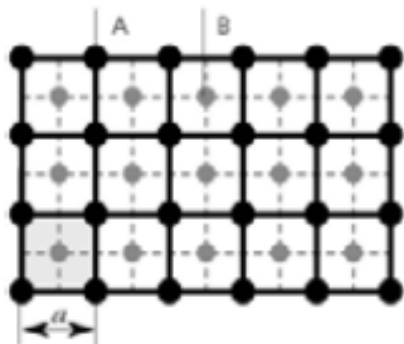
Меняется заселенность позиций

Понятие несоизмерных структур «гость – хозяин»:

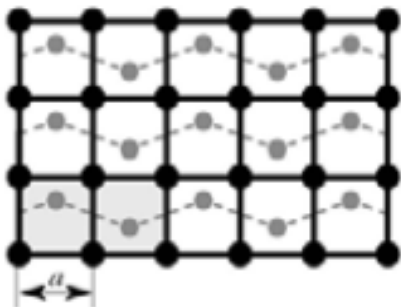


Примеры: интеркалаты на основе графита, NbS_2 и т.д.

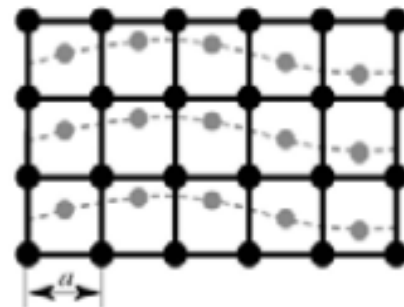
Образование несоразмерных структур гость-хозяин при фазовых переходах в сегнетоэлектриках.



Исходная неполярная структура



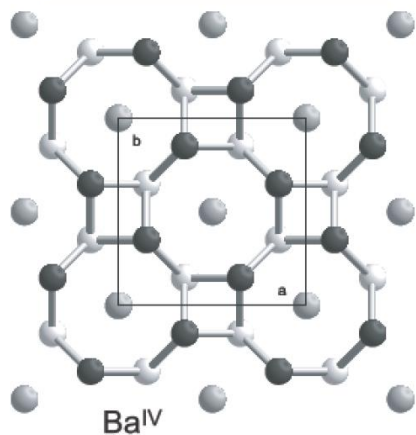
Полярная структура



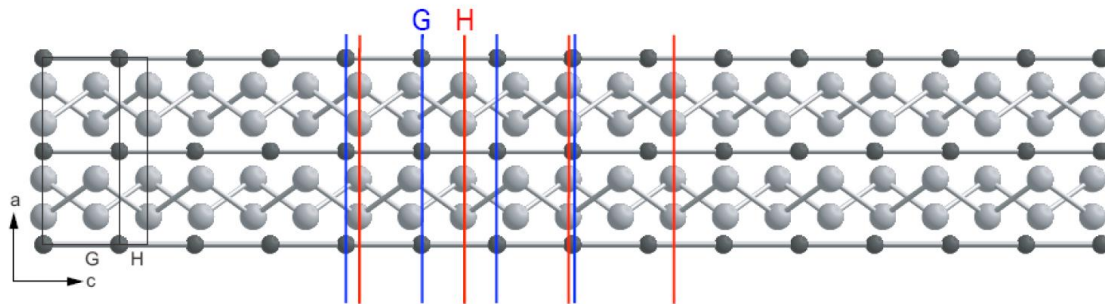
Промежуточная несоразмерная структура

A_2BX_4 , $A = \text{Na, K, Rb, NH}_4$; $B = \text{Be, Zn}$; $X = \text{F, Cl, Br}$.

$12.6 < \text{Ba}^{\text{IV}} < 45 \text{ GPa}$
 $I4/mcm(00\gamma)0000$

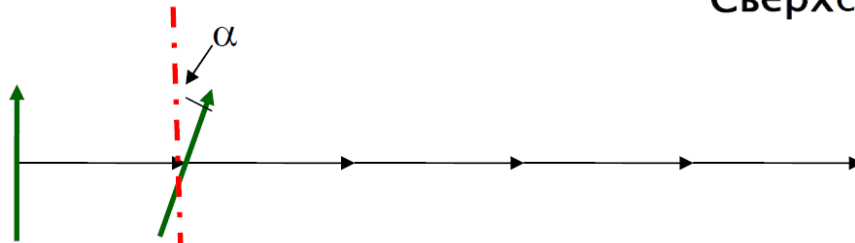


Несоразмерные структуры гость-хозяин в фазах высокого давления металлов (Na, K, Rb, Sr, Ba, Sc).



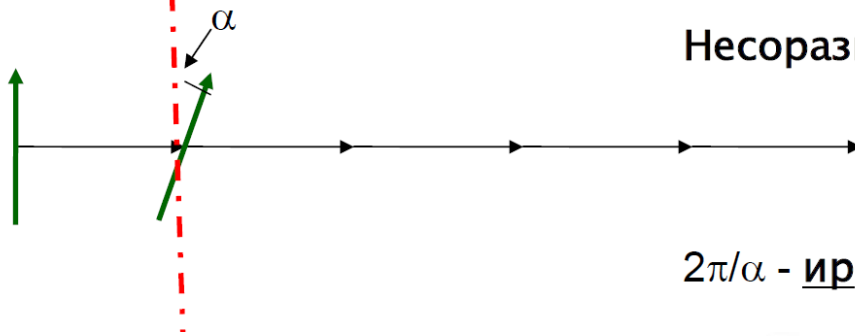
Несоразмерные структуры за счёт вращения несферических молекул

Сверхструктура ($t' = n t$)

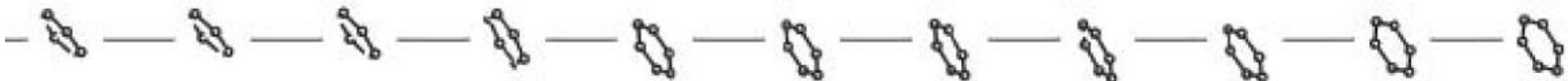


$2\pi/\alpha$ - рациональное число n

Несоразмерная структура



$2\pi/\alpha$ - иррациональное число



Вопросы:

1. Что такое квазикристалл? Какие вещества образуют квазикристаллы? Способы получения квазикристаллов.
2. Строение квазикристаллов. Цепочка Фибоначчи, паркет Пенроуза, сетка Аммана-Маккея.
3. Свойства квазикристаллов.
4. Несоразмерные структуры. Определение и различные варианты.