УДК 536.42; 538.958; 544.015.4

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-2-36-42

А.Р. Алиев^{1,2}, С.А. Ахмедов², З.А. Алиев¹

Туннельный эффект и оценка вероятности предпереходных явлений в области структурных фазовых превращений в кристаллах

¹ Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра Российской академии наук; Россия, 367003, г. Махачкала, ул. Ярагского, 94.

² Дагестанский государственный университет; Россия, 367001, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; amilaliev@rambler.ru

Проведен анализ существующих представлений о структурных фазовых переходах первого рода. Особо выделены работы, касающиеся предпереходной области. Коротко охарактеризованы известные статьи по теории предпереходных явлений. Дано квантово-механическое теоретическое обоснование предпереходным явлениям. При этом за основу взято представление о туннельных переходах. В результате точного решения уравнения Шредингера была найдена вероятность туннельного перехода молекул или ионов системы в новое состояние при температурах, меньших температуры структурного фазового перехода. При этом получены формулы для коэффициента отражения и коэффициента пропускания потенциального барьера. Полученные формулы используются в работе для проведения расчетов вероятности предпереходного состояния в карбонате калия K_2CO_3 при температурах, значительно ниже температуры структурного фазового перехода первого рода $T_s = 700$ К. Проведенные расчеты подтверждают, что в карбонате калия K_2CO_3 возможны предпереходные явления за 50–100 К до температуры перехода T_s . Результаты проведенных расчетов сравниваются с результатами эксперимента по спектроскопии комбинационного рассеяния света в карбонате калия K_2CO_3 . Из эксперимента видно, что в карбонате калия K_2CO_3 имеет место предпереходная область в температурном интервале от 600 до 700 К. Другими словами, выводы теории подтверждены результатами эксперимента по спектроскопии комбинационного рассеяния света в карбонате калия K_2CO_3 . И теория, и эксперимент говорят о том, что в карбонате калия K_2CO_3 имеет место предпереходная область в температурном интервале от 600 до 700 К.

Ключевые слова: *кристалл, фазовый переход, предпереход, структурное превращение, комбинационное рассеяние, молекулярная спектроскопия, ионные системы, карбонаты.*

Введение

Большое внимание в исследованиях конденсированных систем уделяется структурным фазовым переходам в кристаллах [1, 2]. Многие из структурных превращений являются переходами первого рода [3–7]. Известно, что в области фазового перехода первого рода «кристалл – расплав» имеют место явления предплавления [8]. В жидких кристаллах наблюдаются предпереходные явления [9]. В металлических сплавах также исследованы предпереходные явления [10].

Можно предположить, что подобные предпереходные явления могут наблюдаться и при некоторых структурных фазовых переходах первого рода в кристаллах [11]. В последние годы представления о предпереходных явлениях развиты в работах [12–17].

Теоретические представления о предпереходных состояниях развиты в работе [18], где за основу взято представление о том, что в предпереходной области происхо-

дят туннельные переходы молекул в новые состояния, соответствующие новой структуре кристалла. Однако в работе [18] предполагается, что туннельные переходы происходят между бесконечно глубокими и бесконечно узкими потенциальными ямами.

В настоящей работе мы попробовали обобщить эту ситуацию и рассмотрели общий случай прямоугольной потенциальной ямы произвольной глубины и произвольной ширины.

Теория

В каждом структурном состоянии кристалла молекула (атом, ион) находится в определенной потенциальной яме с минимумом потенциальной энергии $U_{\min}$. При структурном фазовом переходе молекула совершает перемещение L в новую потенциальную яму, которая соответствует новой структуре. Низкотемпературная фаза имеет меньший минимум потенциальной энергии, чем минимум потенциальной энергии высокотемпературной фазы.

Рис. 1. Потенциальный барьер, разделяющий положение молекулярного иона в низкотемпературной ($x < 0$) и высокотемпературной ($x > L$) фазах

Пусть кристалл переходит из низкотемпературной фазы в высокотемпературную фазу. Положения молекулы, соответствующие этим двум фазам, разделяются потенциальным барьером величиной U_1 (рис. 1). Величину минимума потенциальной энергии в низкотемпературной фазе можно выбрать за начало отсчета потенциальной энергии, а минимум потенциальной энергии в высокотемпературной фазе обозначим через U_2 . Если выбрать начало отсчета координаты x так, как показано на рис. 1, то имеем: $U(x) = 0$ при $x < 0$, $U(x) = U_1$ при $0 < x < L$, $U(x) = U_2$ при $x > L$. При этом $0 < U_2 < U_1$.

Таким образом, при $x < 0$ имеем низкотемпературную фазу, а при $x > L$ имеем высокотемпературную фазу. Энергия E молекулы определяется температурой T кристалла. Нам в первую очередь интересен случай, когда $E > U_2$. Если $E = U_1$ (температура кристалла достигает температуру фазового перехода T_1), то происходит фазовый переход в новую структуру. Если $E < U_1$ ($T < T_1$), то возможен туннельный переход под потенциальным барьером, и это можно рассматривать как явление предперехода.

Запишем уравнение Шредингера [19]:

$$\{-[\hbar^2/(2 \cdot m)]\partial^2/\partial x^2 + U(x)\}\psi(x) = E \cdot \psi(x). \quad (1)$$

Здесь $\psi = \psi(x)$ – волновая функция, $\hbar$ – постоянная Планка, m – масса молекулы.

Введем обозначения:

$$\begin{aligned} k_0^2 &= 2 \cdot m \cdot \hbar^{-2} \cdot E, \\ k_0^2 \cdot n^2(x) &= 2 \cdot m \cdot \hbar^{-2} \cdot [E - U(x)], \\ n^2(x) &= [E - U(x)]/E. \end{aligned} \quad (2)$$

Тогда имеем:

$$\partial^2 \psi / \partial x^2 + k_0^2 \cdot n^2(x) \cdot \psi = 0. \quad (3)$$

Плотность потока молекул в положительном направлении оси x :

$$j = [i \cdot \hbar / (2 \cdot m)] \cdot (\psi \cdot \partial \psi^* / \partial x - \psi^* \cdot \partial \psi / \partial x). \quad (4)$$

Здесь $\psi^* = \psi^*(x)$ – комплексно сопряженная волновая функция, i – комплексная единица.

При $x < 0$ имеем: $U(x) = 0$, $\psi(x) = \psi_0(x)$, $n^2(x) = n_0^2 = 1$.

Тогда уравнение (3) принимает вид:

$$\partial^2 \psi_0 / \partial x^2 + k_0^2 \cdot \psi_0 = 0. \quad (5)$$

Решение $\psi_0(x)$ уравнения (5) запишем в виде:

$$\psi_0(x) = A \cdot \exp(i \cdot k_0 \cdot x) + B \cdot \exp(-i \cdot k_0 \cdot x), \quad (6)$$

Здесь A, B – некоторые константы.

Плотность потока молекул по формуле (4):

$$j_0 = (\hbar \cdot k_0 / m) \cdot (A \cdot A^* - B \cdot B^*). \quad (7)$$

При $0 < x < L$ имеем: $U(x) = U_1$, $\psi(x) = \psi_1(x)$, $n^2(x) = n_1^2 = (E - U_1)/E$.

Тогда уравнение (3) принимает вид:

$$\partial^2 \psi_1 / \partial x^2 + k_0^2 \cdot n_1^2 \cdot \psi_1 = 0. \quad (8)$$

Решение $\psi_1(x)$ уравнения (8) запишем в виде:

$$\psi_1(x) = \alpha \cdot \exp(i \cdot k_0 \cdot n_1 \cdot x) + \beta \cdot \exp(-i \cdot k_0 \cdot n_1 \cdot x). \quad (9)$$

Здесь α, β – некоторые константы.

При $x > L$ имеем: $U(x) = U_2$, $\psi(x) = \psi_2(x)$, $n^2(x) = n_2^2 = (E - U_2)/E$.

Тогда уравнение (3) принимает вид:

$$\partial^2 \psi_2 / \partial x^2 + k_0^2 \cdot n_2^2 \cdot \psi_2 = 0. \quad (10)$$

Решение $\psi_2(x)$ уравнения (10) запишем в виде:

$$\psi_2(x) = a \cdot \exp(i \cdot k_0 \cdot n_2 \cdot x) + b \cdot \exp(-i \cdot k_0 \cdot n_2 \cdot x). \quad (11)$$

Здесь a, b – некоторые константы.

По формуле (4) получим:

$$j_2 = (\hbar \cdot k_0 \cdot n_2 / m) \cdot (a \cdot a^* - b \cdot b^*). \quad (12)$$

Граничные условия:

$$\begin{aligned} \psi_0(0) = \psi_1(0), \quad (\partial \psi_0 / \partial x)|_{x=0} = (\partial \psi_1 / \partial x)|_{x=0}, \\ \psi_1(L) = \psi_2(L), \quad (\partial \psi_1 / \partial x)|_{x=L} = (\partial \psi_2 / \partial x)|_{x=L}. \end{aligned} \quad (13)$$

Имеем 4 уравнения (13) для 6 неизвестных $A, B, \alpha, \beta, a, b$.

Положим $A = 1$ и $b = 0$. Теперь мы имеем 4 уравнения (13) для 4-х неизвестных B, α, β, a . Решая эту систему уравнений, получим:

$$B = [\exp(ik_0 n_1 L) \cdot (n_{12} - 1) \cdot (n_1 + 1) - \exp(-ik_0 n_1 L) \cdot (n_{12} + 1) \cdot (n_1 - 1)] / [\exp(-ik_0 n_1 L) \cdot (n_{12} + 1) \cdot (n_1 + 1) - \exp(ik_0 n_1 L) \cdot (n_{12} - 1) \cdot (n_1 - 1)], \quad (14)$$

$$\alpha = 2 \exp(-ik_0 n_1 L) (n_{12} + 1) / [\exp(-ik_0 n_1 L) (n_{12} + 1) (n_1 + 1) - \exp(ik_0 n_1 L) (n_{12} - 1) (n_1 - 1)], \quad (15)$$

$$\beta = 2 \exp(ik_0 n_1 L) (n_{12} - 1) / [\exp(-ik_0 n_1 L) (n_{12} + 1) (n_1 + 1) - \exp(ik_0 n_1 L) (n_{12} - 1) (n_1 - 1)], \quad (16)$$

$$a \cdot \exp(ik_0 n_2 L) = 4 n_{12} / [\exp(-ik_0 n_1 L) (n_{12} + 1) (n_1 + 1) - \exp(ik_0 n_1 L) (n_{12} - 1) (n_1 - 1)]. \quad (17)$$

Здесь:

$$n_{12}^2 = n_1^2 / n_2^2 = (E - U_1) / (E - U_2). \quad (18)$$

Из формул (7) и (12) получим:

$$\begin{aligned} j_0 = (\hbar \cdot k_0 / m) \cdot (1 - B \cdot B^*), \\ j_2 = (\hbar \cdot k_0 \cdot n_2 / m) \cdot a \cdot a^*. \end{aligned} \quad (19)$$

Из закона сохранения потоков следует, что $j_0 = j_2$. Тогда из (19) получим:

$$R + D = 1. \quad (20)$$

Здесь $R = B \cdot B^*$ – коэффициент отражения, $D = n_2 \cdot a \cdot a^*$ – коэффициент пропускания.

Если $U_2 < E < U_1$, то $n_1^2 < 0$, $n_1 = i \cdot N_1$, $N_1 = [(U_1 - E)/E]^{1/2} > 0$, $n_{12}^2 < 0$, $n_{12} = i \cdot N_{12}$, $N_{12} = [(U_1 - E)/(E - U_2)]^{1/2} > 0$.

Тогда для коэффициентов отражения R и пропускания D из (14) и (17) получим:

$$R = \{[\exp(2k_0 N_1 L) + \exp(-2k_0 N_1 L)](1 + N_{12}^2)(1 + N_1^2) - 2(1 + N_{12} N_1)^2 + 2(N_{12} - N_1)^2\} \{[\exp(2k_0 N_1 L) + \exp(-2k_0 N_1 L)](1 + N_{12}^2)(1 + N_1^2) - 2(1 - N_{12} N_1)^2 + 2(N_{12} + N_1)^2\}^{-1}, \quad (21)$$

$$D = 16 N_1 N_{12} \{[\exp(2k_0 N_1 L) + \exp(-2k_0 N_1 L)](1 + N_{12}^2)(1 + N_1^2) - 2(1 - N_{12} N_1)^2 + 2(N_{12} + N_1)^2\}^{-1}, \quad (22)$$

$$2k_0 N_1 L = 2L[2m(U_1 - E)]^{1/2} \hbar^{-1}. \quad (23)$$

Проверка показывает, что для выражений (21) и (22) выполняется (20).

Расчет

В качестве примера проведем расчет для структурного фазового перехода первого рода в карбонате калия K_2CO_3 . Температура фазового перехода $T_s = 700$ К. Введем условные значения температур: $U_1 = k_B \cdot T_1$, $U_2 = k_B \cdot T_2$. При этом $T_1 = T_s$. Масса карбонат-иона CO_3^{2-} $m = 60$ а. е. м. Длина L – это величина порядка 0.01 нм. Мы можем провести расчеты по формуле (22) при различных значениях T_2 , например, в интервале от 0 до 250 К (рис. 2).

Из рис. 2 видно, что в интервале температур от 600 до 650 К коэффициент пропускания D потенциального барьера достигает значений 0.1 и больше. Это означает, что при этих температурах системы вероятность туннельного перехода равна 10 % и более. Другими словами, за 50–100 К до температуры структурного фазового перехода первого рода достаточное количество карбонат-ионов проникает через потенциальный барьер в новое состояние. Это говорит о том, что в рассматриваемой системе K_2CO_3 возможны предпереходные явления и предпереходная область имеет место в температурном интервале от 600 до 700 К.

Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента пропускания D потенциального барьера при $m = 60$ а. е. м. и $L = 0.01$ нм для $T_2 = 0$ К (1) и $T_2 = 250$ К (2)

Полученные теоретические результаты подтверждаются данными эксперимента [20], которые говорят о том, что в карбонате калия K_2CO_3 на самом деле наблюдаются предпереходные явления в области структурного фазового перехода первого рода с температурой перехода $T_s = 700$ К. При этом эксперимент подтверждает, что предпереходная область имеет место в температурном интервале от 600 до 700 К.

Заключение

Дано теоретическое обоснование предпереходным явлениям на основе представлений о туннельных переходах. Проведенные расчеты подтверждают, что в карбонате калия K_2CO_3 возможны предпереходные явления за 50–100 К до температуры структурного фазового перехода первого рода $T_s = 700$ К. Выводы теории подтверждены результатами эксперимента по спектроскопии комбинационного рассеяния света в карбонате калия K_2CO_3 , в котором предпереходная область имеет место в температурном интервале от 600 до 700 К.

Литература

1. Журавлев Ю.Н., Корабельников Д.В. Колебательные свойства нитратов щелочно-земельных металлов и их кристаллогидратов из первых принципов // Оптика и спектроскопия. – 2017. – Т. 122, № 6. – С. 972–979.
2. Горелик В.С., Аникьев А.А., Кориунов В.М., Войнов Ю.П. Зондовая спектроскопия комбинационного рассеяния света микрокристаллов натрийурилатацетата // Оптика и спектроскопия. – 2017. – Т. 123, № 2. – С. 242–245.
3. Смирнов М.Б., Hinka J. Приближение независимых ангармонических осцилляторов в теории структурных фазовых переходов в кристаллах // Физика твердого тела. – 2000. – Т. 42, № 12. – С. 2219–2225.
4. Зиненко В.И., Замкова Н.Г. Динамика решетки и статистическая механика структурного фазового перехода $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m$ в кристалле Rb_2KInF_6 // Физика твердого тела. – 2001. – Т. 43, № 12. – С. 2193–2203.
5. Алиев З.А., Какагасанов М.Г., Алиев А.Р., Ахмедов И.Р. Спектры комбинационного рассеяния света в бинарных солевых системах «нитрат – перхлорат» // Вестник Дагестанского государственного университета. Сер. 1: Естественные науки. – 2015. – Т. 30, вып. 6. – С. 56–61.
6. Алиев З.А., Какагасанов М.Г., Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Акаева А.И. Спектры комбинационного рассеяния бинарных систем $Li_2CO_3 - Li_2SO_4$, $Na_2CO_3 - Na_2SO_4$, $K_2CO_3 - K_2SO_4$ // Вестник Дагестанского государственного университета. Сер. 1: Естественные науки. – 2018. – Т. 33, вып. 1. – С. 28–36.
7. Мурадов А.Д., Мукашев К.М., Кырыкбаева А.А. Влияние γ -облучения на фазовые переходы в системе «Полиимид– $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ » // Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т. 124, № 6. – С. 748–752.
8. Копосов Г.Д., Бардюг Д.Ю. Анализ предплавления льда во влагосодержащих дисперсных средах // Письма в Журнал технической физики. – 2007. – Т. 33, № 14. – С. 80–86.
9. Кизель В.А., Панин С.И. Предпереходные явления в холестериках с малым шагом спирали // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1986. – Т. 44, № 2. – С. 74–77.
10. Гришков В.Н., Лотков А.И., Дубинин С.Ф., Теплоухов С.Г., Пархоменко В.Д. Модуляция коротковолновых атомных смещений в сплаве на основе $TiNi$, предшествующая мартенситному превращению $B2 \rightarrow B19'$ // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46, № 8. – С. 1348–1355.
11. Мельникова С.В., Лапташ Н.М., Александров К.С. Оптические исследования фазовых переходов в оксифториде $(NH_4)_2NbOF_5$ // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52, № 10. – С. 2023–2027.
12. Беляев А.П., Рубец В.П., Антипов В.В., Бордей Н.С. Фазовые превращения при формировании кристаллов парацетамола из паровой фазы // Журнал технической физи-

ки. – 2014. – Т. 84, № 7. – С. 156–158.

13. Максимов В.И., Дубинин С.Ф., Суркова Т.П. Тонкие особенности кристаллической структуры кубического полупроводникового монокристалла $\text{Zn}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Se}$ // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56, № 12. – С. 2311–2318.

14. Максимов В.И., Суркова Т.П., Пархоменко В.Д., Юшкова Е.Н. Неоднородно-искаженное состояние кристаллической структуры кубического кристалла $\text{Zn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{Se}$ // Физика твердого тела. – 2016. – Т. 58, № 4. – С. 633–641.

15. Беляев А.П., Рубец В.П., Антипов В.В. Влияние температуры на ромбическую форму молекулярных кристаллов парацетамола // Журнал технической физики. – 2017. – Т. 87, № 4. – С. 624–626.

16. Алиев А.Р., Гафуров М.М., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А. Особенности структурных фазовых переходов в ионно-молекулярных кристаллах перхлоратов // Физика твердого тела. – 2018. – Т. 60, № 6. – С. 1191–1201.

17. Максимов В.И., Максимова Е.Н., Суркова Т.П., Вохмянин А.П. О возможных состояниях кристаллической структуры, предшествующих фазовому переходу в кристаллах $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{Se}$ ($0.01 \leq x \leq 0.10$) // Физика твердого тела. – 2019. – Т. 61, № 1. – С. 42–52.

18. Слядников Е.Е. Предпереходное состояние и структурный переход в деформированном кристалле // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46, № 6. – С. 1065–1070.

19. Блохинцев Д.И. Основы квантовой механики. – М.: Наука, 1983. – С. 415–421.

20. Алиев З.А., Какагасанов М.Г., Алиев А.Р., Ахмедов И.Р. Колебательные спектры карбоната калия в предпереходной области вблизи структурного фазового перехода // Вестник Дагестанского государственного университета. Сер. 1: Естественные науки. – 2019. – Т. 34, вып. 2.

Поступила в редакцию 7 апреля 2019 г.

UDC 536.42; 538.958; 544.015.4

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-2-36-42

Tunnel effect and evaluation of the probability of pre-transition phenomena in the field of structural phase transformations in crystals

A.R. Aliev^{1, 2}, S.A. Akhmedov², Z.A. Aliev¹

¹ *Amirkhanov Institute of Physics, Dagestan Scientific Center, Russian Academy of Sciences; Russia, 367003, Republic of Dagestan, Makhachkala, M. Yaragski str., 94*

² *Dagestan State University; Russia, 367001, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a; amilaliev@rambler.ru*

The analysis of existing ideas about the structural phase transitions of the first kind is given. The works concerning the pretransitional area are highlighted. Some well-known articles on the theory of pre-transition phenomena are briefly described. A quantum-mechanical theoretical justification for pre-transition phenomena is given. The concept of tunnel junctions is taken as the basis. As a result of the exact solution of the Schrödinger equation, the probability of the tunneling transition of the mole-

cules or ions of the system to a new state was found at temperatures lower than the temperature of the structural phase transition. Formulas for the reflection coefficient and transmission coefficient of the potential barrier were obtained. The formulas obtained are used in calculations for the probability of a pretransition state in potassium carbonate K_2CO_3 at temperatures significantly lower than the temperature of the first order structural phase transition $T_s = 700$ K. The calculations carried out confirm that pre-transition phenomena are possible in potassium carbonate K_2CO_3 for 50–100 K up to the transition temperature T_s . The results of the calculations are compared with the results of an experiment on Raman spectroscopy of light in potassium carbonate K_2CO_3 . From the experiment it is seen that in the potassium carbonate K_2CO_3 there is a pretransition region in the temperature ranging from 600 to 700 K. In other words, the theoretical conclusions are confirmed by the results of the experiment on Raman spectroscopy of K_2CO_3 carbonate. Both the theory and the experiment suggest that in the potassium carbonate K_2CO_3 there is a pretransition region in the temperature range from 600 to 700 K.

Keywords: *crystal, phase transition, pretransition, structural transformation, Raman scattering, molecular spectroscopy, ionic systems, carbonates.*

Received 7 April, 2019