01;03;11

Термодинамика и кинетика плавления сдвигом тонкого слоя смазки, заключенного между твердыми телами¹

© В.Л. Попов

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021 Томск, Россия e-mail: popov@phys.uni-paderborn.de

(Поступило в Редакцию 28 августа 2000 г.)

На основе феноменологической теории фазовых переходов Ландау рассмотрено плавление сдвигом тонкого слоя вещества, заключенного между двумя кристаллическими поверхностями. Рассмотрена кинетика плавления и затвердевания при статических и знакопеременных нагрузках. Обсуждается возможность двух последовательных переходов "плавления", в результате одного из которых модуляция микроскопической плотности исчезает только в направлении сдвига (частичное плавление), а в результате второго она исчезает также и в перпендикулярном направлении (полное плавление).

Введение

Развитие экспериментальных средств исследования процессов трения на атомном уровне (атомный силовой микроскоп [1], кварцевый микробаланс [2], surface force apparatus [3]), а также развитие вычислительной техники привели в последнее десятилетие к всплеску числа исследований в области трения твердых тел как находящихся в непосредственном контакте, так и разделенных тонким слоем смазки (см., например, [4-6]). Экспериментаторы получили возможность исследовать хорошо определенные системы в строго контролируемых условиях (например, возможность измерять толщину слоя смазки и относительное смещение твердых поверхностей с точностью до долей межатомных расстояний). В результате процесс трения впервые из чисто технического вопроса стал объектом многочисленных фундаментальных исследований.

Один из результатов этих исследований состоит в том, что слой смазки толщиной в несколько атомных слоев может вести себя подобно твердому телу [4]. Столь тонкие слои отнюдь не являются экзотикой, а представляют собой реальность практически в любом узле трения, работающем в так называемом режиме граничной смазки. При сдавливании твердых тел (или сближении двух микронеоднородностей) толщина слоя смазки монотонно убывает, пока не достигнет порядка 10 молекулярных слоев. Оставшийся слой начинает проявлять значительную упругость и при не слишком высоком давлении остается захваченным между поверхностями [4]. При этом он имеет тенденцию к формированию, с одной стороны, слоистой структуры в направлении, перпендикулярном к ограничивающим поверхностям, а с другой стороны, дальнего кристаллического или квазикристаллического порядка в плоскости слоя (экспериментальные исследования этих аспектов можно найти в [7,8], а исследования методом молекулярной динамики — в [6,9]).

Компьютерное моделирование скольжения твердых тел, разделенных тонким затвердевшим слоем "жидкости" под действием сдвигового напряжения, показывает [6,9], что скольжение часто происходит путем плавления промежуточного слоя. Например, в работе [7] исследовалось механическое нагружение тонких кристаллизовавшихся слоев, заключенных между атомно-гладкими поверхностями слюды, и было показано, что по мере увеличения сдвиговой деформации модуль сдвига монотонно уменьшается до тех пор, пока не обратится в нуль, а при снятии нагрузки непрерывно возрастает от нуля. Очевидно, что в этом случае плавление протекает путем фазового перехода второго рода. Подчеркнем, что речь здесь идет о локальном плавлении слоя, заключенного между кристаллическими телами, сохраняющими при этом свою кристаллическую структуру. Очевидно, что в этом случае кристаллическое состояние слоя смазки будет обладать различной энергией при различной ориентации кристаллической решетки. Можно показать, что при этом стандартный аргумент Ландау о невозможности плавления как фазового перехода второго рода теряет силу (более подробное обсуждение этого вопроса см. последний раздел статьи).²

Существенно, что как упомянутый процесс плавления сдвигом, так и процесс восстановления кристаллической структуры протекают не мгновенно, а носят характер медленной релаксации. В работе [7] исследовались высокомолекулярные соединения, в которых благодаря ограниченности системы твердыми телами и стерическим ограничениям время релаксации модуля сдвига составля-

¹ Данная работа выполнена во время пребывания автора в исследовательском центре "Forschungszentrum Jülich", ФРГ.

² Возможность плавления тонкого слоя как фазового перехода второго рода не противоречит выводу Ландау о том, что плавление является всегда фазовым переходом первого рода [14], поскольку последний относится только к неограниченным телам и подразумевает фазовый переход из состояния с дискретной группой симметрии в изотропное состояние, инвариантное по отношению к поворотам. В рассматриваемом нами случае изотропность среды, даже в жидком состоянии, нарушена как наличием ограничивающих плоскостей, так и наличием выделенного направления в плоскости слоя (направления деформации).

ло от 1 до 10 s. На временах, много меньших названного характерного времени, среда вела себя как абсолютно идеальное линейно-упругое тело (в частности, при периодическом воздействии с заданной частотой отклик содержал только основную частоту).

Очевидно, что при исследовании названных слоев на временных масштабах, меньших характерного времени релаксации модуля сдвига, термодинамическая теория, в которой в качестве термодинамических параметров используются только температура и напряжение, неприменима и необходимо обратиться к более детальному исследованию неравновесной кинетики системы. Медленность изменения модуля сдвига позволяет исследовать кинетику в рамках макроскопической феноменологической теории. Основой этой теории является введение в рассмотрение состояний частичного термодинамического равновесия при заданном (медленно меняющемся) параметре порядка. Для того чтобы рассмотрение таких частично равновесных состояний имело реальный физический смысл, необходимо, чтобы кинетика параметра порядка была "медленной". Именно таким свойством обладает модуль сдвига. Это видно в эксперименте. Но это "очевидно" также и теоретически: ведь модуль сдвига есть результат дальнодействующих корреляций в системе. Это означает, что он может измениться только в результате "многоступенчатой" взаимной подстройки атомов друг к другу, что требует во всяком случае намного большего времени, чем, например, движения, происходящие при распространении упругой волны.

В настоящей работе мы предлагаем теоретическое описание плавления названного промежуточного тонкого слоя в рамках теории фазовых переходов Ландау [10].

Индуцированный температурой и сдвигом фазовый переход плавления

Исходным пунктом термодинамической теории фазовых переходов Ландау является выбор параметра порядка φ — величины, которая характеризует качественное изменение состояния тела в точке фазового перехода. В случае плавления естественным кандидатом на роль параметра порядка является предельное значение парной корреляционной функции на бесконечности, или, что эквивалентно, амплитуды периодической части микроскопической функции плотности среды: в жидком состоянии микроскопическая функция плотности однородна и параметр порядка равен нулю; в кристаллическом состоянии функция плотности имеет отличную от нуля периодическую компоненту, отражающую наличие кристаллической решетки. Сдвиговая устойчивость среды непосредственно связана с определенным таким образом параметром порядка: утверждение, что среда находится в кристаллическом состоянии означает не что иное, как то, что любые два соседних молекулярных слоя в нем создают по отношению друг к другу периодический потенциал. "Плавление" же означает исчезновение периодической

компоненты потенциала взаимодействия. В случае чисто гармонической модуляции функции плотности можно показать, что модуль сдвига μ пропорционален квадрату параметра порядка

$$\mu = \varphi^2. \tag{1}$$

При температурах, близких к температуре фазового перехода, разложение плотности свободной энергии по степеням параметра порядка имеет вид

$$f_{\rm therm} = a\varphi^2 + \frac{b}{2}\,\varphi^4. \tag{2}$$

Здесь *а* и *b* — функции термодинамических параметров состояния — температуры и давления. Вблизи критической температуры *T_c*

$$a(T) = \alpha(T - T_c). \tag{3}$$

Функция (2) описывает систему в состоянии с минимальной энергией, т.е. в упруго недеформированном состоянии. В кристаллической фазе вследствие неисчезающей поперечной жесткости системы среда может быть переведена в деформированное метастабильное состояние. Для описания этого состояния необходимо к свободной энергии (2) добавить свободную энергию упругой деформации $\mu \varepsilon_{el}^2/2$. В пространственно неоднородной системе необходимо рассматривать также и разложение по степеням градиентов параметров порядка. Таким образом, полная плотность свободной энергии с учетом (1) может быть записана в виде

$$f = \alpha (T - T_c)\varphi^2 + \frac{b}{2}\varphi^4 + \frac{1}{2}\varphi^2 \varepsilon_{el}^2 + \frac{g}{2}(\nabla \varphi)^2, \quad (4)$$

где ε_{el} есть упругая деформация.³

Упругие напряжения в слое определяются как

$$\sigma_{el} = \frac{\partial f}{\partial \varepsilon_{el}} = \varphi^2 \varepsilon_{el} = \mu \varepsilon_{el}.$$
 (5)

При $T < T_c$ и $\varepsilon_{el} = 0$ коэффициент при второй степени параметра порядка отрицателен, что означает, что тело находится в твердом состоянии с модулем сдвига

$$\mu = \varphi^2 = \frac{\alpha(T_c - T)}{b} \neq 0.$$
 (6)

По мере роста упругих искажений модуль коэффициента в члене второго порядка становится меньше. Соответственно убывают параметр порядка и модуль сдвига

$$\mu = \varphi^2 = \frac{\alpha (T_c - T) - \varepsilon_{el}^2 / 2}{b}.$$
 (7)

При определенном значении деформации

$$\varepsilon_{el,c} = \sqrt{2\alpha(T_c - T)} \tag{8}$$

поперечная жесткость среды становится равной нулю.

³ Отметим, что свободная энергия (4) по своей форме полностью аналогична свободной энергии Гинзбурга–Ландау в теории сверхпроводимости. При этом упругая деформация в (4) играет роль градиента фазы в теории Гинзбурга–Ландау.



Рис. 1. Зависимость упругого напряжения сдвига от упругой деформации в слое. о — экспериментальные данные [7].

Упругое напряжение как функция упругой деформации имеет вид

$$\sigma_{el} = \mu \varepsilon_{el} = \Sigma(\varepsilon_{el})$$

$$= \begin{cases} \frac{\alpha(T_c - T) - \varepsilon_{el}^2/2}{b} \varepsilon_{el}, & \varepsilon_{el} < \varepsilon_{el,c}, \\ 0, & \varepsilon_{el} > \varepsilon_{el,c}. \end{cases}$$
(9)

При $\varepsilon_{el} = \varepsilon_{el}^*$, где

$$\varepsilon_{el}^{*2} = \frac{2}{3} \alpha (T_c - T) = \frac{1}{3} \varepsilon_{el,c}^2, \qquad (10)$$

оно достигает максимального значения

$$\sigma_0 = \frac{1}{b} \left(\frac{2}{3} \alpha (T_c - T) \right)^{3/2}.$$
 (11)

Зависимость (9) представлена на рис. 1 вместе с экспериментальными результатами, взятыми из работы [7]. Отметим, что в эксперименте эта зависимость может быть прослежена только до максимума напряжения, поскольку падающая ветвь зависимости $\sigma(\varepsilon_{el})$ соответствует неустойчивым состояниям системы. Если воздействовать на слой, постепенно повышая сдвиговое напряжение, то при достижении критического значения, даваемого уравнением (1), слой теряет сдвиговую устойчивость. Для анализа его дальнейшей динамики необходимо ввести в рассмотрение пластическую деформацию.

Пластические и вязкие свойства слоя при конечных деформациях

При наличии в среде пластической деформации упругая деформация может быть представлена как разность полной ε и пластической ε_{pl} деформаций

$$\varepsilon_{el} = \varepsilon - \varepsilon_{pl}.\tag{12}$$

Если пластическая деформация изменяется со временем⁴, с ней, вообще говоря, связаны дополнительные вязкие напряжения

$$\sigma_{\rm visc} = \eta \dot{\varepsilon}_{pl},\tag{13}$$

где η — динамическая вязкость.

Полное напряжение в слое равно

$$\sigma = \sigma_{el} + \sigma_{\text{visc}}.$$
 (14)

Можно показать, что пластическое течение в упругом состоянии происходит путем термоактивированного зарождения критических дислокационных колец, энергия которых U_0 обратно пропорциональна действующему напряжению

$$U_0 = A(T)/\sigma. \tag{15}$$

Преодолев этот барьер, дислокации движутся с большими скоростями, определяемыми вязким трением, обусловленным взаимодействием с фононами и электронами [11] и приблизительно пропорциональными действующему напряжению. Соответственно макроскопическая скорость пластической деформации дается законом вида

$$\dot{\varepsilon}_{pl} \propto \sigma e^{-\frac{A(I)}{\sigma kT}}.$$
 (16)

Это выражение показывает, что мы действительно имеем дело с идеально упругим телом в том смысле, что скорость пластической деформации тождественно обращается в нуль в линейном и всех конечных порядках по напряжению (точка $\sigma = 0$ является существенно особой точкой зависимости (16)). Вместе с тем при конечных напряжениях всегда имеется конечная скорость пластической деформации.

Можно показать, что коэффициент A(T) обращается в нуль при критической температуре. Это означает, что в самой точке перехода из твердого состояния в жидкое (при $\varepsilon_{el} = \varepsilon_{el,c}$) скорость пластической деформации меняется непрерывно. Поэтому для качественного анализа мы предположим, что упругая и пластическая деформации вблизи точки перехода связаны линейным релаксационным соотношением

$$\dot{\varepsilon}_{pl} = \varepsilon_{el} / \tau, \tag{17}$$

где τ есть феноменологический коэффициент, имеющий смысл характерного времени релаксации внутренних напряжений (максвелловское время релаксации).

Переход слоя из упругого в вязкое состояние

Используя уравнения (5), (7), (9) и (17), запишем

$$\sigma = \Sigma(\varepsilon_{el}) + \frac{\eta}{\tau} \varepsilon_{el}.$$
 (18)

Журнал технической физики, 2001, том 71, вып. 5

⁴ Возможность протекания пластической деформации в упругом слое при конечных упругих деформациях связана с тем, что упруго деформированное состояние является метастабильным и при конечных температурах возможна термоактивированная релаксация упругих напряжений.



Рис. 2. Зависимости напряжения сдвига от упругой деформации в слое, претерпевающем фазовый переход плавления. a — случай большой вязкости ($\frac{\eta}{2\tau} \frac{\varepsilon_{el,c}}{\sigma_0} = 20$), b — случай малой вязкости ($\frac{\eta}{2\tau} \frac{\varepsilon_{el,c}}{\sigma_0} = 4$).



Рис. 3. Скорость пластического течения как функции напряжения сдвига при нагрузке и разгрузке слоя, полученная с помощью (18) и (17) (сплошная кривая). При использовании более реалистичного закона пластического течения вида (16) получилась бы зависимость, схематически показанная пунктиром.

График этой зависимости схематически представлен на рис. 2 при двух различных значениях параметра η/τ , соответствующих двум возможным сценариям плавления сдвигом. В первом случае при повышении напряжения в точке *1* происходит скачкообразное плавление слоя и система переходит в точку *2*, соответствующую ее вязкому течению. Дальнейшее повышение напряжения ведет к монотонному росту скорости деформации. При уменьшении напряжения слой остается в жидком состоянии до точки *4*, в которой он скачком затвердевает (переход в точку *5*). Соответствующая диаграмма в координатах ($\dot{\varepsilon}_{pl}$, σ) представлена на рис. 3. Аналогичное гистерезисное поведение наблюдалось в экспериментах [7,8] и компьютерных симуляциях [6].

При очень большой вязкости (или малом времени релаксации τ) зависимость $\sigma(\varepsilon_{el})$ может не иметь экс-

тремумов, как показано на рис. 2 (кривая *a*). В этом случае "плавление" протекает непрерывно и приводит к непрерывному и монотонному возрастанию скорости пластической деформации с напряжением.

Флуктуационный вклад в упругие напряжения в жидкой фазе

Интересно отметить, что сильные флуктуации параметра порядка вблизи точки перехода приводят к наличию "упругого" вклада в напряжение также и выше температуры перехода, в жидкой фазе. Действительно, усредняя уравнение (5), находим

$$\sigma_{el,\,\rm fluct} = \left\langle \varphi^2 \right\rangle \varepsilon_{el}.\tag{19}$$

Среднее значение $\langle \varphi^2 \rangle$ в жидкой фазе вне флуктуационной области дается выражением [10]

$$\langle \varphi^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \langle |\varphi_k|^2 \rangle \frac{Ldk}{2\pi},$$
 (20)

где

$$|\varphi_k|^2 \rangle = \frac{k_B T}{L 2 \left[\alpha (T - T_c) + g k^2\right]},\tag{21}$$

*k*_B есть постоянная Больцмана, *L* — протяженность системы в направлении сдвига.

Уравнения (19)–(21) определяют флуктуационный вклад в полное напряжение выше критической температуры. Аналогичный вклад имеется ниже точки фазового перехода. Отметим, что при наличии внешнего напряжения флуктуации в направлениях, перпендикулярных направлению сдвига, оказываются подавленными в силу нарушения симметрии. Именно с этим связано то обстоятельство, что интегрирование в (20) производится по единственной компоненте волнового вектора (в направлении сдвига). Подстановка (21) в (20) приводит к следующему результату для величины флуктуационной компоненты параметра порядка:

$$\langle \varphi^2 \rangle = \frac{k_B T}{4\sqrt{g\alpha(T - T_c)}}.$$
 (22)

Отметим, что флуктуации силы трения носят принципиально различный характер при "прямом" и "обратном" переходах. При увеличении напряжения статическая упругая деформация изменяется скачком от значения, соответствующего максимуму напряжения в упругом состоянии, до значения, соответствующего вязкому течению слоя (переход из точки 1 в точку 2 на рис. 2), поэтому слой ни при каких напряжениях не находится вблизи точки фазового перехода. При уменьшении же напряжения затвердевание слоя происходит в точке, соответствующей фазовому переходу в упругое состояние. Вблизи этой точки флуктуации должны аномально возрастать, а в самой точке перехода должна наблюдаться



Рис. 4. Скорость пластического течения как функция температуры вблизи температуры плавления.

масштабная инвариантность флуктуаций [10]. Эти выводы полностью подтверждаются измерениями флуктуаций силы трения вблизи перехода затвердевания слоя [12].

Найдем зависимость скорости пластической деформации при малых напряжениях как функцию температуры при температурах выше температуры фазового перехода. В этом случае напряжение дается выражением

$$\sigma = \left\langle \varphi^2 \right\rangle \varepsilon_{el} + \frac{\eta}{\tau} \varepsilon_{el} = \frac{k_B T}{4\sqrt{g\alpha(T - T_c)}} \varepsilon_{el} + \frac{\eta}{\tau} \varepsilon_{el}.$$
 (23)

Для скорости пластической деформации с помощью (17) получаем

$$\dot{\varepsilon}_{pl} = \frac{\sigma}{\eta} \frac{1}{1 + \sqrt{t_0/(T - T_c)}},\tag{24}$$

где

$$t_0 = \frac{(\tau k_B T_c)^2}{16\eta^2 g \alpha}.$$
 (25)

Зависимость (24) представлена на рис. 4. Аналогичные зависимости наблюдаются в компьютерных экспериментах [6].

Кинетика установления равновесного параметра порядка

Если температура или деформация слоя изменяются скачком, то требуется определенное время для того, чтобы параметр порядка принял новое равновесное значение. Кинетика параметра порядка может быть определена из следующих соображений. Производная $-\partial f/\partial \varphi$ определяет обобщенную термодинамическую силу, стремящуюся приблизить параметр порядка к его равновесному значению. Вблизи точки фазового перехода эта производная мала, и мы можем записать линейное по термодинамической силе кинетическое уравнение

$$\dot{\varphi} = -\gamma \frac{\partial f}{\partial \varphi},\tag{26}$$

где γ есть кинетический коэффициент, имеющий в нашем случае размерность частоты.

В явном виде оно имеет вид

$$\dot{\varphi} = -\gamma \Big(2\alpha (T - T_c)\varphi + 2b\varphi^3 + \varphi \varepsilon_{el}^2(t) \Big).$$
(27)

Проанализируем на основе этого кинетического уравнения экспериментальные результаты, полученные в В работе [7] исследовались тонкие работах [7,13]. слои жидких смазок, имеющих молекулы в виде линейных цепочек: 3-метил-андекан (= CH₃-C₁₁), алкан, имеющий 11 CH2 групп и одну метильную группу у третьего атома углерода, а также перфлуоро-гепталин [CF₃O(CF₂CF₂O)₇CF₃]. Тонкий слой смазки находился между двумя атомно-гладкими поверхностями слюды, одна из которых была согнута в цилиндр и наклеена на стеклянную линзу. Поверхности слюды приводились в периодическое движение относительно друг друга с частотой от 1 до 250 Hz, при этом измерялись сила и относительное перемещение поверхностей. В упругой области отклик слоя в течение одного периода был почти строго линейным. Вместе с тем отклик плавно изменялся от периода к периоду с характерным временем релаксации от 10 до 30 s для CH₃-C₁₁. Равновесное значение модуля упругости монотонно убывало с ростом амплитуды колебаний. Очевидно, что в рассматриваемом случае время релаксации параметра порядка намного превышало период колебания. В эксперименатх с другими полимерными смазками, например скваланом С₃₀Н₆₂, имеющим глобулярные молекулы, время релаксации было, напротив, меньше одного периода колебаний, так что нагрузку можно было рассматривать как квазистатическую [13].

Покажем, что установившееся среднеквадратичное значение параметра порядка как функция среднеквадратичного значения упругой деформации может быть найдено в общем виде независимо от соотношения периода воздействия и времени релаксации параметра порядка.

Поделив уравнение (27) на φ и приняв во внимание, что $\dot{\varphi}/\varphi \equiv \partial \ln \varphi/\partial t$, можно представить уравнение (27) в виде

$$\frac{\partial \ln \varphi}{\partial t} = -\gamma \Big(2\alpha (T - T_c) + 2b\varphi^2 + \varepsilon_{el}^2(t) \Big).$$
(28)

Если $\varepsilon_{el}(t)$ есть периодическая функция времени, то и решение уравнения (28) будет асимптотически периодической функцией времени. Усредняя (28) по одному периоду и принимая во внимание, что $\langle \partial \ln \varphi / \partial t \rangle = 0$ в силу периодичности φ , получим

$$\langle \varphi^2 \rangle = \frac{\alpha (T_c - T) - \langle \varepsilon_{el}^2 \rangle / 2}{b}.$$
 (29)

При $\langle \varepsilon_{el}^2 \rangle$, большем критического значения $2\alpha |T_c - T|$, среднее значение $\langle \varphi^2 \rangle \equiv 0$. Уравнение (29) аналогично уравнению (9) связывает, однако, в случае периодического воздействия средние по времени значения $\langle \varphi^2 \rangle$ и $\langle \varepsilon_{el}^2 \rangle$. Мы видим, что при периодическом воздействии слой претерпевает такой же фазовый переход плавления,



Рис. 5. Типичный отклик слоя на периодическое воздействие. Асимметрия связана с наличием третьей гармоники в отклике слоя (см. (34)).

как и в случае стационарного воздействия. При этом в точке перехода амплитудное значение ε_{el} превышает критическое значение перехода $\varepsilon_{el,c}$ при статическом нагружении. Именно такое поведение наблюдается в эксперименте [7].

Если частота воздействия намного больше обратного времени релаксации, то решение уравнения (27) или эквивалентного ему уравнения (28) легко найти в явном виде. Так, в первом порядке по параметру γ/ω имеем

$$\varphi(t) = \varphi_0 \bigg\{ 1 - \gamma \int_0^t \Big(\varepsilon_{el}^2(t) - \big\langle \varepsilon_{el}^2 \big\rangle \Big) dt \bigg\}.$$
(30)

Подставляя

$$\varepsilon_{el}(t) = \sqrt{2\left\langle \varepsilon_{el}^2 \right\rangle} \sin \omega t,$$
 (31)

найдем

$$\varphi(t) = \varphi_0 \left\{ 1 - \frac{\gamma}{2\omega} \left\langle \varepsilon_{el}^2 \right\rangle \sin 2\omega t \right\}.$$
 (32)

Условие применимости этого разложения очевидно имеет вид

$$\frac{\gamma}{2\omega} \left\langle \varepsilon_{el}^2 \right\rangle \ll 1. \tag{33}$$

Напряжение $\sigma(t) = \varphi^2(t)\varepsilon(t)$ в линейном по параметру $\gamma/2\omega$ приближении дается выражением

$$\sigma(t) = \varphi_0^2 \sqrt{2 \langle \varepsilon_{el}^2 \rangle} \Big[\sin \omega t + \frac{\gamma}{2\omega} \langle \varepsilon_{el}^2 \rangle \cos \omega t \\ - \frac{\gamma}{2\omega} \langle \varepsilon_{el}^2 \rangle \cos 3\omega t \Big].$$
(34)

Оно имеет как синфазную с $\varepsilon(t)$ компоненту, так и компоненту, сдвинутую по фазе на $\pi/2$, которые определяют соответственно упругую (μ) и диссипативную (μ') части модуля сдвига

$$\mu = \varphi_0^2,$$

$$\mu' = \varphi_0^2 \frac{\gamma}{2\omega} \left\langle \varepsilon_{el}^2 \right\rangle = \mu \frac{\gamma}{2\omega} \left\langle \varepsilon_{el}^2 \right\rangle.$$
(35)

Журнал технической физики, 2001, том 71, вып. 5

Если в виде гармонической функции задано напряжение

$$\sigma = \sqrt{2} \left\langle \sigma^2 \right\rangle \sin \omega t, \tag{36}$$

то для деформации получаем

$$\varepsilon(t) = \frac{\sqrt{2\langle\sigma_{el}^2\rangle}}{\varphi_0^2} \left[\sin\omega t - \frac{\gamma}{2\omega} \frac{\langle\sigma_{el}^2\rangle}{\varphi_0^4} \cos\omega t + \frac{\gamma}{2\omega} \frac{\langle\sigma_{el}^2\rangle}{\varphi_0^4} \cos 3\omega t\right].$$
(37)

Обратим внимание на наличие в отклике третьей гармоники, имеющей такую же амплитуду, как и диссипативная компонента деформации. Наличие в отклике слоя сквалана при периодическом нагружении сильно выраженной третьей гармоники (причем имеющей фазу, совпадающую с даваемой уравнением (37)) было установлено в [13]. Характерная форма отклика при $\gamma \langle \sigma_{el}^2 \rangle / 2\omega \varphi_0^4 = 1/3$ представлена на рис. 5.

Релаксация параметра порядка при заданном напряжении

Часто в эксперименте остается неизменным не смещение, а внешнее приложенное напряжение. Выразив из условия постоянства напряжения

$$\sigma = \varphi^2 \varepsilon_{el} = \text{const} \tag{38}$$

упругую деформацию как функцию параметра порядка и подставив ее в (27), придем к кинетическому уравнению

$$\dot{\varphi} = -\gamma \left[2\alpha (T - T_c)\varphi + 2b\varphi^3 + \frac{\sigma^2}{\varphi^3} \right], \qquad (39)$$

определяющему динамику параметра порядка при заданном напряжении. Введя безразмерные переменные

$$\tilde{\varphi} = \varphi/\varphi_0, \quad \tilde{\sigma} = \sigma/\sigma_0, \quad \tilde{t} = t/t_0,$$
 (40)

где $\varphi_0 = (\alpha(T_c - T))^{1/2}$ есть равновесное значение параметра порядка в отсутствие деформации (см. (6)), $\sigma_0 = (1/b) (2/3 \alpha(T_c - T))^{3/2}$ есть максимально достижимое стационарное упругое напряжение в слое, даваемое уравнением (11), а $t_0 = (2\alpha(T_c - T)\gamma)^{-1}$ есть характерное время релаксации параметра порядка к равновесному значению, можно переписать (39) в виде

$$\frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{t}} = \tilde{\varphi} - \tilde{\varphi}^3 - \frac{4}{27} \frac{\tilde{\sigma}^2}{\tilde{\varphi}^3}.$$
(41)

Функция, стоящая в правой части этого уравнения, показана на рис. 6 при нескольких значениях безразмерного напряжения. В отсутствие внешнего напряжения ($\tilde{\sigma} = 0$) равновесное значение, даваемое точкой пересечения соответствующей кривой с осью абсцисс,



Рис. 6. Скорость изменения приведенного параметра порядка как функция параметра порядка.



Рис. 7. Кинетика модуля свдига (квадрата параметра порядка) при напряжениях ниже критического, критическом и выше критического.

равно $\tilde{\varphi} = 1$. Если теперь быстро увеличить напряжение до значения $\tilde{\sigma} = 0.5$, параметр порядка будет убывать, причем кинетика приближения к равновесному значению будет иметь экспоненциальный характер. При повышении напряжения до критического значения $\tilde{\sigma} = 1$ кинетика параметра порядка вблизи точки равновесия, находящейся при $\tilde{\varphi}^* = \sqrt{2/3}$, будет определяться уравнением

$$\frac{\partial(\tilde{\varphi} - \tilde{\varphi}^*)}{\partial \tilde{t}} = -6\sqrt{2/3}(\tilde{\varphi} - \tilde{\varphi}^*)^2.$$
(42)

Его решение

$$\tilde{\varphi}(t) = \frac{\tilde{\varphi}^*}{1 + 6\sqrt{2/3}\,\tilde{\varphi}^* t} \tag{43}$$

показывает, что при критическом напряжении приближение к равновесному значению происходит по степенному закону.

При еще больших напряжениях производная $\partial \tilde{\varphi} / \partial \tilde{t}$ остается отрицательной при всех значениях параметра порядка и он убывает, пока не достигнет нулевого значения. Очевидно, что это убывание происходит с ускорением и система достигнет нулевого значения параметра порядка за конечное время. Действительно, при малых значениях параметра порядка наибольший вклад дает

последний член в уравнении (41), и оно может быть переписано в виде

$$\frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{t}} = -\frac{4}{27} \frac{\tilde{\sigma}^2}{\tilde{\varphi}^3}.$$
(44)

Его решение имеет вид

$$\tilde{\varphi}^2 = \sqrt{\tilde{\varphi}(0)^4 - \frac{16}{27}\,\tilde{\sigma}^2 t},\tag{45}$$

подтверждающий сделанное выше утверждение.

Численные решения уравнения (41) при критическом напряжении ($\tilde{\sigma} = 1$), а также напряжениях, несколько меньших и несколько бо́льших критического, представлены на рис. 7. Представленная кинетика имеет поразительное сходство с наблюдавшейся экспериментально [7]. Тот факт, что в [7] измерения проводились при действии переменного напряжения, не влияет на применимость изложенных выше результатов. Так, можно показать, что при условии, что частота воздействия намного превышает обратное время релаксации параметра порядка (а именно этот случай имел место в экспериментах, описанных в [7]), уравнение (41) сохраняет силу, если понимать в нем под $\tilde{\varphi}$ среднее по периоду значение параметра порядка, а под $\tilde{\sigma}^2$ — среднеквадратичное значение напряжения.

Отметим, что вблизи точки $\varphi = 0$ соотношение (38), а вместе с ним и кинетическое уравнение (39), строго говоря, становятся неприменимыми. С учетом вязкости вместо (38) имеет место

$$\varepsilon_{el} = \frac{\sigma}{\varphi^2 + \eta/\tau},\tag{46}$$

а кинетическое уравнение вблизи нулевого значения параметра порядка приобретает вид (мы опять перешли к исходным размерным переменным)

$$\dot{\varphi} = -\gamma \frac{\sigma^2}{(\varphi^2 + \eta/\tau)^2} \,\varphi. \tag{47}$$

Очевидно, что при

$$\varphi^2 < \eta/\tau \tag{48}$$

характер кинетики изменяется от корневого, даваемого уравнением (45), к экспоненциальному с характерным временем релаксации τ'

$$\frac{1}{\tau'} = \frac{\gamma \sigma^2}{(\eta/\tau)^2}.$$
(49)

Кинетика перехода в твердое состояние

Если в эксперименте поддерживается постоянное полное напряжение, то кинетическое уравнение с учетом конечной скорости пластической деформации получается из (27) подстановкой в него (46) и имеет вид

$$\dot{\varphi} = -\gamma \left[2\alpha (T - T_c)\varphi + 2b\varphi^3 + \varphi \frac{\sigma^2}{(\varphi^2 + \eta/\tau)^2} \right].$$
(50)

Перейдя опять к безразмерным переменным (40), приведем его к виду

$$\frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{t}} = \tilde{\varphi} - \tilde{\varphi}^3 - \frac{4}{27} \frac{\tilde{\sigma}^2 \tilde{\varphi}}{(\tilde{\varphi}^2 + k)^2},\tag{51}$$

где

$$k = \frac{\eta}{\tau} \frac{1}{\varphi_0^2}.$$
 (52)

Линеаризация уравнения (50) вблизи точки $\tilde{\varphi} = 0$ показывает, что жидкое состояние становится неустойчивым при

$$\tilde{\sigma} = \frac{3}{2}\sqrt{3k}.$$
(53)

Таким образом, если $k \ll 2/3\sqrt{3}$, то напряжение затвердевания будет много меньше напряжения плавления.

Кинетику затвердевания проанализируем в предельном случае, когда напряжение от критического значения (53) скачком уменьшается до нуля. Решение кинетического уравнения (50) при $\tilde{\sigma} = 0$ дается в неявном виде уравнением

$$\ln \frac{\tilde{\varphi}}{\tilde{\varphi}(0)} - \frac{1}{2} \ln \frac{1 - \tilde{\varphi}}{1 - \tilde{\varphi}(0)} - \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \tilde{\varphi}}{1 + \tilde{\varphi}(0)} = \tilde{t}.$$
 (54)

Соответствующая зависимость приведенного модуля сдвига $\tilde{\varphi}^2$ от времени при начальном значении $\tilde{\varphi}^2(0) = 0.1$ представлена на рис. 8.

Условия устойчивости стационарного скольжения

Динамика любой трибологической системы определяется не только силами трения, действующими непосредственно в плоскости скольжения, но также и упругими свойствами системы в целом. Последние могут быть во многих случаях описаны в рамках следующей модели,



Рис. 8. Кинетика возрастания модуля сдвига после снятия напряжения.



Рис. 10. Зависимость скорости пластической деформации от упругой деформации для разных значений энергии активации. Цифры у кривых — значения параметра U_0/k_BT .

схематически представленной на рис. 9. Пружина, константу упругости которой обозначим через k_s , связана с блоком массы M, лежащим на плоской поверхности. Площадь контакта блока с поверхностью обозначим через A. Свободный конец пружины движется с постоянной скоростью v_0 . Уравнение движения блока имеет вид

$$M\ddot{x} = k_s(v_0 t - x) - F_0, \tag{55}$$

где *F*₀ есть сила трения

$$F_0 = A(\sigma_{el} + \sigma_{\text{visc}}). \tag{56}$$

Для скорости пластического течения, определяющей вязкий вклад в напряжение, будем использовать аппроксимацию

$$\dot{\varepsilon}_{pl}(\varepsilon_{el}) = \begin{cases} \frac{1}{\tau} e^{-\frac{U_0}{k_B T} \frac{(1-\tilde{\varepsilon}^2)}{\tilde{\varepsilon}}} & \tilde{\varepsilon} < 1, \\ \frac{\tilde{\varepsilon}}{\tau}, & \tilde{\varepsilon} > 1, \end{cases}$$
(57)

которую можно обосновать, используя представления о термоактивированном зарождении дислокаций. Вид этой зависимости при различных значениях параметра U_0/k_BT представлен на рис. 10. Обозначив толщину слоя через *d*, уравнение движения с использованием (54), (57) и соотношения $x = d\varepsilon$, а также в пренебрежении инерционным членом принимает вид

$$k_s(v_0 t - x) = A\left(\sigma_{el} + \frac{\eta}{\tau} R(\varepsilon_{el}/\varepsilon_{el,c})\right).$$
(58)

Дифференцируя уравнение (12) по времени и учитывая (57), получим

$$\dot{x} = \dot{\varepsilon}_{el}d + \frac{1}{\tau}R(\varepsilon_{el}/\varepsilon_{el,c})d.$$
(59)

Кинетическое уравнение (27) можно привести к виду

$$\dot{\mu} = -2\gamma \left[\left(\varepsilon_{el}^2 - \varepsilon_{el,c}^2 \right) \mu + 2b\mu^2 \right].$$
 (60)

Уравнения (58)–(60) полностью определяют динамику движения блока по поверхности. Стационарные решения этой системы уравнений удовлетворяют следующим трем уравнениям:

$$\frac{1}{\tau}R(\varepsilon_{el}/\varepsilon_{el,c})d = v_0, \tag{61}$$

$$\mu = \frac{\varepsilon_{el}^2 - \varepsilon_{el,c}^2}{2b} H\left(1 - \frac{\varepsilon_{el}}{\varepsilon_{el,c}}\right),\tag{62}$$

$$-k_{s} = A\left(\varepsilon_{el}\mu + \frac{\eta}{\tau}R\left(\frac{\varepsilon_{el}}{\varepsilon_{el,c}}\right)\right).$$
 (63)

Здесь H(x) — функция Хевисайда, $\xi = x - v_0 t$.

Для исследования линейной устойчивости этого решения линеаризуем систему уравнений (58)–(60) вблизи стационарного решения (61)–(63)

$$d\delta \dot{\varepsilon}_{el} + \frac{d}{\tau \varepsilon_{el,c}} R'(\varepsilon_{el}/\varepsilon_{el,c}) \delta \varepsilon_{el} = \delta \dot{\xi}, \qquad (64)$$

$$\delta\dot{\mu} = -2\gamma \Big(\big(\varepsilon_{el}^2 - \varepsilon_{el,c}^2\big)\delta\mu + 2\varepsilon_{el}\mu\delta\varepsilon_{el} + 4b\mu\delta\mu \Big), \quad (65)$$

$$-k_{s}\delta\xi = A\left(\delta\mu\varepsilon_{el} + \mu\delta\varepsilon_{el} + \frac{\eta}{\tau\varepsilon_{el,c}}R'\delta\varepsilon_{el}\right).$$
 (66)

Подставляя в (64)–(66)

$$\delta \varepsilon_{el}, \, \delta \mu, \, \delta \xi \propto e^{pt},$$
 (67)

придем к следующему условию разрешимости системы уравнений (64)–(66):

$$Sp^2 + Np + Q = 0,$$
 (68)

где

$$S = k_s d + A \left(\mu + \frac{\eta}{\tau \varepsilon_{el,c}} R' \right), \tag{69}$$

$$N = \left(k_{s}d + A\left(\mu + \frac{\eta}{\tau\varepsilon_{el,c}}R'\right)\right) \times \left(2\gamma \left|\varepsilon_{el}^{2} - \varepsilon_{el,c}^{2}\right|\right) + k_{s}d\frac{R'}{\tau\varepsilon_{el,c}} - 4A\gamma\mu\varepsilon_{el}^{2}, \quad (70)$$

$$Q = k_s d \frac{R'}{\tau \varepsilon_{el,c}} 2\gamma \left| \varepsilon_{el}^2 - \varepsilon_{el,c}^2 \right|.$$
(71)

Условие устойчивости решений состоит в том, чтобы все коэффициенты уравнения (68) имели одинаковый знак. Поскольку *S* и *Q* всегда положительны, то это условие сводится к требованию положительности коэффициента N. Уравнение N = 0 определяет, следовательно, границу, разделяющую на плоскости (ε_{el}, k_s) области стационарных и нестационарных движений. Разрешая его относительно k_s и учитывая (62), найдем уравнение кривой, ограничивающей область стационарных состояний,

$$\frac{k_s d}{A\mu_0} = \frac{\frac{2\tilde{\varepsilon}(1-\tilde{\varepsilon}^2)H(1-\tilde{\varepsilon}) - \left\{(1-\varepsilon^2)H(1-\tilde{\varepsilon}) + \frac{\eta}{\tau\mu_0\varepsilon_{el,c}}R'\right\}|1-\tilde{\varepsilon}^2|}{|1-\tilde{\varepsilon}^2| + \frac{1}{2\gamma\tau\varepsilon_{el,c}^3}R'}.$$
 (72)

Вид границы устойчивых состояний в координатах $(k_s, \dot{\varepsilon}_{pl})$ можно получить, решив уравнение (57) относительно $\tilde{\varepsilon}$ и подставив эту функцию $\tilde{\varepsilon} = \tilde{\varepsilon}(\dot{\varepsilon}_{pl})$ в (72). В пределе больших значений параметра U_0/k_BT (72) может быть представлена в простой аналитической форме. Для этого заметим, во-первых, что

$$R' = \frac{U_0}{kT} \frac{1 + \tilde{\varepsilon}^2}{\tilde{\varepsilon}^2} \tau^{-1} R = \frac{U_0}{kT} \frac{1 + \tilde{\varepsilon}^2}{\tilde{\varepsilon}^2} \dot{\varepsilon}_{pl}.$$
 (73)

Далее, при условии $U_0/k_BT \gg 1$ скорость пластической деформации существенно отлична от нуля только



Рис. 11. *а, b* — кривые, определяющие области стационарного движения. Движение стационарно в области выше соответствующей кривой и нестационарно ниже кривой. Цифры у кривых — значения параметра U_0/k_BT . Сплошные кривые — точное решение уравнения (72), штриховые — приближенное решение (74). k_2 : a = 1.0, b = 10.

Журнал технической физики, 2001, том 71, вып. 5

в непосредственной близости к критическому значению $\tilde{\varepsilon} = 1$ и мы вправе заменить везде в (72) $\tilde{\varepsilon}$ на ее критическое значение за исключением членов, содержащих

$$(1- ilde{arepsilon}^2)pprox -rac{k_BT}{U_0}\ln(\dot{arepsilon}_{pl} au)$$

В результате приходим к уравнению

$$\frac{k_{sd}}{2A\mu_{0}} = \frac{-\ln(\dot{\varepsilon}_{pl}\tau)\left(1 - k_{1}(\dot{\varepsilon}_{pl}\tau)\right)}{-\ln(\dot{\varepsilon}_{pl}\tau) + k_{2}(\dot{\varepsilon}_{pl}\tau)},$$
(74)

где

$$k_1 = \frac{\eta}{\tau \mu_0 \varepsilon_{el,c}} \frac{U_0}{k_B T},\tag{75}$$

$$k_2 = \frac{1}{\gamma \tau \varepsilon_{el,c}^3} \left(\frac{U_0}{k_B T}\right)^2 \tag{76}$$

Диаграмма устойчивости стационарного движения представлена на рис. 11.

О физической природе фазового перехода плавления сдвигом

Возвращаясь к вопросу о возможности перехода второго рода между кристаллическим и жидким состояниями, подчеркнем, что специфика этого перехода состоит в нашем случае в том, что он происходит в условиях, в которых симметрия как кристаллического, так и жидкого состояний существенно изменена, во-первых, наличием ограничивающих твердых тел и, во-вторых, наличием упругой деформации. Ориентация твердых поверхностей определяет выделенную плоскость, а направление сдвига определяет выделенное направление в этой плоскости. Исчезновение параметра порядка и связанное с ним исчезновение модуля сдвига физически заключается в том, что микроскопическая плотность, периодическая в кристаллическом состоянии, становится однородной в жидком [14]. Выделенность направления сдвига делает возможной ситуацию, в которой в результате "плавления" модуляция микроскопической плотности исчезает сначала только в направлении сдвига. Если такая возможность действительно реализуется, то "плавление" имеет своеобразный одномерный характер. Имеет ли место в действительности такое одномерное плавление в упомянутых экспериментах, можно было бы выяснить экспериментально, исследовав направление ориентации атомных слоев после плавления сдвигом и повторного затвердевания слоя при уменьшающейся нагрузке.

Покажем, что названное частичное "одномерное плавление" может происходить как фазовый переход второго рода. При этом мы следуем аргументам Ландау [14], модифицируя их к случаю анизотропной системы.

Обозначим через $\delta \rho$ изменение микроскопической плотности слоя при переходе из кристаллического состояния в состояние "расплавленного сдвигом", а через x — координату в направлении сдвига. $\delta \rho$ как функция от x

равна нулю в расплавленном состоянии и отлична от нуля в кристаллическом. Представим $\delta \rho$ в виде разложения по плоским волнам

$$\delta \rho = \sum_{k} b_k e^{ikx},\tag{77}$$

где $k = 2\pi n/a$, *n* есть целое число, *a* — период решетки в направлении *x*, причем из суммирования исключен член с k = 0. Поскольку $\delta \rho$ действительна, то должно быть

$$b_k = b_{-k}^*,\tag{78}$$

где * обозначает комплексное сопряжение.

Разложение свободной энергии по степеням $\delta \rho$ содержит члены вида

$$b_{k_1}, b_{k_2}, b_{k_3}, \dots$$
 (79)

Для того чтобы свободная энергия была инвариантна по отношению к трансляциям, необходимо, чтобы $k_1 + k_2 + k_3 + \ldots = 0$. Отсюда следует, что члены второго порядка содержат только произведения $b_k b_{-k}$ или, согласно (78), $|b_k|^2$. Разложение свободной энергии имеет, следовательно, вид

$$f = \sum_{k} A_k |b_k|^2.$$
(80)

Здесь A_k есть постоянные, зависящие от температуры и упругой деформации. Выше точки плавления f имеет минимум для всех A_k , т. е. все A_k положительны. В точке непрерывного фазового перехода член второго порядка должен обратиться в нуль при отличных от нуля $\delta\rho$. Это означает, что в точке перехода один из коэффициентов A_k должен обратиться в нуль, т.е. кривая A(k) касается оси абсцисс. Таким образом, в точке перехода возникает модуляция плотности с одной единственной определенной длиной волны, определяемой значением k_0 , при котором A_k обращается в нуль.

В соответствии с теорией Ландау [14] члены более высокого порядка могут теперь быть записаны в виде (79), где суммирование идет только по волновым векторам, при которых возникает неустойчивость. Легко видеть, что члены третьего порядка в разложении свободной энергии отсутствуют, поскольку никакая сумма трех волновых векторов из набора $\{k_0, -k_0\}$ не равна нулю. Но условие возможности непрерывного фазового перехода как раз и состоит в отсутствии членов третьего порядка в разложении свободной энергии! Исчезновение модуляции микроскопической плотности в нормальном к скольжению направлении (при большем значении деформации сдвига) является так же "одномерным фазовым переходом" и может происходить как фазовый переход второго рода.

Мы приходим к выводу, что специфическая симметрия тонких слоев, подвергнутых сильной сдвиговой деформации, приводит в отличие от ситуации, имеющей место при плавлении путем повышения температуры, к возможности двух переходов "плавления", причем оба могут происходить путем фазового перехода второго рода: в результате первого перехода модуляция плотности исчезает только в направлении сдвига (одномерное плавление), а в результате второго — также и в нормальном направлении (полное плавление). Хотя нам неизвестны эксперименты, которые давали бы прямое подтверждение сделанным выводам, компьютерное моделирование показывает, что переход из расплавленного состояния в твердое действительно часто происходит путем двух последовательных фазовых переходов [6].

Заключение

Представления, развитые в настоящей работе, естественным образом объясняют экспериментально наблюдавшиеся особенности кинетики плавления сдвига и затвердевания тонких слоев смазочных веществ. Принципиально важным является введение, с одной стороны, понятия неравновесного модуля сдвига, а с другой стороны, неравновесного параметра порядка как более фундаментальной величины, чем модуль сдвига. Именно для параметра порядка могут быть записаны аналитические в точке перехода кинетические уравнения. Введение этих двух понятий позволяет естественным образом интерпретировать, с одной стороны, линейный отклик системы при быстрых периодических воздействиях, а с другой стороны, наличие фазового перехода при возрастании амплитуды переменного воздействия. Совпадение полученных зависимостей изменения модуля сдвига со временем при прямом и обратном переходах с экспериментальными данными показывает, что наблюдаемые экспериментально особенности кинетики плавления тонких слоев могут быть описаны исходя из представления о том, что плавление сдвигом происходит в результате фазового перехода второго рода при возрастании степени упругой деформации слоя.

Автор благодарен Бо Перссону за обсуждение работы и приглашение посетить Научный центр Юлиха (ФРГ) с исследовательским визитом, во время которого была выполнена эта работа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и технологии Германии (BMBF) в рамках совместного немецко-израильского проекта "Novel Tribological Strategies from Nano- to Meso-Scales".

Список литературы

- Erlandson R., Hadziioannou G., Mate C.M. et al. // J. Chem. Phys. 1988. Vol. 89. P. 5190.
- [2] Krim J., Widom A. // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 38. P. 12184.
- [3] Israelashvili J.N. // Surf. Sci. Rpt., 1992. Vol. 14. P. 109.
- [4] Persson B.N.J. Sliding Friction. Physical Principles and Applications. Berlin; Heidelberg: Springer Verlag, 1998.
- [5] Fundamentals of friction: Makroscopic and Microscopic Processes / Ed. I.L. Singer, H.M. Pollock. Kluver, Dordrecht, 1992.

- [7] Reiter G., Demirel A.L., Peanasky J. et al. // Physics of Sliding Friction / Ed. B.N.J. Persson, E. Tosatti. P. 119–138.
- [8] Demirel A.L., Granik S. // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 109. N 16. P. 6889–6897.
- [9] Thomson P.A., Robbins M.O., Grast G.S. // Israel J. Chem. 1995. Vol. 35. P. 93–106.
- [10] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976.
- [11] Seeger A. // Handbuch der Physik / Ed. S. Flügge. Vol. VII/2. Berlin; Heidelberg; New York, 1958. P. 1.
- [12] Demirel A.L., Granik S. // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77. N 21. P. 4330–4333.
- [13] Reiter G., Demirel A.L., Peanasky J. et al. // J. Chem. Phys. 1994. Vol. 101. N 3. P. 2606–2615.
- [14] Landau L.D. On the Theory of Phase Transformations II. JETP. 1937. Vol. 11. P. 627. Collected Papers of L.D. Landau. Gordon and Breach, Science Publishers, 1967, Paper N 29. Pt II.