

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Matematički odjel

Krešimir Burazin

Varijacijska teorija faznih prijelaza

Diplomski rad

Zagreb, prosinca 1999.

Predgovor

Martenzitični fazni prijelaz je oučen u mnogim kovinama, slitinama, keramici, čak i u nekim biološkim sustavima. To je prijelaz iz čvrstog u čvrsto stanje kod kojeg se rešetka molekularne strukture naglo mijenja na nekoj temperaturi. Ta promjena je bezdifuzijska i temelji se na preuređenju atoma unutar rešetke materijala. Ovakva promjena strukture ima mnoge tehnološke implikacije. Najstarija, i do sada najpoznatija, je uloga koju ovakav prijelaz ima u čvrstoći čelika. Također, u novije vrijeme dosta se pažnje posvećuje materijalima koji imaju mogućnost *pamćenja* svog oblika (*shape memory effect*), koji je također posljedica martenzitičnog faznog prijelaza.

U prvom poglavlju je dan kratak pregled dijela teorije kristala, te uveden pojam Bravaisove rešetke. U drugom poglavlju dana je teorija Balla i Jamesa o linearnom prijelazu jednog tipa rešetke u drugi tip, te opisano kako prijeći sa skala kristalne rešetke na skalu gdje vrijede jednadžbe mehanike kontinuuma (model nelinearnog elastičnog tijela). U zadnjem poglavlju su dani neki nužni uvjeti na strukturu martenzita, te je na nekoliko primjera pokazano da materijal stvara mikrostrukturu kao posljedica teženje da minimizira svoju slobodnu energiju i zadovolji rubne uvjete u isto vrijeme. Općenito, problem minimizacije funkcionala energije vodi na teoriju Youngovih mjera, čime ću se, nadam se, baviti u svom budućem radu.

Ovom prilikom želim zahvaliti svome mentoru doc. dr. sc. Nenadu Antoniću na nesebičnoj pomoći, te moralnoj podršci koju sam imao tijekom izrade ovog Rada, kao i tijekom cijelog svog studija. Bez njegovih savjeta, te poticaja na rad, ponajprije svojim primjerom, ovaj Rad nikada ne bi nastao. Gostoprinstvo koje mi je ponudio prigodom mog boravka u Leipzigu bilo je više nego velikodušno.

Također zahvaljujem se asistentu mr. Marku Vrdoljaku na ugodnoj atmosferi tijekom izrade rada, te na nizu korisnih sugestija koje sam primio od njega. Grafičko uređenje rada je u potpunosti njegova zasluga.

Zahvaljujem se i ostalim kolegama sa Zavoda za primjenjenu matematiku, naročito asistentima mr. Nevenu Balenoviću, mr. Andriji Ragužu, i dipl. inž. Martinu Lazaru na korisnim sugestijama kojima su mi pomogli prilikom izrade Rada.

Posebna zahvalnost Kaushiku Bhattacharyai, sa Kalifornijskog Instituta za Tehnologiju iz Pasadene koji je, poslavši mi svoj neobjavljeni članak, znatno pridonio izradi Rada.

Na kraju želim zahvaliti svojim roditeljima i sestrama na razumijevanju, te nesebičnoj i bezuvjetnoj podršci koju sam imao tijekom svog studija. Ovaj rad je velikom dijelom i njihova zasluga.

Zagreb, prosinca 1999.

Krešimir Burazin

Sadržaj

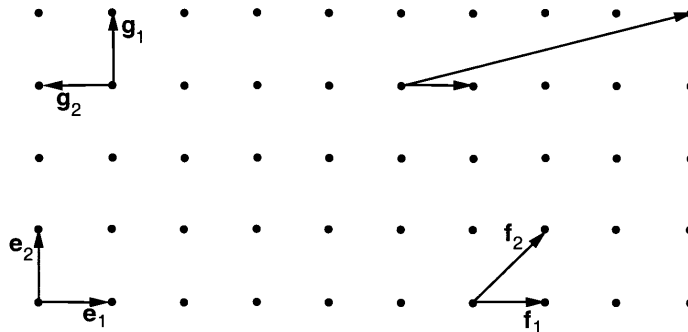
Predgovor	i
Sadržaj	iii
I. Kristalne strukture	
1. Kristalna rešetka	2
2. Simetrije	7
3. Primjeri	9
4. Martenzitični fazni prijelaz	15
II. Ball-Jamesova teorija	
1. Transformacije kristalnih rešetki	20
2. Prijelaz na makroskopsku skalu	26
III. Mikrostruktura u martenzitu	
1. Blizanci u martenzitu	34
2. Mikrostruktura	41
Literatura	55

I. Kristalne strukture

1. Kristalna rešetka

Jedinične ćelije i Bravaisova rešetka

Mnogi kondenzirani sustavi, primjerice svi elementi osim helija, formiraju kristalno čvrsto stanje na atmosferskom tlaku pri dovoljno niskoj temperaturi. Savršeni kristal je sastavljen od prostorno razmještenog niza periodički ponovljenih identičnih kopija jedne strukturalne jedinice koja sadrži određenu distribuciju mase i naboja. Primjer dvodimenzionalnog kristala je prikazan na Slici 1. U najjednostavnijem slučaju se standardna jedinica sastoji od jednog atoma; općenito može sadržavati više različitih atoma. Ta ponavljana strukturalna jedinica se naziva *jedinična ćelija*. Jedinična ćelija najmanjeg mogućeg volumena zove se *primitivna (jednostavna) jedinična ćelija*. Ako jedinična ćelija sadrži više atoma, razmještaj atoma u odnosu na središte ćelije zovemo *motivom*.



Slika 1. Primjer dvodimenzionalne Bravaisove rešetke. Prikazani su različiti skupovi primitivnih vektora translacije: $\{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2\}$, $\{\mathbf{f}_1, \mathbf{f}_2\}$, $\{\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2\}$.

Mnoga svojstva kristala su često posljedica uređenosti njegove strukture, odnosno ovise o načinu na koji su atomi ili molekule poslagane u kristalu. Zato je korisno promatrati strukturu takvih materijala. Spomenute jedinične ćelije u savršenom kristalu su složene u obliku strukture koju zovemo *periodičkom rešetkom*. U mnogim materijalima je ta rešetka prilično jednostavna i može se dovoljno precizno opisati pomoću sljedećeg pojma:

Definicija 1. Skup točaka \mathcal{L} u euklidskom prostoru \mathbf{R}^d je *Bravaisova rešetka* ako postoji d linearno neovisnih vektora $\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \dots, \mathbf{g}_d$ u \mathbf{R}^d takvih da je

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}(\mathbf{g}_i) := \{\mathbf{x} \in \mathbf{R}^d : \mathbf{x} = \nu^i \mathbf{g}_i, \nu^i \in \mathbf{Z}\} .$$

U definiciji je korištena Einsteinova konvencija o sumaciji po dvostrukim indeksima, kao što će se koristiti i dalje u radu. Često ćemo elemente iz \mathcal{L} nazivati vektorima u smislu identifikacije preko radij-vektora (za ishodište se obično uzima proizvoljna točka rešetke). Također, često se umjesto naziva Bravaisova rešetka koristi jednostavno rešetka. Vektore $\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \dots, \mathbf{g}_d$ iz gornje definicije nazivamo *primitivnim vektorima translacije* (za d -dimenzionalnu Bravaisovu rešetku). Uočimo da Bravaisova rešetka može imati različite skupove primitivnih vektora translacije, kao što se vidi na Slici 1. Međutim, među tim skupovima postoji određena korenspondencija koju nam daje *osnovni teorem kristalografije*.

Osnovni teorem kristalografije

Lema 1. *Skup svih matrica s cjelobrojnim koeficijentima i determinantom ± 1 čini grupu.*

Dem. Potrebno je pokazati zatvorenost na množenje i uzimanje inverza. Zatvorenost na množenje proizlazi trivijalno iz Binet-Cauchyjevega teorema, dok za inverz matrice $\boldsymbol{\mu}$ vrijedi

$$\boldsymbol{\mu}^{-1} = \frac{1}{\det \boldsymbol{\mu}} \tilde{\boldsymbol{\mu}},$$

gdje je $\tilde{\boldsymbol{\mu}}$ adjunkta matrice $\boldsymbol{\mu}$. Iz definicije adjunkte, te činjenice da je $\det \boldsymbol{\mu} = \pm 1$, slijedi da i $\boldsymbol{\mu}^{-1}$ ima cjelobrojne koeficijente, te da je $\det \boldsymbol{\mu}^{-1} = \pm 1$.

Q.E.D.

Označimo s \mathcal{G} grupu iz Leme 1:

$$\mathcal{G} := \{\boldsymbol{\mu} \in M(\mathbf{R}, 3) : \mu_i^j \in \mathbf{Z}, \det \boldsymbol{\mu} = \pm 1\}.$$

Teorem 1. (osnovni kristalografije) *Neka su $\{\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3\}$ i $\{\bar{\mathbf{g}}_1, \bar{\mathbf{g}}_2, \bar{\mathbf{g}}_3\}$ dva skupa linearno neovisnih vektora u \mathbf{R}^3 . Tada je $\mathcal{L}(\mathbf{g}_i) = \mathcal{L}(\bar{\mathbf{g}}_i)$ ako i samo ako postoji 3×3 matrica cijelih brojeva $\boldsymbol{\mu} = [\mu_i^j] \in \mathcal{G}$ takva da je*

$$\bar{\mathbf{g}}_i = \mu_i^j \mathbf{g}_j.$$

Dem. Da bismo pokazali dovoljnost uzmimo da je $\mathcal{L}(\mathbf{g}_i) = \mathcal{L}(\bar{\mathbf{g}}_i)$. Kako je $\bar{\mathbf{g}}_i \in \mathcal{L}(\bar{\mathbf{g}}_i)$, to je $\bar{\mathbf{g}}_i \in \mathcal{L}(\mathbf{g}_i)$, pa postoje cijeli brojevi μ_i^j takvi da je

$$\bar{\mathbf{g}}_i = \mu_i^j \mathbf{g}_j,$$

tj. ako je $\boldsymbol{\mu} = [\mu_i^j]$, te ako za proizvoljne vektore $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3 \in \mathbf{R}^3$ s $[\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3]$ označimo matricu čiji su stupci $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, onda vrijedi

$$[\bar{\mathbf{g}}_1, \bar{\mathbf{g}}_2, \bar{\mathbf{g}}_3]^T = \boldsymbol{\mu}[\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3]^T,$$

a što ima za posljedicu da je

$$\boldsymbol{\mu}^{-1} = [\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3]^T [\bar{\mathbf{g}}_1, \bar{\mathbf{g}}_2, \bar{\mathbf{g}}_3]^{-T}.$$

Analogno postoji matrica $\boldsymbol{\varepsilon}$ s cjelobrojnim koeficijentima takva da je

$$[\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3]^T = \boldsymbol{\varepsilon}[\bar{\mathbf{g}}_1, \bar{\mathbf{g}}_2, \bar{\mathbf{g}}_3]^T,$$

odnosno

$$\boldsymbol{\varepsilon} = [\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3]^T [\bar{\mathbf{g}}_1, \bar{\mathbf{g}}_2, \bar{\mathbf{g}}_3]^{-T} = \boldsymbol{\mu}^{-1}.$$

Dakle, i matrica $\boldsymbol{\mu}^{-1}$ ima cjelobrojne koeficijente, pa je $\det \boldsymbol{\mu}, \det \boldsymbol{\mu}^{-1} \in \mathbf{Z}$. Međutim, $\det \boldsymbol{\mu} \cdot \det \boldsymbol{\mu}^{-1} = 1$, što povlači $\det \boldsymbol{\mu} = \pm 1$. Dakle, $\boldsymbol{\mu} \in \mathcal{G}$.

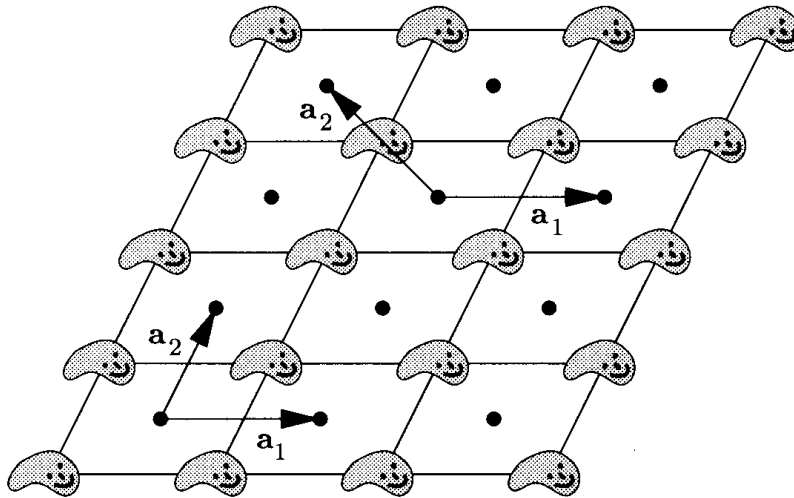
Dokažimo sada nužnost; uzmimo da je $\boldsymbol{\mu} \in \mathcal{G}$, te $[\bar{\mathbf{g}}_1, \bar{\mathbf{g}}_2, \bar{\mathbf{g}}_3]^T = \boldsymbol{\mu}[\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3]^T$. Ako je $x \in \mathcal{L}(\bar{\mathbf{g}}_i)$, tada $(\exists \alpha^i \in \mathbf{Z}) x = \alpha^i \bar{\mathbf{g}}_i$, pa je

$$x = \alpha^i (\mu_i^j \mathbf{g}_j) = (\alpha^i \mu_i^j) \mathbf{g}_j,$$

što povlači da je $x \in \mathcal{L}(\mathbf{g}_i)$. Analogno, $x \in \mathcal{L}(\mathbf{g}_i)$ povlači $x \in \mathcal{L}(\bar{\mathbf{g}}_i)$, jer je $\boldsymbol{\mu}^{-1} \in \mathcal{G}$ i $[\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3]^T = \boldsymbol{\mu}^{-1}[\bar{\mathbf{g}}_1, \bar{\mathbf{g}}_2, \bar{\mathbf{g}}_3]^T$; dakle, $\mathcal{L}(\mathbf{g}_i) = \mathcal{L}(\bar{\mathbf{g}}_i)$.

Q.E.D.

Uočimo da su gornji teorem i lema iskazani samo za trodimenzionalni slučaj. Analogne tvrdnje vrijede i u drugim dimenzijama, što se može lako provjeriti, ali je nama samo trodimenzionalni slučaj od praktičkog značaja.



Slika 2. Dvodimenzionalni kristal koji se sastoji od jednakih jediničnih ćelija, periodički ponavljanih u prostoru.

Koji je odnos između savršenog kristala i apstraktno definiranog pojma Bravaisove rešetke? Ako je kristal *dovoljno jednostavan*, onda se *ekvivalentne točke njegovih jediničnih ćelija* mogu interpretirati kao Bravaisova rešetka. Primjerice, na Slici 2 paralelogrami su jedinične ćelije, dok su objekti označeni s \bullet u njihovom središtu. Sva ta središta možemo shvatiti kao Bravaisovu rešetku generiranu s bilo kojim od dva označena skupa primitivnih vektora translacije $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2\}$. Zbog toga periodičku rešetku kristala često identificirano s odgovarajućom Bravaisovom rešetkom. Također, prilikom proučavanja kristala koji imaju složeniju strukturu, često se ta struktura pokušava pojednostaviti dovoljno dobrim aproksimacijama. U takvom slučaju treba biti jako oprezan prilikom izbora rešetke aproksimacije, kao što ćemo poslije vidjeti.

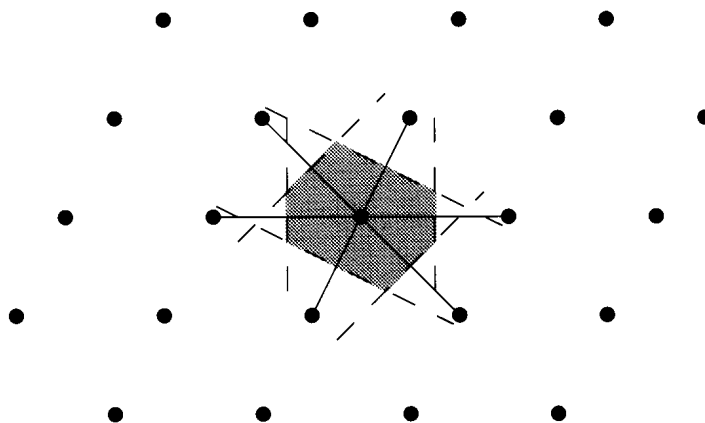
Wigner-Seitzova ćelija

Skup svih translacija koje rešetku ostavljaju invarijantnom se naziva *grupa translacija*. Lako se može pokazati da je to zaista grupa u odnosu na kompoziciju; štoviše, skup pripadnih vektora translacije je upravo jednak skupu vektora oblika

$$\mathbf{T} = \mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'},$$

gdje su $\mathbf{R}_l, \mathbf{R}_{l'} \in \mathcal{L}$. Također se lako pokaže da postoji najkraći vektor u Bravaisovoj rešetki, te da je skup primitivnih vektora translacije uvijek moguće izabrati tako da najkraći vektor bude u njemu.

Izbor primitivne jedinične ćelije Bravaisove rešetke nije jedinstven. Jedan izbor je paralelepiped razapet s primitivnim vektorima translacije. U trodimenzionalnom slučaju volumen primitivne jedinične ćelije tada bi bio $\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$. Alternativna mogućnost je tzv. *Wigner-Seitzova jedinična ćelija*, koja se dobije konstrukcijom okomitih bisektora na sve vektore rešetke kojima je početak u danoj točki rešetke. Najmanji volumen zatvoren ravninama konstruiranim na ovakav način definira Wigner-Seitzovu ćeliju (Slika 3).



Slika 3. Konstrukcija Wigner-Seitzove primitivne jedinične ćelije za rešetku u dvije dimenzije. Točke rešetke su označene crnim točkama. Pune crte, čiji okomiti bisektori su isprekidane crte, spajaju točku rešetke oko koje konstruiramo Wigner-Seitzovu ćeliju s ostalim točkama rešetke. Wigner-Seitzova ćelija je osjenčana.

Potpuni opis savršenog kristala zahtijeva specifikaciju periodičke rešetke i distribucije mase u jediničnoj ćeliji koja okružuje pojedinu točku rešetke.

Promatrajmo sada savršeni kristal koji se sastoji od jednog tipa atoma lociranih na svakoj pojedinoj strani rešetke. Ako rešetka ima bazu s atomima mase m_α lociranim u točkama \mathbf{c}_α u jediničnoj ćeliji, razdioba mase je dana s

$$\sum_{\mathbf{l}, \alpha} m_\alpha \delta_{\mathbf{R}_l + \mathbf{c}_\alpha},$$

gdje je δ_a jedinična Diracova masa u točki a . Razdioba mase savršenog kristala je invarijantna na grupu translacija rešetke. Makroskopski je moguće gledati srednju gustoću mase ρ , te za nju zahtijevati invarijantnost na translaciju

$$\rho(\mathbf{x}) = \rho(\mathbf{x} + \mathbf{T}).$$

Fizički kristal je materijal čija je srednja gustoća mase periodička funkcija na prostoru.

Recipročna rešetka

S proizvoljnom periodičkom rešetkom možemo povezati skup paralelnih ravnina koje sadrže sve točke rešetke (Slika 4). Svaki skup ovakvih ravnina je definiran sa svojim, ne nužno jediničnim, vektorom normale \mathbf{G} . Vektor translacije rešetke \mathbf{T} u danoj ravnini okomitom na \mathbf{G} zadovoljava $\mathbf{T} \cdot \mathbf{G} = \text{const.}$ (vektor \mathbf{T} zadovoljava jednadžbu te ravnine). Za ovaj skup paralelnih ravnina svaki vektor rešetke leži na nekoj od ravnina čija jednadžba je

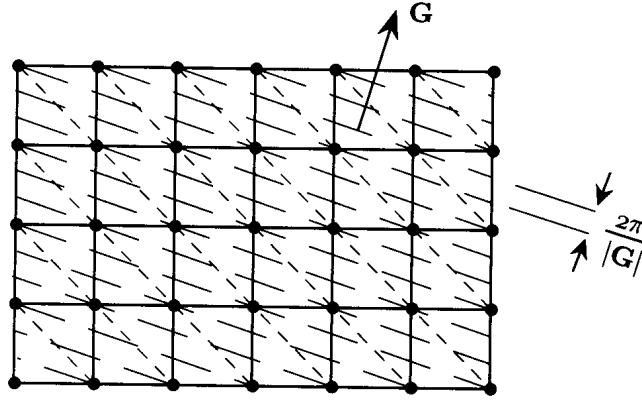
$$(1) \quad \mathbf{T} \cdot \mathbf{G} = n,$$

za neki $n \in \mathbf{Z}$. To slijedi iz činjenice da su svake dvije susjedne ravnine jednako udaljene jedna od druge. Bilo koje dvije točke (vektora) \mathbf{x}_n u n -toj ravnini i \mathbf{x}_{n-1} u $(n-1)$ -oj ravnini zadovoljavaju

$$\mathbf{G} \cdot (\mathbf{x}_n - \mathbf{x}_{n-1}) = 1.$$

Udaljenost l između dviju susjednih ravnina je komponenta vektora $\mathbf{x}_n - \mathbf{x}_{n-1}$ u smjeru vektora \mathbf{G} , pa je $l = 1/|\mathbf{G}|$. Za bilo koji skup primitivnih vektora translacije $\mathbf{g}_1, \dots, \mathbf{g}_d$ uvijek je moguće konstruirati skup recipročnih vektora $\mathbf{g}^1, \dots, \mathbf{g}^d$ koji zadovoljava

$$(2) \quad \mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}^j = \delta_i^j.$$



Slika 4. Neki skupovi paralelnih ravnina koje sadrže sve točke rešetke. Vektor \mathbf{G} je okomit na ravnine označene s dugačkim isprekidanim crtama.

U tri dimenzije lako je vidjeti da vektori

$$\mathbf{g}^1 := \frac{\mathbf{g}_2 \times \mathbf{g}_3}{\mathbf{g}_1 \cdot (\mathbf{g}_2 \times \mathbf{g}_3)},$$

$$\mathbf{g}^2 := \frac{\mathbf{g}_3 \times \mathbf{g}_1}{\mathbf{g}_2 \cdot (\mathbf{g}_3 \times \mathbf{g}_1)},$$

$$\mathbf{g}^3 := \frac{\mathbf{g}_1 \times \mathbf{g}_2}{\mathbf{g}_3 \cdot (\mathbf{g}_1 \times \mathbf{g}_2)},$$

zadovoljavaju (2). K tome, svaki \mathbf{G} koji zadovoljava (1) može biti zapisan u obliku

$$(3) \quad \mathbf{G} = n_i \mathbf{g}^i, \quad n_1, \dots, n_d \in \mathbf{Z}.$$

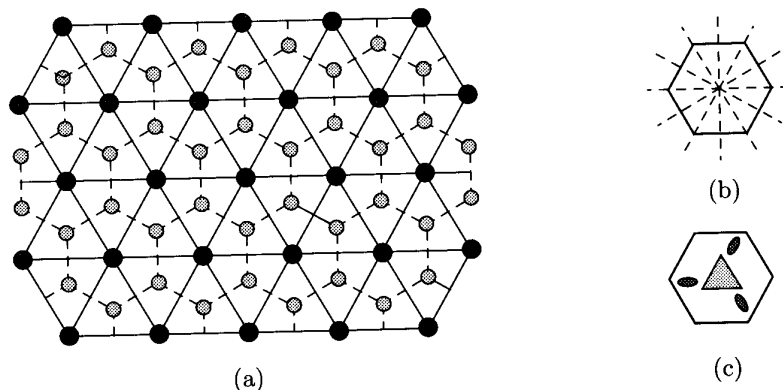
Naime, koristeći (1) lako se pokaže da su vektori $\mathbf{g}^1, \dots, \mathbf{g}^d$ linearno neovisni, pa sigurno postoje realni brojevi n_1, \dots, n_d takvi da vrijedi (3). Međutim, za svaki vektor rešetke \mathbf{T} postoji cijeli broj n tako da vrijedi (1). Posebno, ako odaberemo $\mathbf{T} = \mathbf{g}_j$ za čvrsti j , iz (2) slijedi da je $n^j = n \in \mathbf{Z}$. Dakle, svaki vektor \mathbf{G} se može shvatiti kao vektor neke druge, *recipročne rešetke*, čiji su primitivni vektori translacije upravo vektori $\mathbf{g}^1, \dots, \mathbf{g}^d$. Wigner-Seitzova jedinična ćelija za recipročnu rešetku se naziva *prva Brillouinova zona*.

2. Simetrije

Točkovna grupa

Promatrajmo kristal fiksiran u nekom laboratorijskom sustavu. Promatrač koji se nalazi u istom sustavu će prilikom proučavanja identificirati kristal s njegovom prostornom periodičkom gustoćom. Kao što smo već napomenuli, ako taj kristal transliramo za vektor translacije rešetke \mathbf{T} , za fiksnog promatrača bit će nemoguće razlikovati kristal od njegove translirane slike. Dakle, kristal je invarijantan na djelovanje grupe translacija. Kristal je također invarijantan na djelovanje određenog broja rotacija, zrcaljenja i centralnih simetrija. Stoga definiramo pojam *točkovne grupe*, u oznaci $\mathcal{P}(\mathbf{g}_i)$, kao skupa svih ortogonalnih operatora koji ostavljaju kristal invarijantnim. Drugačije zapisano

$$\mathcal{P}(\mathbf{g}_i) := \{ \mathbf{Q} \in O(3) : \mathbf{Q}\mathbf{g}_i = \mu_i^j \mathbf{g}_j, \mu \in \mathcal{G} \}.$$



Slika 5. (a) Dvodimenzionalni kristal koji možemo shvatiti kao trokutastu rešetku čije točke su tamni krugovi. Svijetli krugovi formiraju sačastu rešetku. (b) Wigner-Seitzova jedinična ćelija trokutaste rešetke koja prikazuje šesterostruku rotacijsku simetriju te rešetke. Šest ravnina zrcaljenja je označeno isprekidanim crtama. (c) Wigner-Seitzova ćelija sa samo trostrukom rotacijskom simetrijom i bez ravnina zrcaljenja.

Primjerice, trokutasta rešetka na Slici 5a je invarijantna na rotaciju za $2\pi p/6$, $p \in 1..5$, oko bilo koje točke rešetke. Stoga osi *šesterostruke simetrije* prolaze kroz svaku točku rešetke. Općenito kažemo da kristal ima *n-terostruku simetriju*, za n prirodan broj, ako su rotacije za $2\pi p/n$, $p \in 1..n$ u njegovoj točkovnoj grupi. Rešetka na Slici 5a je također invarijantna na zrcaljenje preko šest osi prikazanih na Slici 5b. S druge strane, trokutasta rešetka s bazom prikazanom na Slici 5c je invarijantna samo na rotacije za $2\pi p/3$, $p \in 1..3$, a niti na jedno zrcaljenje. Sljedeća lema pokazuje da točkovna grupa Bravaisove rešetke ne ovisi o primitivnim vektorima translacije, tj. da je gornja definicija dobra.

Lema 2. Neka su $\{\mathbf{g}_i\}$ i $\{\bar{\mathbf{g}}_i\}$ dva skupa linearno neovisnih vektora, te neka je $\mathcal{L}(\mathbf{g}_i) = \mathcal{L}(\bar{\mathbf{g}}_i)$. Tada je $\mathcal{P}(\mathbf{g}_i) = \mathcal{P}(\bar{\mathbf{g}}_i)$.

Dem. Neka je $\mathbf{Q} \in \mathcal{P}(\mathbf{g}_i)$, te $\mu \in \mathcal{G}$ takav da je $\mathbf{Q}\mathbf{g}_i = \mu_i^j \mathbf{g}_j$. Lako se vidi da je tada za proizvoljni vektor rešetke \mathbf{a} zadovoljeno $\mathbf{Q}\mathbf{a} \in \mathcal{L}(\mathbf{g}_i)$. Posebno, tada je $\bar{\mathbf{g}}_i \in \mathcal{L}(\mathbf{g}_i)$, pa je i $\mathbf{Q}\bar{\mathbf{g}}_i \in \mathcal{L}(\mathbf{g}_i) = \mathcal{L}(\bar{\mathbf{g}}_i)$, odakle slijedi

$$(\exists \varepsilon \in M(\mathbf{Z}, 3)) \quad \mathbf{Q}\bar{\mathbf{g}}_i = \varepsilon_i^j \bar{\mathbf{g}}_j,$$

ili matricno zapisano

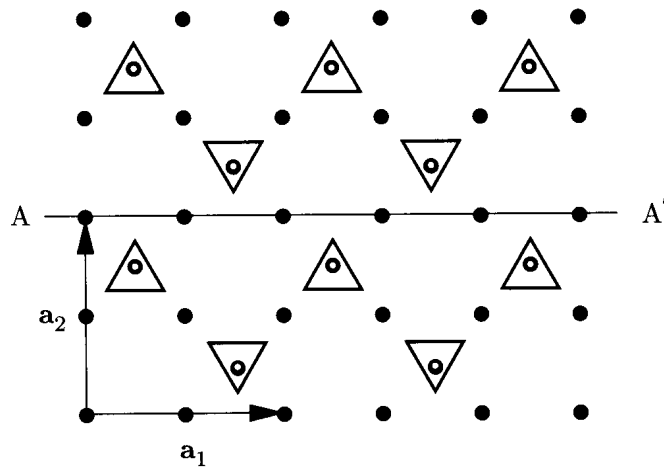
$$\mathbf{Q}[\bar{g}_1, \bar{g}_2, \bar{g}_3] = \varepsilon[\bar{g}_1, \bar{g}_2, \bar{g}_3]^\tau .$$

Sada iz Binet-Cauchyevog teorema zaključujemo da je $\det \varepsilon = \det \mathbf{Q} = \pm 1$, odakle slijedi $\varepsilon \in \mathcal{G}$. Dakle, $\mathbf{Q} \in \mathcal{P}(\bar{g}_i)$, odnosno $\mathcal{P}(g_i) \subseteq \mathcal{P}(\bar{g}_i)$. Analogno se pokaže i druga inkluzija.

Q.E.D.

Prostorna grupa

Grupa svih izometrija koje ostavljaju kristal invarijantnim naziva se *prostorna grupa*. Često je prostorna grupa generirana samo elementima točkovne grupe i grupe translacija. U tom, *simomorfnom*, slučaju prostorna grupa je u biti direktni produkt točkovne grupe i grupe translacija. Općenito to ne mora biti tako, kao što pokazuje primjer na Slici 6. Prikazana rešetka ima više atomarnu bazu (više atoma u jediničnoj ćeliji) i primitivne vektore translacije $\mathbf{a}_1 = (2, 0)^\tau$ i $\mathbf{a}_2 = (0, 2)^\tau$. Rešetka nije invarijantna na zrcaljenje preko pravca AA' , niti je invarijantna na translaciju duž vektora $\mathbf{a}_1/2$, ali je zato invarijantna na kompoziciju ovih dviju operacija. Ovakav slučaj zovemo *nesimorfnim*.



Slika 6. Dvodimenzionalna rešetka s pravcem *klizanja* AA' .

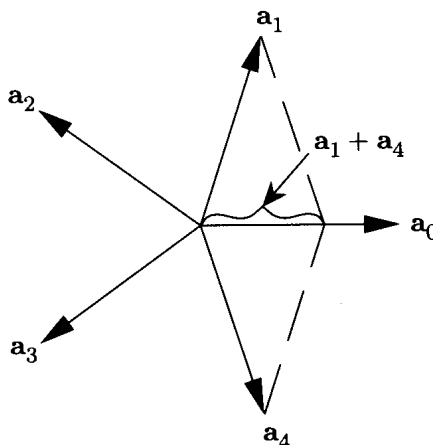
3. Primjeri

Dvodimenzionalna Bravaisova rešetka

Molekule i drugi elementi konačne veličine mogu imati proizvoljne osi simetrije. Zainteresirani smo da kristal bude invarijantan na translaciju duž proizvoljnog vektora translacije rešetke koja, kao što smo prije vidjeli, ne sadrži vektore kraće od nekog vektora najmanje duljine, postavlja određena ograničenja na moguće invarijantnosti u odnosu na rotacije. Kao primjer pokazat ćemo da je nemoguće da periodički kristal u dvije dimenzije ima peterostruku simetriju, tj. da bude invarijantan na rotaciju za $2\pi/5$. Pretpostavimo suprotno, da kristal ima peterostruku simetriju i neka je $\mathbf{a}_0 := (1, 0)^T$ najmanji vektor u rešetki. Po pretpostavci su tada i vektori $\mathbf{a}_n := (\cos(2\pi n/5), \sin(2\pi n/5))^T$ također u rešetki. Kako je skup vektora rešetke zatvoren na zbrajanje (jer te translacije čine grupu), to je i vektor $\mathbf{T} := \mathbf{a}_4 + \mathbf{a}_1$ u rešetki. Međutim, vrijedi

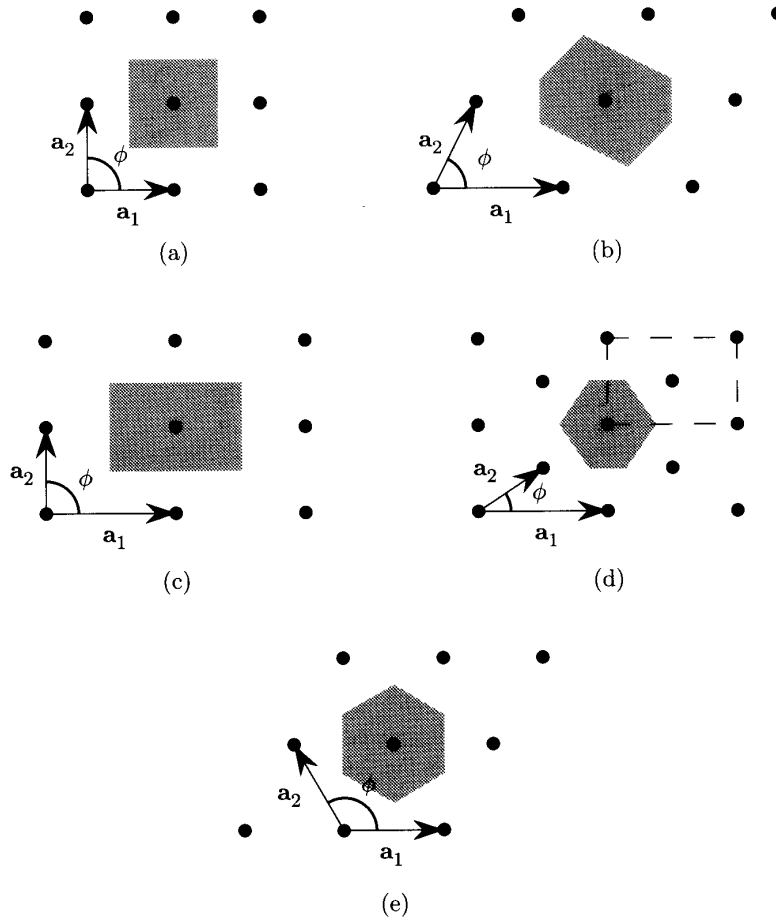
$$\mathbf{T} = \left(\cos \frac{8\pi}{5} + \cos \frac{2\pi}{5}, \sin \frac{8\pi}{5} + \sin \frac{2\pi}{5} \right)^T = \lambda^{-1} (1, 0)^T = \lambda^{-1} \mathbf{a}_0,$$

gdje je $\lambda = (1 + \sqrt{5})/2$. Duljina vektora \mathbf{T} je manja od duljine vektora \mathbf{a}_0 , jer je $\lambda^{-1} < 1$, a kako je \mathbf{T} u rešetki, to je kontradikcija s pretpostavkom da je \mathbf{a}_0 najkraći vektor u rešetki (Slika 7).



Slika 7. Uz dokaz da dvodimenzionalni kristal ne može imati peterostruku simetriju.

Dakle, nemoguće je da periodička rešetka u dvije dimenzije ima peterostruku simetriju. Sličan argument pokazuje da dvodimenzionalna rešetka može imati samo dvostruku, trostruku, četverostruku, te šesterostruku simetriju. Te restrikcije ostavljaju kao mogućnost samo pet različitih tipova Bravaisove rešetke u dvije dimenzije, kao na Slici 8. Uočimo da primitivna jedinična ćelija pravokutne rešetke sa stranicama jednakim primitivnim vektorima translacije nije primitivna jedinična ćelija za centriranu pravokutnu rešetku. Ta pravokutna neprimitivna ćelija se zove *konvencionalna jedinična ćelija* centrirane pravokutne rešetke.



Slika 8. Pet dvodimenzionalnih Bravaisovih rešetki: (a) kvadratna, (b) kosa, (c) pravokutna, (d) centrirana pravokutna, (e) heksagonalna rešetka. Vektori \mathbf{a}_1 i \mathbf{a}_2 su primitivni vektori translacije, dok je ϕ kut između njih. Wigner-Seitzove ćelije su zasjenjene.

Trokutasta rešetka (heksagonalna rešetka na Slici 8e sa šesterostrukom simetrijom) je posebno zanimljiva. To je dvodimenzionalna rešetka s najvećim mogućim brojem rotacija. Osim toga, najgušći mogući razmještaj nedeformabilnih krugova polumjera R se postiže tako da se njihovi centri stave na trokutastu rešetku s parametrom rešetke $a = 2R$, kao na Slici 9. Uočimo da je svaki krug tangencijalan sa šest drugih krugova. Općenito, rešetka u d -dimenzija koja dopušta najgušći mogući razmještaj nedeformiranih krugova se naziva *gusto pakiranje*. Trokutasta rešetka je jedina gusto pakirana rešetka u dvije dimenzije. Udio površine koju zauzimaju krugovi u odnosu na površinu primitivne jedinične Wigner-Seitzove ćelije je ploština kruga podijeljena s ploštinom šesterokuta stranice $s = 2R/\sqrt{3}$ (duljina stranice šesterokuta kojemu je opisana kružnica radijusa R). Taj broj iznosi $\pi\sqrt{3}/6 \approx 0,907$. Primitivni vektori translacije ove rešetke mogu se ovako odabrati

$$\mathbf{g}_1 = a(1, 0)^\tau,$$

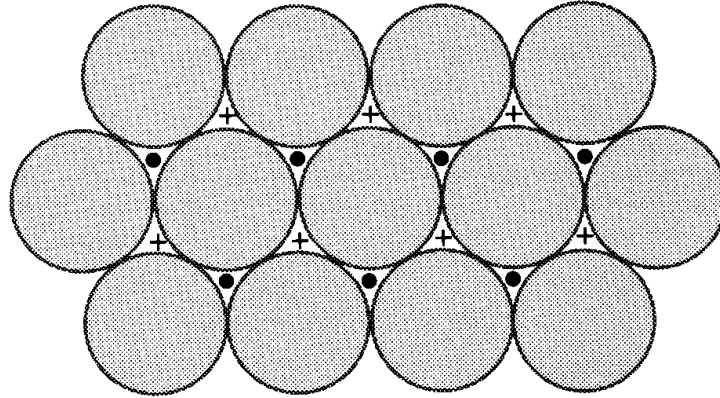
$$\mathbf{g}_2 = a\left(\cos\frac{2\pi}{3}, \sin\frac{2\pi}{3}\right)^\tau = a\left(\frac{-1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}\right)^\tau,$$

gdje je $a = s\sqrt{3}$ (Slika 8e), dok su oni za recipročnu trokutastu rešetku

$$\mathbf{g}^1 = \frac{1}{a\sqrt{3}/2} \left(\cos \frac{\pi}{6}, \sin \frac{\pi}{6} \right)^\tau = \frac{1}{a\sqrt{3}/2} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right)^\tau,$$

$$\mathbf{g}^2 = \frac{1}{a\sqrt{3}/2} (0, 1)^\tau.$$

Lako se vidi da je zadovoljeno $\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}^j = \delta_i^j$.



Slika 9. Gusto pakirani nedeformabilni krugovi u trokutastoj rešetki. Središta krugova su u točkama trokutaste rešetke prikazane na slici 5a. Prazni prostori između krugova leže na sačastoj rešetki. Dva neekvivalentna skupa tih prostora su označena s + i •, respektivno.

Trodimenzionalna Bravaisova rešetka

U tri dimenzije postoji četrnaest različitih Bravaisovih rešetki, kao što je prikazano na Slici 10. Rešetka s najviše simetrija je kubična rešetka (četiri osi trostruke rotacije, tri osi četverostuke rotacije, te tri ravnine zrcaljenja), dok se točkovna grupa trikliničke rešetke sastoji samo od centralne simetrije. Postoje tri tipa kubične rešetke: jednostavna kocka (simple cubic, SC), prostorno centrirana kocka (body centered cubic, BCC), i plošno centrirana kocka (face centered cubic, FCC). Primitivni vektori translacije rešetke jednostavne kocke su jednostavno bridovi kocke. Njena primitivna jedinična ćelija je konvencionalna kocka. Primitivni vektori translacije rešetke prostorno centrirane kocke su vektori koji završavaju u centrima neprimitivne konvencionalne kocke stranice duljine a :

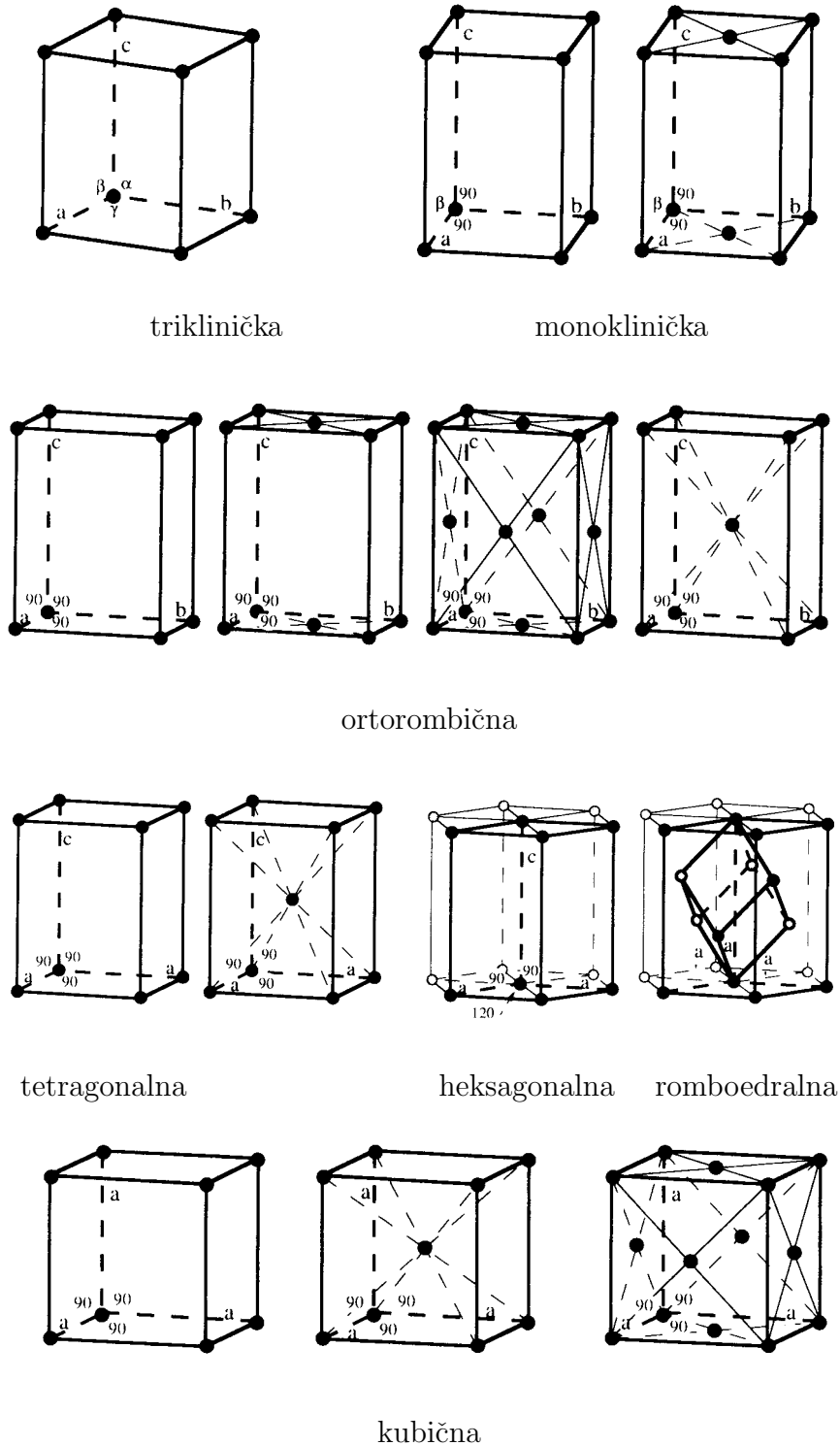
$$\mathbf{g}_1 = \frac{1}{2}a(1, 1, 1)^\tau, \quad \mathbf{g}_2 = \frac{1}{2}a(-1, 1, 1)^\tau, \quad \mathbf{g}_3 = \frac{1}{2}a(1, -1, 1)^\tau,$$

dok oni rešetke plošno centrirane kocke završavaju u sredinama stranica neprimitivne kubične ćelije:

$$\mathbf{g}_1 = \frac{1}{2}a(1, 1, 0)^\tau, \quad \mathbf{g}_2 = \frac{1}{2}a(0, 1, 1)^\tau, \quad \mathbf{g}_3 = \frac{1}{2}a(1, 0, 1)^\tau.$$

Primitivne jedinične ćelije prostorno centrirane kocke i plošno centrirane kocke nisu kocke. Iz definicije recipročne rešetke može se pokazati da se točkovne grupe rešetke i njoj recipročne rešetke podudaraju. Recipročna rešetka jednostavne kocke je opet jednostavna

kocka. Također se lako vidi da recipročna rešetka prostorno centrirane kocke nije ni jednostavna kocka niti prostorno centrirana kocka, pa mora biti plošno centrirana kocka. Analogno, recipročna rešetka plošno centrirane kocke je prostorno centrirana kocka. Rešetka plošno centrirane kocke je od najvećeg značenja, jer je ona ujedno i gusto pakirana rešetka.



Slika 10. 14 Bravaisovih rešetki u tri dimenzije. Označene su duljine bridova i kutovi između ploha.

Rešetke s manje simetrija nego li što je imaju kubične imaju konvencionalne jedinične ćelije koje mogu imati kutove između bridova različite od 90° , kao što je prikazano na Slici 10.

Gusto pakirane strukture

Već smo vidjeli da se centri gusto pakiranih krugova u dvije dimenzije nalaze u točkama trokutaste rešetke. Trodimenzionalna gusto pakirana struktura može se načiniti slaganjem dvodimenzionalnih ravnina s gusto pakiranim sferama. Ako pogledamo prazne prostore ovako pakiranih ravnina (+ ili • na Slici 9), oni čine sačastu rešetku (Slika 5a). Želeći postići maksimalnu gustoću, drugu ravninu stavljamo na prvu tako da njene sfere stavljamo upravo na te prazne prostore, i to na bilo koji od nizova praznina (+ ili • na Slici 8). Treću ravninu stavljamo na isti način, itd. . . Sfere bilo koje od ravnina slaganih na ovaj način leže na trokutastoj rešetki u jednom od moguća tri razmještaja: mogu biti razmještene kao kod prve ravnine ili pak kao jedan od dva niza praznina prve ravnine. Uobičajeno je označiti te tri moguće rešetke (razmještaja) s A, B, C . Bilo koji niz ravnina kojima se pripadne oznake razmještenosti sfera mijenjaju na proizvoljan način, vodi do gusto pakirane strukture u kojoj je volumni udio atoma u ćeliji približno jednak 0,74.

Dva takva niza se najčešće pojavljuju, te kao takvi zaslužuju posebnu pozornost. Prvi je plošno centrirana kocka u kojoj ravnine okomite na $(1, 1, 1)$ os čine dvodimenzionalnu trokutastu rešetku. Složeni niz je $ABCABC\dots$. Druga je šesterokutna gusto pakirana rešetka (heksagonalna kompaktna slagalina, HCP) čiji niz je $ABABAB\dots$. Heksagonalna kompaktna slagalina ima dva atoma po jediničnoj ćeliji.

Od elemenata u prirodi, 23 kristaliziraju kao plošno centrirana kocka, 21 kao heksagonalna kompaktna slagalina, a 14 kao prostorno centrirana kocka, što upućuje na težnju kristala da bude gusto pakiran i visoko simetričan.

Multirešetka

Već smo spomenuli da se ne može svaka periodička rešetka nekog savršenog kristala opisati kao Bravaisova rešetka. Uzmimo samo primjere rešetki na Slici 11. Niti jedna od njih se ne može opisati kao Bravaisova rešetka, ali se zato mogu opisati kao unije dviju *identičnih* ili *kongruentnih* Bravaisovih rešetki koje su *pomaknute* jedna od druge. Zapravo, svaka periodička rešetka savršenog kristala može se opisati kao unija konačnog broja $(\nu + 1)$ kongruentnih Bravaisovih rešetki. Takvu rešetku ćemo zvati $(\nu + 1)$ -rešetka ili *multirešetka*. Zbog jednostavnosti daljnu diskusiju ograničavamo na 2-rešetku. To je dovoljno za izlaganje glavne ideje. Precizna definicija slijedi

Definicija 2. Skup točaka \mathcal{L} u \mathbf{R}^d je *2-rešetka* ako postoji d linearno neovisnih vektora $(\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \dots, \mathbf{g}_d)$ u \mathbf{R}^d i vektor $\mathbf{p} \in \mathbf{R}^d$ tako da je

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}(\mathbf{g}_i, \mathbf{p}) := \left\{ \mathbf{x} \in \mathbf{R}^d : \mathbf{x} = \nu^i \mathbf{g}_i + \delta \mathbf{p}, \nu^i \in \mathbf{Z}, \delta \in \{0, 1\} \right\}.$$

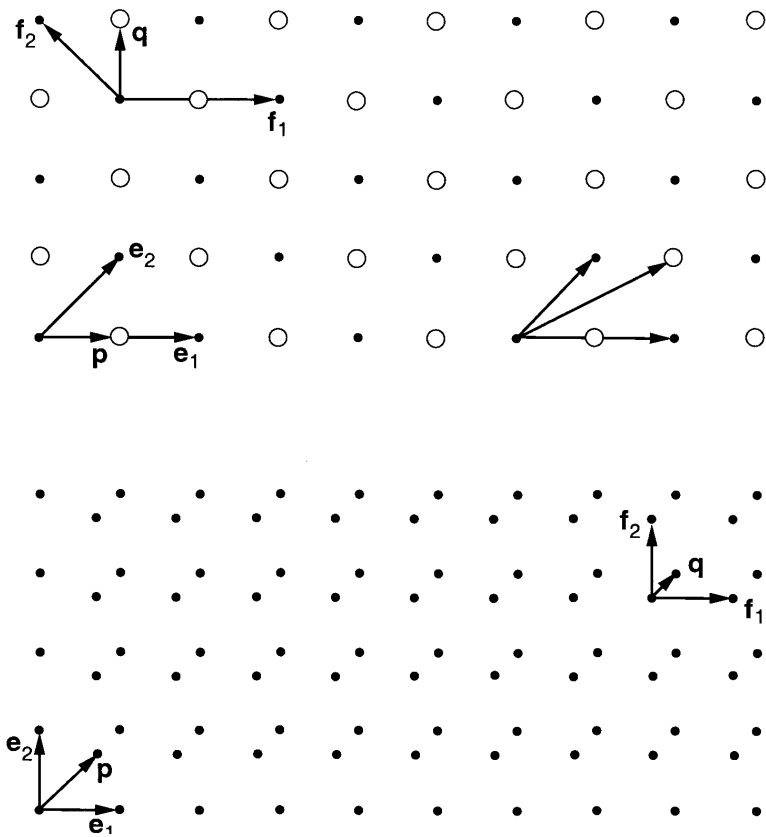
Slično kao i za Bravaisovu rešetku može se dokazati sljedeći teorem.

Teorem 2. Neka su $\{\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3\}$ i $\{\bar{\mathbf{g}}_1, \bar{\mathbf{g}}_2, \bar{\mathbf{g}}_3\}$ dva skupa linearno neovisnih vektora u \mathbf{R}^3 , te $\mathbf{p}, \bar{\mathbf{p}} \in \mathbf{R}^3$. Ako postoji 3×3 matrica cijelih brojeva $\boldsymbol{\mu} = [\mu_i^j] \in \mathcal{G}$, te cijeli brojevi ν^1, ν^2, ν^3 takvi da je

$$\bar{\mathbf{g}}_i = \mu_i^j \mathbf{g}_j \quad i \quad \bar{\mathbf{p}} = \nu^i \mathbf{g}_i,$$

onda je $\mathcal{L}(\mathbf{g}_i, \mathbf{p}) = \mathcal{L}(\bar{\mathbf{g}}_i, \bar{\mathbf{p}})$.

Uočimo da u gornjem teoremu vrijedi samo jedan smjer, što je razlika u odnosu na Osnovni teorem kristalografije za Bravaisovu rešetku.



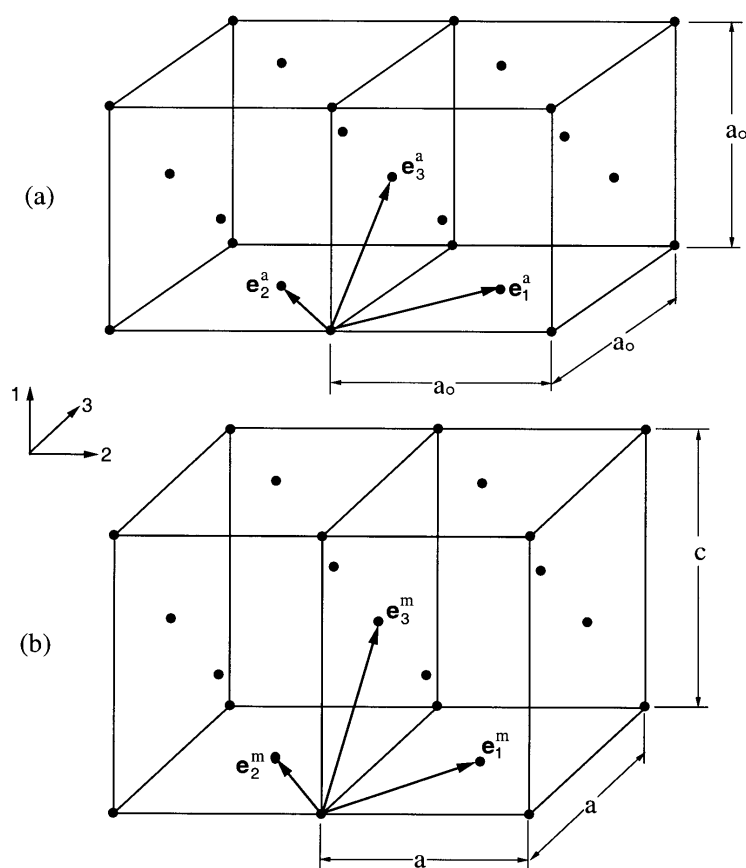
Slika 11. Dva primjera multirešetki.

4. Martenzitični fazni prijelaz

Fazni prijelazi

Premještanje i mijenjanje kristalne rešetke je prirodna posljedica težnje kristala za smanjenjem svoje slobodne energije na sve moguće načine. Pod pojmom *faza* podrazumijevamo strukturalno i kemijski homogen dio materijala. *Fazni prijelaz* (ponekad se koristi naziv *fazna transformacija*) je promjena faze, bilo njene strukture, bilo kompozicije.

Razlikujemo dva tipa strukturalne promjene: čisto kristalografsku promjenu, koja se manifestira najčešće kao preuređenje atoma u čvrstoj rešetki, te prostornu promjenu kao posljedicu distorzije rešetke. Ovaj drugi tip se manifestira kao promjena oblika i dimenzija rešetke, često zanemarujući raspored atoma u rešetki, i zovemo ga *martenzitični fazni prijelaz*. To je bezdifuzijski kruto-kruto prijelaz, prilikom kojeg dolazi, u prvom redu, do promjene periodičke rešetke krutine. Što to znači? Rešetka ima jednu strukturu na visokoj temperaturi, a drugu na niskoj. Naglim hlađenjem materijala dolazi do bezdifuzijske promjene u strukturi. Promjena je izrazito brza i obično se odvija na, za svaki materijal posebnoj, točno određenoj temperaturi koju nazivamo *temperatura prijelaza*. Faza koja se nalazi na višoj temperaturi se obično naziva *ostenit*, dok ona na nižoj *martenzit*. Također, ovaj prijelaz je obično *koherentan*, što znači da ne dolazi do *pucanja* rešetke.



Slika 12. Martenzitični fazni prijelaz u slitini Indij-Talij: kubična rešetka ostenita (a) prelazi u tetragonalnu rešetku martenzita (b). Prikazani su i primitivni vektori translacije.

Slika 12 pokazuje prijelaz u leguri Indij-Talij (približno 23% masenog udjela Talija). Neka su $\{\mathbf{e}_1^a, \mathbf{e}_2^a, \mathbf{e}_3^a\}$ i $\{\mathbf{e}_1^m, \mathbf{e}_2^m, \mathbf{e}_3^m\}$ primitivni vektori translacije ostenita i martenzita, respektivno. Jasno je da ova dva skupa vektora, kao posljedica termičkog širenja, ovise o temperaturi na kojoj se nalazi faza. To ćemo uzeti u obzir prilikom matematičkog modeliranja (iako je termalno širenje često znatno manje nego li distorzija kao posljedica deformacije, barem u temperaturnim granicama koje nas zanimaju). Za sada, radi jednostavnosti, nećemo uzeti u obzir ovisnost o temperaturi.

Matrica prijelaza

Pretpostavka nepostojanja difuzije prilikom prijelaza nam omogućuje da ga opišemo kao deformaciju. Lako se vidi da postoji matrica \mathbf{U}_1 takva da je

$$\mathbf{e}_i^m = \mathbf{U}_1 \mathbf{e}_i^a .$$

\mathbf{U}_1 opisuje homogenu deformaciju koja prebacuje rešetku ostenita u onu martenzita i zovemo je *Bainova matrica* ili *matrica prijelaza*. Ovakvo modeliranje zaista odgovara onome što je opaženo. Pogledajmo sada detaljnije primjer prijelaza u leguri Indij-Talij, prikazan na Slici 12. To je primjer prijelaza iz kubične u tetragonalnu rešetku. InTl je neuređena legura (što znači da su atomi Indija i Talija nejednako raspoređeni u rešetki), i može se opisati kao Bravaisova rešetka u obje faze, ostenitu i martenzitu. U fazi ostenita rešetka je plošno centrirana kocka, dok je u fazi martenzita plošno centrirana tetragonalna. Primitivni vektori translacije ostenita i martenzita su

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_1^a &= \frac{1}{2}(0, a_0, a_0)^\tau, & \mathbf{e}_2^a &= \frac{1}{2}(0, -a_0, a_0)^\tau, & \mathbf{e}_3^a &= \frac{1}{2}(a_0, 0, a_0)^\tau, \\ \mathbf{e}_1^m &= \frac{1}{2}(0, a, a)^\tau, & \mathbf{e}_2^m &= \frac{1}{2}(0, -a, a)^\tau, & \mathbf{e}_3^m &= \frac{1}{2}(c, 0, a)^\tau, \end{aligned}$$

u ortogonalnoj bazi paralelnoj bridovima kubične jedinične ćelije. Kao što ćemo poslije i dokazati, matrica prijelaza je tada dana sa

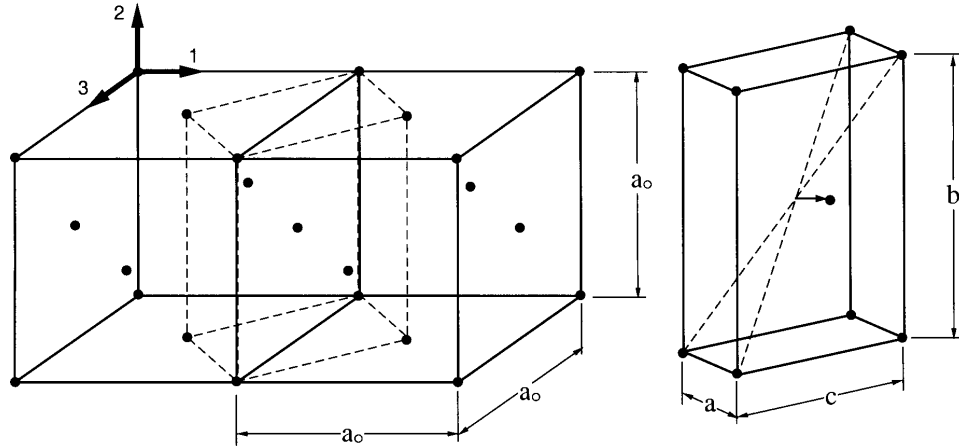
$$(4) \quad \mathbf{U}_1 = \begin{bmatrix} \beta & 0 & 0 \\ 0 & \alpha & 0 \\ 0 & 0 & \alpha \end{bmatrix} ,$$

gdje je $\alpha = a/a_0$, $\beta = c/a_0$ u već spomenutoj bazi. Za InTl su poznate vrijednosti $a_0 = 4,7445\text{\AA}$, $a = 4,6919\text{\AA}$, i $c = 4,8451\text{\AA}$, pa je $\alpha = 0,98889$, i $\beta = 1,0221$. Postoje mnoge slitine koje se podvrgavaju prijelazu iz kubične u tetragonalnu rešetku i matrica prijelaza uvijek izgleda kao (4).

Bakar-Aluminij-Nikal (približno 14% masenog udjela Al i 4% Ni) prelazi iz kubične u ortorombičnu, kao što je prikazano na Slici 13. CuAlNi je uređena slitina i pokazuje se da je dovoljno gledati samo atome bakra kako bi se opisao prijelaz. Rešetka bakra je plošno centrirana kocka u fazi ostenita, dok faza martenzita ima približno prostorno centriranu ortorombičnu rešetku: atom u centru je malo pomaknut iz središta rešetke. Sam prijelaz se može opisati na sljedeći način. *Odrežemo* plošno centriranu tetragonalnu ćeliju iz dvije susjedne kubične ćelije ostenita i onda je nejednako istegnemo duž njenih bridova da bismo dobili ortorombičnu martenzitičnu ćeliju. Dakle, rešetka ostenita je nejednako istegnuta duž tri međusobno ortogonalna vektora: dva su plošne dijagonale kocke, dok je treći brid kocke. Može se pokazati da matrica prijelaza ima oblik

$$\mathbf{U}_1 = \begin{bmatrix} \frac{\alpha+\gamma}{2} & 0 & \frac{\alpha-\gamma}{2} \\ 0 & \beta & 0 \\ \frac{\alpha-\gamma}{2} & 0 & \frac{\alpha+\gamma}{2} \end{bmatrix} ,$$

gdje je $\alpha = \sqrt{2}a/a_0$, $\beta = b/a_0$, $\gamma = \sqrt{2}a/a_0$, u spomenutoj ortogonalnoj bazi. Izmjerene veličine su $a_0 = 5,836\text{\AA}$, $a = 4,3823\text{\AA}$, $b = 5,3563\text{\AA}$, $c = 4,223\text{\AA}$, pa je $\alpha = 1,0619$, $\beta = 0,9178$, $\gamma = 1,0231$. β ovise o parametrima rešetke a, c, a_0 , kao što ćemo poslije i vidjeti.



Slika 13. Martenzitični prijelaz u slitini Bakar-Aluminij-Nikal: kubična rešetka ostenita (lijevo) prelazi u ortorombičnu rešetku martenzita (desno).

Ovdje je važno napomenuti dvije stvari. Prvo je da matrica prijelaza opisuje općenito deformaciju rešetke, ali ne nužno i svakog atoma u njoj. Uočimo da atom u centru martenzitične rešetke ne prati homogenu deformaciju danu matricom prijelaza. Zapravo, ako bismo željeli posve točno opisati prijelaz, morali bismo i ostenit i martenzit opisati kao multirešetke. Općenito treba biti oprezan prilikom biranja rešetki kojima opisujemo ostenit i martenzit, ako želimo dobiti precizan opis prijelaza. Pravi izbor je onaj definiran *slaganjem rešetki*.

Drugo, matrica prijelaza je u oba gornja primjera bila simetrična i pozitivno definitna. Općenito to ne mora biti tako. Naime, postoje materijali poput slitine Nikal-Titan kod kojih matrica prijelaza nije simetrična. Tada se, koristeći teorem o polarnom rastavu, definicija matrice prijelaza malo promijeni: Neka je \mathbf{T}_1 takva da, uz prijašnje oznake, vrijedi

$$\mathbf{T}_1 \mathbf{e}_i^a = \mathbf{e}_i^m .$$

Prema teoremu o polarnom rastavu postoji rotacija \mathbf{Q} i simetrična pozitivno definitna matrica \mathbf{U}_1 takva da je $\mathbf{T}_1 = \mathbf{Q}\mathbf{U}_1$. Tada \mathbf{U}_1 zovemo matricom prijelaza (a ne \mathbf{T}_1). Uočimo da su \mathbf{T}_1 i \mathbf{U}_1 vezane rotacijom, a kako promjena koordinatnog sustava ne mijenja stanje rešetke, ova promjena neće utjecati na daljnji razvoj teorije. Dakle, u daljnjem tekstu podrazumjevamo da je matrica prijelaza simetrična i pozitivno definitna.

II. Ball-Jamesova teorija

1. Transformacije kristalnih rešetki

Precizan opis Bravaisovih rešetki

U ovom odlomku prikazujemo neke rezultate vezane uz fazne transformacije kristalnih rešetki. Počinjemo s detaljnim izlaganjem teorije za transformaciju kubične rešetke u tetragonalnu. Tipičan primjer slitine kod koje se javlja ovakva transformacija je InTl, čija je rešetka iznad transformacijske temperature plošno centrirana kocka (FCC). Da bismo opisali, strogo matematički, plošno centriranu kocku i druge Bravaisove rešetke, počinjemo sa sljedećom definicijom.

Definicija 1. Bravaisova rešetka \mathcal{L}^c je rešetka plošno centrirane kocke (FCC) ako postoji $\alpha > 0$ i vektori $\mathbf{e}_1^c, \mathbf{e}_2^c, \mathbf{e}_3^c$ u \mathbf{R}^3 takvi da je $\mathcal{L}^c = \mathcal{L}(\mathbf{e}_i^c)$, gdje su

$$\mathbf{e}_i^c \cdot \mathbf{e}_j^c = A_{ij} \quad \text{i} \quad \mathbf{A} = \frac{1}{4}\alpha^2 \begin{bmatrix} 2 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 1 \\ 1 & 1 & 2 \end{bmatrix}.$$

■

Definicija 2. Bravaisova rešetka \mathcal{L}^t je plošno centrirana tetragonalna rešetka (FCT) ako postoje $\alpha_1 > 0, \alpha_2 > 0$ i vektori $\mathbf{e}_1^t, \mathbf{e}_2^t, \mathbf{e}_3^t$ u \mathbf{R}^3 takvi da je $\mathcal{L}^t = \mathcal{L}(\mathbf{e}_i^t)$, gdje su

$$\mathbf{e}_i^t \cdot \mathbf{e}_j^t = A_{ij} \quad \text{i} \quad \mathbf{A} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2}\alpha_1^2 & 0 & \frac{1}{4}\alpha_1^2 \\ 0 & \frac{1}{2}\alpha_1^2 & \frac{1}{4}\alpha_1^2 \\ \frac{1}{4}\alpha_1^2 & \frac{1}{4}\alpha_1^2 & \frac{1}{4}(\alpha_1^2 + \alpha_2^2) \end{bmatrix}.$$

■

Konzistentno s prijašnjim definicijama vektori $\{\mathbf{e}_i^c\}$ i $\{\mathbf{e}_i^t\}$ se nazivaju primitivni vektori translacije rešetke, a oznake c i t označavaju kubičnu i tetragonalnu rešetku, respektivno. Skalari α, α_1 i α_2 su *parametri rešetke* i izmjereni su za mnoge kristale, prije i poslije transformacije; α predstavlja duljinu brida kocke kubične jedinične ćelije, dok α_1 i α_2 predstavljaju duljine različitih bridova kvadra tetragonalne jedinične ćelije. Uočimo također da bridovi ovih jediničnih ćelija nisu primitivni vektori translacije za plošno centriranu kocku i plošno centriranu tetragonalnu rešetku (Slika I.12). Premda gornje definicije ne uzimaju u obzir moguće translacije rešetke, time se neće gubiti općenitost za naše potrebe.

Promjena kubične rešetke u tetragonalnu

Opišimo poblizje promjenu kubične rešetke u tetragonalnu. Ispitivanjem, uz pomoć X-zraka, utvrđeno je da se prijelaz iz kubične u tetragonalnu fazu zaista postiže linearnom deformacijom kubične rešetke. Da bismo pronašli sve takve dopustive deformacije fiksirajmo rešetku plošno centrirane kocke i označimo je s \mathcal{L}^c , dok plošno centriranu tetragonalnu rešetku označimo s \mathcal{L}^t . Po definicijama 1 i 2 postoje primitivni vektori translacije $\{\mathbf{e}_i^c\}$ i $\{\mathbf{e}_i^t\}$ s pridruženim odgovarajućim parametrima rešetke $\alpha, \alpha_1, \alpha_2$, takvi da je

$$\mathcal{L}^c = \mathcal{L}(\mathbf{e}_i^c) \quad \text{i} \quad \mathcal{L}^t = \mathcal{L}(\mathbf{e}_i^t).$$

Kako bismo dokazali teorem o transformaciji plošno centrirane kocke u plošno centriranu tetragonalnu rešetku potrebna nam je sljedeća lema.

Lema 1. Ako su $\{\mathbf{e}_i\}$ i $\{\mathbf{f}_i\}$ dva skupa linearno neovisnih vektora, te ako je $[\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j] = [\mathbf{f}_i \cdot \mathbf{f}_j]$, onda postoji $\mathbf{Q} \in O(3)$ takva da je $\mathbf{e}_i = \mathbf{Q}\mathbf{f}_i$.

Dem. Pokažimo da je \mathbf{Q} upravo matrica transformacije jedne baze u drugu. Dakle, neka je $\mathbf{e}_i = \mathbf{Q}\mathbf{f}_i$. Tada je

$$\mathbf{f}_i \cdot \mathbf{f}_j = \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j = \mathbf{Q}\mathbf{f}_i \cdot \mathbf{Q}\mathbf{f}_j = \mathbf{Q}^T \mathbf{Q}\mathbf{f}_i \cdot \mathbf{f}_j .$$

Još je potrebno pokazati da je $\mathbf{Q}^T \mathbf{Q} = \mathbf{I}$. Za vektor \mathbf{a} , neka je $\alpha^i \mathbf{f}_i$ njegov raspis u bazi $\{\mathbf{f}_i\}$. Vrijedi

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{f}_j = \alpha^i \mathbf{f}_i \cdot \mathbf{f}_j = \alpha^i \mathbf{Q}^T \mathbf{Q}\mathbf{f}_i \cdot \mathbf{f}_j = \mathbf{Q}^T \mathbf{Q}(\alpha^i \mathbf{f}_i) \cdot \mathbf{f}_j = \mathbf{Q}^T \mathbf{Q}\mathbf{a} \cdot \mathbf{f}_j ,$$

odakle slijedi da je $\mathbf{Q}\mathbf{a} = \mathbf{a}$. Kako ovo vrijedi za proizvoljni vektor \mathbf{a} , to je zaista $\mathbf{Q}^T \mathbf{Q} = \mathbf{I}$.
Q.E.D.

Sada smo spremni iskazati teorem.

Teorem 1. Za $\mathbf{F} \in \text{GL}(3)$ vrijedi $\mathbf{F}\mathcal{L}^c = \mathcal{L}^t$ ako i samo ako postoje $\boldsymbol{\mu} \in \mathcal{G}$ i $\mathbf{Q} \in \text{O}(3)$ takvi da je

$$\mathbf{F}\mathbf{e}_i^c = \mu_i^j \mathbf{Q}\mathbf{U}_3 \mathbf{e}_j^c ,$$

gdje je

$$\mathbf{U}_3 = \eta_1 \mathbf{I} + (\eta_2 - \eta_1) \mathbf{e}_3 \otimes \mathbf{e}_3 ,$$

pri čemu su $\eta_1 = \alpha_1/\alpha$ i $\eta_2 = \alpha_2/\alpha$, dok je \mathbf{e}_3 jediničan vektor definiran s

$$\mathbf{e}_3 = (2\mathbf{e}_3^c - \mathbf{e}_1^c - \mathbf{e}_2^c)/\alpha .$$

Dem. Kako vrijedi

$$\mathbf{F}\mathcal{L}^c = \{\mathbf{F}\mathbf{x} : \mathbf{x} \in \mathcal{L}^c\} = \{\alpha^i \mathbf{F}\mathbf{e}_i^c : \alpha^i \in \mathbf{Z}\} ,$$

to je

$$\mathbf{F}\mathcal{L}^c = \mathcal{L}^t \iff \mathcal{L}(\mathbf{e}_i^t) = \mathcal{L}(\mathbf{F}\mathbf{e}_i^c) .$$

Da bismo dokazali dovoljnost, dovoljno je pokazati da je

$$\mathcal{L}(\mathbf{e}_i^t) = \mathcal{L}(\mathbf{Q}\mathbf{U}_3 \mathbf{e}_i^c) .$$

Elementarnim računom lako se pokaže da su vektori $\{\mathbf{Q}\mathbf{U}_3 \mathbf{e}_i^c\}$ linearno neovisni, te da vrijedi

$$[\mathbf{Q}\mathbf{U}_3 \mathbf{e}_i^c \cdot \mathbf{Q}\mathbf{U}_3 \mathbf{e}_j^c] = [\mathbf{U}_3 \mathbf{e}_i^c \cdot \mathbf{U}_3 \mathbf{e}_j^c] = \begin{bmatrix} \frac{1}{2}\alpha_1^2 & 0 & \frac{1}{4}\alpha_1^2 \\ 0 & \frac{1}{2}\alpha_1^2 & \frac{1}{4}\alpha_1^2 \\ \frac{1}{4}\alpha_1^2 & \frac{1}{4}\alpha_1^2 & \frac{1}{4}(\alpha_1^2 + \alpha_2^2) \end{bmatrix} ,$$

odnosno da su vektori $\{\mathbf{Q}\mathbf{U}_3 \mathbf{e}_i^c\}$ primitivni vektori translacije plošno centrirane tetragonalne rešetke s parametrima α_1 i α_2 , pa je $\mathcal{L}(\mathbf{e}_i^t) = \mathcal{L}(\mathbf{Q}\mathbf{U}_3 \mathbf{e}_i^c)$. Time je ovaj smjer dokazan.

Kako bismo dokazali nužnost, dovoljno je pokazati da postoji $\mathbf{Q} \in \text{O}(3)$ takav da vrijedi $\mathcal{L}(\mathbf{e}_i^t) = \mathcal{L}(\mathbf{Q}\mathbf{U}_3 \mathbf{e}_i^c)$. Kako smo već pokazali da vrijedi $[\mathbf{U}_3 \mathbf{e}_i^c \cdot \mathbf{U}_3 \mathbf{e}_j^c] = [\mathbf{e}_i^t \cdot \mathbf{e}_j^t]$, to prema Lemi 1 postoji $\mathbf{Q} \in \text{O}(3)$ takav da je $\mathbf{e}_i^t = \mathbf{Q}\mathbf{U}_3 \mathbf{e}_i^c$, pa je očigledno $\mathcal{L}(\mathbf{e}_i^t) = \mathcal{L}(\mathbf{Q}\mathbf{U}_3 \mathbf{e}_i^c)$.

Q.E.D.

Osnovni teorem

Želimo razviti teoriju transformacije kubične rešetke u tetragonalnu koja ne uključuje velika smicanja. Jako velika smicanja uzrokuju široko rasprostranjenu pojavu dislokacije (lom rešetke), koja čini samu Bravaisovu rešetku neadekvatnom za opis stanja kristala. Prema tome, mi želimo promatrati prikladnu okolinu vektorâ $\{\mathbf{e}_i^c\}$ koja će također sadržavati vektore $\{\mathbf{e}_i^t\}$. Tu okolinu će nam dati teorem koji su prvi dokazali Pitteri [P] i Ericksen [E3], da bi mu konačni oblik dali Ball i James [BJ2]. Kako će ta okolina ujedno biti i domena funkcionala slobodne energije, važno je da bude invarijantna na grupu koja je i invarijantna grupa slobodne energije. U isto vrijeme ova grupa treba izostaviti velika smicanja sadržana u grupi \mathcal{G} . Sve to će nam dati rotacije iz točkovne grupe, kao što ćemo poslije vidjeti.

Ubuduće ćemo koristiti oznaku $\mathcal{P}^c := \mathcal{P}(\mathbf{e}_i^c)$. \mathcal{P}^c se sastoji od 48 ortogonalnih transformacija koje kocku prebacuju u nju samu. Također koristimo oznaku \mathbf{QN} da bismo označili sve trojke vektora oblika $\{\mathbf{Q}\mathbf{f}_1, \mathbf{Q}\mathbf{f}_2, \mathbf{Q}\mathbf{f}_3\}$, za $\mathbf{Q} \in \mathbf{O}(3)$ i $\{\mathbf{f}_i\} \in \mathcal{N}$, dok sa $\boldsymbol{\mu}[\mathcal{N}]$ označavamo skup trojki vektora oblika $\mu_i^j \mathbf{f}_j$, gdje je $\boldsymbol{\mu} \in \mathcal{G}$, a $\{\mathbf{f}_i\} \in \mathcal{N}$. Za trojku vektora $\{\mathbf{f}_i\}$ s $[\mathbf{f}_i \cdot \mathbf{f}_j]$ označavamo pripadnu Gramovu matricu:

$$[\mathbf{f}_i \cdot \mathbf{f}_j] := \begin{bmatrix} \mathbf{f}_1 \cdot \mathbf{f}_1 & \mathbf{f}_1 \cdot \mathbf{f}_2 & \mathbf{f}_1 \cdot \mathbf{f}_3 \\ \mathbf{f}_2 \cdot \mathbf{f}_1 & \mathbf{f}_2 \cdot \mathbf{f}_2 & \mathbf{f}_2 \cdot \mathbf{f}_3 \\ \mathbf{f}_3 \cdot \mathbf{f}_1 & \mathbf{f}_3 \cdot \mathbf{f}_2 & \mathbf{f}_3 \cdot \mathbf{f}_3 \end{bmatrix} .$$

Prije iskaza glavnog teorema dokažimo dvije leme.

Lema 2. *Neka je $\{\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3\}$ skup linearno neovisnih vektora, $\{\mathbf{g}^1, \mathbf{g}^2, \mathbf{g}^3\}$ njima recipročni (dualni) vektori ($\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}^j = \delta_i^j$), te neka je $\|\cdot\| : \mathbf{M}(\mathbf{R}, 3) \rightarrow \mathbf{R}$ funkcija definirana sa $\|\mathbf{M}\| := \|\mathbf{A}\|_2$, gdje je $\mathbf{A} := M_{ij} \mathbf{g}^i \otimes \mathbf{g}^j$, a $\|\mathbf{A}\|_2 = \sqrt{\text{tr}(\mathbf{A}\mathbf{A}^\tau)}$ matična norma. Definirajmo skupove*

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_\varepsilon &:= \{ \{ \mathbf{f}_i \} : \| [\mathbf{f}_i \cdot \mathbf{f}_j] - [\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}_j] \| < \varepsilon \} , \\ \mathcal{G}_{\mathcal{N}_\varepsilon} &:= \{ \boldsymbol{\mu} \in \mathcal{G} : \boldsymbol{\mu}[\mathcal{N}_\varepsilon] = \mathcal{N}_\varepsilon \} . \end{aligned}$$

Tada vrijedi

- $\|\cdot\|$ je norma na $\mathbf{M}(\mathbf{R}, 3)$;
- \mathcal{N}_ε je otvoren i omeđen za svaki $\varepsilon > 0$;
- svaka trojka vektora $\{\mathbf{f}_i\} \in \text{Cl } \mathcal{N}_\varepsilon$ je linearno neovisna za ε dovoljno mali;
- $\mathcal{G}_{\mathcal{N}_\varepsilon}$ je konačna podgrupa grupe \mathcal{G} za dovoljno mali ε .

Dem. a) Dokažimo da je $\|\cdot\|$ norma. Većina svojstava trivijalno slijedi iz činjenice da je $\|\cdot\|_2$ norma. Jedino je teže provjeriti kako $\|\mathbf{M}\| = 0$ povlači da je $\mathbf{M} = \mathbf{0}$. Međutim kako je $\|\cdot\|_2$ norma, to je $\mathbf{A} = \mathbf{0}$, što znači da je

$$M_{ij} \mathbf{g}^i \otimes \mathbf{g}^j = \mathbf{0} .$$

To pak znači da za svaka dva vektora $\mathbf{v}, \mathbf{w} \in \mathbf{R}^3$ vrijedi

$$(M_{ij} \mathbf{g}^i \otimes \mathbf{g}^j) \mathbf{v} \cdot \mathbf{w} = M_{ij} (\mathbf{g}^i \cdot \mathbf{v}) (\mathbf{g}^j \cdot \mathbf{w}) = 0 .$$

Međutim, za fiksne brojeve $k, l \in \mathbf{Z}$ vektore \mathbf{v} i \mathbf{w} uvijek možemo izabrati tako da je $\mathbf{g}^i \cdot \mathbf{v} = \delta_{ik}$, a $\mathbf{g}^j \cdot \mathbf{w} = \delta_{jl}$, pa je $M_{kl} = 0$ za svaki k, l , odnosno $\mathbf{M} = \mathbf{0}$ i time je dokazana tvrdnja (a).

b) Svaki \mathcal{N}_ε je otvoren zato što je preslikavanje $[\mathbf{f}_1 \mathbf{f}_2 \mathbf{f}_3] \mapsto [\mathbf{f}_i \cdot \mathbf{f}_j]$ sa $\mathbf{M}(\mathbf{R}, 3) \rightarrow \mathbf{M}(\mathbf{R}, 3)$ neprekinuto, a skup $\{\mathbf{A} \in \mathbf{M}(\mathbf{R}, 3) : \|\mathbf{A} - [\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}_j]\| < \varepsilon\}$ otvoren. Da bismo pokazali omeđenost, uočimo da iz činjenice da je $\|[\mathbf{f}_i \cdot \mathbf{f}_j] - [\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}_j]\| < \varepsilon$ slijedi

da postoji $m > 0$ takav da je $\| [f_i \cdot f_j] \| < m$. Budući da su svake dvije norme na konačnodimenzionalnom prostoru ekvivalentne, to postoji $M > 0$ takav da vrijedi

$$\| [f_1, f_2, f_3] \|_1 = \max_{1 \leq i \leq 3} |f_i \cdot f_i| \leq \sqrt{\sum_{i,j} |f_i \cdot f_j|^2} = \| [f_i \cdot f_j] \|_2 < M,$$

što je i trebalo pokazati.

c) Dokažimo sada da su trojke vektora iz \mathcal{N}_ε linearno neovisne za dovoljno mali ε . Znamo da je $\det : M(\mathbf{R}, 3) \rightarrow \mathbf{R}$ neprekinuta funkcija, te da je $\det([g_i \cdot g_j]) \neq 0$ (det mjeri volumen paralelepipeda razapetog vektorima $\{g_1, g_2, g_3\}$). Zbog toga postoji $\varepsilon > 0$ takav da

$$(\forall \mathbf{A} \in M(\mathbf{R}, 3)) \quad \| \mathbf{A} - [g_i \cdot g_j] \| < \varepsilon \implies |\det(\mathbf{A})| \geq \frac{1}{2} |\det([g_i \cdot g_j])|.$$

Posebno, ako je za takav ε trojka $\{f_i\} \in \mathcal{N}_\varepsilon$, onda je i

$$|\det([f_i \cdot f_j])| \geq \frac{1}{2} |\det([g_i \cdot g_j])| > 0,$$

pa su vektori $\{f_i\}$ linearno neovisni.

d) Skup $\mathcal{G}_{\mathcal{N}_\varepsilon}$ je očito grupa; dokažimo da je konačan. Pretpostavimo suprotno, to jest da postoji niz različitih $\mu^{(n)} \in \mathcal{G}_{\mathcal{N}_\varepsilon}$. Budući da je $\{g_i\} \in \mathcal{N}_\varepsilon$, to je i $\mu_i^{(n)j} g_j \in \mathcal{N}_\varepsilon$. Ali kako je prema (b) \mathcal{N}_ε omeđen, to postoje $\{h_i\} \in \text{Cl}\mathcal{N}_\varepsilon$ takvi da je

$$\lim_n \mu_i^{(n)j} g_j = h_i.$$

Prema (c) su vektori $\{h_1, h_2, h_3\}$ linearno neovisni ako smo odabrali dovoljno mali ε , pa prema teoremu o produktu limesa postoje $\bar{\mu}_j^i$ takvi da uz oznaku $\bar{\mu} = [\bar{\mu}_j^i]$ vrijedi

$$\bar{\mu} = [h_1, h_2, h_3]^T [g_1, g_2, g_3]^{-\tau} = \lim_{n \rightarrow \infty} \mu^{(n)} [g_1, g_2, g_3]^\tau \lim_{n \rightarrow \infty} [g_1, g_2, g_3]^{-\tau} = \lim_{n \rightarrow \infty} \mu^{(n)}.$$

Uvaživši činjenicu da je svaka matrica $\mu^{(n)}$ cjelobrojna, zaključujemo da je i $\bar{\mu}$ cjelobrojna, te stoga postoji $n_0 \in \mathbf{N}$ takav da je za svaki $n \geq n_0$ nužno $\mu^{(n)} = \bar{\mu}$, a što je kontradikcija s pretpostavkom da su sve matrice $\mu^{(n)}$ različite.

Q.E.D.

Lema 3. *Pretpostavimo da je podgrupa $\mathcal{O} \subseteq O(3)$ konjugirana točkovnoj grupi \mathcal{P}^c , to jest da postoji $\mathbf{M} \in \text{GL}^+(3)$ takav da je $\mathcal{P}^c = \mathbf{M}\mathcal{O}\mathbf{M}^{-1}$. Tada je \mathbf{M} nužno oblika $\mathbf{M} = \alpha\mathbf{Q}$, gdje je $\alpha \in \mathbf{R}$, a $\mathbf{Q} \in \text{SO}(3)$.*

Dem. Konjugiranost ima za neposrednu posljednicu sljedeće svojstvo

$$(\forall \mathbf{P} \in \mathcal{P}^c)(\exists \mathbf{O} \in \mathcal{O}) \quad \mathbf{O} = \mathbf{M}^{-1}\mathbf{P}\mathbf{M}.$$

Kako je $\mathbf{O} \in O(3)$, to je $\mathbf{O}^{-1} = \mathbf{O}^\tau$, pa je $\mathbf{M}^{-1}\mathbf{P}^{-1}\mathbf{M} = \mathbf{M}^\tau\mathbf{P}^\tau\mathbf{M}^{-1}$, odnosno $\mathbf{M}\mathbf{M}^\tau\mathbf{P} = \mathbf{P}\mathbf{M}\mathbf{M}^\tau$. Ako definiramo $\mathbf{N} := \mathbf{M}\mathbf{M}^\tau$, onda je \mathbf{N} centralizator podgrupe \mathcal{P}^c u $\text{GL}(3)$, to jest

$$(\forall \mathbf{P} \in \mathcal{P}^c) \quad \mathbf{P}\mathbf{N} = \mathbf{N}\mathbf{P}.$$

Budući da je \mathbf{N} realna 3×3 matrica, to ima barem jednu realnu svojstvenu vrijednost λ s pripadnim svojstvenim vektorom \mathbf{e} : $\mathbf{N}\mathbf{e} = \lambda\mathbf{e}$. Iz toga slijedi

$$(\forall \mathbf{P} \in \mathcal{P}^c) \quad \mathbf{N}\mathbf{P}\mathbf{e} = \lambda\mathbf{P}\mathbf{e}.$$

Kako su u \mathcal{P}^c sadržane rotacije oko sve tri osi, to slijedi da je $\mathbf{N}\mathbf{v} = \lambda\mathbf{v}$, za svaki $\mathbf{v} \in \mathbf{R}^3$, odnosno $\mathbf{M}\mathbf{M}^\tau = \lambda\mathbf{I}$, što povlači $\frac{1}{\sqrt{\lambda}}\mathbf{M} \in O(3)$.

Q.E.D.

Teorem 2. (Ericksen, Pitteri) Neka je $\mathcal{L}(\mathbf{g}_i)$ Bravaisova rešetka. Tada postoji otvorena, omeđena okolina $\mathcal{N} \subseteq (\mathbf{R}^3)^3$ sa sljedećim svojstvima:

- i) $\{\mathbf{g}_i\} \in \mathcal{N}$;
- ii) \mathcal{N} je $O(3)$ invarijantna: $(\forall \mathbf{Q} \in O(3)) \mathbf{Q}\mathcal{N} = \mathcal{N}$;
- iii) za svaki $\boldsymbol{\mu} \in \mathcal{G}$ je ili $\boldsymbol{\mu}[\mathcal{N}] = \mathcal{N}$ ili $\boldsymbol{\mu}[\mathcal{N}] \cap \mathcal{N} = \emptyset$;
- iv) ako je $\boldsymbol{\mu} \in \mathcal{G}$, onda je $\boldsymbol{\mu}[\mathcal{N}] = \mathcal{N}$ ako i samo ako je $\mathbf{Q}\mathbf{g}_i = \mu_i^j \mathbf{g}_j$ za neki $\mathbf{Q} \in \mathcal{P}(\mathbf{g}_i)$.

Ako su $\{\mathbf{g}_i\}$ takvi da je $\mathcal{P}(\mathbf{g}_i) = \mathcal{P}^c$, onda bilo koja otvorena okolina \mathcal{N} koja zadovoljava (i), (ii) i (iii) ima i sljedeće svojstvo:

$$(\forall \boldsymbol{\mu} \in \mathcal{G}) \boldsymbol{\mu}[\mathcal{N}] = \mathcal{N} \iff (\exists \mathbf{Q} \in \mathcal{P}^c) \mathbf{Q}\mathbf{g}_i = \mu_i^j \mathbf{g}_j$$

Dem. Dokažimo najprije da svaki skup \mathcal{N}_ε definiran kao u Lemi 2 ima svojstva (i)-(iv) za dovoljno mali ε . Očigledno je da \mathcal{N}_ε zadovoljava (i) i (ii), i to za svaki $\varepsilon > 0$. Da bismo provjerili (iii), dokažimo najprije da ako za neki $\boldsymbol{\mu} \in \mathcal{G}$ i $\mathbf{Q} \in \mathcal{P}(\mathbf{g}_i)$ vrijedi $\mathbf{Q}\mathbf{g}_i = \mu_i^j \mathbf{g}_j$, onda je $\mu_i^k \mathbf{g}^i = \mathbf{Q}^\tau \mathbf{g}^k$. Zaista, skalarnim množenjem $\mathbf{Q}\mathbf{g}_i = \mu_i^j \mathbf{g}_j$ sa \mathbf{g}^k dobijemo

$$\mu_i^k = \mu_i^j \mathbf{g}_j \cdot \mathbf{g}^k = \mathbf{Q}\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}^k = \mathbf{g}_i \cdot \mathbf{Q}^\tau \mathbf{g}^k.$$

Ako je $\mathbf{Q}^\tau \mathbf{g}^k = \alpha_j \mathbf{g}^j$ zapis vektora $\mathbf{Q}^\tau \mathbf{g}^k$ u bazi $\{\mathbf{g}^j\}$, onda je

$$\mu_i^k = \alpha_j \mathbf{g}^j \cdot \mathbf{g}_i = \alpha_i,$$

pa je zaista $\mu_i^k \mathbf{g}^i = \mathbf{Q}^\tau \mathbf{g}^k$. Neka je sada $\{\mathbf{f}_i\} \in \mathcal{N}_\varepsilon$. Pogledajmo kako norma $\|\cdot\|$ djeluje na $[\mu_i^k \mathbf{f}_k \cdot \mu_j^l \mathbf{f}_l] - [\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}_j]$:

$$\begin{aligned} \|\mu_i^k \mathbf{f}_k \cdot \mu_j^l \mathbf{f}_l - [\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}_j]\|^2 &= \|\mu_i^k \mathbf{f}_k \cdot \mu_j^l \mathbf{f}_l - [\mathbf{Q}\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{Q}\mathbf{g}_j]\|^2 \\ &= \|\mu_i^k \mathbf{f}_k \cdot \mu_j^l \mathbf{f}_l - [\mu_i^k \mathbf{g}_k \cdot \mu_j^l \mathbf{g}_l]\|^2 \\ &= \|\mu_i^k \mu_j^l (\mathbf{f}_k \cdot \mathbf{f}_l - \mathbf{g}_k \cdot \mathbf{g}_l)\|^2 \\ &= \|\mu_i^k \mu_j^l (\mathbf{f}_k \cdot \mathbf{f}_l - \mathbf{g}_k \cdot \mathbf{g}_l) \mathbf{g}^i \otimes \mathbf{g}^j\|_2^2 \\ &= \mu_i^k \mu_j^l (\mathbf{f}_k \cdot \mathbf{f}_l - \mathbf{g}_k \cdot \mathbf{g}_l) (\mathbf{g}^i \cdot \mathbf{g}^j) \mu_p^m \mu_r^n (\mathbf{f}_m \cdot \mathbf{f}_n - \mathbf{g}_m \cdot \mathbf{g}_n) (\mathbf{g}^p \cdot \mathbf{g}^r) \\ &= (\mathbf{f}_k \cdot \mathbf{f}_l - \mathbf{g}_k \cdot \mathbf{g}_l) (\mathbf{f}_m \cdot \mathbf{f}_n - \mathbf{g}_m \cdot \mathbf{g}_n) (\mu_i^k \mathbf{g}^i \cdot \mu_j^l \mathbf{g}^j) (\mu_p^m \mathbf{g}^p \cdot \mu_r^n \mathbf{g}^r) \\ &= (\mathbf{f}_k \cdot \mathbf{f}_l - \mathbf{g}_k \cdot \mathbf{g}_l) (\mathbf{f}_m \cdot \mathbf{f}_n - \mathbf{g}_m \cdot \mathbf{g}_n) (\mathbf{Q}^\tau \mathbf{g}^k \cdot \mathbf{Q}^\tau \mathbf{g}^l) (\mathbf{Q}^\tau \mathbf{g}^m \cdot \mathbf{Q}^\tau \mathbf{g}^n) \\ &= (\mathbf{f}_k \cdot \mathbf{f}_l - \mathbf{g}_k \cdot \mathbf{g}_l) (\mathbf{f}_m \cdot \mathbf{f}_n - \mathbf{g}_m \cdot \mathbf{g}_n) (\mathbf{g}^k \cdot \mathbf{g}^l) (\mathbf{g}^m \cdot \mathbf{g}^n) \\ &= \|\mathbf{f}_i \cdot \mathbf{f}_j - [\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}_j]\|^2. \end{aligned}$$

Kako je k tome $\boldsymbol{\mu}$ regularna matrica, to posebno vrijedi

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu}\mathcal{N}_\varepsilon &:= \{\boldsymbol{\mu}\{\mathbf{f}_i\} : \|\mathbf{f}_i \cdot \mathbf{f}_j - [\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}_j]\| < \varepsilon\} \\ &= \{\boldsymbol{\mu}\{\mathbf{f}_i\} : \|\mu_i^k \mathbf{f}_k \cdot \mu_j^l \mathbf{f}_l - [\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}_j]\| < \varepsilon\} \\ &= \{\{\mathbf{h}_i\} : \|\mathbf{h}_i \cdot \mathbf{h}_j - [\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}_j]\| < \varepsilon\} = \mathcal{N}_\varepsilon, \end{aligned}$$

pa je $\boldsymbol{\mu}\mathcal{N}_\varepsilon = \mathcal{N}_\varepsilon$, a što je upravo prvi slučaj u (iii). Uočimo također da smo time dokazali dovoljnost u tvrdnji (iv) u slučaju da je tražena okolina \mathcal{N} jednaka \mathcal{N}_ε za neki ε , kao što će se pokazati da je točno.

Označimo sa $\mathcal{H}(\mathbf{g}_i)$ skup svih $\boldsymbol{\mu} \in \mathcal{G}$ takvih da je $\mathbf{Q}\mathbf{g}_i = \mu_i^j \mathbf{g}_j$ za neki $\mathbf{Q} \in \mathcal{P}(\mathbf{g}_i)$. Dokažimo sada da postoji $\varepsilon > 0$ takav da su za svaki $\boldsymbol{\mu} \in \mathcal{G} \setminus \mathcal{H}(\mathbf{g}_i)$ skupovi $\boldsymbol{\mu}[\mathcal{N}]$ i \mathcal{N} disjunktni. U tu svrhu pretpostavimo suprotno, to jest da

$$(\forall n \in \mathbf{N}) (\exists \boldsymbol{\mu}^{(n)} \in \mathcal{G} \setminus \mathcal{H}(\mathbf{g}_i)) (\exists \{\mathbf{g}_i^{(n)}\} \in \mathcal{N}_{\frac{1}{n}}) \mu_i^{(n)j} \mathbf{g}_j^{(n)} \in \mathcal{N}_{\frac{1}{n}}.$$

Kako je \mathcal{N}_1 omeđen (Lema 2(a)), to prijelazom na podniz dobivamo

$$(\exists\{\bar{\mathbf{g}}_i\}) \lim_n \mathbf{g}_i^{(n)} = \bar{\mathbf{g}}_i$$

$$(\exists\{\mathbf{h}_i\}) \lim_n \mu_i^{(n)j} \mathbf{g}_j^{(n)} = \mathbf{h}_i$$

Prema Lemi 2(c) su vektori $\{\bar{\mathbf{g}}_1, \bar{\mathbf{g}}_2, \bar{\mathbf{g}}_3\}$ linearno neovisni pa, zaključujući slično kao u Lemi 2, teorem o produktu limesa osigurava egzistenciju brojeva $\bar{\mu}_j^i$ takvih da, uz oznaku $\bar{\boldsymbol{\mu}} = [\bar{\mu}_j^i]$, vrijedi

$$\begin{aligned} \bar{\boldsymbol{\mu}} &= [\mathbf{h}_1, \mathbf{h}_2, \mathbf{h}_3]^\tau [\bar{\mathbf{g}}_1, \bar{\mathbf{g}}_2, \bar{\mathbf{g}}_3]^{-\tau} \\ &= \lim_{n \rightarrow \infty} \boldsymbol{\mu}^{(n)} [\mathbf{g}_1^{(n)}, \mathbf{g}_2^{(n)}, \mathbf{g}_3^{(n)}]^\tau [\mathbf{g}_1^{(n)}, \mathbf{g}_2^{(n)}, \mathbf{g}_3^{(n)}]^{-\tau} = \lim_{n \rightarrow \infty} \boldsymbol{\mu}^{(n)}. \end{aligned}$$

Međutim, kako je svaka matrica $\boldsymbol{\mu}^{(n)}$ cjelobrojna, to je i $\bar{\boldsymbol{\mu}}$ cjelobrojna, te postoji $n_0 \in \mathbf{N}$ takav da je $(\forall n \geq n_0) \boldsymbol{\mu}^{(n)} = \bar{\boldsymbol{\mu}} \in \mathcal{G} \setminus \mathcal{H}(\mathbf{g}_i)$. Nadalje, zbog neprekinutosti skalarnog produkta slijedi

$$\begin{aligned} \bar{\mathbf{g}}_i \cdot \bar{\mathbf{g}}_j &= \lim_{n \rightarrow \infty} \bar{\mathbf{g}}_i^{(n)} \cdot \bar{\mathbf{g}}_j^{(n)} = \mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}_j, \\ \bar{\mu}_i^k \bar{\mathbf{g}}_k \cdot \bar{\mu}_j^l \bar{\mathbf{g}}_l &= \lim_{n \rightarrow \infty} \mu_i^{(n)k} \mathbf{g}_k^{(n)} \cdot \mu_j^{(n)l} \mathbf{g}_l^{(n)} = \mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}_j, \end{aligned}$$

pa postoji $\mathbf{Q} \in \text{O}(3)$ takav da je $\mathbf{Q}\mathbf{g}_i = \bar{\mu}_i^j \mathbf{g}_j$, odnosno da je $\bar{\boldsymbol{\mu}} \in \mathcal{H}(\mathbf{g}_i)$, a što je kontradikcija s pretpostavkom. Dakle, postoji ε takav da za svaki $\boldsymbol{\mu}^{(n)} \in \mathcal{G} \setminus \mathcal{H}(\mathbf{g}_i)$ vrijedi $\boldsymbol{\mu}[\mathcal{N}_\varepsilon] \cap \mathcal{N}_\varepsilon = \emptyset$. Time je dokazano (iii) i (iv).

Neka je sada $\mathcal{P}(\mathbf{g}_i) = \mathcal{P}^c$ i $\mathcal{N} = \mathcal{N}_\varepsilon$, za neki ε , omeđena okolina koja zadovoljava (i)-(iv). Prema Lemi 2(d) je $\mathcal{G}_\mathcal{N} = \{\boldsymbol{\mu} \in \mathcal{G} : \boldsymbol{\mu}[\mathcal{N}] = \mathcal{N}\}$ konačna grupa i prema (iv) je $\mathcal{H}(\mathbf{g}_i) \subseteq \mathcal{G}_\mathcal{N}$. Grupa $\mathcal{G}_\mathcal{N}$ inducira konjugiranu grupu $\mathcal{P}_\mathcal{N} \subseteq \text{GL}(3)$, koja je definirana sa

$$\mathcal{P}_\mathcal{N} = \{[\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3] \boldsymbol{\mu} [\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3]^{-1} : \boldsymbol{\mu} \in \mathcal{G}_\mathcal{N}\}.$$

Mi zapravo želimo pokazati da je $\mathcal{P}_\mathcal{N} = \mathcal{P}^c$. Teorem iz teorije grupa (v. [W]), koji kaže da je svaka konačna podgrupa $n \times n$ matrica konjugirana podgrupi ortogonalne grupe, povlači da je $\mathcal{P}_\mathcal{N} = \mathbf{M}\mathbf{O}\mathbf{M}$, gdje je $\mathbf{M} \in \text{GL}^+(3)$, a $\mathbf{O} \subseteq \text{O}(3)$ konačna podgrupa. Zbog $\mathcal{H}(\mathbf{g}_i) \subseteq \mathcal{G}_\mathcal{N}$ je $\mathcal{P}^c \subseteq \mathcal{P}_\mathcal{N}$, pa je prema Lemi 3 $\mathbf{M} = \alpha\mathbf{Q}$, gdje je $\alpha \in \mathbf{R}$, a $\mathbf{Q} \in \text{SO}(3)$. Odavdje slijedi da je $\mathcal{P}_\mathcal{N} \subseteq \text{O}(3)$, ali kako je \mathcal{P}^c maksimalna konačna podgrupa grupe $\text{O}(3)$ (v. [Mi]) to je $\mathcal{P}_\mathcal{N} = \mathcal{P}^c$.

Q.E.D.

2. Prijelaz na makroskopsku skalu

Temperatura prijelaza

Već smo prije napomenuli da se parametri rešetke, kao posljedica termičkog širenja, malo mijenjaju s temperaturom. Sada ćemo to uzeti u obzir, odnosno gledat ćemo parametre rešetke kao funkcije temperature $\vartheta \in I$

$$\alpha(\vartheta), \quad \alpha_1(\vartheta), \quad \alpha_2(\vartheta),$$

gdje je I interval relevantnih temperatura koji sadrži temperaturu prijelaza ϑ_c . Uz ovakve parametre rešetke Teorem 2 vrijedi za svaki $\vartheta \in I$. Neka, prema definicijama 1 i 2, $\{\mathbf{e}_i^c(\vartheta)\}$ i $\{\mathbf{e}_i^t(\vartheta)\}$ budu primitivni vektori translacije na temperaturi $\vartheta \in I$ za plošno centriranu kocku i plošno centriranu tetragonalnu strukturu respektivno, s pridruženim parametrima rešetke $\alpha(\vartheta)$, $\alpha_1(\vartheta)$ i $\alpha_2(\vartheta)$. Također, za svaki $\vartheta \in I$ definiramo brojeve

$$\eta(\vartheta) = \frac{\alpha(\vartheta)}{\alpha(\vartheta_c)}, \quad \eta_1(\vartheta) = \frac{\alpha_1(\vartheta)}{\alpha(\vartheta_c)}, \quad \eta_2(\vartheta) = \frac{\alpha_2(\vartheta)}{\alpha(\vartheta_c)}.$$

Ako u Teoremu 2 uzmemo da je $\mathbf{g}_i = \mathbf{e}_i^c(\vartheta_c)$, dobijemo otvorenu omeđenu okolinu \mathcal{N}^c koja sadrži $\{\mathbf{e}_i^c(\vartheta_c)\}$ i zadovoljava uvjete (i)-(iv) istog teorema. Označimo $\mathcal{P}^c = \mathcal{P}(\mathbf{e}_i^c(\vartheta_c))$. Prirodno zahtijevamo da je za svaki $\vartheta \in I$

$$\{\mathbf{e}_i^t(\vartheta)\} \in \mathcal{N}^c.$$

Napomena. Pretpostavka da je \mathcal{N}^c okolina primitivnih vektora translacije rešetke na kritičnoj temperaturi ϑ_c omogućuje izvođenje zaključaka kao u kontinuiranom slučaju, u smislu da za referentnu konfiguraciju uzimamo čisti ostenit na temperaturi prijelaza ϑ_c . Jednako tako ovdje je moguće definirati temperaturno ovisnu okolinu vektora $\{\mathbf{e}_i^c(\vartheta)\}$. To vodi prema kontinuiranoj teoriji u kojoj referentna konfiguracija ovisi o temperaturi. Međutim, za nas to nema praktičkog značenja, pa ostajemo na jednostavnijem slučaju. ■

Neka je gustoća slobodne energije rešetke dana s

$$\bar{\phi}(\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3, \vartheta),$$

to jest pretpostavimo da ovisi o primitivnim vektorima translacije i o temperaturi. Također, prirodno je pretpostaviti da dva skupa primitivnih vektora translacije koji generiraju istu rešetku, daju istu vrijednost slobodne energije, kao i da slobodna energija ne ovisi o promjeni koordinatnog sustava. Drugim riječima, za svaki $\vartheta \in I$ uzimamo da vrijede pretpostavke

$$(A1) \quad \bar{\phi}(\mu_i^j \mathbf{g}_j, \vartheta) = \bar{\phi}(\mathbf{g}_i, \vartheta) \text{ za svaki } \{\mathbf{g}_i\} \in \mathcal{N}^c \text{ i } \boldsymbol{\mu} \in \mathcal{G}, \text{ takve da je } \mu_i^j \mathbf{g}_j \in \mathcal{N}^c.$$

$$(A2) \quad \bar{\phi}(\mathbf{Q}\mathbf{g}_i, \vartheta) = \bar{\phi}(\mathbf{g}_i, \vartheta) \text{ za svaki } \mathbf{Q} \in \text{SO}(3).$$

Bez smanjenja općenitosti možemo pretpostaviti da je na višoj temperaturi kubična rešetka, a na nižoj tetragonalna. Sada ćemo uvesti pretpostavke na kojima se temelji naše izlaganje, a to je da materijal kristalizira u onoj rešetki koja mu minimizira ukupnu slobodnu energiju, to jest

$$(A3) \quad (\forall \vartheta \in I)(\forall \{\mathbf{g}_i\} \in \mathcal{N}^c) \quad \vartheta \geq \vartheta_c \implies \bar{\phi}(\mathbf{e}_i^c(\vartheta), \vartheta) \leq \bar{\phi}(\mathbf{g}_i, \vartheta).$$

$$(A4) \quad (\forall \vartheta \in I)(\forall \{\mathbf{g}_i\} \in \mathcal{N}^c) \quad \vartheta \leq \vartheta_c \implies \bar{\phi}(\mathbf{e}_i^t(\vartheta), \vartheta) \leq \bar{\phi}(\mathbf{g}_i, \vartheta).$$

Minimizirajuće orbite

Pretpostavka postojanja minimizatora u (A3) i (A4) povlači postojanje i drugih minimizatora po invarijantnosti. Za $\vartheta \geq \vartheta_c$, iz (A1) i (A2) slijedi da je za svaki $\mathbf{Q} \in O(3)$ trojka $\{\mathbf{Q}\mathbf{e}_i^c(\vartheta)\}$ također minimizator. Analogno, za $\vartheta \leq \vartheta_c$ i svaki $\mathbf{Q} \in O(3)$ skup $\{\mathbf{Q}\mathbf{e}_i^T(\vartheta)\}$ minimizira $\bar{\phi}(\cdot, \vartheta)$. Također, iz (A1) dobivamo skupove minimizatora opisane u sljedećoj lemi.

Lema 4. *Neka je dana temperatura $\vartheta \in I$ i pretpostavimo da je $\eta_1(\vartheta) \neq \eta_2(\vartheta)$. Svaka trojka vektora oblika*

$$(1) \quad \{\mu_i^j \mathbf{Q}\mathbf{e}_j^t(\vartheta)\},$$

za $\boldsymbol{\mu} \in \mathcal{G}$, $\boldsymbol{\mu}[\mathcal{N}^c] = \mathcal{N}^c$ i $\mathbf{Q} \in O(3)$, je element jedne od tri disjunktne orbite

$$(2) \quad \begin{aligned} & \left\{ \{\mathbf{Q}\mathbf{U}_3\mathbf{e}_i^c(\vartheta_c)\} : \mathbf{Q} \in O(3) \right\}, \\ & \left\{ \{\mathbf{Q}\mathbf{U}_3\bar{\mathbf{Q}}_2\mathbf{e}_i^c(\vartheta_c)\} : \mathbf{Q} \in O(3) \right\}, \\ & \left\{ \{\mathbf{Q}\mathbf{U}_3\bar{\mathbf{Q}}_1\mathbf{e}_i^c(\vartheta_c)\} : \mathbf{Q} \in O(3) \right\}, \end{aligned}$$

gdje su

$$(3) \quad \begin{aligned} \bar{\mathbf{Q}}_1 &= \mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{e}_2 - \mathbf{e}_3 \otimes \mathbf{e}_3, \\ \bar{\mathbf{Q}}_2 &= \mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{e}_3 - \mathbf{e}_3 \otimes \mathbf{e}_1, \\ \mathbf{U}_3 &= \eta_1(\vartheta_c)\mathbf{I} + (\eta_2(\vartheta_c) - \eta_1(\vartheta_c))\mathbf{e}_3 \otimes \mathbf{e}_3, \end{aligned}$$

i $\{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3\}$ ortonormirana baza dana s

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_1 &= \frac{\mathbf{e}_1^c(\vartheta_c) - \mathbf{e}_2^c(\vartheta_c)}{\alpha(\vartheta_c)}, \\ \mathbf{e}_2 &= \frac{\mathbf{e}_1^c(\vartheta_c) + \mathbf{e}_2^c(\vartheta_c)}{\alpha(\vartheta_c)}, \\ \mathbf{e}_3 &= \frac{2\mathbf{e}_3^c(\vartheta_c) - \mathbf{e}_1^c(\vartheta_c) - \mathbf{e}_2^c(\vartheta_c)}{\alpha(\vartheta_c)}. \end{aligned}$$

Dem. Prvo uočimo da ako je $\boldsymbol{\mu} \in \mathcal{G}$ takav da je $\boldsymbol{\mu}[\mathcal{N}^c] = \mathcal{N}^c$, iz definicije skupa \mathcal{N}^c , te iz Teorema 2(iv), nužno slijedi da postoji $\bar{\mathbf{Q}} \in \mathcal{P}^c$ tako da je $\mu_i^j \mathbf{e}_j^c(\vartheta_c) = \bar{\mathbf{Q}}\mathbf{e}_i^c(\vartheta_c)$. Također iz dokaza Teorema 1 slijedi da postoji $\mathbf{Q}_1 \in O(3)$ takav da je

$$\mathbf{e}_i^t(\vartheta) = \mathbf{Q}_1\mathbf{U}_3\mathbf{e}_i^c(\vartheta_c),$$

gdje je \mathbf{U}_3 dano s (3). Prema tome svaku trojku oblika $\{\mu_i^j \mathbf{Q}_2\mathbf{e}_j^t(\vartheta)\}$, gdje su $\boldsymbol{\mu} \in \mathcal{G}$, $\boldsymbol{\mu}[\mathcal{N}^c] = \mathcal{N}^c$ i $\mathbf{Q}_2 \in O(3)$, možemo zapisati kao

$$\mu_i^j \mathbf{Q}_2\mathbf{Q}_1\mathbf{U}_3\mathbf{e}_j^c(\vartheta_c) = \mathbf{Q}_2\mathbf{Q}_1\mathbf{U}_3\mu_i^j \mathbf{e}_j^c(\vartheta_c) = \mathbf{Q}\mathbf{U}_3\bar{\mathbf{Q}}\mathbf{e}_i^c(\vartheta_c),$$

uz oznaku $\mathbf{Q} = \mathbf{Q}_2\mathbf{Q}_1 \in O(3)$. Kako bismo našli različite orbite koristimo se činjenicom da Grammova matrica trojke vektora jedinstveno određuje te vektore, do na ortogonalnu transformaciju. Zato gledamo elemente Grammove matrice

$$\mathbf{Q}\mathbf{U}_3\bar{\mathbf{Q}}\mathbf{e}_i^c(\vartheta_c) \cdot \mathbf{Q}\mathbf{U}_3\bar{\mathbf{Q}}\mathbf{e}_i^c(\vartheta_c) = \mathbf{e}_i^c(\vartheta_c) \cdot \bar{\mathbf{Q}}^T\mathbf{U}_3^2\bar{\mathbf{Q}}\mathbf{e}_i^c(\vartheta_c).$$

Različite Grammove matrice ćemo dobiti različitim linearnim transformacijama oblika

$$\bar{\mathbf{Q}}^T\mathbf{U}_3^2\bar{\mathbf{Q}} = \eta_1^2\mathbf{I} + (\eta_2^2 - \eta_1^2)\bar{\mathbf{Q}}^T\mathbf{e}_3 \otimes \bar{\mathbf{Q}}^T\mathbf{e}_3.$$

Međutim postoje samo tri različita tenzorska produkta oblika $\bar{\mathbf{Q}}^T\mathbf{e}_3 \otimes \bar{\mathbf{Q}}^T\mathbf{e}_3$, za $\bar{\mathbf{Q}} \in \mathcal{P}^c$, a oni su dani transformacijama \mathbf{I} , $\bar{\mathbf{Q}}_1$ i $\bar{\mathbf{Q}}_2$ koje preslikavaju \mathbf{e}_3 u \mathbf{e}_3 , \mathbf{e}_3 u \mathbf{e}_2 i \mathbf{e}_3 u \mathbf{e}_1 , respektivno.

Q.E.D.

Tri orbite iz gornje leme (zovemo ih još i *energetske jame*, ili samo *jame*) su povezane s *varijantama* tetragonalne faze. To je konzistentno s promatranjima, gdje je uočeno da prilikom prijelaza kubična jedinična ćelija može biti istegnuta u bilo kojem od smjerova koje definiraju bridovi kocke. U našem izlaganju postojanje te tri orbite proizlazi prirodno iz razmatranja svojstava rešetke i okoline \mathcal{N}^c . Svaka od orbita u (2) se sastoji od dvije disjunktne komponente, kao posljedica strukture ortogonalne grupe ($\det = \pm 1$). Ortonormirani vektori dani u Lemi 4 se nazivaju *kubične osi*.

Sada, prema Lemi 4, znamo sve minimizatore funkcije $\bar{\phi}$. Točnije vrijedi:

- (A3+) za svaki $\vartheta \in I$, $\vartheta \geq \vartheta_c$, orbita $\{\{\mathbf{Q}\mathbf{e}_i^c(\vartheta)\} : \mathbf{Q} \in \text{O}(3)\}$ je strogo minimizirajući skup za $\bar{\phi}(\cdot, \vartheta)$ na \mathcal{N}^c .
- (A4+) za svaki $\vartheta \in I$, $\vartheta \leq \vartheta_c$, orbite dane s (2) su strogo minimizirajući skupovi za $\bar{\phi}(\cdot, \vartheta)$ na \mathcal{N}^c .

Cauchy-Bornovo pravilo

Do sada smo razmatrali Bravaisovu rešetku i svojstva vezana neposredno uz nju. Međutim, naš je cilj dobiti kontinuiranu teoriju. Dakle, potrebno je povezati svojstva rešetke s makroskopskim svojstvima materijala. To nam omogućuje *Cauchy-Bornova pretpostavka*. Promatrajmo kristal koji zauzima područje Ω referentnog sustava. Uzmimo da u svakoj točki $\mathbf{x} \in \Omega$ postoji Bravaisova rešetka s primitivnim vektorima translacije $\{\mathbf{e}_i^0(\mathbf{x})\}$. Pretpostavimo, nadalje, da funkcija $\mathbf{y}(\mathbf{x})$ opisuje deformaciju kristala kao posljedicu neke sile ili promjene temperature. Neka je $\mathbf{F}(\mathbf{x})$ gradijent deformacije. Pogledajmo sada rešetku u istoj materijalnoj točki \mathbf{x} nakon deformacije. Neka su $\{\mathbf{e}_i(\mathbf{x})\}$ primitivni vektori translacije deformirane rešetke u točki \mathbf{x} . Cauchy-Bornovo pravilo kaže da se primitivni vektori translacije rešetke mijenjaju prema djelovanju gradijenta deformacije

$$\mathbf{e}_i(\mathbf{x}) = \mathbf{F}(\mathbf{x})\mathbf{e}_i^0(\mathbf{x}) .$$

Drugim riječima, primitivni vektori translacije rešetke se ponašaju kao *materijalno vlakno*.

Pretpostavimo sada da nedeformirani kristal ima kubičnu rešetku. Cauchy-Bornovo pravilo nam omogućuje da definiramo gustoću slobodne energije kristala $\phi : \mathcal{N}_+^c \rightarrow \mathbf{R}$ s

$$\phi(\mathbf{F}, \vartheta) := \bar{\phi}(\mathbf{F}\mathbf{e}_1^c(\vartheta_c), \mathbf{F}\mathbf{e}_2^c(\vartheta_c), \mathbf{F}\mathbf{e}_3^c(\vartheta_c), \vartheta) ,$$

gdje je \mathbf{F} gradijent deformacije, te

$$\mathcal{N}_+^c := \{\mathbf{A} \in \text{GL}^+(3) : \{\mathbf{A}\mathbf{e}_i^c(\vartheta_c)\} \in \mathcal{N}^c\} .$$

Za referentnu konfiguraciju smo uzeli nedeformiranu kubičnu fazu na temperaturi prijelaza.

Napomena. U upotrebi Cauchy-Bornovog pravila je zapravo implicitno dana ideja *krupnih zrna* i linearizacije: pretpostavljamo da se ukupna slobodna energija tijela može dobiti kao suma slobodne energije elemenata particije tijela Ω na male komade (zrna). Štoviše, smatramo da su ta zrna dovoljno mala tako da je deformacija na njima u biti linearna i da su dovoljno velika da sadrže puno točaka rešetke. ■

Gustoća slobodne energije neposredno nasljeđuje neka svojstva iz (A1), (A2), (A3+) i (A4+). Kako bismo opisali ta svojstva, definirajmo za svaki $\vartheta \in I$ tenzore $\mathbf{U}_1(\vartheta)$, $\mathbf{U}_3(\vartheta)$, $\mathbf{U}_3(\vartheta)$ na sljedeći način

$$\begin{aligned} \mathbf{U}_1(\vartheta) &= \eta_1(\vartheta)\mathbf{I} + (\eta_2(\vartheta) - \eta_1(\vartheta))\mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{e}_1 \\ &= \bar{\mathbf{Q}}_2\mathbf{U}_3(\vartheta)\bar{\mathbf{Q}}_2^T , \\ \mathbf{U}_2(\vartheta) &= \eta_1(\vartheta)\mathbf{I} + (\eta_2(\vartheta) - \eta_1(\vartheta))\mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{e}_2 \\ &= \bar{\mathbf{Q}}_1\mathbf{U}_3(\vartheta)\bar{\mathbf{Q}}_1^T , \\ \mathbf{U}_3(\vartheta) &= \eta_1(\vartheta)\mathbf{I} + (\eta_2(\vartheta) - \eta_1(\vartheta))\mathbf{e}_3 \otimes \mathbf{e}_3 , \end{aligned}$$

gdje su $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$ vektori definirani u Lemi 4. Uočimo da je matrica $\mathbf{U}_3(\vartheta)$ definirana kao u (3). Za svaki $\vartheta \in I$ i svaki $\mathbf{F} \in \mathcal{N}_+^c$ vrijedi

$$(E1) \quad \phi(\mathbf{FR}, \vartheta) = \phi(\mathbf{R}, \vartheta) \text{ za svaki } \mathcal{P}^{(432)} := \mathbf{R} \in \text{SO}(3) \cap \mathcal{P}^c =: \mathcal{P}^{(432)}.$$

$$(E2) \quad \phi(\mathbf{F}, \vartheta) = \phi(\mathbf{U}, \vartheta), \text{ gdje je } \mathbf{F} = \mathbf{RU} \text{ polarni rastav matrice } \mathbf{F}.$$

$$(E3) \quad \phi(\cdot, \vartheta) \text{ ima strogi minimum na orbiti } \eta(\vartheta)\text{SO}(3), \text{ za } \vartheta \geq \vartheta_c.$$

$$(E4) \quad \text{Za } \vartheta \leq \vartheta_c, \phi(\cdot, \vartheta) \text{ ima strogi minimum na uniji orbita}$$

$$\text{SO}(3)\mathbf{U}_1(\vartheta) \cup \text{SO}(3)\mathbf{U}_2(\vartheta) \cup \text{SO}(3)\mathbf{U}_3(\vartheta).$$

Za nas će od izuzetne važnosti biti upravo ove minimizirajuće orbite.

Makroskopski opis deformacije

Do sada smo uglavnom promatrali prijelaz kubične u tetragonalnu rešetku. Na sličan način zaključujemo i kod prijelaza kubične u ortorombičnu, odnosno ortorombične u monokliničku rešetku. Općenito počinjemo s Bravaisovom rešetkom $\mathcal{L}(\mathbf{g}_i)$ čija je točkovna grupa \mathcal{P}^1 , i transformiramo je u Bravaisovu rešetku $\mathcal{L}(\mathbf{Ug}_i)$ kojoj je pridružena točkovna grupa \mathcal{P}^2 . Pretpostavljamo da je $\{\mathbf{Ug}_i\} \in \mathcal{N}$, gdje je \mathcal{N} omeđena otvorena okolina koja, kao u Teoremu 2, zadovoljava

- i) $\{\mathbf{g}_i\} \in \mathcal{N}$;
- ii) \mathcal{N} je $\text{O}(3)$ invarijantna: $(\forall \mathbf{Q} \in \text{O}(3)) \mathbf{Q}\mathcal{N} = \mathcal{N}$;
- iii) za svaki $\boldsymbol{\mu} \in \mathcal{G}$ je ili $\boldsymbol{\mu}[\mathcal{N}] = \mathcal{N}$ ili $\boldsymbol{\mu}[\mathcal{N}] \cap \mathcal{N} = \emptyset$;
- iv) ako je $\boldsymbol{\mu} \in \mathcal{G}$, onda je $\boldsymbol{\mu}[\mathcal{N}] = \mathcal{N}$ ako i samo ako je $\mathbf{Qg}_i = \mu_i^j \mathbf{g}_j$ za neki $\mathbf{Q} \in \mathcal{P}^1$.

Neka je sada $\mathbf{Q} \in \mathcal{P}^2$. To znači da je $\mathbf{Q} \in \text{O}(3)$ i da za neki $\boldsymbol{\mu} \in \mathcal{G}$ vrijedi

$$\mathbf{QUg}_i = \mu_i^j \mathbf{Ug}_j.$$

Prema (ii) je tada $\{\mu_i^j \mathbf{Ug}_j\} \in \mathcal{N}$, što povlači da je $\boldsymbol{\mu}[\mathcal{N}] \cap \mathcal{N} \neq \emptyset$, pa je onda, prema (iii), $\boldsymbol{\mu}[\mathcal{N}] = \mathcal{N}$, iz čega slijedi (prema (iv)) da postoji $\bar{\mathbf{Q}} \in \text{O}(3)$ takva da vrijedi

$$\mu_i^j \mathbf{Ug}_j = \mathbf{U}\mu_i^j \mathbf{g}_j = \mathbf{U}\bar{\mathbf{Q}}\mathbf{g}_i.$$

Međutim, kako je $\mathbf{QUg}_i = \mu_i^j \mathbf{Ug}_j$ i vektori $\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3$ su linearno neovisni, to je onda

$$\mathbf{U}\bar{\mathbf{Q}} = \mathbf{QU} = \mathbf{QUQ}^T \mathbf{Q}.$$

Iz jedinstvenosti polarnog rastava slijedi da je za svaki $\mathbf{Q} \in \mathcal{P}^2$

$$\mathbf{U} = \mathbf{QUQ}^T,$$

te također $\bar{\mathbf{Q}} = \mathbf{Q}$, što povlači

$$\mathcal{P}^2 \subseteq \mathcal{P}^1.$$

Pretpostavimo sada da je $\mathbf{Q} \in \mathcal{P}^1$ takav da je $\mathbf{U} = \mathbf{QUQ}^T$. Tada, zaključujući slično kao gore, postoji $\boldsymbol{\mu} \in \mathcal{G}$ takav da je $\boldsymbol{\mu}[\mathcal{N}] = \mathcal{N}$, te da vrijedi

$$\mathbf{Qg}_i = \mu_i^j \mathbf{g}_j.$$

Međutim, tada je

$$\mathbf{QUg}_i = \mathbf{UQg}_i = \mu_i^j \mathbf{Ug}_j,$$

pa je $\mathbf{Q} \in \mathcal{P}^2$. Uvaživši sve to vidimo da je

$$(4) \quad \mathcal{P}^2 = \{\mathbf{Q} \in \mathcal{P}^1 : \mathbf{U} = \mathbf{Q}\mathbf{U}\mathbf{Q}^\tau\}.$$

Uočimo da, uz poznate točkovne grupe \mathcal{P}^1 i \mathcal{P}^2 , relacija (4) daje karakterizaciju svih pozitivnih simetričnih matrica koje uzrokuju promjenu simetrije $\mathcal{P}^1 \rightarrow \mathcal{P}^2$ na \mathcal{N} . Također, primijetimo da su oni elementi iz \mathcal{P}^1 i \mathcal{P}^2 , čija je determinanta jednaka -1 , nevažni za relaciju (4), jer se \mathbf{Q} pojavljuje dva puta. Stoga se u daljnjem ograničujemo na podgrupu točkovne grupe koja se sastoji samo od rotacija, koju ćemo, radi jednostavnosti, i dalje zvati točkovnom grupom. Često se, u proučavanju martenzitičnih faznih prijelaza, od samog početka točkovna grupa definira kao skup svih rotacija koje ostavljaju kristal invarijantnim. Teorija se dalje razvija, više ili manje jednako, i teoremi su vrlo slični. To je posljedica činjenice da prilikom martenzitičnih faznih prijelaza dolazi do *malih* deformacija rešetke koje korenspondiraju rotacijama (v. [Bh]).

Za potrebe sljedećeg teorema neka $\mathcal{P}^{(222)}$ i $\mathcal{P}^{(222)'}$ označuju dvije ortorombične podgrupe grupe $\mathcal{P}^{(432)}$, gdje je $\mathcal{P}^{(222)'}$ $\neq \mathbf{R}\mathcal{P}^{(222)}\mathbf{R}^\tau$, za bilo koji $\mathbf{R} \in \mathcal{P}^{(432)}$ ($\mathcal{P}^{(222)}$ ima za osi tri normale na stranice, dok se osi grupe $\mathcal{P}^{(222)'}$ sastoje od dvije plošne dijagonale i jedne normale na stranu). I $\mathcal{P}^{(222)}$ i $\mathcal{P}^{(222)'}$ su reprezentacije apstraktne grupe 222. Dalje, neka je $\mathcal{P}^{(422)} \subseteq \mathcal{P}^{(432)}$ tetragonalna grupa (apstraktna grupa 422) i neka $\mathcal{P}^{(2)} \subseteq \mathcal{P}^{(222)}$ označava monokliničku grupu. Ovdje nećemo precizno opisivati ove grupe [za notaciju grupa simetrije (v. [T]), jer su nam potrebne samo za sljedeći teorem. Zbog toga ćemo i teorem samo djelomično dokazati.

Teorem 3. *Neka su $\mathcal{P}^2 \subseteq \mathcal{P}^1$ dvije konačne podgrupe grupe $SO(3)$ i neka je $\mathcal{U}^{1 \rightarrow 2}$ skup svih simetričnih pozitivnih matrica $\mathbf{U} \in GL(3)$ takvih da je*

$$\mathcal{P}^2 = \{\mathbf{Q} \in \mathcal{P}^1 : \mathbf{U} = \mathbf{Q}\mathbf{U}\mathbf{Q}^\tau\}.$$

i) *Ako je $\mathcal{P}^1 = \mathcal{P}^{(432)}$, a $\mathcal{P}^2 = \mathcal{P}^{(422)}$ onda je*

$$\mathcal{U}^{(432) \rightarrow (422)} = \{\eta_1 \mathbf{I} + (\eta_2 - \eta_1) \mathbf{e}_k \otimes \mathbf{e}_k : \eta_1 > 0, \eta_2 > 0, \eta_1 \neq \eta_2\},$$

gdje su \mathbf{e}_k $k \in 1..3$ vektori na osi četverostruke rotacije grupe $\mathcal{P}^{(422)}$ definirani u Lemi 4.

ii) *Ako je $\mathcal{P}^1 = \mathcal{P}^{(432)}$, a $\mathcal{P}^2 = \mathcal{P}^{(222)}$ onda je*

$$\begin{aligned} \mathcal{U}^{(432) \rightarrow (222)} &= \{\eta_1 \mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{e}_1 + \eta_2 \mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{e}_2 + \eta_3 \mathbf{e}_3 \otimes \mathbf{e}_3 : \\ &\quad \eta_1 > 0, \eta_2 > 0, \eta_3 > 0, \eta_1 \neq \eta_2, \eta_1 \neq \eta_3, \eta_3 \neq \eta_2\}, \end{aligned}$$

iii) *Ako je $\mathcal{P}^1 = \mathcal{P}^{(432)}$, a $\mathcal{P}^2 = \mathcal{P}^{(222)'}$ tada je*

$$\begin{aligned} \mathcal{U}^{(432) \rightarrow (222)'} &= \left\{ \frac{1}{2} \eta_i (\mathbf{e}_i + \mathbf{e}_j) \otimes (\mathbf{e}_i + \mathbf{e}_j) + \frac{1}{2} \eta_j (\mathbf{e}_i - \mathbf{e}_j) \otimes (\mathbf{e}_i - \mathbf{e}_j) + \eta_k \mathbf{e}_k \otimes \mathbf{e}_k : \right. \\ &\quad \left. \eta_i > 0, \eta_j > 0, \eta_k > 0, \eta_i \neq \eta_j \right\}, \end{aligned}$$

gdje su $\mathbf{e}_i + \mathbf{e}_j$, $\mathbf{e}_i - \mathbf{e}_j$ i \mathbf{e}_k vektori koji leže na osima dvostruke rotacije grupe $\mathcal{P}^{(222)'}$.

iv) *Ako je $\mathcal{P}^1 = \mathcal{P}^{(222)}$, a $\mathcal{P}^2 = \mathcal{P}^{(2)}$ tada je*

$$\begin{aligned} \mathcal{U}^{(222) \rightarrow (2)} &= \{\eta_1 \tilde{\mathbf{e}}_1 \otimes \tilde{\mathbf{e}}_1 + \eta_2 \tilde{\mathbf{e}}_2 \otimes \tilde{\mathbf{e}}_2 + \eta_3 \mathbf{e}_k \otimes \mathbf{e}_k : \eta_1 > 0, \eta_2 > 0, \eta_3 > 0, \eta_1 \neq \eta_2, \\ &\quad (\tilde{\mathbf{e}}_1, \tilde{\mathbf{e}}_2, \mathbf{e}_k) \text{ ortonormirani, } \tilde{\mathbf{e}}_1 \neq \pm \mathbf{e}_1, \tilde{\mathbf{e}}_2 \neq \pm \mathbf{e}_2\}, \end{aligned}$$

gdje \mathbf{e}_k leži na osi dvostruke rotacije grupe $\mathcal{P}^{(2)}$.

Dem. Mi ćemo pokazati samo da se u tvrdnji (i) sve matrice $\mathbf{U} \in \mathcal{U}^{(432) \rightarrow (422)}$ mogu prikazati u gornjem obliku. Dakle, neka je vektor \mathbf{e}_k , $k \in 1..3$ kao u Lemi 4. Tetragonalna grupa $\mathcal{P}^{(422)}$ sadrži rotacije za $\frac{2p\pi}{4}$ oko osi na kojima leže ovi vektori \mathbf{e}_k . Neka \mathbf{R} označava rotaciju za $\pi/2$ oko osi na kojoj leži vektor \mathbf{e}_k . Tada je

$$\mathbf{R}^p \mathbf{U} (\mathbf{R}^\tau)^p = \mathbf{U}, \quad \text{za } p \in 1..3,$$

pa je $\mathbf{R}^p \mathbf{U} (\mathbf{R}^\tau)^p \mathbf{e}_k = \mathbf{U} \mathbf{e}_k$. Koristeći činjenicu da je rotacija identiteta na svojoj osi, i samo na njoj slijedi da je $(\mathbf{R}^\tau)^p \mathbf{e}_k = \mathbf{e}_k$, te postoji η_2 takav da je

$$\mathbf{U} \mathbf{e}_k = \eta_2 \mathbf{e}_k,$$

odnosno \mathbf{e}_k je svojstveni vektor matrice \mathbf{U} . Pretpostavimo da je $\mathbf{e} \perp \mathbf{e}_k$ neki drugi svojstveni vektor sa svojstvenom vrijednošću η_1 . Tada je $\eta_1 \mathbf{e} = \mathbf{U} \mathbf{e} = \mathbf{R}^p \mathbf{U} (\mathbf{R}^\tau)^p \mathbf{e}$ pa, množeći s lijeva matricom $(\mathbf{R}^\tau)^p$, dobivamo

$$\mathbf{U} (\mathbf{R}^\tau)^p \mathbf{e} = \eta_1 (\mathbf{R}^\tau)^p \mathbf{e},$$

odnosno i vektor $(\mathbf{R}^\tau)^p \mathbf{e}$ je svojstveni vektor sa svojstvenom vrijednošću η_1 . Kada bi bilo $\eta_1 = \eta_2$ onda bi, prema spektralnom teoremu, nužno vrijedilo $\mathbf{U} = \eta_1 \mathbf{I}$, pa slijedi da je $\mathcal{P}^{(432)} = \mathcal{P}^{(422)}$, a što nije istina. Dakle, nužno je $\eta_1 \neq \eta_2$, pa spektralni teorem opet povlači da je

$$\mathbf{U} = \eta_1 \mathbf{I} + (\eta_2 - \eta_1) \mathbf{e}_k \otimes \mathbf{e}_k.$$

Druga inkluzija tvrdnje (i) se jednostavno provjeri direktno na članovima grupa $\mathcal{P}^{(422)}$ i $\mathcal{P}^{(432)}$, što izostavljamo. Ostale tvrdnje teorema se dokazuju na sličan način.

Q.E.D.

Uočimo da je tvrdnja (i) implicitno iskazana u Lemi 4. Naime, Lema 4 nam je dala sve moguće minimizirajuće orbite za prijelaz plošno centrirane kocke u plošno centriranu tetragonalnu rešetku. Kao što smo već rekli, te orbite korenspondiraju varijantama martenzita, koje nam upravo daje gornji teorem. Naime, ako uvedemo pretpostavke analogne onima (A1), (A2), (A3+), (A4+), višejamska struktura može se direktno izvesti iz Teorema 3. Dakle, da bismo odredili orbite potrebno je poznavati samo točkovne grupe ostenita i martenzita.

Napomena. Teorem 3 pokazuje da bilo koji prijelaz kubične u tetragonalnu rešetku (jednostavna kocka u jednostavnu tetragonalnu rešetku, ili prostorno centrirana kocka u prostorno centriranu tetragonalnu rešetku) ima istu strukturu energetske jama (iste točkovne grupe), dok u prijelazu kubične u ortorombičnu rešetku imamo dvije različite strukture energetske jama: jedna je dana istezanjima duž kubičnih osi, dok je druga dana istezanjima duž jedne osi i para plošnih dijagonala okomitih na tu os. ■

Od posebnog interesa je broj energetske jama. Zapravo, može se pokazati da je broj orbita dan s

$$\frac{|\mathcal{P}^1|}{|\mathcal{P}^2|},$$

gdje su \mathcal{P}^1 i \mathcal{P}^2 točkovne grupe ostenita i martenzita respektivno, a $|\cdot|$ označava red grupe. Iz gornjeg teorema (ili iz ovog rezultata teorija grupa) lako se može izračunati broj jama. Vrijedi: kubična u tetragonalnu

$$\mathcal{P}^{(422)} \subset \mathcal{P}^{(432)} : 3 \text{ varijante}.$$

Varijacijska teorija faznih prijelaza

kubična u ortorombičnu

$\mathcal{P}^{(222)} \subset \mathcal{P}^{(432)}$: 6 varijanti ,

$\mathcal{P}^{(222)'} \subset \mathcal{P}^{(432)}$: 6 varijanti .

ortorombična u monokliničku

$\mathcal{P}^{(2)} \subset \mathcal{P}^{(222)}$: 2 varijante .

III. Mikrostruktura u martenzitu

1. Blizanci u martenzitu

Kinematička kompatibilnost

Do sada smo vidjeli da prilikom martenzitičnog faznog prijelaza možemo dobiti različite varijante martenzita. Koja varijanta će se pojaviti ovisi o funkcionalu energije i o rubnim uvjetima. Međutim, može se pojaviti i više varijanti u istom uzorku istovremeno. Zapravo, to i jest najčešći slučaj u martenzitičnim materijalima: različite varijante martenzita se slažu jedna do druge i tako čine uzorak. Postavlja se pitanje mogu li se te varijante pojavljivati u proizvoljnim oblicima i što se događa na *granicama* gdje se dvije varijante *dodiruju*? Sada ćemo vidjeti koji su nužni uvjeti na određene tipove granica i na varijante koje se pojavljuju u uzorku, da bi mogli tvoriti ovakvu strukturu. Promatrat ćemo jednu veoma važnu deformaciju: blizance u martenzitu.

Pretpostavimo da imamo tijelo Ω koje je plohom $S \subseteq \Omega$ razdvojeno na dva disjunktna dijela, Ω_1 i Ω_2 . Dakle, $\Omega = \Omega_1 \cup \Omega_2 \cup S$, i $\Omega_1 \cap S = \emptyset$, $\Omega_2 \cap S = \emptyset$. Pretpostavimo da je dana neprekinuta deformacija $y : \Omega \rightarrow \mathbf{R}^3$, takva da je

$$y(x) = \begin{cases} \mathbf{F}x + \mathbf{c} & , \quad x \in \Omega_1 \\ \mathbf{G}x + \mathbf{d} & , \quad x \in \Omega_2 , \end{cases}$$

gdje su $\mathbf{F}, \mathbf{G} \in \text{GL}^+(3)$, i $\mathbf{c}, \mathbf{d} \in \mathbf{R}^3$. Uočimo da, iako je deformacija neprekinuta, gradijent deformacije nije. Zapravo gradijent deformacije ima skok *preko plohe* S . Ovakve deformacije imaju značajnu ulogu u proučavanju martenzita; one opisuju koherentnu dodirnu površinu varijanti martenzita. Postavlja se pitanje koje uvjete moraju zadovoljavati S , \mathbf{F} , \mathbf{G} , \mathbf{c} i \mathbf{d} da bi y bila neprekinuta deformacija? Odgovor daje sljedeća lema.

Lema 1. (kinematička kompatibilnost) *Neka je $\Omega \subseteq \mathbf{R}^3$ područje, te $S \subseteq \Omega$ dvodimenzionalna ploha koja razdvaja Ω na dvije komponente povezanosti $\Omega_1 \neq \emptyset$ i $\Omega_2 \neq \emptyset$. Dalje, neka je $y : \Omega \rightarrow \mathbf{R}^3$ funkcija, takva da je*

$$y(x) = \begin{cases} \mathbf{F}x + \mathbf{c} & , \quad x \in \Omega_1 \\ \mathbf{G}x + \mathbf{d} & , \quad x \in \Omega_2 , \end{cases}$$

gdje su $\mathbf{F}, \mathbf{G} \in \text{GL}^+(3)$, i $\mathbf{c}, \mathbf{d} \in \mathbf{R}^3$. Tada su sljedeće tvrdnje ekvivalentne

- 1) y je neprekinuta funkcija
- 2) $\mathbf{c} = \mathbf{d}$, S je dio ravnine s normalom \mathbf{n} , te postoji $\mathbf{a} \in \mathbf{R}^3$ takav da je $\mathbf{F} - \mathbf{G} = \mathbf{a} \otimes \mathbf{n}$.

Dem. Dokažimo prvo da (1) povlači (2). Neka je, dakle, y neprekinuta funkcija. Tada, za svaki $x \in S$ vrijedi

$$\mathbf{F}x + \mathbf{c} = \mathbf{G}x + \mathbf{d} ,$$

odnosno

$$(\mathbf{F} - \mathbf{G})x = \mathbf{d} - \mathbf{c} .$$

Definirajmo $L := \{x \in \mathbf{R}^3 : (\mathbf{F} - \mathbf{G})x = \mathbf{d} - \mathbf{c}\}$. L je linearna mnogostrukost i očito vrijedi $S \subseteq L$, pa slijedi da je L ravnina, a S dio te ravnine. Također, prema teoremu o rangu i defektu, slijedi da je $\mathbf{F} - \mathbf{G}$ ranga 1, pa postoje vektori \mathbf{a} i \mathbf{n} , $\|\mathbf{n}\| = 1$, takvi da je $\mathbf{F} - \mathbf{G} = \mathbf{a} \otimes \mathbf{n}$. Nadalje, za svaki $x \in L$ vrijedi

$$\mathbf{d} - \mathbf{c} = (\mathbf{F} - \mathbf{G})x = (\mathbf{a} \otimes \mathbf{n})x = (\mathbf{n} \cdot x)\mathbf{a} ,$$

što povlači da je $\mathbf{c} = \mathbf{d}$ i $\mathbf{n} \cdot x = 0$, odnosno \mathbf{n} je normala na L . Time je ovaj smjer dokazan.

Pokažimo sada drugu implikaciju. Neka vrijedi tvrdnja (2). Tada, za $x \in S$ vrijedi

$$\begin{aligned} \mathbf{F}x + c - (\mathbf{G}x + d) &= (\mathbf{F} - \mathbf{G})x \\ &= (\mathbf{a} \otimes \mathbf{n})x \\ &= (\mathbf{n} \cdot x)\mathbf{a} = 0, \end{aligned}$$

pa je y zaista neprekinuta.

Q.E.D.

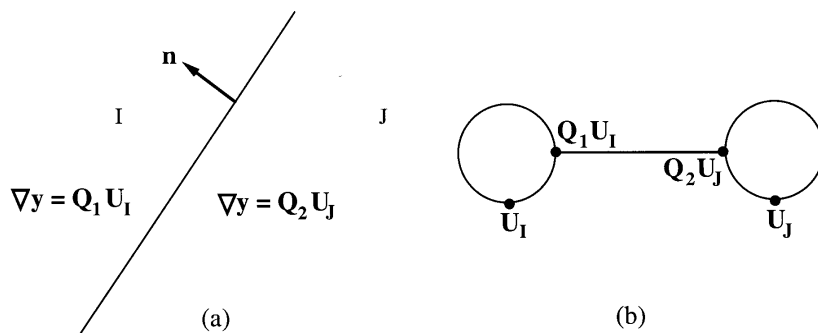
Deformacija koja uključuje dvije varijante

Pokušajmo sada pronaći deformaciju koja uključuje dvije jame, a koje korenspondiraju varijantama I i J martenzita. Drugim riječima, tražimo neprekinutu deformaciju y takvu da je gradijent deformacije u I -toj martenzitičnoj jami \mathcal{M}_I na dijelu tijela $\Omega_1 \subseteq \Omega$, i u J -toj martenzitičnoj jami \mathcal{M}_J na dijelu tijela $\Omega_2 \subseteq \Omega$. Pozivajući se na strukturu energetskih jama, tražimo deformaciju y takvu da je

$$(5) \quad \nabla y = \begin{cases} \mathbf{Q}_1 \mathbf{U}_I & , \text{ na } \Omega_1 \\ \mathbf{Q}_2 \mathbf{U}_J & , \text{ na } \Omega_2, \end{cases}$$

za neke rotacije \mathbf{Q}_1 i \mathbf{Q}_2 .

Napomena. Uočimo da smo uzeli da su nam rotacije \mathbf{Q}_1 i \mathbf{Q}_2 konstantne funkcije. Kada bismo dopustili da rotacije ovise o točki x u prostoru, na prvi pogled izgleda da bismo dobili općenitiju deformaciju. Međutim, može se pokazati da to nije moguće, odnosno da su konstantne rotacije najopćenitiji mogući slučaj. ■



Slika 1. (a) Deformacija koja uključuje dvije varijante. (b) Shematski prikaz takve deformacije.

Gradijent deformacije opisan u (5) mora zadovoljavati uvjete kinematičke kompatibilnosti, ako želimo da deformacija bude neprekinuta, odnosno da ne dođe do pucanja tijela. Drugim riječima, mora vrijediti

$$\mathbf{Q}_1 \mathbf{U}_I - \mathbf{Q}_2 \mathbf{U}_J = \mathbf{b} \otimes \mathbf{n},$$

za neke vektore \mathbf{b} i \mathbf{n} , $\|\mathbf{n}\| = 1$. Osim toga, ploha između Ω_1 i Ω_2 je nužno ravnina s normalom \mathbf{n} (Lema 5). Na Slici 1 je shematski prikaz ove deformacije. Uvodeći oznake $\mathbf{Q} = \mathbf{Q}_2^T \mathbf{Q}_1$ i $\mathbf{a} = \mathbf{Q}_2^T \mathbf{b}$ dobivamo

$$(6) \quad \mathbf{Q} \mathbf{U}_I - \mathbf{U}_J = \mathbf{a} \otimes \mathbf{n}.$$

Blizanac

Jednadžbu (6) zovemo *jednadžba blizanaca*. *Blizanac* je koherentnu ravninu u kristalu koja zadovoljava sljedeća dva uvjeta

1. Rešetka s jedne strane može se dobiti jednostavnim smicanjem rešetke s druge strane.
2. Rešetka s jedne strane može se također dobiti rotacijom rešetke s druge strane.

Sada ćemo pokazati da se deformacija opisana s (5) može interpretirati kao *blizanačku* deformaciju u kojoj se pojavljuju varijante I i J . Prije toga lema.

Lema 2. *Neka su $\mathbf{a}, \mathbf{b} \in \mathbf{R}^3$. Tada je $\det(\mathbf{I} + \mathbf{a} \otimes \mathbf{b}) = 1 + \mathbf{a} \cdot \mathbf{b}$, a ako je $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = 0$ onda je $\mathbf{I} + \mathbf{a} \otimes \mathbf{b}$ jednostavno smicanje u smjeru vektora \mathbf{a} .*

Dem. Računom se trivijalno provjeri da zaista vrijedi $\det(\mathbf{I} + \mathbf{a} \otimes \mathbf{b}) = 1 + \mathbf{a} \cdot \mathbf{b}$. Neka je \mathbf{c} jedinični vektor takav da je $\left\{ \frac{\mathbf{a}}{\|\mathbf{a}\|}, \frac{\mathbf{b}}{\|\mathbf{b}\|}, \mathbf{c} \right\}$ ortonormirana baza u \mathbf{R}^3 . Ako zapišemo operator $\mathbf{I} + \mathbf{a} \otimes \mathbf{b}$ u toj bazi, onda se trivijalno vidi da on opisuje jednostavno smicanje.

Q.E.D.

Neka su sada $\{\mathbf{f}_i\}$ i $\{\mathbf{g}_i\}$ primitivni vektori translacije rešetke koje se nalaze s jedne, odnosno druge strane ravnine. Prema Cauchy-Bornovoj pretpostavci vrijedi

$$(7) \quad \mathbf{f}_i = \mathbf{Q}\mathbf{U}_I\mathbf{e}_i^a \quad \text{i} \quad \mathbf{g}_i = \mathbf{U}_J\mathbf{e}_i^a ,$$

gdje su $\{\mathbf{e}_i^a\}$ primitivni vektori translacije referentne rešetke ostenita. Prema (6) vrijedi

$$\mathbf{Q}\mathbf{U}_I = \mathbf{U}_J + \mathbf{a} \otimes \mathbf{n} = (\mathbf{I} + \mathbf{a} \otimes (\mathbf{U}_J^{-1}\mathbf{n}))\mathbf{U}_J .$$

Kada to primjenimo na \mathbf{e}_i^a , koristeći (7), imamo

$$\mathbf{f}_i = (\mathbf{I} + \mathbf{a} \otimes (\mathbf{U}_J^{-1}\mathbf{n}))\mathbf{g}_i .$$

Pokažimo da je $\mathbf{I} + \mathbf{a} \otimes (\mathbf{U}_J^{-1}\mathbf{n})$ jednostavno smicanje. Vrijedi

$$\det \mathbf{U}_I = \det(\mathbf{Q}\mathbf{U}_I) = \det(\mathbf{I} + \mathbf{a} \otimes (\mathbf{U}_J^{-1}\mathbf{n}))\det \mathbf{U}_J = (1 + \mathbf{a} \cdot (\mathbf{U}_J^{-1}\mathbf{n}))\det \mathbf{U}_J ,$$

gdje smo koristili Lemu 2. Međutim, kako je $\det \mathbf{U}_I = \det \mathbf{U}_J \neq 0$ (zato što postoji rotacija \mathbf{R} iz točkovne grupe ostenita takva da je $\mathbf{U}_I = \mathbf{R}^T\mathbf{U}_J\mathbf{R}$), to je $\mathbf{a} \cdot (\mathbf{U}_J^{-1}\mathbf{n}) = 0$, pa je, prema Lemi 2, $\mathbf{I} + \mathbf{a} \otimes (\mathbf{U}_J^{-1}\mathbf{n})$ zaista jednostavno smicanje, odnosno rešetka s jedne strane blizanca može se dobiti jednostavnim smicanjem rešetke s druge strane, čime smo zadovoljili prvi zahtjev iz definicije blizanca. Da bismo zadovoljili drugi, neka je rotacija \mathbf{R} iz točkovne grupe takva da je

$$\mathbf{U}_I = \mathbf{R}^T\mathbf{U}_J\mathbf{R} .$$

Kako postoji $\boldsymbol{\mu} \in \mathcal{G}$ takav da je $\mathbf{R}\mathbf{e}_i^a = \mu_i^j\mathbf{e}_j^a$, to slijedi da je

$$\begin{aligned} \mathbf{f}_i &= \mathbf{Q}\mathbf{U}_I\mathbf{e}_i^a \\ &= \mathbf{Q}\mathbf{R}^T\mathbf{U}_J\mathbf{R}\mathbf{e}_i^a \\ &= \mathbf{Q}\mathbf{R}^T\mathbf{U}_J\mu_i^j\mathbf{e}_j^a \\ &= \mu_i^j\mathbf{Q}\mathbf{R}^T\mathbf{U}_J\mathbf{e}_j^a = \mu_i^j\bar{\mathbf{Q}}\mathbf{g}_j , \end{aligned}$$

gdje je $\bar{\mathbf{Q}} = \mathbf{Q}\mathbf{R}^T$ rotacija. Prema osnovnom teoremu kristalografije je tada $\mathcal{L}(\mathbf{f}_i) = \mathcal{L}(\bar{\mathbf{Q}}\mathbf{g}_i)$, pa je time zadovoljen i drugi zahtjev. Uočimo da su posmak s , smjer posmaka \mathbf{p} , i normala na ravninu posmaka \mathbf{K} dani s

$$s = \|\mathbf{a}\| \cdot \|\mathbf{U}_J^{-1}\mathbf{n}\|, \quad \mathbf{p} = \frac{\mathbf{a}}{\|\mathbf{a}\|}, \quad \mathbf{K} = \frac{\mathbf{U}_J^{-1}\mathbf{n}}{\|\mathbf{U}_J^{-1}\mathbf{n}\|} .$$

Rješenje jednadžbe blizanaca i klasifikacija

Sada ćemo riješiti jednadžbu blizanaca. Za dane $\mathbf{F}, \mathbf{G} \in \text{GL}^+(3)$ kažemo da postoji rješenje jednadžbe

$$(8) \quad \mathbf{Q}\mathbf{F} - \mathbf{G} = \mathbf{a} \otimes \mathbf{n},$$

ako postoji vektor $\mathbf{a} \neq \mathbf{0}$, jedinični vektor \mathbf{n} i rotacija \mathbf{Q} takvi da vrijedi (8). Sljedeći teorem, koji nećemo dokazati, daje rješenje (v. [BJ1]).

Teorem 1. (Ball, James) *Neka su $\mathbf{F}, \mathbf{G} \in \text{GL}^+(3)$. Definirajmo pozitivnu simetričnu matricu $\mathbf{C} := \mathbf{G}^{-\tau}\mathbf{F}^{\tau}\mathbf{F}\mathbf{G}^{-1}$, i s λ_i označimo njezine svojstvene vrijednosti tako da je $0 < \lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$. Jednadžba (8) ima rješenje ako i samo ako vrijedi*

$$(9) \quad \mathbf{C} \neq \mathbf{I} \quad i \quad \lambda_1 \leq 1, \lambda_2 = 1, \lambda_3 \geq 1.$$

Ako su zadovoljeni uvjeti iz (9) onda postoje točno dva rješenja dana s

$$\begin{aligned} \mathbf{a} &= \rho \left(\sqrt{\frac{\lambda_3(1-\lambda_1)}{\lambda_3-\lambda_1}} \bar{\mathbf{e}}_1 + \kappa \sqrt{\frac{\lambda_1(\lambda_3-1)}{\lambda_3-\lambda_1}} \bar{\mathbf{e}}_3 \right) \\ \mathbf{n} &= \frac{\sqrt{\lambda_3} - \sqrt{\lambda_1}}{\rho\sqrt{\lambda_3-\lambda_1}} \left(-\sqrt{1-\lambda_1} \mathbf{G}^{\tau} \bar{\mathbf{e}}_1 + \kappa \sqrt{\lambda_3-1} \mathbf{G}^{\tau} \bar{\mathbf{e}}_3 \right), \end{aligned}$$

gdje je $\kappa = \pm 1$, $\rho \neq 0$ takav da je zadovoljeno $\|\mathbf{n}\| = 1$, a $\bar{\mathbf{e}}_i$ su svojstveni vektori matrice \mathbf{C} koji odgovaraju svojstvenim vrijednostima λ_i , $i \in 1..3$. Za $\kappa = 1$ dobivamo jedno rješenje, a za $\kappa = -1$ drugo. U oba slučaja \mathbf{Q} se lako dobije iz (8). ■

Pokušajmo pojasniti teorem. Matrica \mathbf{C} opisuje deformaciju jedne strane u odnosu na drugu i njene svojstvene vrijednosti λ_i opisuju istežanja jedne strane u odnosu na drugu (u smjeru vektora $\bar{\mathbf{e}}_i$). Ako su dvije strane međusobne koherentne, trebamo naći ravninu koja je relativno neistegnuta. To je moguće ako i samo ako (a) jedno od tri istežanja je jednako jedan, i (b) druga dva istežu, odnosno kompresiraju materijal, što je upravo uvjet (9).

Da bismo provjerili mogu li dvije varijante martenzita I i J tvoriti blizanca, jednostavno treba provjeriti uvjet (9) za $\mathbf{F} = \mathbf{U}_I$ i $\mathbf{G} = \mathbf{U}_J$. Na taj način, provjeravajući sve moguće parove varijanti, možemo pronaći sve moguće modele blizanaca u materijalu, kao što su to i učinili Pitteri i Zanzotto. Također, uočimo da iz Teorema 1 slijedi da, ako dvije varijante mogu tvoriti blizanca, onda mogu formirati dva različita tipa blizanaca. Drugim riječima, Za svaki blizanački sustav postoji recipročni blizanački sustav koji povezuje iste varijante martenzita.

Teorem 1 daje općenit rezulta, ali često zahtijeva i dosta računanja. Postoji i slabiji rezultat koji ima tu prednost što je dosta jednostavan i omogućuje nam, na neki način, klasifikaciju blizanaca. Znamo da su svake dvije varijante martenzita I i J povezane rotacijom \mathbf{R} iz točkovne grupe ostenita relacijom $\mathbf{U}_I = \mathbf{R}^{\tau}\mathbf{U}_J\mathbf{R}$. Ako je \mathbf{R} rotacija za kut π , onda vrijedi sljedeći teorem

Teorem 2. *Pretpostavimo da je \mathbf{R} rotacija za kut π oko osi $\bar{\mathbf{e}}$, te da matrice $\mathbf{F}, \mathbf{G} \in \text{GL}^+(3)$ zadovoljavaju sljedeće uvjete*

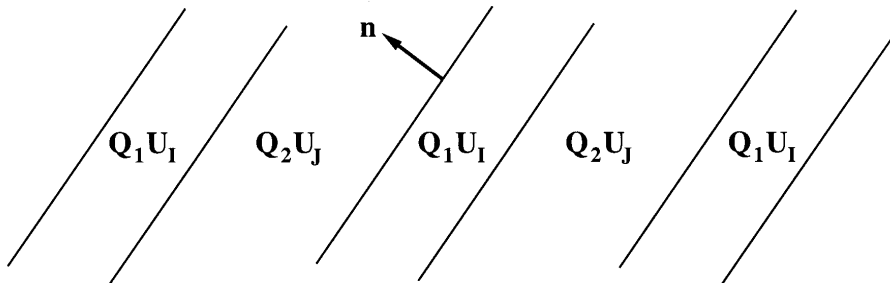
1. $\mathbf{F}^{\tau}\mathbf{F} = \mathbf{R}^{\tau}\mathbf{G}^{\tau}\mathbf{G}\mathbf{R}$.
2. $\mathbf{F}^{\tau}\mathbf{F} \neq \mathbf{G}^{\tau}\mathbf{G}$.

Tada postoje dva rješenja jednadžbe (9), i dana su s

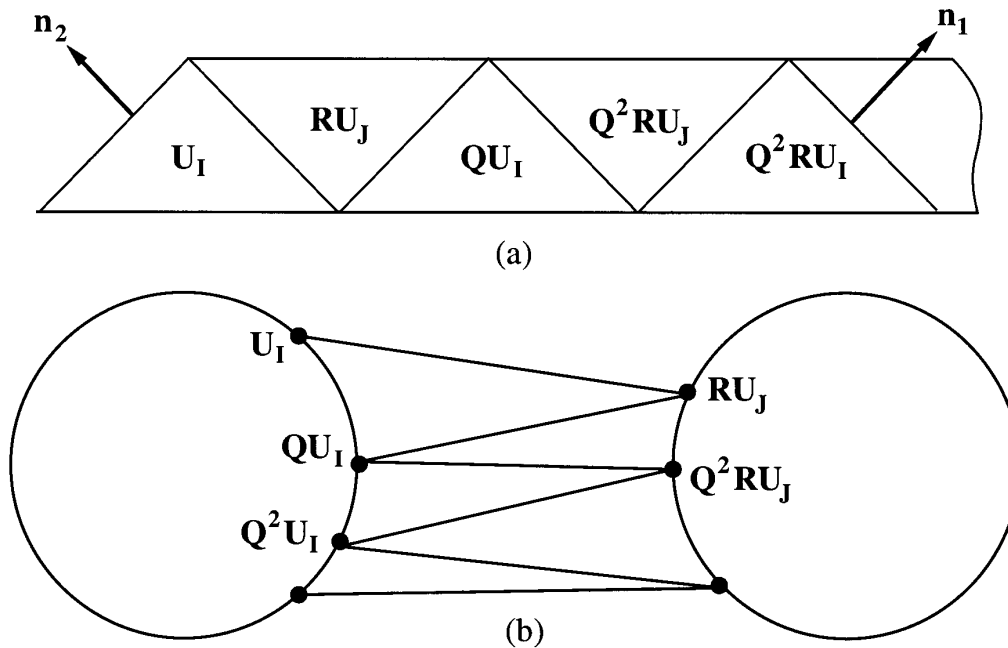
$$(10) \quad \begin{aligned} a &= 2 \left(\frac{\mathbf{G}^{-\tau} \bar{\mathbf{e}}}{\|\mathbf{G}^{-\tau} \bar{\mathbf{e}}\|^2} - \mathbf{G} \bar{\mathbf{e}} \right), & \mathbf{n} &= \bar{\mathbf{e}}; \text{ odnosno} \\ a &= \rho \mathbf{G} \bar{\mathbf{e}}, & \mathbf{n} &= \frac{2}{\rho} \left(\bar{\mathbf{e}} - \frac{\mathbf{G}^{-\tau} \mathbf{G} \bar{\mathbf{e}}}{\|\mathbf{G} \bar{\mathbf{e}}\|^2} \right), \end{aligned}$$

gdje je $\rho \neq 0$ takav da je zadovoljeno $\|\mathbf{n}\| = 1$. Za oba rješenja \mathbf{Q} se lako izračuna iz (9). ■

Teorem 2 nam omogućuje djelomičnu klasifikaciju blizanaca. Uočimo da je u prvom rješenju u (10) ravnina blizanac ujedno i ravnina simetrije ostenita (u drugom to nije tako). U ovakvom slučaju kažemo da rješenje opisuje *blizanca tipa I*. Nadalje, uočimo da je u drugom rješenju smjer posmaka na osi rotacije u točkovnoj grupi ostenita. Sada kažemo da rješenje opisuje *blizanca tipa II*. Međutim u nekim slučajevima postoje dvije različite rotacije koje zadovoljavaju uvjete Teorema 2, nazovimo ih \mathbf{R}_1 i \mathbf{R}_2 . Pokazuje se da je tada rješenje tipa I koristeći rotaciju \mathbf{R}_1 jednako rješenju tipa II koristeći rotaciju \mathbf{R}_2 , i obrnuto. U ovom slučaju, kada je blizanac i tipa I i tipa II, zovemo ga *složeni blizanac*.



Slika 2. Paralelni blizanci koji razdvajaju dvije varijante.

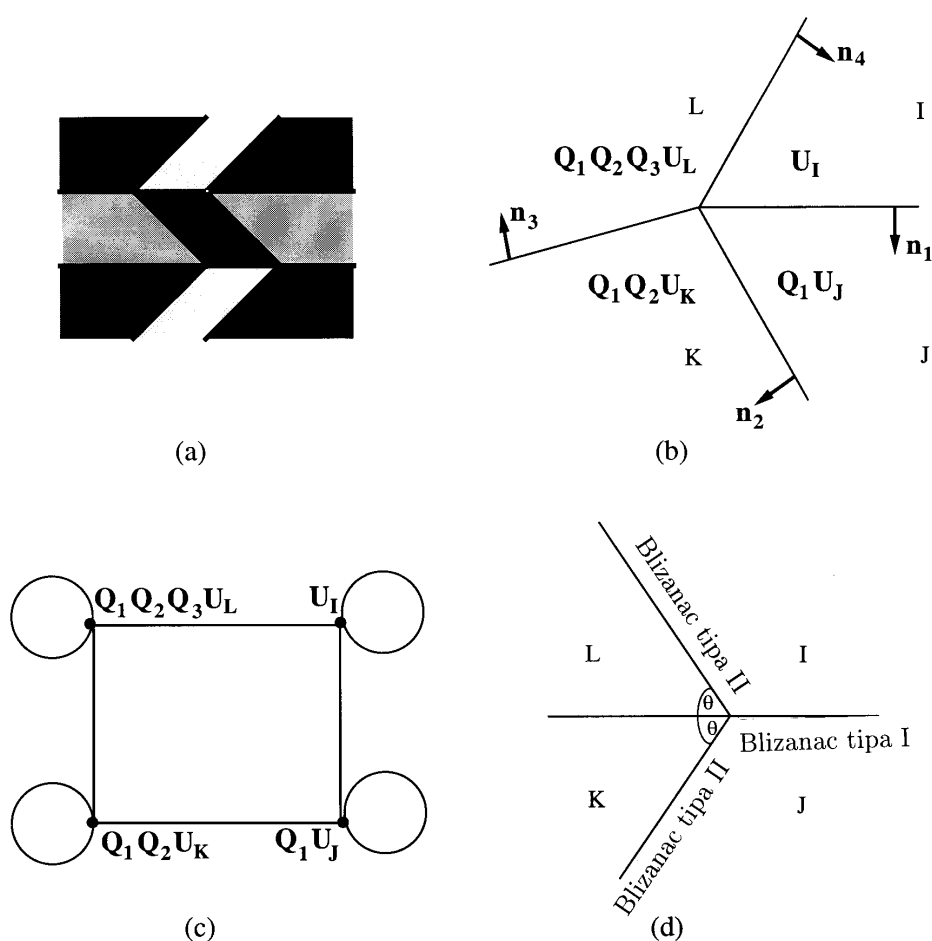


Slika 3. (a) Cik-cak blizanci koji razdvajaju dvije naizmjenične varijante. (b) Shematski prikaz.

Paralelni, cik-cak i križajući blizanci

Do sada smo proučavali jednog blizanca koji razdvaja dva homogena područja. Sada ćemo prikazati nekoliko deformacija kod kojih se javlja više ravnina blizanaca. Najprije pogledajmo materijal prikazan na Slici 2. Tu je prikazano više paralelnih ravnina blizanaca koje, na jednak način, razdvajaju dvije varijante martenzita. Uočimo da je uvjet kompatibilnosti na svakoj ravni jednak (do na predznak) kao u (6). Dakle, ako je moguće konstruirati blizanačku ravninu između neke dvije varijante, tada je automatski moguće i konstruirati više njih kao na Slici 2. Ovakve strukture se, zapravo, veoma često pojavljuju u slitinama i na njih ćemo se još jednom vratiti.

Pogledajmo sada deformaciju prikazanu na Slici 3. Ovdje također imamo dvije varijante martenzita, ali se koriste različiti načini da bi se povezale te dvije varijante. Koliko nam je poznato ovakva struktura još nije opažena.



Slika 4. (a) Križajuća blizanačka struktura u kojoj se pojavljuju četiri varijante. (b) Općenita deformacija u kojoj se četiri varijante *susreću* na pravcu. (c) Shematski prikaz. (d) Geometrijska slika koju predviđa Teorem 3. (pravci predstavljaju ravnine koje *izlaze iz papira*)

Moguća je i pojava struktura poput one na Slici 4a. Izgleda kao da jedna blizanačka lamina siječe drugu. Najvažniji dio ovakve strukture je pravac na kojem se sijeku četiri ravnine-blizanca. Pogledajmo jedan takav pravac. Počnimo s općenitom deformacijom tog tipa, prikazanoj na Slici 4b. Uvjeti kinematičke kompatibilnosti na ravninama blizancima

povlači da postoje rotacije $\mathbf{Q}_1, \mathbf{Q}_2, \mathbf{Q}_3$, i vektori $\mathbf{b}_1, \dots, \mathbf{b}_4$, te jedinični vektori $\mathbf{n}_1, \dots, \mathbf{n}_4$ takvi da vrijedi

1. $\mathbf{Q}_1 \mathbf{U}_J - \mathbf{U}_I = \mathbf{b}_1 \otimes \mathbf{n}_1$
2. $\mathbf{Q}_1 \mathbf{Q}_2 \mathbf{U}_K - \mathbf{Q}_1 \mathbf{U}_J = \mathbf{b}_2 \otimes \mathbf{n}_2$
3. $\mathbf{Q}_1 \mathbf{Q}_2 \mathbf{Q}_3 \mathbf{U}_L - \mathbf{Q}_1 \mathbf{Q}_2 \mathbf{U}_K = \mathbf{b}_3 \otimes \mathbf{n}_3$
4. $\mathbf{U}_I - \mathbf{Q}_1 \mathbf{Q}_2 \mathbf{Q}_3 \mathbf{U}_L = \mathbf{b}_4 \otimes \mathbf{n}_4$
5. $\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \mathbf{n}_3, \mathbf{n}_4$ leže u istoj ravnini.

Te relacije su prikazane shematski na Slici 4c. Uz oznaku $\mathbf{Q}_4 = (\mathbf{Q}_1 \mathbf{Q}_2 \mathbf{Q}_3)^\tau$, te $\mathbf{a}_1 = \mathbf{b}_1$, $\mathbf{a}_2 = \mathbf{Q}_1^\tau \mathbf{b}_2$, $\mathbf{a}_3 = (\mathbf{Q}_1 \mathbf{Q}_2)^\tau \mathbf{b}_3$, $\mathbf{a}_4 = (\mathbf{Q}_1 \mathbf{Q}_2 \mathbf{Q}_3)^\tau \mathbf{b}_4$, ti uvjeti prelaze u

$$(11) \quad \begin{aligned} & 1. \mathbf{Q}_1 \mathbf{U}_J - \mathbf{U}_I = \mathbf{a}_1 \otimes \mathbf{n}_1 \\ & 2. \mathbf{Q}_2 \mathbf{U}_K - \mathbf{U}_J = \mathbf{a}_2 \otimes \mathbf{n}_2 \\ & 3. \mathbf{Q}_3 \mathbf{U}_L - \mathbf{U}_K = \mathbf{a}_3 \otimes \mathbf{n}_3 \\ & 4. \mathbf{Q}_4 \mathbf{U}_I - \mathbf{U}_L = \mathbf{a}_4 \otimes \mathbf{n}_4 \\ & 5. \mathbf{Q}_1 \mathbf{Q}_2 \mathbf{Q}_3 \mathbf{Q}_4 = \mathbf{I} \\ & 6. \mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \mathbf{n}_3, \mathbf{n}_4 \text{ leže u istoj ravnini.} \end{aligned}$$

Uvjeti 1-4 su zapravo jednadžbe blizanaca za svaki par varijanti. Međutim, to nije dovoljno: moramo zahtijevati da je produkt svih rotacija jednak identiteti (uvjet 5). Taj uvjet nam osigurava da nema dislokacija duž pravca na kojem se sijeku blizanci. Uvjet 6 kaže da se blizanci zaista sijeku na pravcu. Sljedeći teorem nam daje neke dovoljne uvjete za egzistenciju rješenja

Teorem 3. (Bhattacharya) *Neka je \mathbf{R}_1 rotacija za kut ϕ oko osi $\bar{\mathbf{e}}_1$ i \mathbf{R}_2 rotacija za kut ϕ oko osi $\bar{\mathbf{e}}_2$, gdje je $\bar{\mathbf{e}}_1 \cdot \bar{\mathbf{e}}_2 = 0$. Neka je, dalje, $\bar{\mathbf{e}}_3$ vektor okomit na $\bar{\mathbf{e}}_1$ i $\bar{\mathbf{e}}_2$, te I, J, K, L četiri različite vrste martenzita koje zadovoljavaju sljedeće uvjete*

1. $\mathbf{U}_J = \mathbf{R}_1^\tau \mathbf{U}_I \mathbf{R}_1$, $\mathbf{U}_K = \mathbf{R}_2^\tau \mathbf{U}_J \mathbf{R}_2$, $\mathbf{U}_L = \mathbf{R}_2^\tau \mathbf{U}_I \mathbf{R}_2$
2. $\bar{\mathbf{e}}_3 \cdot \mathbf{U}_I^\tau \bar{\mathbf{e}}_2 \neq 0$.

Tada postoje dva rješenja jednadžbe (11). Oba rješenja geometrijski nužno izgledaju kao na Slici 4. ■

Uočimo da se na Slici 4 izmjenjuju blizanac tipa I i blizanac tipa II. Osim toga, dva blizanca tipa I leže na istoj ravnini, dok su dva blizanca tipa II zrcalne slike jedan drugog preko te ravnine.

U prijelazu kubične u tetragonalnu rešetku nije moguće dobiti ovakav martenzit, jer nam trebaju četiri različite varijante, što u ovom slučaju nemamo. U prijelazu kubične u ortorombičnu rešetku može se *križati* blizanac tipa I sa složenim blizancem ili blizanac tipa II sa složenim blizancem, što je i opaženo. U prijelazu kubične u monokliničku rešetku možemo imati različita križanja, što je također opaženo.

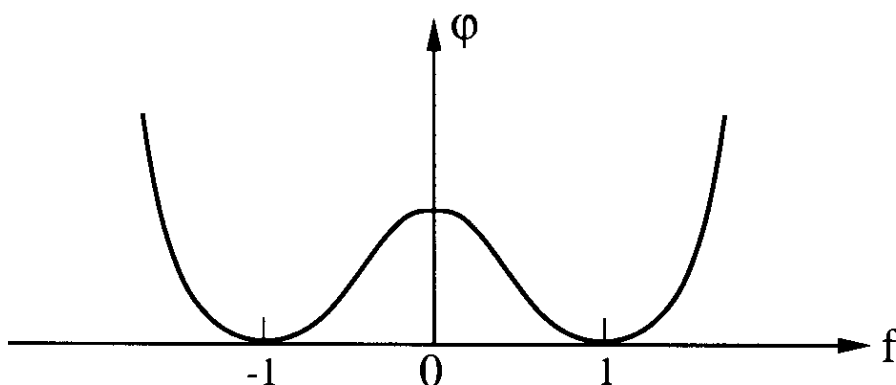
Postoje još i složenije strukture blizanaca, primjerice *klinasta* struktura te neke druge u kojima se pojavljuje ravnina koja razdvaja ostenit i martenzit. Slike nekih takvih struktura su dane na kraju Rada.

2. Mikrostruktura

Vidjelo smo da prilikom deformacije dolazi do pojave blizanaca, kao posljedica želje za minimizacijom energije. Međutim, rijetko se može opaziti samo jedna takva izolirana granica u martenzitičnim materijalima. Umjesto toga, tipična je pojava složenih struktura s puno ovakvih granica. Osim toga, veličina ovakvih struktura je često znatno manja nego li veličina samog uzorka. Zato kažemo da martenzit formira *mikrostrukturu*. Već smo vidjeli da je moguće opistati deformacije poput one na Slici 2, gdje su dvije granice-blizanci vrlo blizu jedna drugoj. Međutim, još uvijek nismo odgovorili na pitanje *zašto je tipična slika martenzita složena struktura na vrlo maloj mjernoj skali (čak ispod sto veličina atoma), zašto martenzit formira mikrostrukturu?*

U ovom odjeljku ćemo vidjeti da je ta fina skala mikrostrukture direktna posljedica postojanja više energetskih jama gustoće energije ϕ . Ideja je sljedeća. Promatrajmo kristal s pridruženim rubnim uvjetima. Energetski on teži ka dnu ili blizu dna neke njegove energetske jame. Ako rubni uvjeti odgovaraju nekoj od jama, tada kristal jednostavno minimizira svoju slobodnu energiju. S druge strane, ako rubni uvjeti nisu konzistentni niti s jednom energetskom jamom, ali su zato konzistentni sa srednjom vrijednosti nekoliko jama, tada materijal može zadovoljiti oba uvjeta (minimizacija energije i rubni uvjeti) određenom kombinacijom tih jama. Naravno, zbog kinematičke kompatibilnosti, odnosno zahtjeva da je deformacija koherentna, kombinacija ne može biti bilo kakva. Uskoro ćemo vidjeti da ovakve kombinacije na vrlo maloj skali znatno povećavaju mogućnost materijala da zadovolji uvjete koje mu nameće kinematička kompatibilnost. Upravo zato se tipičan martenzit sastoji od mikrostrukture, odnosno složene strukture koju čine vrlo sitne, različite varijante martenzita.

Sada ćemo vidjeti tri akademska primjera. Prvi je poznati jednodimenzionalni primjer u varijacijskom računu. Nažalost, pojam koherentnosti nema smisla u jednoj dimenziji, pa moramo *umjetno popraviti* zadaću. Drugi primjer je u dvije dimenzije, a treći u tri.



Slika 5. Gustoća slobodne energije u jedndimenzionalnom slučaju.

Pojednostavljeni primjer u jednoj dimenziji

Promatrajmo tanku žicu podložnu samo longitudinalnim deformacijama. Drugim riječima, naša referentna konfiguracija je otvoreni interval $\langle 0, 1 \rangle \subseteq \mathbf{R}$, a deformacija je funkcija $y : \langle 0, 1 \rangle \rightarrow \mathbf{R}$. Gradijent deformacije je skalar

$$f = \frac{dy}{dx}.$$

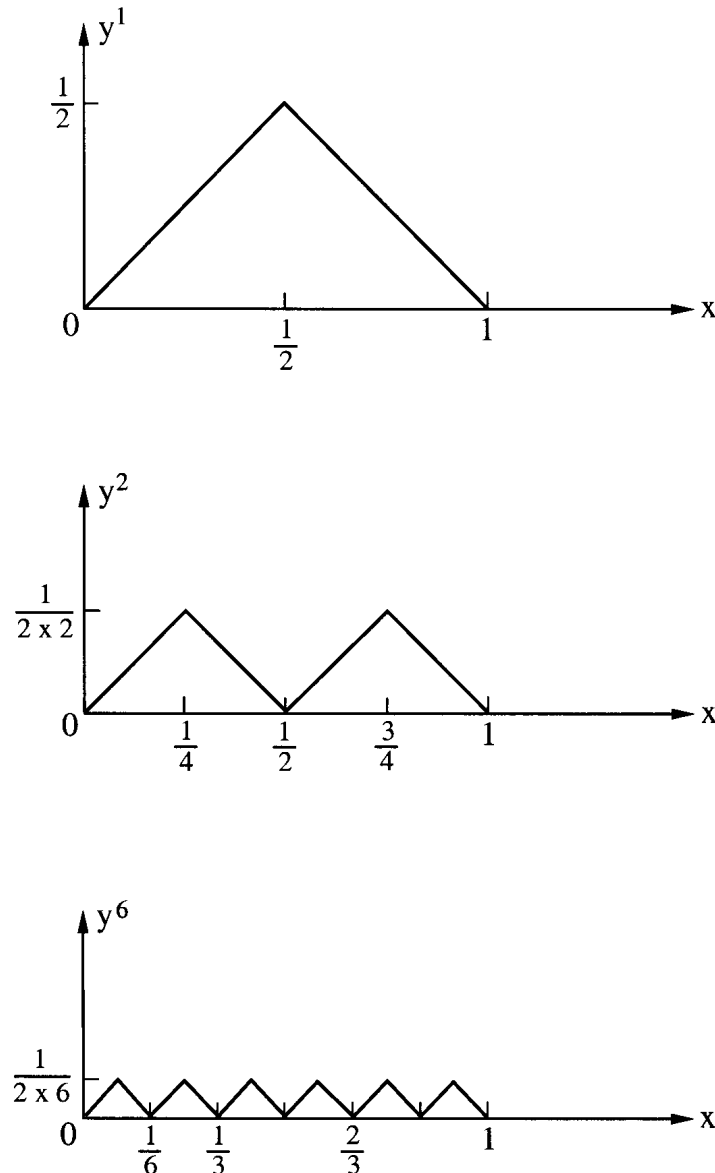
Pretpostavimo da je gustoća energije dana s

$$\phi(f) = (f^2 - 1)^2,$$

kao što je prikazano na Slici 5. Uočimo da su moguće dvije vrste martenzita, konzistentne s energetskim jamama $f = 1$ i $f = -1$. Pretpostavimo da je ukupna energija dana s

$$E(y) = \int_0^1 [\phi(f(x)) + y(x)^2] dx = \int_0^1 [(f(x) - 1)^2 + y(x)^2] dx,$$

te da naša deformacija zadovoljava rubni uvjet $y(0) = y(1) = 0$. Uočimo da se ovako definirana energija razlikuje od uobičajenog slučaja (član y^2). Slična varijabla se, u višim dimenzijama, pojavljuje prirodno, kao posljedica koherentnosti koja, kao što smo već napomenuli, nije u biti nikakav zahtjev u jednoj dimenziji. Da bismo fizikalno opravdali ovakvo modeliranje možemo zamisliti da je žica učvršćena na elastični temelj i da je drugi član energija tog temelja. Osim toga, ovaj primjer služi samo da bismo dobili bolju predodžbu u višim dimenzijama.



Slika 6. Niz deformacija koji minimizira slobodnu energiju u jedndimensionalnom slučaju

Sada ćemo pokazati da ne postoji deformacija koja minimizira funkcional energije i zadovoljava rubni uvjet. Lako se vidi da je $E(y) \geq 0$ i to za svaki $y \in W_0^{1,4}(\langle 0, 1 \rangle)$. Pokušajmo pronaći deformaciju $y \in W_0^{1,4}(\langle 0, 1 \rangle)$ takvu da je $E(y) = 0$. To znači da mora biti

$$\frac{dy}{dx} = \pm 1 \quad \text{i} \quad y = 0 ,$$

što je nemoguće. dakle ne postoji deformacija koja zadovoljava rubne uvjete i minimizira ukupnu energiju. Međutim, postoji niz minimizirajućih deformacija $(y_n)_n$, $y_n \in W_0^{1,4}(\langle 0, 1 \rangle)$ tako da vrijedi

$$\lim_{n \rightarrow \infty} E(y_n) = 0 .$$

To je niz, za $p \in 0..n - 1$, definiran s

$$y_n(x) = \begin{cases} x - \frac{p}{n} & , \quad \frac{p}{n} \leq x \leq \frac{2p+1}{2n} \\ \frac{p+1}{n} - x & , \quad \frac{2p+1}{2n} \leq x \leq \frac{p+1}{n} \end{cases}$$

Na Slici 6 su prikazani grafovi nekoliko članova niza. Lako se vidi da je $y_n \in W_0^{1,4}(\langle 0, 1 \rangle)$ i da je $\frac{dy_n}{dx} = \pm 1$. Također vrijedi

$$E(y_n) = n \int_0^{\frac{1}{2n}} x^2 dx + n \int_{\frac{1}{2n}}^{\frac{2}{2n}} \left(\frac{1}{n} - x\right)^2 dx = \frac{1}{12n^2} ,$$

pa je zaista $\lim_{n \rightarrow \infty} E(y_n) = 0$.

Dakle, pokazali smo da ne postoji funkcija $y \in W_0^{1,4}(\langle 0, 1 \rangle)$ koja zadovoljava $\frac{dy}{dx} = \pm 1$ i $E(y) = 0$. Međutim, možemo doći proizvoljno blizu najmanjoj vrijednosti funkcionala energije birajući funkcije čiji gradijent brzo oscilira između -1 i 1 . Kako gradijent identificiramo s varijantama martenzita, ovakva funkcija s brzo oscilirajućim gradijentom se u materijalu manifestira kao mikrostruktura. Da bismo dobili ovakvo ponašanje u jednoj dimenziji morali smo dodati član y^2 . Sada ćemo vidjeti da u višim dimenzijama rubni uvjeti i koherentnost preuzimaju ulogu tog člana.

Pojednostavljeni primjer u dvije dimenzije

Prerežimo promatrani kristal: time dobivamo dvodimenzionalni presjek Ω . Uzmimo da je Ω kvadrat strane duljine L . Neka je deformacija dana skalarnom funkcijom progiba $y : \Omega \rightarrow \mathbf{R}$. Gradijent deformacije tada identificiramo s vektorom

$$\mathbf{f} = \nabla y = \left(\frac{\partial y}{\partial x_1}, \frac{\partial y}{\partial x_2} \right) = (f_1, f_2) .$$

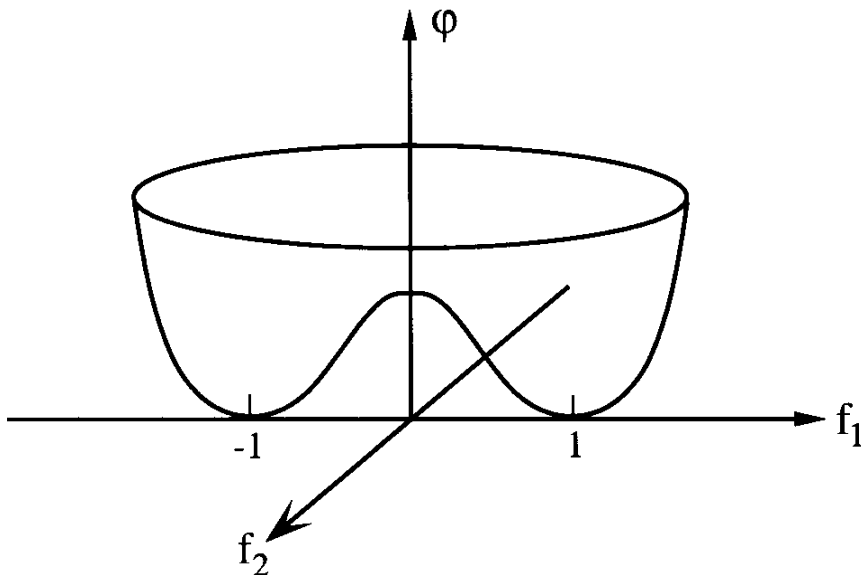
Pretpostavimo da je gustoća energije dana s

$$\phi(\mathbf{f}) = (f_1^2 - 1)^2 + f_2^2 ,$$

kao što je prikazano na Slici 7. Uočimo da postoje dvije energetske jame: $(1, 0)$ i $(-1, 0)$. Pretpostavimo, dalje, da nam je zadan rubni uvjet $y = 0$ na $\partial\Omega$ i pokušajmo naći takvu deformaciju y da minimizira ukupnu energiju

$$E(y) = \int_{\Omega} \phi(\nabla y) .$$

Uočimo da je i ovdje, slično kao i u jednodimenzionalnom primjeru, $E \geq 0$. I ovdje ćemo pokazati da ne postoji deformacija koja zadovoljava rubne uvjete, takva da joj je ukupna energija 0, ali zato možemo doći dovoljno blizu nuli.



Slika 7. Gustoća slobodne energije u dvodimenzionalnom primjeru.

Pretpostavimo da postoji deformacija $y \in W_0^{1,4}([0, L]^2)$ koja zadovoljava rubne uvjete, takva da je $E(y) = 0$. Kako je ϕ nenegativna funkcija, to znači da je $\phi = 0$ skoro svuda, odnosno $\nabla y = (1, 0)$ ili $\nabla y = (-1, 0)$ skoro svuda na Ω , pa postoji funkcija $z : \langle 0, 1 \rangle \rightarrow \mathbf{R}$ takva da je

$$y(x_1, x_2) = z(x_1) .$$

Međutim, rubni uvjet povlači da je $y(x_1, 0) = 0$, pa je $y = 0$ na Ω . Međutim, tada je $\nabla y = (0, 0)$, što je kontradikcija s pretpostavkom da je $E(y) = 0$. Dakle ne postoji deformacija ukupne energije jednake nuli, koja zadovoljava rubne uvjete.

Sada ćemo pokazati da postoji niz funkcija (y^n) , $y^n \in W_0^{1,4}([0, L]^2)$ koje zadovoljavaju rubne uvjete i za koje je

$$\lim_{n \rightarrow \infty} E(y^n) = 0 .$$

Za početak konstruirajmo niz funkcija (z^n) čiji gradijenti osciliraju između $(1, 0)$ i $(-1, 0)$, pa im je energija jednaka nuli. Razmišljajući na sličan način kao u jednodimenzionalnom slučaju vidimo da *krovlike* funkcije definirane s

$$z^n(x_1, x_2) = \begin{cases} x_1 - \frac{p}{n} & , \quad \frac{p}{n} \leq x_1 < \frac{2p+1}{2n} \\ \frac{p+1}{n} - x_1 & , \quad \frac{2p+1}{2n} \leq x_1 < \frac{p+1}{n} \end{cases}$$

zadovoljavaju ovaj uvjet (Slika 8). Međutim, nijedna od ovih funkcija ne zadovoljava rubni uvjet za $x_2 = 0$ i $x_2 = 1$. Stoga ćemo malo promijeniti ove funkcije tako da one zadovoljavaju i rubni uvjet. Tada ukupna energija više neće biti nula, ali će ostati dovoljno

mala (Slika 9). Najprije, za $n \in \mathbf{N}$ definirajmo skupove

$$T := \bigcup_{p=0}^n \left\{ (x_1, x_2) \in \Omega : 2\left(x_1 - \frac{p+1}{n}\right) \leq x_2 \leq \left(x_1 - \frac{p}{n}\right) \right\}$$

$$S := \bigcup_{p=0}^n \left\{ (x_1, x_2) \in \Omega : 1 - \frac{1}{n} + 2\left(x_1 - \frac{2p+1}{n}\right) \leq x_2 \leq 1 + 2\left(x_1 - \frac{p}{n}\right) \right\} .$$

Ti skupovi su unije *trokutića* na kojima ćemo malo promijeniti polazni niz. Definiramo niz funkcija (y^n) s

$$y^n(x_1, x_2) = \begin{cases} x_2 & , \text{ na } T \\ 1 - x_2 & , \text{ na } S \\ z^n(x_1, x_2) & , \text{ inače} \end{cases}$$

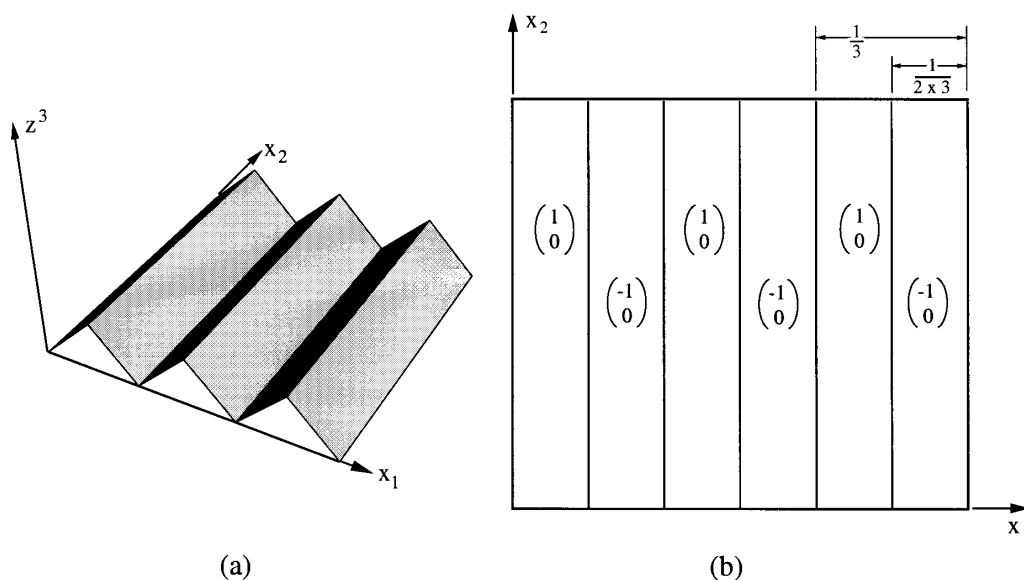
Uočimo da gradijenti funkcije y^n ne pripadaju jamama na skupovima T i S , pa zato ukupna energija nije nula, ali zato zadovoljavaju rubni uvjet. Međutim, lako se može izračunati da je za svaki $n \in \mathbf{N}$

$$E(y^n) = \frac{L^2}{n} ,$$

pa je onda

$$\lim_{n \rightarrow \infty} E(y_n) = 0 .$$

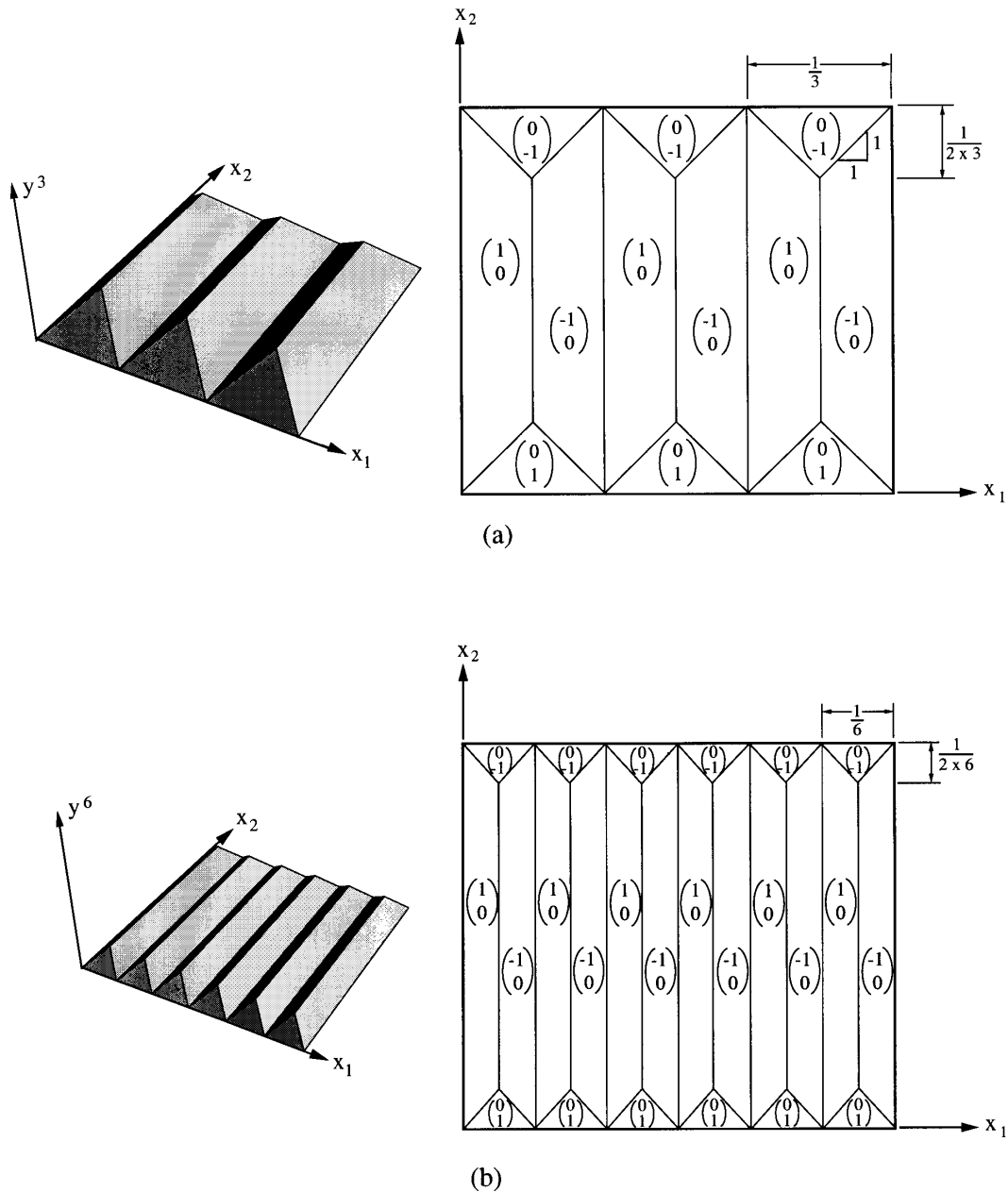
Dakle imamo minimizirajući niz. Sve skupa, kada zahtijevamo da rubni uvjet bude nula, materijal stvara finu mješavinu dviju varijanti u pokušaju da minimizira svoju energiju.



Slika 8. (a) Krovlika deformacija s alternirajućim gradijentima. (b) Gradijenti deformacije prikazane na (a).

Dakle, što se zapravo dešava? Minimizacija energije zahtijeva da gradijent poprime vrijednosti iz jama $(1, 0)$ i $(-1, 0)$, dok rubni uvjeti zahtijevaju da *srednji gradijent* bude $(0, 0)$. Materijal udovoljava tim uvjetima tvoreći mješavinu dviju faza koje odgovaraju dvjema jamama. To uzrokuje da je gradijent po dijelovima konstanta i da je deformacija

cik-cak prirode. Zbog takve prirode deformacije ne mogu se postići rubni uvjeti, osim u slučaju da je mješavina jako fina. Stoga kažemo da je mikrostruktura posljedica pokušaja materijala da minimizira svoju energiju i zadovolji rubne uvjete u isto vrijeme. Također, uočimo da kada bi postojala samo jedna energetska jama, minimizacija energije ne bi zahtijevala mješavinu, odnosno ne bi bilo mikrostrukture. Drugim riječima, mikrostruktura je direktna posljedica višejamske prirode gustoće energije.



Slika 9. Niz deformacija koji minimizira slobodnu energiju. Prikazani su treći i šesti član niza, te njihovi gradijenti.

Pojednostavljeni primjer u tri dimenzije

Sada ćemo prikazati trodimenzionalni primjer, koji je sličan dvodimenzionalnom. Ne-

ka su matrice $\mathbf{A}, \mathbf{B} \in \text{GL}^+(3)$ takve da vrijedi

$$\mathbf{A} - \mathbf{B} = \mathbf{a} \otimes \mathbf{n} ,$$

za neke vektore \mathbf{a} i \mathbf{n} . Za $\lambda \in \langle 0, 1 \rangle$ definiramo matricu

$$\mathbf{F}_\lambda = \lambda \mathbf{A} + (1 - \lambda) \mathbf{B} .$$

Pretpostavimo da imamo materijal čija gustoća slobodne energije ϕ zadovoljava sljedeća svojstva

$$\phi(\mathbf{A}) = \phi(\mathbf{B}) = 0 \quad \text{i} \quad (\forall \lambda \in \langle 0, 1 \rangle) \quad \phi(\mathbf{F}_\lambda) > 0 .$$

Uočimo da takvu situaciju imamo na Slici 1b, uz oznake $\mathbf{A} = \mathbf{Q}_1 \mathbf{U}_I$, $\mathbf{B} = \mathbf{Q}_2 \mathbf{U}_J$. Pretpostavimo, dalje, da naš kristal zauzima područje Ω referentne konfiguracije i da nam je dana deformacija $\mathbf{y} : \Omega \rightarrow \mathbf{R}^3$ koja, za fiksni $\lambda \in \langle 0, 1 \rangle$ zadovoljava rubne uvjete $\mathbf{y}(\mathbf{x}) = \mathbf{F}_\lambda \mathbf{x}$, za $\mathbf{x} \in \Omega$. Pokušajmo sada minimizirati slobodnu energiju danu s

$$E(\mathbf{y}) = \int_{\Omega} \phi(\nabla \mathbf{y}) .$$

Pogledajmo prvo energiju homogene deformacije $\mathbf{y}(\mathbf{x}) = \mathbf{F}_\lambda \mathbf{x}$. Vrijedi

$$E(\mathbf{y}) = \int_{\Omega} \phi(\mathbf{F}_\lambda) = \text{vol}(\Omega) \phi(\mathbf{F}_\lambda) > 0 .$$

Dakle homogena deformacija koja korenspondira rubnim uvjetima ima strogo pozitivnu energiju. Pokazat ćemo da energiju možemo redicirati do nule radeći mješavini gradijenata \mathbf{A} i \mathbf{B} tako što ćemo konstruirati niz deformacija \mathbf{y}^n takav da je $\lim_{n \rightarrow \infty} E(\mathbf{y}^n) = 0$. Kako je $\phi(\mathbf{A}) = \phi(\mathbf{B}) = 0$ počnimo s konstrukcijom niza deformacija $(\mathbf{z}^n)_n$ tako da je $\nabla \mathbf{z}^n \in \{\mathbf{A}, \mathbf{B}\}$. U tu svrhu definirajmo neprekinutu periodičku funkciju $h : \mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}$ na sljedeći način

$$h(t) := \begin{cases} -(1 - \lambda)t & , \text{ za } t \in [0, \lambda] \\ \lambda(t - 1) & , \text{ za } t \in [\lambda, 1] , \end{cases}$$

i dalje je proširimo po periodičnosti. Sad definiramo niz funkcija, prikazan na Slici 10a, s

$$\mathbf{z}^n(\mathbf{x}) := \mathbf{F}_\lambda \mathbf{x} - \frac{1}{n} h(n\mathbf{x} \cdot \mathbf{n}) \mathbf{a} .$$

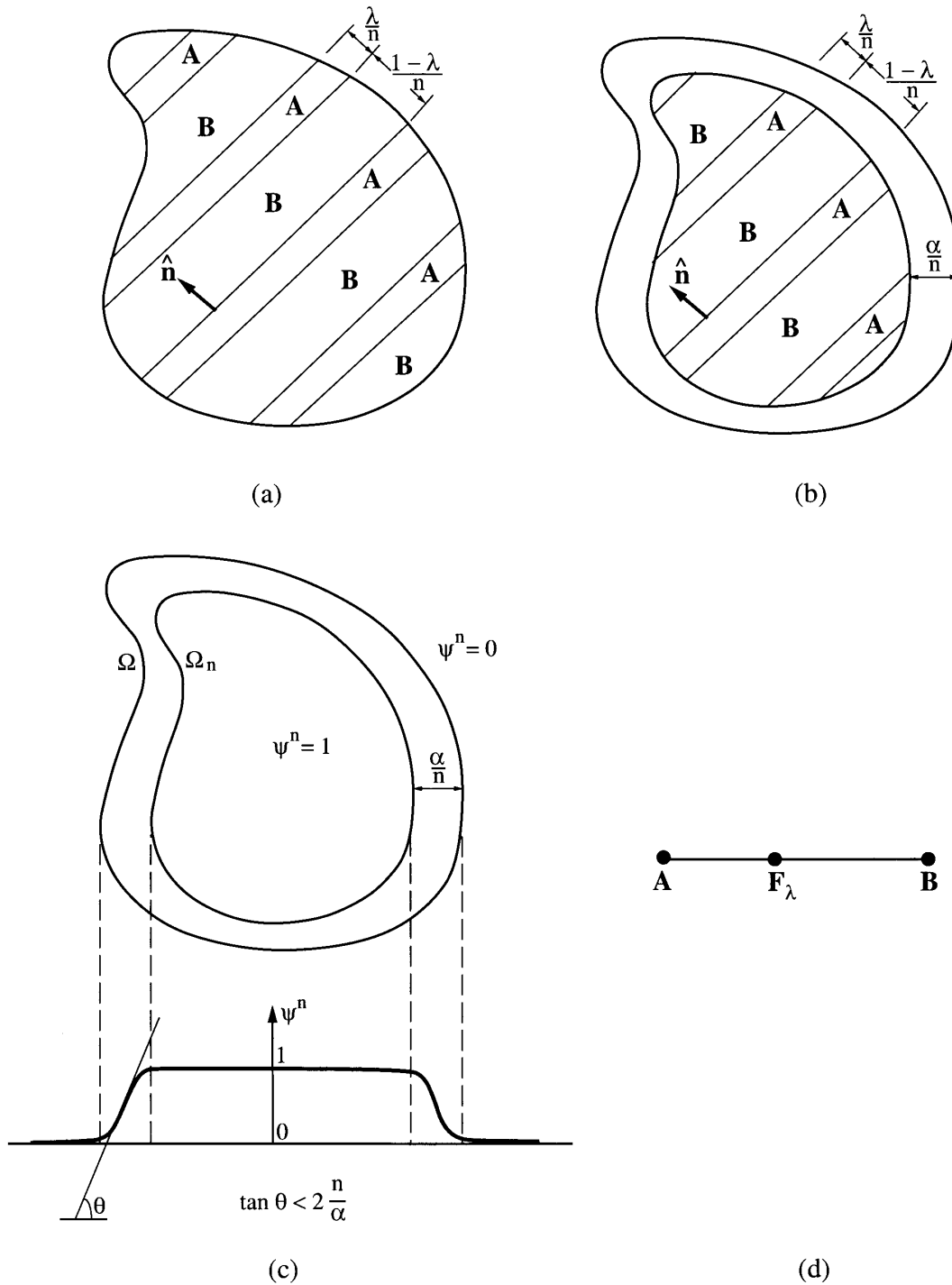
Lako se može provjeriti da je zaista $\nabla \mathbf{z}^n \in \{\mathbf{A}, \mathbf{B}\}$, pa je onda i $E(\mathbf{z}^n) = 0$. Također, uočimo da niz funkcija (\mathbf{z}^n) aproksimira funkciju $\mathbf{x} \mapsto \mathbf{F}_\lambda \mathbf{x}$. Naime, lako se vidi da je

$$|h(t)| \leq \lambda(1 - \lambda) ,$$

pa je onda

$$(\forall \mathbf{x} \in \Omega) \quad \|\mathbf{z}^n(\mathbf{x}) - \mathbf{F}_\lambda \mathbf{x}\| \leq \frac{c}{n} ,$$

za neku konstantu c . Međutim, niti jedna funkcija \mathbf{z}^n ne zadovoljava rubni uvjet. Da bismo to *popravili*, slično kao do sada modificirat ćemo funkciju \mathbf{z}^n na tankom sloju uz granicu, tako da ona i dalje ostane neprekinuta, ali da sada zadovoljava rubni uvjet. Time ćemo također promijeniti i gradijent deformacije, pa slobodna energija neće više biti nula, ali ako pripazimo da niz gradijenata deformacija bude ograničen, onda će energija u limesu biti nula.



Slika 10. Niz deformacija koji minimizira slobodnu energiju. (a) Deformacija s alternirajućim gradijentima. (b) Minimizirajući niz: uočimo alternirajuće gradijente i rubni sloj. (c) Interpolirajuća funkcija ψ^n . (d) Shematski prikaz finih blizanaca.

Sada ćemo opisati konstrukciju novog niza. Neka je $\alpha > 0$. Za $n \in \mathbb{N}$ definiramo skup

$$\Omega_n := \left\{ x \in \Omega : d(x, \partial\Omega) > \frac{\alpha}{n} \right\} .$$

Ω_n smo dobili tako što smo iz Ω uklonili sloj debljine $\frac{\alpha}{n}$. Želimo da član novog niza (y^n) bude jednak z^n unutar Ω_n , i malo promijenjen na $\Omega \setminus \Omega_n$, ali tako da gradijenti kontroliranu rastu. U tu svrhu, za $n \in \mathbf{N}$, definirajmo funkciju $\psi^n : \mathbf{R}^3 \rightarrow [0, 1]$, prikazanu na Slici 10c, takvu da vrijedi

$$\begin{aligned} 1) \quad \psi^n(\mathbf{x}) &= \begin{cases} 0, & \text{na } \mathbf{R} \setminus \Omega \\ 1, & \text{na } \Omega_n \end{cases} \\ 2) \quad \|\nabla \psi^n\| &\leq \frac{2n}{\alpha}. \end{aligned}$$

Takva funkcija se može definirati kao konvolucija karakteristične funkcije skupa $\Omega \setminus \Omega_n$ i glatke funkcije s kompaktnim nosačem. Sada definirajmo

$$y^n(\mathbf{x}) := \psi^n(\mathbf{x})z^n(\mathbf{x}) + (1 - \psi^n(\mathbf{x}))\mathbf{F}_\lambda \mathbf{x}.$$

Lako se vidi da je $y^n = z^n$ unutar Ω_n , kao i da y^n zadovoljava rubni uvjet. Pokažimo sada da je niz (∇y^n) omeđen. Vrijedi

$$\begin{aligned} \nabla y^n(\mathbf{x}) &= \nabla \psi^n(\mathbf{x}) \otimes z^n(\mathbf{x}) + \psi^n(\mathbf{x}) \nabla z^n(\mathbf{x}) - \nabla \psi^n(\mathbf{x}) \otimes \mathbf{F}_\lambda \mathbf{x} + (1 - \psi^n(\mathbf{x}))\mathbf{F}_\lambda \\ &= \nabla \psi^n(\mathbf{x}) \otimes (z^n(\mathbf{x}) - \mathbf{F}_\lambda \mathbf{x}) + \psi^n(\mathbf{x}) \nabla z^n(\mathbf{x}) + (1 - \psi^n(\mathbf{x}))\mathbf{F}_\lambda. \end{aligned}$$

Stoga za svaki $\mathbf{x} \in \Omega$ vrijedi

$$\begin{aligned} \|\nabla y^n(\mathbf{x})\| &\leq |\nabla \psi^n(\mathbf{x})| \|z^n(\mathbf{x}) - \mathbf{F}_\lambda \mathbf{x}\| + |\psi^n(\mathbf{x})| \|\nabla z^n(\mathbf{x})\| + |(1 - \psi^n(\mathbf{x}))| \|\mathbf{F}_\lambda\| \\ &\leq \frac{2n}{\alpha} \frac{c}{n} + |\psi^n(\mathbf{x})| \|\nabla z^n(\mathbf{x})\| + |(1 - \psi^n(\mathbf{x}))| \|\mathbf{F}_\lambda\| \\ &\leq C, \end{aligned}$$

gdje je C realna konstanta. Tu smo koristili ocjene $|\psi^n| \leq 1$, $|1 - \psi^n| \leq 1$, te da je $\nabla z^n \in \{\mathbf{A}, \mathbf{B}\}$. Stoga, kako je ϕ neprekinuta funkcija, vrijedi

$$E(y^n) = \int_{\Omega} \phi(\nabla y^n) = \int_{\Omega \setminus \Omega_n} \phi(\nabla y^n) \leq C \text{vol}(\Omega \setminus \Omega_n),$$

pa kako je $\lim_{n \rightarrow \infty} \text{vol}(\Omega \setminus \Omega_n) = 0$, to je i

$$\lim_{n \rightarrow \infty} E(y^n) = 0.$$

Dakle, (y^n) je zaista minimizirajući niz i materijal formira mikrostrukturu (gradijent oscilira između \mathbf{A} i \mathbf{B}).

Uočimo na kraju da ne možemo konstruirati ovakav niz za proizvoljne matrice \mathbf{A} i \mathbf{B} ; uvjet kompatibilnosti mora biti zadovoljen. Također je veoma važno da gradijent deformacije bude ograničen na području interpolacijskog sloja. To je moguće zadovoljiti upravo zato što su oscilirajući gradijenti kompatibilni s rubnim uvjetom, u nekom srednjem smislu. Da nema te kompatibilnosti, (∇y^n) ne bi bio omeđen na interpolacijskom sloju i, iako volumen sloja teži k nuli, slobodna energija niza bi težila beskonačnosti.

Općenito može postojati i više minimizirajućih nizova. Tada nas zanima pitanje možemo li opisati makroskopska svojstva svih minimizirajućih nizova ne vodeći računa o njihovom konkretnom obliku i njihovim svojstvima koja su nevažna za naša razmatranja. Pokazuje se da je ovo pitanje usko povezano spojem poopćenog rješenja varijacijske zadaće koja ne dopušta klasično rješenje. To pak vodi na teoriju parametriziranih mjera koju je tridesetih godina razvio L. C. Young.

Veličina mikrostrukture

Pogledajmo sada što određuje veličinu mikrostrukture. Po onome što smo do sada vidjeli, mikrostruktura je *beskonačno sitna*. Međutim, u stvarnosti nije tako, nego ima neku određenu veličinu. Što određuje tu veličinu? Što određuje na kojoj će se skali materijal zaustaviti u formiranju mikrostrukture? To nije u potpunosti razjašnjeno, ali postoji nekoliko pretpostavki.

Najprihvaćenija se poziva na površinsku energiju između slojeva. Vratimo se, na trenutak, na dvodimenzionalni primjer. Pretpostavimo da smo slobodnoj energiju dodali član koji predstavlja površinsku energiju. Radi jednostavnosti pretpostavimo da je to konstanta ψ_0 po jedinici duljine (dvodimenzionalni primjer je u pitanju). Tada je ukupna energija, volumna plus površinska, za deformaciju y^n dana s

$$\frac{L}{n} + 2Ln\psi_0,$$

i minimum se ne postiže u beskonačnosti, nego za $n = C\sqrt{L}$, za neku konstantu C . Dakle, što je veličina uzorka veća, to je mikrostruktura sitnija, što se i slaže s eksperimentom. Međutim, ovakav način razmišljanja ima jedan očit nedostatak: uzeli smo minimizirajući niz volumne energije i tada za njega računali sumu volumne i površinske energije, pa onda tražili minimum te sume na našem nizu. Umjesto toga trebali bismo iz početka odmah minimizirati zbroj volumne i površinske energije. Međutim, ovaj drugi slučaj vodi do mikrostrukture koja je vrlo sitna blizu ruba, ali je zato gruba u sredini tijela, a što se ne slaže s eksperimentom.

Drugi faktor koji utječe na veličinu slojeva mikrostrukture je dinamika. Premda je minimizacija energije dobar način za razjašnjavanje nekih vidova mikrostrukture, mikrostruktura nastaje dinamičkim procesom. Postoje eksperimentalni dokazi da dinamički procesi mogu postaviti neka ograničenja na veličinu skale.

Na kraju, mi koristimo kontinuiranu teoriju, a ona je dovoljno dobra samo za dovoljno velike skale. Ispod toga utjecaj silâ kvantne fizike je prevelik, pa kontinuirana teorija nije dobra.

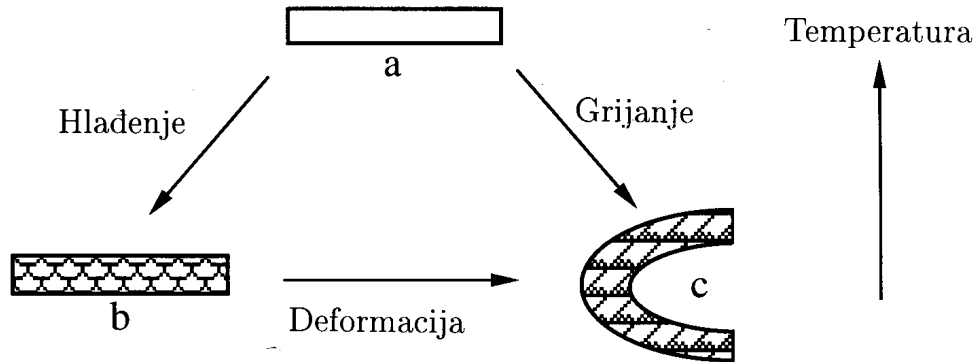
U svakom slučaju, usprkos tome što prezentirana teorija nije dovoljno dobra da odredi veličinu mikrostrukture, dobra je za shvaćanje nekih drugih aspekata mikrostrukture, primjerice pojave pamćenja oblika (*shape memory effect*).

Pojava pamćenja oblika

Pojava *pamćenja oblika* (*shape memory effect*) je vezana uz sposobnost određenih materijala da, prilikom zagrijavanja, postignu plastično identičan oblik kakav smo mu dali ispod *kritične temperature*. Ispod kritične temperature slitina je izrazito kovka, te je stoga moguće dati joj neki željeni oblik. Međutim, kada je zagrijemo iznad kritične temperature ona poprima svoj prvotni oblik. Ponovno hlađenje do ispod kritične temperature ne uzrokuje nikakve makroskopske promjene i cijeli proces možemo ponoviti. Intenzivna eksperimentalna i kristalografska istraživanja tijekom šezdesetih i sedamdesetih godina ovog stoljeća su pokazala da bit ove pojave leži u *reverzibilnom* ili *termoelastičnom* martenzitičnom faznom prijelazu koji se odvija unutar materijala. Kritična temperatura je zapravo temperatura prijelaza.

Promatrajmo uzorak kristala u fazi ostenita (Slika 11a). Hlađenjem ostenit prelazi u martenzit, ali varijante martenzita se slažu na takav način da nema makroskopske promjene oblika (Slika 11b). Drugim riječima, deformacija je identiteta na rubu uzorka. Ta je pojava poznata kao *samoprilagođivanje*. Kada na martenzit djelujemo nekim opterećenjem, on se deformira pretvarajući jednu varijantu martenzita u drugu i tako tvoreći novu

mikrostrukturu (Slika 11c). Rezultantna deformacija je makroskopski plastična: nema sila koje žele vratiti prijašnji oblik, jer su sve varijante martenzita energetski ekvivalentne. Međutim ukupna je deformacija reverzibilna: zagrijavanjem uzorka do iznad temperature prijelaza svaka varijanta martenzita se vraća u jedinstvenu varijantu ostenita i uzorak poprima svoj originalni oblik.



Slika 11. Shematski prikazana pojava pamćenja oblika

Ovdje se pokazuje da je od izuzetne važnosti da točkovna grupa martenzita bude podgrupa točkovne grupe ostenita, inače bismo imali više varijanti ostenita, pa stoga i nepotpuno pamćenje oblika. Također, ne može se svaka deformacija martenzita zagrijavanjem vratiti u originalni ostenit, nego samo one koje se mogu postići preuređenjem varijanti martenzita. Napomenimo još da pojava samoprilagođivanja igra glavnu ulogu u pamćenju oblika, ne samo kao dio procesa, nego upravo omogućava reverzibilnu reakciju.

Samoprilagođivanje

Samoprilagođujuća mikrostruktura je koherentno uređenje varijanti martenzita koje zauzima područje čiji se rub ne mijenja u odnosu na ostenit. Stoga je moguće postići ovakvu mikrostrukturu u okruženju ostenita na koherentan način, i to bez ikakvog vanjskog pritiska. Materijal koji može tvoriti samoprilagođujuću mikrostrukturu se naziva *samoprilagođujući materijal*. Jasno je da ne može svaki materijal činiti takvu mikrostrukturu, pa se postavlja pitanje koji su nužni i dovoljni uvjeti na rešetku da bi materijal mogao tvoriti takvu mikrostrukturu. Iznenadujuće, iako postoje brojne vrste martenzita koje sudjeluju u procesu, pokazuje se da samoprilagođivanje materijala ovisi samo o ostenitu. Bez dokaza navodimo koji su nužni i dovoljni uvjeti za neke vrste ostenita:

kubična:

$$\det \mathbf{U}_1 = 1$$

tetragonalna:

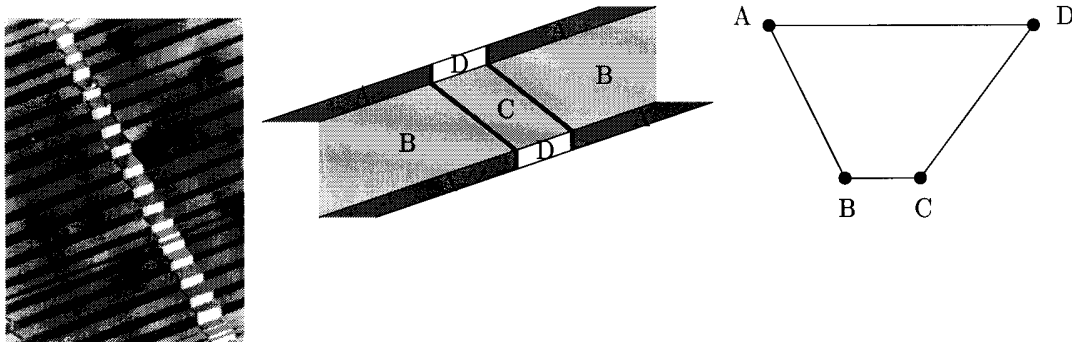
$$(1) \det \mathbf{U}_1 = 1,$$

$$(2) \frac{1}{D_{11}D_{22} - D_{12}^2} \leq 1 \leq D_{33}$$

ortorombična:

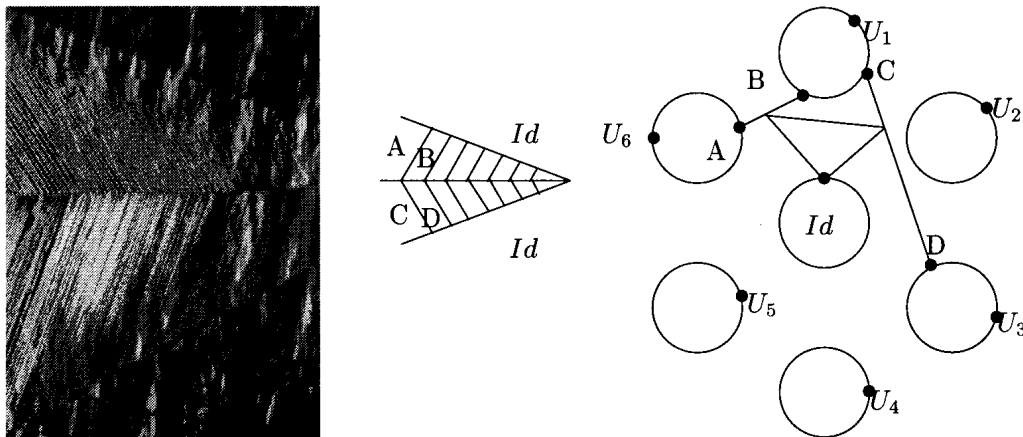
$$\begin{aligned}
 (1) \quad & \det \mathbf{U}_1 = 1, \\
 (2) \quad & \frac{1}{D_{11}D_{22} - D_{12}^2} \leq 1 \leq D_{33}, \\
 (2) \quad & \frac{1}{D_{22}D_{33} - D_{23}^2} \leq 1 \leq D_{11}, \\
 (2) \quad & \frac{1}{D_{11}D_{33} - D_{13}^2} \leq 1 \leq D_{22},
 \end{aligned}$$

gdje je \mathbf{U}_1 matrica prijelaza, $\mathbf{D} = \mathbf{U}_1^2$, a d_{ij} komponente matrice \mathbf{D} .



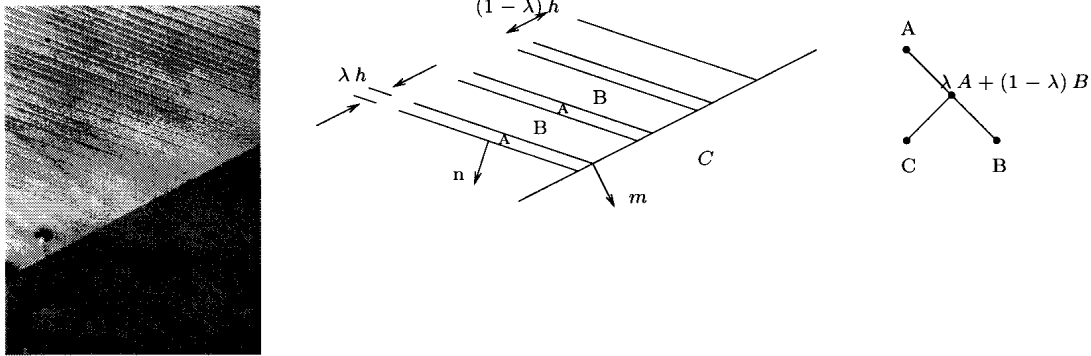
Slika 12. Križajući blizanci u slitini Bakar-Aluminij-Nikal i shematski prikaz gradijenata deformacije, te njihove povezanosti ranga jedan.

Kao što se vidi, očuvanje volumena za vrijeme prijelaza je nužan uvjet za samopri-
 lagodivanje. Međutim, to je i dovoljan uvjet, ako ostenit ima kubičnu rešetku. Ako ostenit
 ima neku drugu rešetku, tada mora zadovoljavati još neke dodatne uvjete koji, pokazuje se,
 su dosta jaki. Zbog toga većina materijala koji pamte svoj oblik ima kubičnu ostenitičnu
 rešetku.



Slika 13. Klinasta mikrostruktura u slitini Bakar-Aluminij-Nikal. Nužna
 povezanost ranga jedan između šest ortorombičnih jama i nedeformirane
 faze (ostenit) postoji samo za posebne gradijente transformacije \mathbf{U}_1 .

Uočimo da, čak i kada imamo materijal koji može tvoriti samoprilagođujuću mikrostrukturu, to ne znači nužno da on ima i mogućnost pamćenja oblika. Zapravo ima, ali ono može biti toliko malo da je praktički zanemarivo. Naime, ako imamo deformirani martenzit i grijemo ga, hoće li doći do vraćanja u originalni oblik ostenita ovisi o tipu opterećenja kojim je deformiran i o orijentaciji, što ovdje nećemo dokazivati.

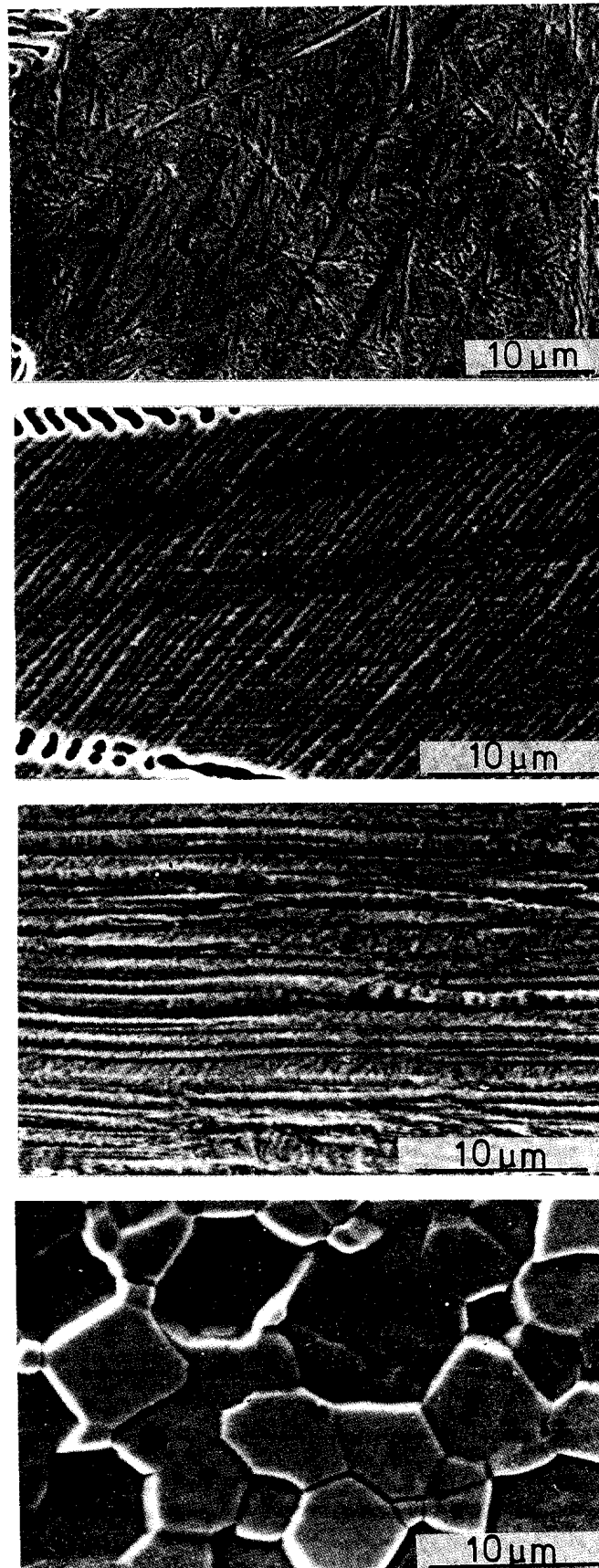


Slika 14. Primjer granice ostenita i paralelnih blizanaca u slitini Bakar-Aluminij-Nikal, shematski prikaz gradijenata deformacije i povezanosti ranoga jedan među njima.

Primjer

Objasnimo na primjeru kako se makroskopski ponaša materijal koji pamti svoj oblik. Uzmimo tanku žicu Nitinola (slitine Nikal-Tiitan s 50,6% atomarnog udjela Nikla) na sobnoj temperaturi. Ta slitina ima temperaturu prijelaza malo iznad nule, kubičnu ostenitičnu rešetku i monokliničku martenzitičnu rešetku. Ako žicu stavimo u hladnu vodu dolazi do prijelaza iz kubične u monokliničku rešetku, ali nema nikakvih makroskopskih promjena. Tada žicu svinemo na proizvoljan način, čime unutar žice dolazi do preuređenja martenzita. Svinutu žicu stavimo u vrelu vodu i, kao posljedicu prelaska u ostenitičku rešetku ona burno mijenja svoj oblik i poprima onaj koji je imala prilikom stavljanja u hladnu vodu.

Nitinol je materijal koji ima nevjerovatnu sposobnost pamćenja oblika, u smislu da može podnijeti velika opterećenja prilikom deformacije u fazi martenzita i opet zagrijavanjem vratiti svoj originalni oblik. Prvi put je otkriven u Naval Ordnance laboratoriju 1962. godine. Od tada se primjenjuje na razne načine, posebno u robotici i svemirskoj tehnologiji.



Slika 15. Još nekoliko primjera mikrostrukture.

Literatura

- [AV] Nenad Antić, Marko Vrdoljak: Mjera i integral, rukopis skripata (1999)
- [BJ1] John M. Ball, Richard D. James: Fine phase mixtures as minimizers of energy, *Archive for Rational Mechanics and Analysis* **100** (1987) 13–52
- [BJ2] John M. Ball, Richard D. James: Proposed experimental tests of a theory of fine microstructure and the two-well problem, *Phil. Trans. R. Soc. London A* **338** (1992) 389–450
- [BJ3] John M. Ball, Richard D. James: The mathematics of microstructure, DMV-seminar, 1994 (bilješke: N. Antić, S. Müller)
- [Bh] Kaushik Bhattacharya: Theory of martensitic microstructure and the shape-memory effect [neobjavljeno]
- [BhJ] Kaushik Bhattacharya, Richard D. James: A theory of thin films of martensitic materials with applications to microactuators, *Journal of the mechanics and physics of solids*, 1999.
- [Br] Haïm Brezis: *Analyse fonctionnelle*, Masson, Paris, 1983.
- [CL] P. M. Chaikin, T. C. Lubensky: *Principles of condensed matter physics*, Cambridge, 1998.
- [D] Bernard Dacorogna: *Direct methods in the calculus of variations*, Springer-Verlag, Berlin, 1989.
- [Dh] U. Dahmen: Phase transformations, crystallographic aspects, *Encyclopedia of physical science and technology*, drugo izdanje (ur. Robert A. Meyers), Academic Press, 1996
- [E1] J. L. Ericksen: Special topics in elastostatics, *Advances in Applied Mechanics* **17** (1977) 189–244
- [E2] J. L. Ericksen: On the symmetry of deformable crystals, *Archive for Rational Mechanics and Analysis* **72** (1979) 1–11
- [E3] J.L. Ericksen: Some phase transitions in crystals, *Archive for Rational Mechanics and Analysis* **73** (1980) 99–124
- [G] Morton E. Gurtin: *An introduction to continuum mechanics*, Academic Press, 1981.
- [H] E. Hornbogen: *Metallography of transformation cycles in solids*, Advances and applications in the metallography and characterization of materials and microelectronic components, D. W. Stevens et al.(ur.), ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 1996.
- [K] Armen Gurgenovich Khachaturian: *Theory of structural transformations in solids*, John Wiley & Sons, New York, 1983.
- [LL] Elliott H. Lieb, Michael Loss: *Analysis*, Graduate studies in mathematics 14, *Annales Mathematicæ Silesianæ*, 1997.
- [Mi] W. Miller: *Symmetry groups and their applications*, Academic Press, 1972.

- [M] Stefan Müller: Microstructures, phase transitions and geometry [neobjavljeno]
- [M] Stefan Müller: Variational models for microstructure and phase transitions, 1998.
- [P] M. Pitteri: Reconciliation of local and global symmetries of crystals, *Journal of Elasticity* **14** (1984) 175–190
- [R1] Andrija Raguž: Nepostizavanje ekstrema u varijacijskom računu, rad za Rektorovu nagradu, Zagreb, 1996.
- [R2] Andrija Raguž: Varijacijski modeli mikrostruktura, magistarski rad, Zagreb, 1999.
- [S] Dieter Schwarzenbach: Crystallography, John Wiley & Sons, New York, 1996.
- [T] R. N. Thurston: Waves in solids, *Encyclopedia of physics* (ur. C. Truesdell), Springer-Verlag, 1974.
- [W] Hermann Weyl : The theory of groups and quantum mechanics, Dover, 1950.
- [Y] Laurence C. Young: Lectures on the calculus of variations and optimal control theory, Chelsea, 1980.