



Т. 20

33

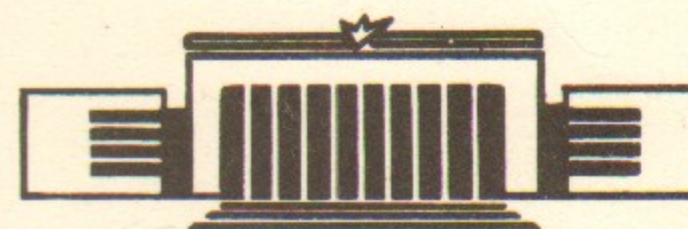
ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ СО АН СССР

А.З.Паташинский

СТРУКТУРА КОНДЕНСИРОВАННОГО  
СОСТОЯНИЯ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ  
В АМОРФНЫХ СИСТЕМАХ

ПРЕПРИНТ 84-64

БИБЛИОТЕКА  
Института ядерной  
Физики СО АН СССР  
ИНВ. № \_\_\_\_\_



НОВОСИБИРСК



СТРУКТУРА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ И  
ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В АМОРФНЫХ СИСТЕМАХ

А.З.Паташинский

Аннотация

Структура конденсированного вещества в пределах нескольких координационных сфер представлена в терминах параметров порядка, описывающих инварианты структуры и ее ориентацию. Обсуждается возможность фазовых переходов с перестройкой локальной структуры в жидкостях и стеклах и свойства таких переходов.



Фазовые переходы с изменением симметрии решетки в кристаллическом состоянии хорошо известны. При таких фазовых переходах меняется как локальная структура тела, так и его симметрии в целом. Однако известны и фазовые переходы, когда фазы имеют одинаковую симметрию. Таковыми являются кипение - конденсация изотропных жидкостей и бинадальный распад жидких растворов. Существование локальной структуры, сходной со структурой кристаллического состояния, является, по-видимому, общим свойством, отличающим конденсированное состояние материи. Физические представления такого рода высказывались неоднократно, - см. книгу <sup>1</sup> и цитированную в ней литературу. В работах <sup>2</sup> - <sup>5</sup> эти физические представления были сформулированы на языке параметра кристаллического порядка  $\tau$  была построена теория фазовых переходов с изменением ориентационной симметрии тела (плавление - кристаллизация и т.д.). При этом локальная структура считалась неизменной.

Для изотропных в целом фаз (жидкости, стекла) и других стабильных и метастабильных аморфных состояний, как и для кристаллов, возможно в принципе существование конкурирующих типов локальной структуры, а также соответствующих фаз и фазовых переходов. Цель нашей работы - ввести параметры, описывающие локальную структуру тела, и рассмотреть возможные фазы и фазовые переходы, с ними связанные.

Для характеристики пространственного упорядочения в окрестности радиуса  $r_0$  данного атома произведем следующее построение. Проведем векторы  $\vec{R}^{(i)}(r)$  из центра данного атома к центрам атомов, расположенных на расстояниях меньших  $r_0$ . Для наших целей величину  $r_0$  удобно выбрать таким образом, чтобы окрестность включала частицы первой и второй координационных сфер. Совокупность векторов  $\{\vec{R}^{(i)}(r)\}$  и есть искомый параметр пространственного упорядочения. Для газа построенный подобным образом параметр сильно флуктуирует; для идеальной решетки  $\{\vec{R}^{(i)}(r)\}$  одинаков для всех узлов. Для реального кристалла величины  $\{\vec{R}^{(i)}(r)\}$  флуктуируют относительно слабо. Гипотеза локальной упорядоченности конденсированной материи, на которой основана теория работ <sup>2</sup> - <sup>5</sup>, предполагает, что для большинства точек конденсированной системы длины и углы между векторами  $\vec{R}^{(i)}$  флуктуируют относительно слабо, как и в



кристалле в точке плавления, и возможны лишь (в аморфных фазах) большие повороты  $\vec{g}(z)$ . Заметим, что величины  $\vec{R}^{(d)}(z)$  во всех точках  $z$  конденсированной системы не могут быть независимы. Эти величины полностью определяют положение частиц системы. Для перехода к крупномасштабным характеристикам перейдем к более привычным тензорным характеристикам  $\{\vec{R}^{(d)}(z)\}$ . А именно, введем

$$\tilde{T}_{\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_n}^{(n)}(z) = \frac{1}{V_0} \sum_{\alpha} R_{\lambda_1}^{(\alpha)} R_{\lambda_2}^{(\alpha)} \dots R_{\lambda_n}^{(\alpha)} \quad (1)$$

где суммирование ведется по всем атомам  $\alpha$  из окрестности частицы, расположенной в точке  $z$ , и  $V_0$  есть объем этой окрестности.

Величины  $\tilde{T}^{(n)}$  приводимы в смысле представлений группы вращений  $O_3$  — из них можно образовать тензоры низших рангов вида  $\tilde{T}_{\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_n}^{(n)}$ . Из  $\tilde{T}^{(n)}$  выделим неприводимую часть  $T_{\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_n}^{(n)}$ . Неприводимые симметричные тензоры  $T^{(n)}$  реализуют неприводимое представление группы вращений  $O_3$  ранга  $n$ .

Величина  $T^{(0)}(z)$  есть, очевидно, средняя по области объема  $V_0$  вокруг точки  $z$  плотность числа частиц. Величина

$$T_{ij}^{(2)} = \tilde{T}_{ij}^{(2)} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \tilde{T}_{ii}^{(2)} \quad (2)$$

есть плотность квадрупольного момента и служит параметром жидкокристаллического порядка <sup>6</sup>. Величина  $T_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4}^{(4)}$  введена в работах <sup>2-4</sup> как параметр (собственно) кристаллического порядка. Для систем, в которых локальное расположение частиц близко к их расположению в гексагональной решетке, ту же роль играет  $T_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4}^{(4)}$  <sup>5</sup>. При построении величин  $\tilde{T}^{(n)}$  в формуле (1) мы считали атомы эквивалентными. Для системы, в которой атомы неэквивалентны, следует определить величины  $\tilde{T}^{(n)}$  для каждой из компонент  $\gamma$  и выбрать объем  $V_0$  окрестности, включающий существенные элементы локальной структуры.

Неприводимый симметричный тензор  $T_{\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_n}^{(n)}(z)$  реализует неприводимое представление ранга  $n$  группы вращений с центром в точке  $z$  и имеет  $2n+1$  независимых компонент и  $2(n-1)$  независимых инвариантов  $\psi_i^{(n)}(z)$ ,  $i=1, 2, \dots, 2(n-1)$ . Инварианты  $\psi_i^{(n)}(z)$  отражают, очевидно, локальную структуру вещества. Гипотеза локального упорядочения конденсированной материи предполагает, что для основной части атомов структура в их окрестности с точностью до малых флуктуаций совпадает. В терминах полей  $T_{\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_n}^{(n)}(z)$  это означает, что для основной части атомов существенные инварианты  $\psi_i^{(n)}(z)$  отличаются лишь на малые флуктуации:

$$\psi_i^{(n)}(z) = \psi_{i0}^{(n)} + \delta \psi_i^{(n)}(z); \quad \delta \psi_i^{(n)} / \psi_{i0}^{(n)} < 1 \quad (3)$$

В последние годы появилось много работ по моделированию конденсированных систем с помощью ЭМ, например, методом молекулярной динамики. При статистической обработке конфигураций в этих работах вычисляется радиальная корреляционная функция, содержащая мало информации о характере локального порядка и его корреляции в различных точках. Значительно больше информации можно получить, вычисляя статистические характеристики для полей  $T^{(n)}(z)$  и инвариантов  $\psi^{(n)}(z)$  для  $n=2, 4, 6$ . Это относится и к измерению свойств реальных систем, где разработка способов измерения указанных характеристик представляется весьма актуальной задачей. Геометрические характеристики  $T^{(n)}$  связаны с тензорными материальными характеристиками тела — тензором магнитной (электрической) проницаемости ( $n=2$ ), тензором упругих моделей ( $n=4$ ) и другими, флуктуации которых в принципе измеримы.

Разложение величин  $\{\vec{R}^{(d)}(z)\}$  по тензорам  $T^{(n)}(z)$  эквивалентно мультипольному разложению плотности в окрестности точки  $z$ , и сравнение структур, описанных в терминах  $T^{(n)}$ , есть сравнение по мультиполям соответствующих компонент. Так, величину  $T^{(n)}$  можно представить, как соответствующий мультипольный момент для области однородно деформированной кубической решетки, определенным образом ориентированной в прост-



ранстве. Таким образом, для систем, в которых локальный порядок близок к локальному порядку в негексагональной решетке, можно осуществить декомпозицию величины  $T_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4}^{(4)}$  и описать порядок в системе с помощью поля кубических ноноров  $T_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4}^{(4)}(z)$  и локальных деформаций  $e_{ij}(z)$  - см. 3.

Кубический нонор  $T_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4}^{(4)}(z)$  задает положение в пространстве тройки ортонормированных векторов  $\vec{n}^{(i)}(z), i=1,2,3$  и одну инвариантную амплитуду  $\alpha$  и является неприводимой частью тензора

$$\tilde{T}_{mjke} = \alpha \sum_{i=1}^3 n_m^{(i)} n_j^{(i)} n_k^{(i)} n_e^{(i)}, \quad (4)$$

а тензор деформации  $e_{ij}$  определяет положение главных осей деформации относительно репера  $\vec{n}^{(i)}$ , и три коэффициента  $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$  сжатия по этим осям. Инвариант  $\alpha$  слабо флуктуирует около величины  $\alpha_0 \sim \ell^4$ , где  $\ell$  - величина межатомного расстояния, для системы с локальной структурой, близкой к кубической. Для систем с локальной триклинной структурой углы  $\psi_1, \psi_2, \psi_3$  между осями сжатия и векторами  $n^{(i)}(z)$  и коэффициенты сжатия  $\gamma_i(z)$  слабо флуктуируют около своих значений для идеальной триклинной решетки. Для систем с локально-гексагональной структурой величина  $\alpha_0 \ll \ell^4$ , и следует рассмотреть тензор  $T_{\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_6}^{(6)}$  - см. 5. Из  $T^{(6)}(z)$  можно выделить параметр  $\Gamma_{\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_6}(z)$ , описывающий положение идеальной гексагональной решетки, и параметры ее деформации. Более тонкие детали структуры содержатся в тензорах более высоких рангов.

Конечные группы атомов могут занимать позиции, близкие к вершинам фигур, не являющихся частями бесконечной решетки. Например, в ряде работ (см. 7) обсуждались икосаэдрические кластеры в жидкостях и стеклах. Для таких ситуаций также существуют характерные соотношения между существенными инвариантами величин  $T^{(n)}$ , и это дает возможность однозначной проверки статистической значимости таких конфигураций. Отметим, что расположение атомов части кубической гранецентрированной решетки, образующей кубооктаэдр, весьма (в пределах

смещений порядка  $0,1$ ) близко к икосаэдру, поэтому требуется различить эти две ситуации.

Величины  $T_{\lambda_1 \dots \lambda_n}^{(n)}(z)$  можно рассматривать как плотности тензорных характеристик тела. Введем

$$\Theta_{\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_n}^{(n)} = \frac{1}{V} \sum_z T_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \dots \lambda_n}^{(n)}(z) \quad (5)$$

где сумма берется по всем точкам системы, и  $V$  - объем системы. Появление или исчезновение ненулевых средних  $\langle \Theta^n \rangle$

означает изменение ориентационной симметрии тела и может происходить лишь скачком. Такие фазовые переходы с изменением ориентационной симметрии изучались в указанных работах 2 - 5.

Рассмотрим теперь изотропные фазы, для которых  $\langle \Theta_{\lambda_1 \dots \lambda_n}^{(n)} \rangle = 0$ , так что существует конечный радиус  $z_c$  корреляции ориентаций, и на расстояниях  $z \gg z_c$  относительные ориентации локальных структур независимы. При этом остаются, однако, еще корреляции инвариантов  $\psi_i^{(n)}(z)$ . Для этих величин также введем, аналогично

$$\Psi_i^{(n)} = \frac{1}{V} \sum_z \psi_i^{(n)}(z) \quad (6)$$

Величины  $\psi_i^{(n)}$  являются скалярными характеристиками, и их средние значения  $\langle \psi_i^{(n)} \rangle = \psi_{i0}^{(n)}$  суть функции состояния. Хорошо известным представителем величин  $\psi_i^{(n)}$  является плотность числа частиц в системе. Как известно, существует линия фазовых переходов I рода, оканчивающаяся в критической точке, связанная со скачком плотности в системе - линия равновесия жидкость - пар. Для ряда растворов существует аналогичная линия фазовых переходов по относительной плотности - линия расслоения. В принципе возможно существование и других подобных фазовых переходов, связанных с инвариантами тензоров  $T^{(n)}$  более высоких рангов. Так, для газа твердых шаров с взаимодействием, исчезающим на расстоянии  $z \gg \frac{11d}{6}$ , где  $d$  - диаметр шара, энергия и плотность одинаковы для случая двух возможных плотных упаковок шаров, одна из которых соответствует кубической



(ГЦК), а другая – гексагональной решетке. Включение слабого взаимодействия и учет влияния областей системы, где имеются дефекты локального порядка, необходимые для изотропии системы в целом, приводит к тому, что одна из локальных решеток оказывается более стабильной. Эти условия могут, при изменении термодинамических координат, сделать стабильной другую решетку, что означает фазовый переход с изменением локальной структуры.

Величины  $\Theta^{(n)}$  и  $\Psi^{(n)}$  можно рассматривать как параметры состояния аналогично тому, как рассматривается намагниченность в магнетике, и построить термодинамику и теории флуктуаций этих величин. Для изотропного тела вероятность заданных значений величин  $\Psi_i^{(n)}$  есть

$$dW = Z^{-1} \exp \left\{ -\frac{1}{T} H(\Psi_i^{(n)}) \right\} \prod_{i,n} d\Psi_i^{(n)}, \quad (7)$$

где  $H(\Psi_i^{(n)})$  – эффективный гамильтониан (неравновесный термодинамический потенциал) для величин  $\Psi_i^{(n)}$ .

Эффективный гамильтониан  $H(\Psi_i^{(n)}) = V f(\Psi_i^{(n)})$  зависит от давления  $P$  и температуры  $T$  как от параметров и имеет наименьшее значение в точке  $\Psi_{i_0}^{(n)} = \langle \Psi_i^{(n)} \rangle$ . При изменении давления и температуры может появиться конкурирующий минимум в точке  $\Psi_{i_1}^{(n)}$ , соответствующий метастабильному состоянию. Линии в плоскости величин  $P, T$

$$H(\Psi_{i_0}^{(n)}; P, T) = H(\Psi_{i_1}^{(n)}; P, T) \quad (8)$$

есть линия фазового перехода I рода. Выше мы привели аргументы в пользу существования локально-кубической и локально-гексагональной аморфных фаз. В системах с более сложным характером связей и многокомпонентных возможны и другие энергетически выделенные локальные структуры, для которых удельные объемы заметно различны. Для того, чтобы переход из фазы с одной локальной структурой в другую происходил как фазовый переход, необходимо, чтобы промежуточные структуры были достаточно невыгодны. Такая ситуация возможна лишь, если области, где локальный по-

рядок нарушен, содержат малую долю частиц системы. Линия фазовых переходов между аморфными фазами, если она не заканчивается на линиях плавления и кипения, должна заканчиваться своей критической точкой в области, где конденсированное состояние переходит в локальное – бесструктурное.

Вблизи критической точки проведем в пространстве  $\Psi_i^{(n)}$  путь, соединяющий два минимума в точках  $\Psi_{i_0}^{(n)}$  и  $\Psi_{i_1}^{(n)}$  по линии наименьших значений  $H(\Psi_i^{(n)})$ . Координата  $\eta$  вдоль этой линии в окрестности критической точки представляет критическую моду.

Рассмотрим слабонеоднородные состояния системы, для которых средние значения  $\Psi_i^{(n)}(\tau)$  по области размера  $\tau \gg \tau_c$ , где  $\tau_c$  – радиус ориентационного порядка, медленно изменяются в пространстве. Теория равновесных флуктуаций величины  $\eta(\tau)$  формально идентична теории флуктуаций скалярного поля (например, плотности) вблизи его критической точки и описана, например, в книге <sup>8</sup>.

Экспериментально локальную структуру жидкостей и стекол трудно измерить с достаточной точностью. Фазовый переход с изменением локальной структуры может быть обнаружен по скачку других характеристик – скачку объема для случая, когда плотность двух структур различна, и, главное, по аномалиям кинетических характеристик типа коэффициента диффузии, тепло- и электропроводности.

Возможно, что обнаруженные аномалии свойств расплавов <sup>9</sup> связаны с таким фазовым переходом. В работах <sup>10, 11</sup> экспериментально показано, что различные по исходному состоянию системы  $SiO_2$  (стекло, кристалл) при облучении большими дозами нейтронов переходят в универсальное "метамиктное" состояние, отличающееся плотностью и, по-видимому, структурой, и что это состояние достаточно устойчиво (а возможно, стабильно). Можно предположить, что речь идет о фазовом переходе с изменением локальной структуры в аморфном состоянии. При этом в области существования новой фазы процесс релаксации заморожен, так что фаза оказывается термически недостижимой, и лишь радиационное воздействие позволяет переходу совершиться.



Экспериментальное выявление аморфных систем, совершающих фазовые переходы рассмотренного типа, выяснение распространенности этого явления, представляется нам интересной и актуальной задачей.

Неоценимое значение для этой и многих других работ имели обсуждения с И.М.Лифшицем. Автор навсегда сохранит благодарную память о компетентности и благожелательности этого выдающегося ученого.

## Л и т е р а т у р а

1. Дж.Займан. "Модели беспорядка". М., "Мир", 1982.
2. А.С.Митусь, А.З.Паташинский. ЖЭТФ, 80, 1554, 1981.
3. А.С.Митусь, А.З.Паташинский. ФТТ, 24, 2881, 3344, 1982.
4. Mitus A.S., Patashinski A.Z., Phys Lett, A87, 179, 1982
5. Mitus A.S., Patashinski A.Z.; Phys Lett, A98, 4, 1983
6. П. де Фэн. "Физика жидких кристаллов". М., "Мир", 1977.
7. Briant C.L., Burton J.J., Phys. Stat. Solidi, b85, 393, 1978
8. А.З.Паташинский, В.Л.Покровский. "Флуктуационная теория фазовых переходов". изд.2, М., "Наука", 1982.
9. И.А.Новохатский. ДАН 208, 2, 334, 1973.  
Л.И.Татарникова. "Структура твердых аморфных и жидких веществ". М., "Наука", 1983.
10. С.М.Бречовский, Ю.Н.Викторов, Л.М.Ланга. "Радиационные эффекты в стеклах" Энергоизд, 1982
11. Л.М.Ланга, К.А.Ланга, А.А.Каширина, В.В.Башмаков ДАН 268, 914, 1983



А.З.Паташинский

СТРУКТУРА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ И ФАЗОВЫЕ  
ПЕРЕХОДЫ В АМОРФНЫХ СИСТЕМАХ

Препринт  
№ 84-64

Работа поступила 26 апреля 1984г.

Ответственный за выпуск - С.Г.Попов

Подписано к печати 21.5-1984 г. МН 04300

Формат бумаги 60x90 I/16 Усл. 0,8 печ.л., 0,7 учетно-изд.л.

Тираж 290 экз. Бесплатно. Заказ № 64.

Ротапринт ИЯФ СО АН СССР, г.Новосибирск, 90