



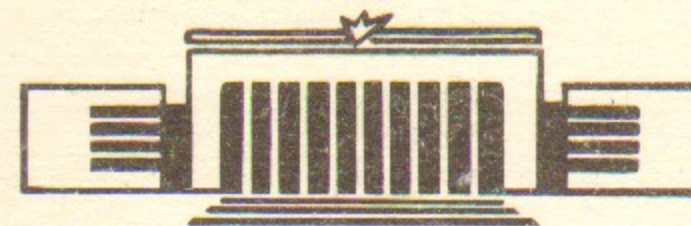
ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ СО АН СССР

30

А.З. Паташинский, Б.И. Шумило

О ПОЛИМОРФНЫХ  
ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ  
В РАСПЛАВАХ И СТЕКЛАХ

ПРЕПРИНТ 85-47



НОВОСИБИРСК

#### АННОТАЦИЯ

На основе представлений о локальной кристаллической упорядоченности конденсированного вещества предсказывается существование в расплавах и стеклах фазовых переходов перестройки локальной структуры.

Кристалл и газ—состояния вещества, структура которых давно известна. В монокристалле конфигурации атомов отвечают минимуму случайности. Число частиц, относительное положение которых коррелировано, макроскопически велико. В очень плотном газе—максимально разупорядоченном состоянии—значимы корреляции нескольких атомов. В расплаве, однако, вопрос о соотношении порядка и беспорядка остается открытым [1]. Недавно мы предложили статистическую теорию конденсированного вещества [2], основанную на предположении о возможности установить для достаточно малого элемента системы соответствие атомов узлам правильной касательной решетки. Число взаимно упорядоченных атомов предполагается большим, а расплав локально подобным кристаллу. Известны результаты физических экспериментов и моделирования на ЭВМ, согласно которым упорядоченный кластер в расплаве включает сто и более частиц [3]. Однако, прямое однозначное интерпретируемое экспериментальное наблюдение локальной структуры в аморфных фазах конденсированного вещества связано с большими трудностями. Цель заметки—указать на возможность фазового превращения в жидкости (стекле), которое можно назвать полиморфным переходом касательной решетки (см. ниже). Наблюдение таких переходов доказывало бы, на наш взгляд, существование в аморфной фазе локального кристаллического порядка.

Процедура отображения атомов на узлы правильной решетки известна в теории реальных кристаллов. Предполагая концентрацию дефектов в расплаве не слишком большой, сопоставим касательную решетку элементу системы с линейным размером, меньшим среднего расстояния между дефектами (подробнее см. [2]). По-видимому, в реальных веществах вблизи линий плавления, этот размер составляет не менее пяти межатомных расстояний. Отображение устанавливает параметры касательной решетки и ее ориентацию относительно общей для всего тела системы координат. Продолжая отображение вдоль всевозможных путей по «хорошему материалу», построим касательную решетку по всему объему вещества. В расплаве касательные решетки двух достаточно удаленных элементов могут быть повернуты друг относительно друга на произвольный угол. Это возможно благодаря наличию в веществе конечной плотности линейных дефектов упаковки, локально эквивалентных дислокациям. Вектор Бюргерса дислокации изменяется вдоль линии дефекта, поворачиваясь вместе с касательной решеткой [2]. Сечение расплава любой поверхностью проходит по «хорошему материалу», за исключением изолированных областей в

местах пересечения с линиями дефектов. В нем маловероятны двумерные структуры, подобные границам между зёрнами в поликристалле. Гипотеза локального кристаллического порядка приписывает в расплаве подавляющий статистический вес описанному классу конфигураций атомов. Аналогичной предполагается структура стекла — метастабильного аморфного состояния, получаемого после релаксации мелкомасштабных степеней свободы расплава в сторону лучшей локальной кристалличности.

Предложенная нами модель конденсированного вещества допускает перестройку локальной структуры жидкости (стекла) лишь путем фазового перехода. Если в веществе возможны конкурирующие типы упаковки атомов, то, как и в кристалле, может иметь место переход от одного типа упаковки к другому, т.е. полиморфный переход касательной решетки. Гетероструктурные конфигурации, представляющие собой смесь элементов различной структуры, статистически невероятны, т.к. имеют большую поверхностную энергию. Локально структура поверхности раздела фаз (вне областей ее пересечения с дефектами) сходна со структурой поверхности раздела кристаллических фаз. Поверхностное натяжение в обоих случаях имеет сходный порядок величины. В силу одинаковой глобальной симметрии фаз аморфного вещества переход должен быть переходом первого рода. Линия перехода может заканчиваться критической точкой, параметрами порядка служат инварианты структурных тензоров. Подробно эти вопросы обсуждаются в работе [4]. Для существования перехода необходимо, чтобы конкурирующие решетки не могли быть переведены друг в друга малой деформацией, т.е. чтобы разница в локальной структуре превосходила флуктуационную деформацию структуры в каждой из фаз. Если поверхностное натяжение межфазной границы велико, то возможно метастабильное состояние жидкости с одной структурой в области, где равновесна другая структура.

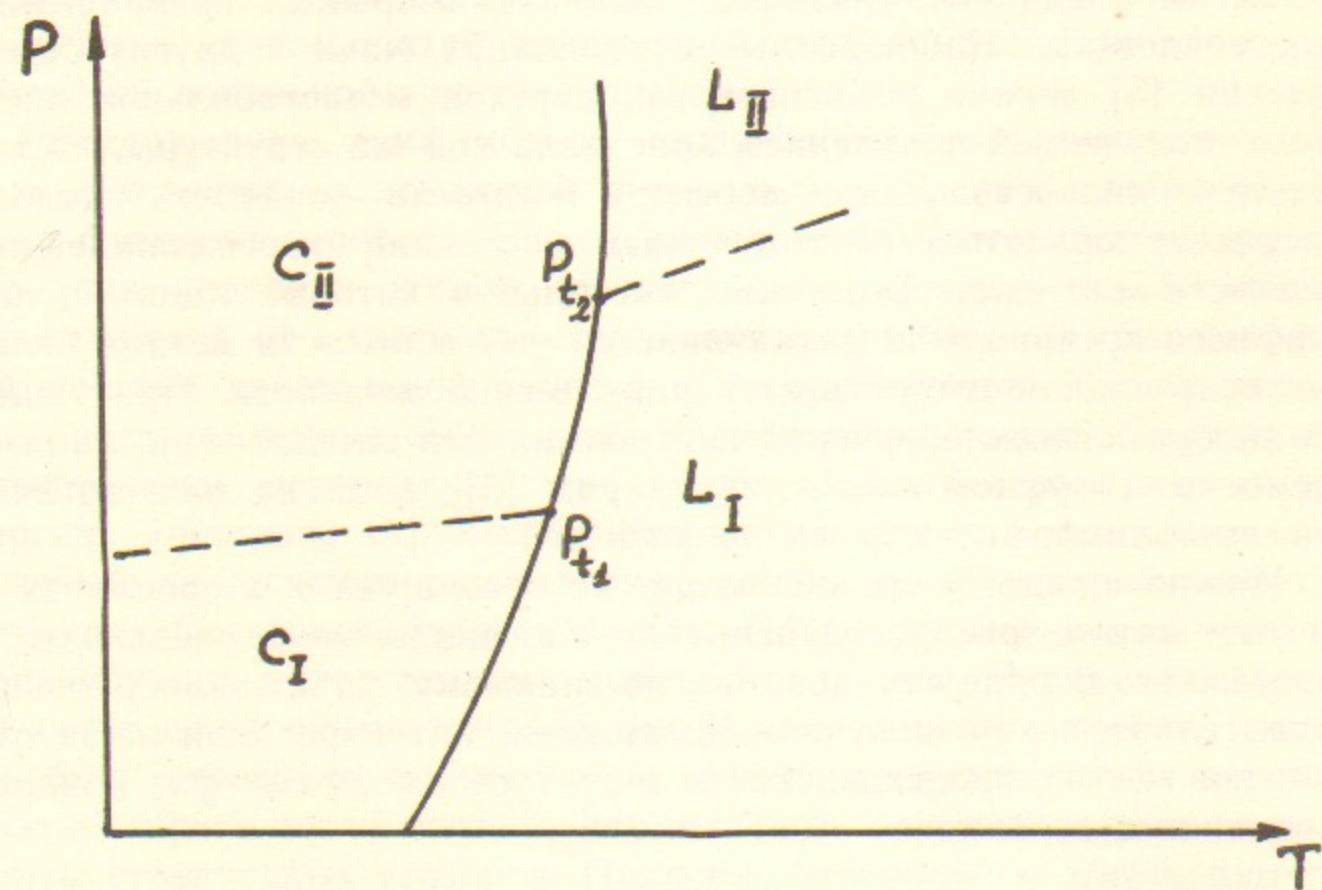
Известно большое количество веществ, испытывающих полиморфный переход в кристаллической фазе. Согласно изложенным представлениям линия этого перехода может иметь продолжение в жидкой фазе как линия полиморфного превращения касательной решетки. Если бы изменение глобального порядка (плавление) и локальной структуры (полиморфный переход) происходили независимо, то на фазовой диаграмме вещества была бы точка сосуществования четырех фаз. Взаимодействие структуры и дефектов (например, зависимость энергии дефекта от локальной структуры) снимает вырождение. В общем случае на фазовой диаграмме имеется две тройные точки. Один из возможных вариантов фазовой

P—T диаграммы приведен на рисунке. Возможны диаграммы с  $P_{11} > P_{12}$ , а также такие, на которых линия полиморфного перехода в кристаллической фазе неизвестна. К системам последнего типа, по-видимому, относятся галогениды легких щелочных металлов. На возможность существования различных структурных модификаций их расплавов указывает факт полиморфных превращений галогенидов Cs. Наблюдаемые в расплавах NaCl и других солей явления [5] можно объяснить как переход метастабильной жидкости, полученной плавлением кристалла той же структуры, в стабильную жидкость. Линия перехода жидкость—жидкость продолжается в область метастабильных состояний переохлажденной жидкости и стекла. Возможны системы, у которых линия полиморфного превращения заканчивается уже в области метастабильных состояний и отсутствует в равновесной жидкости. Превращение под действием облучения нейтронами или электронами, наблюдаемое в аморфном состоянии кварца [6], есть, на наш взгляд, пример полиморфного перехода в стекле.

Можно ожидать, что полиморфные превращения в расплавах и стеклах также распространены, как и аналогичные переходы в кристаллах. В ряде случаев они, по-видимому, наблюдались экспериментально, но не получили правильной интерпретации из-за отсутствия четких представлений о структуре аморфных фаз конденсированного вещества.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Займан Дж. Модели беспорядка. М.: Мир, 1982.
2. Паташинский А.З., Шумило Б.И. «Статистическая теория конденсированного вещества». Препринт ИЯФ СО АН СССР 84-160, 1984.
3. Steffen B., Hosemann R. Phys. Rev. B, 1976, v.13, p.3232. Cotterill R.M.J. J. of Cryst. Growth, 1980, v.48, p.582.
4. Паташинский А.З. «Структура конденсированного состояния и фазовые переходы в аморфных системах». Препринт ИЯФ СО АН СССР 84-64, 1984.
5. Алешин Г.Я., Зайцев В.Ф., Шестаков С.М. Физика горения и взрыва. 1981, т.6, с.95.
6. Ланда Л.М., Ланда К.А., Каширина А.А., Большаков В.В. ДАН СССР, 1983, т.268, с.914.



*А.З. Паташинский, Б.И. Шумило*

**О полиморфных фазовых превращениях  
в расплавах и стеклах**

Ответственный за выпуск С.Г.Попов

Подписано в печать 16 апреля 1985 г. МН 06647  
 Формат бумаги 60×90 1/16 Объем 0,8 печ.л., 0,7 уч.-изд.л.  
 Тираж 290 экз. Бесплатно. Заказ № 47

*Набрано в автоматизированной системе на базе фото-  
 наборного автомата ФА1000 и ЭВМ «Электроника» и  
 отпечатано на ротапринтере Института ядерной физики  
 СО АН СССР,  
 Новосибирск, 630090, пр. академика Лаврентьева, 11.*