Физика низких температур, 1996, т. 22, № 8, с. 956–964

Фазовые переходы и стеклование

А. С. Бакай

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», Украина, 310108, г. Харьков, ул. Академическая, 1

Статья поступила в редакцию 3 апреля 1996 г.

Рассмотрен вопрос о фазовых переходах, сопровождающих превращение жидкости в аморфное твердое тело (стекло). С использованием капельной модели и модели смешанного состояния исследована термодинамика стекол и жидкостей в нормальном и переохлажденном состояниях с учетом нарушения эргодичности некристаллических твердых тел. Показано, что в окрестностях порогов протекания жидкого кластера в стекло и твердотельного кластера в жидкости имеют место слабые фазовые переходы первого рода. Получен критерий существования критических точек в системе жидкость — аморфное твердое тело. Кратко обсуждаются экспериментальные данные по структуре и термодинамике стеклующихся жидкостей.

Розглянуто питання про фазові переходи, що супроводжують перетворення рідини в аморфне тверде тіло (скло). В рамках краплинної моделі та моделі змішаного стану досліджено термодинаміку стекол і рідин в нормальному та переохолодженому станах, враховуючи порушення ергодичності некристалічних твердих тіл. Показано, що поблизу порогів протікання рідкого кластера в склі і твердого кластера в рідині мають місце слабкі фазові переходи першого роду. Одержано критерій існування критичних точок в системі рідина – аморфне тверде тіло. Коротко обговорюються експериментальні дані про структуру та термодинаміку склоу ворюючих рідин.

Введение

Фазовые переходы представляют собой кооперативные явления, в которых существенным образом проявляются как парные, так и коллективные взаимодействия разных масштабов. Замечательно, что, несмотря на разнообразие систем, в которых это происходит, и взаимодействий, управляющих тем или иным переходом, общий характер поведения термодинамических величин в области перехода во многом не зависит от деталей. Благодаря этому явления, связанные с фазовыми переходами, составляют самостоятельный, достаточно богатый раздел физики. К этому разделу относятся такие внешне разные явления, как особенности переходов двух-с-половинного рода [1–4], связанные с топологией поверхностей Ферми, так и поведение магнетика вблизи критической точки [5,6].

В настоящей работе рассматривается вопрос о связи превращения жидкости в стекло (аморфное твердое тело) с фазовыми переходами. История этого вопроса насчитывает много десятилетий, и к настоящему времени существует несколько противоречивых точек зрения. В [7,8] считается, что образование стекла связано с фазовым переходом первого рода. В [9,10] стеклование связывается с фазовым переходом второго рода, а в [11] — с «топологическим переходом» (типа перехода Костерлица–Таулесса) в системе дисклинационных петель. В [12,13] при описании гидродинамических флуктуаций в приближении взаимодействующих мод показано, что при конечной температуре времена релаксации флуктуаций плотности становятся бесконечными. При этом имеет место «замораживание» структуры, не сопровождаемое фазовым переходом. По этой причине обнаруженный переход назван динамическим. Весьма распространена точка зрения на стекло как на неравновесное состояние жидкости с чудовищно большими, из-за низкой температуры, релаксационными временами. Этот подход породил, в частности, релаксационную теорию стеклования переохлажденных жидкостей (см. [14]), в которой образование стекла вообще не связано с каким-либо фазовым переходом.

Приведенный перечень подходов в трактовке стеклования показывает, что это достаточно сложное явление, а имеющиеся опытные данные находят объяснение в рамках разных, внешне не схожих представлений. Однозначный ответ на вопрос о связи стеклования жидкостей с фазовыми переходами может дать теория, в которой удовлетворительно описывается термодинамика переохлажденных жидкостей и стекол. Настоящая работа посвящена краткому изложению недавно полученных результатов по этому вопросу. При рас-

© А. С. Бакай, 1996

смотрении термодинамики переохлажденных жидкостей и стекол будем игнорировать существование кристаллической фазы, так что ниже температуры кристаллизации речь идет о термодинамике метастабильного состояния.

Основная трудность в описании термодинамических свойств стекол связана с тем, что вследствие случайности неупорядоченных структур, число возможных реализаций оказывается большим. Впервые это обстоятельство конструктивно учтено при исследовании спиновых стекол (см. [15–18]), а затем и при рассмотрении термодинамики и кинетики образования «обычных» стекол [19,20].

Пусть T_g — температура образования структуры. Обозначим через $W(N)$ число реализаций различных структурных состояний стекла, среднеквадратичный разброс энергии которых не превышает k_B (k_B — постоянная Больцмана). Оказывается, что у различных стекол величина

$$\zeta = k_B \lim_{N \to \infty} N^{-1} \ln W(N) \qquad (1)$$

в общем случае не мала и обычно принимает значение около 0,1–1. Как видно из определения, ζ — экстенсивная величина и является конфигурационной энтропией. Важная особенность стекол заключается в том, что переходы из одних структурных состояний в другие либо запрещены из-за того, что разделяющие их энергетические барьеры бесконечны, либо требуют времени, которое много больше характерных времен наблюдения. Поэтому стекло пребывает практически в одном из $W(N) = \exp(\zeta N)$ возможных структурных состояний и его фазовый объем составляет лишь малую часть энергетического слоя толщиной k_B. По этой причине стекло является состоянием с нарушенной эргодичностью [17,18]. Из этого и вытекает основная трудность в описании термодинамики перехода стекло—жидкость. При низких температурах, ниже T_g, термодинамические свойства стекол подобны свойствам других твердых тел. При высоких температурах, выше T_g, мы имеем дело с нормальной жидкостью. Превращение жидкости в стекло вблизи T_g является кооперативным явлением и, как выяснилось, происходит с нарушением эргодичности. Кооперативность этого превращения проявляется, в частности, в том, что при приближении к T_g усиливаются гетерофазные флуктуации, появляются твердотельные зародыши в жидкости при $T > T_g$ и зародыши жидкой фазы в стекле при $T < T_g$. Увеличение объемной доли фазы в конечном счете и приводит к превращению. Как же это происходит и сопровождается ли каким-либо фазовым переходом? Происходит ли нарушение эргодичности скачком или это непрерывный процесс, протекающий в процессе охлаждения жидкости в некотором температурном интервале вблизи T_g? Существует ли критическая точка в системе жидкость — твердое тело (имеется в виду некристаллическое твердое тело) и каково условие ее существования? Рассмотрение этих вопросов и является целью работы.

1. Пример неупорядоченных структур

Полезно начать с простого примера двумерных неупорядоченных структур, который показывает, как энергетическая эквивалентность двух конфигураций атомов с размерами, сравнимыми с эффективным радиусом межатомного взаимодействия, приводит к структурному беспорядку с конечной величиной конфигурационной энтропии.

Рассмотрим двумерные структуры, элементами которых являются равносторонние треугольники и квадраты, смежные сторонами. Такие структуры исследованы в [21–24]. Здесь мы ограничимся рассмотрением только такого подмножества, в котором каждая из вершин многоугольников принадлежит одновременно трем треугольникам и двум квадратам. Другими словами, рассмотрим сети, многогранниками Делоне которых являются треугольники и квадраты, и каждый узел имеет пять ближайших соседей. Координационные многогранники (типов α и β показаны на рис. 1).

Каждый из типов приведенного на рис. 1 локального порядка порождает только одну кристаллическую (трансляционно инвариантную в двух направлениях) структуру, которые вместе со своими элементарными ячейками показаны на рис. 2.

Оказывается, что показанные на рис. 2 кристаллы могут иметь общие когерентные границы, причем каждый граничный узел имеет координационный многогранник одного из показанных на рис. 1

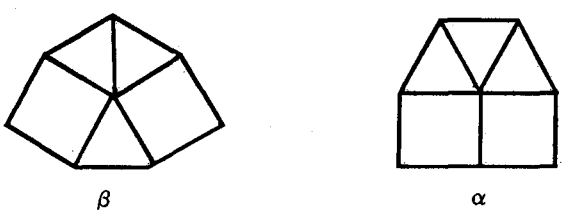

Рис. 1. Координационные многогранники типов α и β.

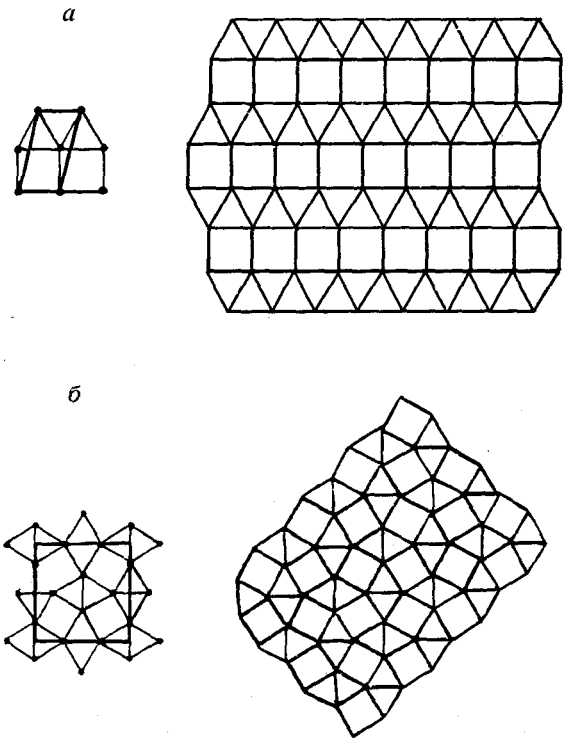

Рис. 2. Кристаллические решетки типов α (*а*) и β (*б*), слева показаны элементарные ячейки.

типов (см. рис. 3). Благодаря этому можно построить случайным образом модулированные структуры, у которых вдоль одного из направлений сохраняется трансляционная инвариантность, а вдоль другого слои с локальным порядком того и другого типов перемежаются случайным образом. Как видно, описанные структуры являются квазикристаллами, сохраняющими трансляционную инвариантность вдоль одного из направлений. Нетрудно найти, что N атомов, если их размещать на квадратных участках таких структур, образуют $W(N) = \exp(N^{1/2} \ln 2)$ различных конфигураций. Из (1) следует, что величина ζ равно нулю на этом подмножестве, несмотря на то что $W(N)$ стремится к бесконечности вместе с N.

Чередуя случайным образом локальный порядок, можно построить случайные сети, не обладающие трансляционной инвариантностью. Образец такой сети показан на рис. 4. Сети такого типа являются квазикристаллами, поскольку стороны многоугольников обладают конечным набором возможных ориентаций. Оказывается, что эти двумерные квазикристаллы обладают замечательным свойством, а именно, их конфигурационная энтропия не равна нулю. Как показано в [24], для них $\zeta \approx 0{,}1$.

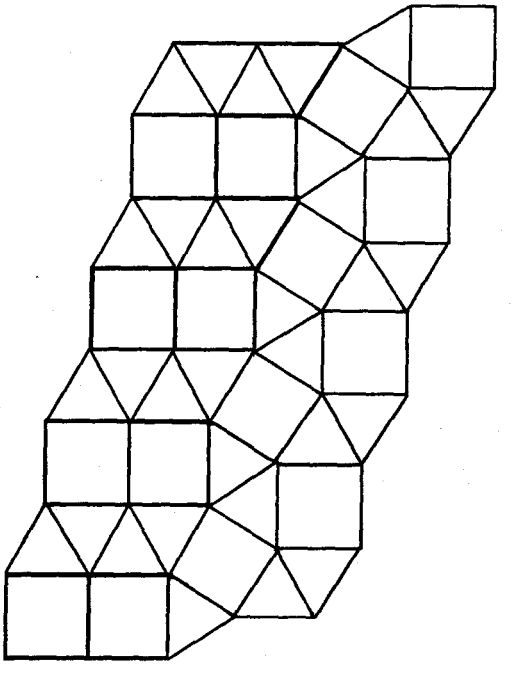

Рис. 3. Когерентное сопряжение решетки типа α с решеткой типа β.

Предположим теперь, что атомы взаимодействуют только с ближайшими соседями, что энергия взаимодействия пропорциональна числу ближайших соседей и, следовательно, не зависит от типа локального порядка. Тогда энергия любой из структур не зависит от характера упорядочения, и при затвердевании жидкости с подавляющей вероятностью должна образоваться одна из подмножества неупорядоченных трансляционно неинвариантных структур, поскольку их мера на всем множестве рассмотренных структур равна единице.

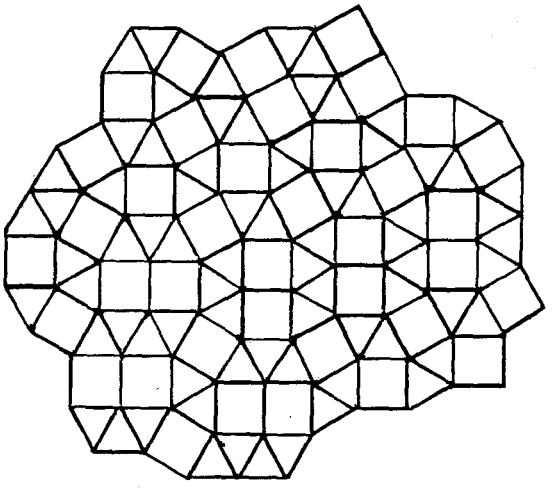

Рис. 4. Стекло со случайно чередующимися узлами типов α и β.

Рассмотренный пример показывает, что кристаллизация жидкостей происходит только благодаря тому, что при температуре кристаллизации энергия возможных некристаллических структур выше, чем кристалла. Те же системы, у которых случайные упаковки координационных многогранников обладают высокой конфигурационной энтропией при слабом превышении энергии образования над таковой для кристалла, являются хорошими стеклообразователями.

2. Термодинамика некристаллических зародышей в жидкости и гетерофазные флуктуации

При $T > T_g$ мы имеем дело с жидким состоянием, в котором, однако, существенную роль играют гетерофазные флуктуации в виде некристаллических твердотельных зародышей. Объемная доля этих зародышей определяется свободной энергией образования твердотельного зародыша (кластера):

$$\Delta G_l^k(P,T) = l\left[\mu_2^k - \mu_1 + p(l)(\mu_b - \mu_2^k)\right], \qquad (2)$$

где μ_1, μ_2 и μ_b — химические потенциалы атомов в жидкой, твердотельной фазах и в межфазной границе соответственно; l — число атомов в кластере; k — индекс, нумерующий структурные состояния тела кластера; $p(l)$ — доля граничных атомов в зародыше. Для близких по форме к сферическим зародышей

$$p(l) = (36\pi/l)^{1/3}. \qquad (2a)$$

Для μ_2 и μ_b в [18] найдены следующие выражения:

$$\mu_2^k = \varepsilon_2 - s_2 T + Pv_1;$$
$$\mu_b = \varepsilon_b - s_b T - \zeta_b T + Pv_b\ . \qquad (3)$$

Здесь P — давление; ε_i, s_i и v_i $(i = 2, b)$ — энергии, колебательные энтропии и удельные объемы соответственно, а ζ_b — конфигурационная энтропия (1) границы. Простоты ради мы пренебрегаем зависимостью энергии от структурного состояния кластера (ε_2 не зависит от k). Как видно, в химический потенциал тела кластера не вносит вклад конфигурационная энтропия ζ_2. Это обусловлено тем, что характерное время жизни кластера оказывается малым по сравнению с временами возможных структурных перестроек в его теле. Зато в граничном слое атомы не «замурованы» и конфигурации меняются достаточно часто.

Воспользовавшись выражением для свободной энергии (Гиббса) образования зародышей, можно найти их равновесные плотности

$$N_l = \sum_k n_1 \exp\left[-\Delta G_l^k(P,T)\right] =$$
$$= n \exp\left[-\Delta G_l^{\text{eff}}(P,T)\right], \qquad (4)$$

где

$$n = n_1 + \sum_l N_l \cong n_1 \qquad (4a)$$

n_1 — плотность атомов жидкой фазы и

$$\Delta G_l^{\text{eff}}(P,T) = \Delta G_l(P,T) + l\zeta_2. \qquad (5)$$

Последнее слагаемое в правой части (5) является следствием множественности структурных состояний кластера и появляется в результате суммирования в (4) по структурным состояниям кластеров. Появление этого слагаемого можно предвидеть. Ансамбль находящихся в равновесии с жидкостью кластеров вносит в свободную энергию такой же вклад, что и один структурно эргодичный кластер.

Можно также найти свободную энергию жидкости с учетом гетерофазных флуктуаций $G(P,T)$ [25]:

$$G(P,T) \approx N[\mu_1(P,T) - c_1 T]\sum_l \exp\left[-\Delta G_l^{\text{eff}}(P,T)\right], \qquad (6)$$

где N — число атомов в системе и c_1 — концентрация атомов жидкой фазы.

Приведенное приближенное выражение (более точное можно найти в [25]) для свободной энергии составляет основу для анализа термодинамических свойств системы в области фазовых переходов в рамках капельной модели, впервые сформулированной Френкелем [26,27] и позже развитой применительно к изучению критических явлений Фишером [28]. В рамках этой модели можно проследить за вкладом гетерофазных флуктуаций в термодинамические величины и, кроме того, найти, с какого рода фазовым переходом мы имеем дело при фазовом превращении и даже установить важные закономерности поведения системы в критической области [28]. Поэтому этот подход удобен для получения ответов на интересующие нас вопросы, хотя в [26–28] он применялся при исследовании переходов без нарушения эргодичности. В нашем случае возникают дополнительные трудности, преодоление которых требует некоторого развития этого подхода.

3. Фазовые переходы в капельной модели

В капельной модели фазовый переход устанавливается по появлению бесконечного зародыша новой фазы в системе, т.е. по следующему условию:

$$\lim_{l\to\infty} N_l(P,T) \neq 0. \qquad (7)$$

Из (2)–(5) видно, что это условие выполняется при

$$\mu_1(P,T) = \mu_2^{\text{eff}}(P,T),\ \mu_2^{\text{eff}} = \mu_2 - \xi_2 T. \qquad (8)$$

Это известное условие равновесия фаз Гиббса. Из него, в частности, следует выражение для температуры перехода:

$$T_{12}^{\text{eff}} = T_{12}^{\text{eff}}(P). \qquad (9)$$

Легко обнаруживается, что полученный результат (8) противоречив. В самом деле, мы нашли, что при $T = T_{12}^{\text{eff}}$ жидкость превращается в некристаллическое твердое тело с химическим потенциалом μ_2^{eff}. С другой стороны, мы знаем, что в результате затвердевания жидкость превращается в твердое тело, пребывающее при $T < T_g$ в одном из множества возможных структурных состояний с химическим потенциалом μ_2, определяемым выражением (3). Казалось бы, равновесие жидкости и стекла должно определяться из условия вида

$$\mu_1(P,T) = \mu_2(P,T). \qquad (10)$$

Это условие действительно было бы справедливым, если бы эргодичность нарушалась скачком. Но это, как мы вскоре убедимся, не происходит. Следовательно, ни (8), ни (10) не определяют истинные температуры затвердевания жидкости. Это и является особенностью фазовых превращений с нарушением эргодичности.

При понижении температуры ниже T_{12}^{eff} появляется множество кластеров конечных размеров, которые бесконечно растут, если их размер превышает критическое значение, определяемое по положению максимума величины ΔG_l^{eff}, рассматриваемой как функция l. Известна также частота появления зародышей закритического размера [20]. Следовательно, появление бесконечного зародыша в системе неизбежно. Казалось бы, мы еще раз натолкнулись на уже известное противоречие. Однако на этот раз оно связано уже не с бесконечным зародышем, а с конечными, которые могут находиться в равновесии с жидкостью и для которых эффективный химический потенциал описывается выражением (8). Устранение этого противоречия достигается полученным в [25] выводом о том, что при $T < T_{12}^{\text{eff}}$ бесконечный зародыш не является сферой или полупространством, заполненным твердотельной фазой. Это бесконечный (протекающий) кластер сложной формы, с развитой поверхностью, переплетающийся с бесконечным же, протекающим жидким кластером. Соотношение (2а) для доли граничных атомов не имеет силы. Эта величины оказывается конечной при $l = \infty$. Имеет ли место фазовый переход при $T = T_{12}^{\text{eff}}$? Из (6) и из сказанного следует, что при этом имеет место фазовый переход первого рода, если $\mu_b > \mu_2$, т.е. если поверхностная энергия зародышей положительна. При этом возникает смешанное состояние, в котором сосуществуют жидкая и твердотельная фазы. Такой переход возможен по следующим причинам. В твердотельном кластере происходят структурные перестройки, восстанавливающие эргодичность по крайней мере в околограничных слоях. Поэтому соседство жидкой фазы позволяет повысить энтропию твердого тела. Конфигурационная энтропия вносит существенный вклад в свободную энергию и заметно понижает ее. Кроме того, движение границ между жидким и твердотельным кластерами обеспечивает вклад энтропии смешения. Благодаря этому описанное смешанное состояние обладает более низкой свободной энергией, чем каждая из участвующих в фазовом переходе фаз. Вместе с тем этот фазовый переход не приводит к стеклованию. Смешанное состояние по существу является жидким, поскольку под действием сдвиговых напряжений происходят сравнительно быстрые перестройки, обеспечиваемые перемещениями границ и сдвигами одних частей бесконечного твердотельного кластера относительно других, но, очевидно, вязкость при этом должна изменяться скачком, величина которого зависит от объемной доли твердотельной фазы в смешанном состоянии при температуре перехода.

Для дальнейшего анализа термодинамических свойств смешанного состояния и выяснения вопроса о возможных фазовых переходах, сопровождающих стеклование переохлажденных жидкостей, необходимо построить свободную энергию смешанного состояния. Очевидно, капельная модель для этого не пригодна. Решению этого вопроса посвящается следующий раздел статьи. В рамках же капельной модели можно рассмотреть важный вопрос о существовании критических точек в системе жидкость—твердое тело.

В капельной модели устанавливается критерий существования критических (концевых) точек на линии равновесия фаз [27]. Он вытекает из требования обращения в нуль поверхностной энергии

зародышей, т.е. положения критических точек определяются вещественными положительными решениями уравнений

$$\mu_2^{\text{eff}}(T_{12}^{\text{eff}},P) = \mu_b(T_{12}^{\text{eff}},P). \qquad (11)$$

При положительной поверхностной энергии на линии равновесия фаз имеет место фазовый переход первого рода, при отрицательной — фазовое превращение происходит непрерывным образом.

Принципиальным является вопрос о существовании критических точек в системе жидкость-твердое тело. Разрешая (11) относительно T, получаем выражение для критической температуры:

$$T_c = (\varepsilon_b - \varepsilon_2 + Pv_b - Pv_2)/(\zeta_b - \zeta_2). \qquad (12)$$

Из этого выражения следует, что для существования критической точки в системе жидкость—твердое тело конфигурационная энтропия граничного слоя должна превышать таковую в теле твердотельного зародыша. Отметим, что поиски критических точек в системах жидкость—кристаллическое твердое тело не привели к положительному результату [29,30]. С одной стороны, это находит объяснение в том, что непрерывный переход жидкости в кристалл исключается из-за скачкообразного появления трансляционной инвариантности структуры при кристаллизации. С другой стороны, критерий (12) не может быть выполнен в этом случае, поскольку конфигурационная энтропия трансляционно инвариантных структур равна нулю. Что же касается системы жидкость—аморфное твердое тело, то в ней существование критических точек допустимо, поскольку в этом случае ζ_b и ζ_2 не равны нулю и конфигурационная энтропия поверхностного слоя заведомо не меньше энтропии тела кластера. Отметим, однако, что рассмотрение вопроса о существовании критических точек в рамках капельной модели не вполне корректно по следующей причине. Эта модель пригодна, когда взаимодействие между зародышами не существенно. Вблизи критической точки, где гетерофазные флуктуации не малы и корреляционные радиусы сколь угодно велики, пренебрежение взаимодействием флуктуаций не оправданно. Тем не менее выражение (12) можно принять в качестве приближенного (см. (16)).

Термодинамика смешанного состояния

Впервые существование смешанного состояния, представляющего собой сосуществующие взаимно проникающие бесконечные твердотельный и жидкий кластеры, в кластеризованных жидкостях установлено в [20]. Там же приведено выражение для свободной энергии этого состояния. Вывод выражения проведен с использованием допущения, что в смешанном состоянии важны как образование жидких зародышей в твердотельной фазе, так и зарождение жидких капель в твердотельной фазе. Возможные размеры зародышей той и другой фаз ограничены снизу некоторыми значениями l_{01} и l_{02}. Положив простоты ради

$$l_{01} = l_{02} = l_0 \ , \qquad (13)$$

и считая, что большие зародыши, $l >> l_0$, являются как бы сложными молекулами, объединяющими малые «молекулы», $l = l_0$, того и другого типа, можно получить следующее выражение для свободной энергии смешанного состояния:

$$G_{\text{mix}}(P,T) = N\mu_{\text{mix}}(P,T), \qquad (14)$$

$$\mu_{\text{mix}} = \mu_1(1-x) + [\mu_2^{\text{eff}} + r(x)\zeta_2 T]x +$$

$$+ p(l_0)x(1-x)(\mu_b - \mu_2^{\text{eff}} - r(x)\zeta_2 T) +$$

$$+ Tl_0^{-1}[x\ln x + (1-x)\ln(1-x)].$$

Здесь N — полное число атомов в системе; x — доля атомов твердотельной фазы. Функция $r(x)$ описывает потерю эргодичности протекающего твердотельного кластера. Она стремится к нулю при приближении сверху к порогу протекания этого кластера и близка к единице, когда исчезает бесконечный (протекающий) жидкий кластер. Аналитическое выражение для $r(x)$ не известно, хотя ее физическая природа проста: в бесконечном твердотельном кластере, в его скелете, появляются части, в которых атомы «замурованы» и практически никогда не меняют конфигураций. В сплошном твердом теле почти все атомные конфигурации заморожены и, следовательно, при этом $r(x) = 1$. Как видно, появление слагаемого, пропорционального $r(x)$, в (14) обусловлено нарушением эргодичности в процессе образования некристаллического твердого тела.

Выражения (4)–(6) и (14) составляют основу анализа термодинамики переохлажденной жидкости в нормальном и смешанном состояниях и стекла. Равновесные значения параметра порядка и свободной энергии в смешанном состоянии находятся путем отыскания минимумов выражения (14) как функции x. Не останавливаясь на технических деталях (см. [25]), приведем результаты проведенного анализа.

В смешанном состоянии доля твердотельных кластеров x меняется непрерывно при

$$\Delta\mu_b \equiv \mu_b - \mu_2^{\text{eff}} \le 2T_{12}^{\text{eff}} l_0^{-1}. \qquad (15)$$

Если же $\Delta\mu_b \ge 2Tl_0^{-1}$, то имеет место фазовый переход первого рода при температуре, близкой к T_{12}^{eff}. И, наконец, при

$$\Delta\mu_b = 2T_{12}^{\text{eff}} l_0^{-1} \qquad (16)$$

существует критическая точка. Полезно сравнить условия (16) и (11), определяющие критические точки в разных модельных подходах. Для этого положим l_0 примерно равным числу атомов, принадлежащих одному координационному многограннику в плотноупакованной структуре, $l_0 = 15$. Тогда, как следует из (16), критическая точка существует, если $\Delta\mu_b \cong T_{12}^{\text{eff}}$, в то время как по условию (11) эта величина должна равняться нулю при $T = T_{12}^{\text{eff}}$. Для межфазных границ жидкость—кристалл величина $\Delta\mu_b$, как правило, в три-четыре раза больше, чем требуемая по условию (16). Следовательно, это условие требует, чтобы поверхностная энергия в критической точке была хотя и положительной, но сравнительно малой величиной. Таким образом, как капельная модель, так и модель смешанного состояния (14) приводят к качественно близким результатам, проливающим свет на связь процесса твердения переохлажденной жидкости с фазовыми переходами в окрестности T_{12}^{eff}. Остается выяснить, исчерпывают ли полученные результаты вопрос о возможных фазовых переходах в рассматриваемой системе. Ответ отрицателен:, ниже излагаются причины этого.

Пороги протекания и фазовые переходы

Как известно, фазовый переход второго рода из парамагнитного в ферромагнитное состояние связан с образованием бесконечного кластера (см., например, [31]), однако порог протекания и критическая точка в модели Изинга не совпадают. О том, что образование стекла и расстекловывание происходят в результате образования протекающих кластеров, твердотельного и жидкого, высказывались неоднократные предположения, подкрепляемые модельными расчетами. Так, в предложенной Коэном и Грестом теории, построенной в рамках модели свободного объема [7,8], показано, что переход стекло–жидкость ($T = T_g$) происходит у порога образования протекающего жидкого кластера и является фазовым переходом первого рода. В [32,33] полагается, что стеклование ($T = T_g$) имеет место, когда конечного размера кластеры «смерзаются», образуя протекающий кластер. Вопрос о фазовом переходе при этом не обсуждается. Из проведенного нами рассмотрения видно, что температуры, при которых образуются протекающие жидкий и твердотельный кластеры, T_{c1} и T_{c2}, различаются, а определяемый ими температурный интервал является областью существования смешанного состояния, представляющего собой высококластеризованную (и поэтому вязкую) жидкость. Твердотельное состояние образуется с исчезновением протекающего жидкого кластера, при $T < T_{c1}$, когда течение тела под действием напряжений осуществляется в основном благодаря диффузионному переносу атомов. Если бы термодинамические свойства нашей системы рассматривались в рамках единой модели, справедливой при всех температурах, можно было бы судить о том, существуют ли фазовые переходы в точках T_{c1} и T_{c2}. Но капельная модель и модель смешанного состояния принадлежат различным областям определения. Если же x_{c1} и x_{c2} — пороги протекания жидкого и твердотельного кластеров соответственно, то модель смешанного состояния применима в области $x_{c1} > x > x_{c2}$ ($T_{c1} < T < T_{c2}$), а капельная модель — вне этого интервала. Тем не менее можно сделать некоторые заключения на основе того, что эти модели должны приводит к согласующимся результатам вблизи x_{c1} и x_{c2}. Анализ показывает, что основное различие выражений свободных энергий (6) и (14) заключается в том, что существенно отличаются значения величины энтропии смешения. В обоих случаях эта величина вычисляется как комбинаторная энтропия твердотельных «молекул» и жидких, причем роль тех и других в смешанном состоянии играют кластеры примерно равного размера ($l \simeq l_0$), тогда как в капельной модели молекулами жидкости являются одиночные атомы (см. (4а)). Точно так же при $x > x_2$ одиночные атомы являются смешиваемыми «молекулами» твердотельной фазы. Следовательно, при стремлении x к x_{c2} сверху, когда исчезает протекающий твердотельный кластер (доля принадлежащих ему атомов пропорциональна $P(x) = a(x - x_{c2})^{\beta}$, $\beta \simeq 0{,}39$, a — постоянная порядка единицы), средний размер смешиваемых твердотельных молекул должен уменьшаться от l_0 до единицы, или, вернее, до сравнимой с единицей величины. При этом эффективное число смешиваемых «молекул», как видно из (4) и (14), увеличивается от N/l до $\sim (1 - x)N$. Поскольку это происходит в сравнительно узкой

области значений x в окрестности x_{c2} при $|x - x_{c2}| \ll x_{c2}$, то энтропия при этом быстро изменяется. В результате оказывается весьма вероятным фазовый переход первого рода в окрестности T_{c2}, сопровождаемый слабым скачком параметра порядка x. Величина этого скачка, как видно, должна быть заметно меньше x_{c2}.

Аналогичная картина имеет место и вблизи порога протекания жидкого кластера, при $T \simeq T_{c1}$. Величина скачка параметра порядка при этом оказывается еще меньше из-за того, что вклад слагаемого, пропорционального энтропии смешения, заметно уменьшается с понижением температуры.

Из сказанного следует, что бесконечные кластеры, твердотельный и жидкий, неустойчивы вблизи порогов протекания и причиной неустойчивости является быстрое изменение энтропии смешения с изменением доли твердотельной (жидкой) фазы у порогов протекания.

Заметим, что подобного рода быстрые изменения энтропии у порога протекания жидкого кластера оказались причиной существования фазового перехода первого рода и в модели свободного объема [7,8].

Заключительные замечания

Как видно, капельная модель и модель смешанного состояния составляют удовлетворительную конструктивную основу описания термодинамики жидкостей и стекол. Удается обнаружить также «узкое» место предложенного подхода. Оно возникает на границе областей применимости выбранных моделей. К счастью, это общая граничная область той и другой модели, что позволяет воспользоваться некоторой интерполяционной процедурой при рассмотрении поведения системы в этой области, т.е. вблизи порогов протекания жидкого и твердотельного кластеров. Несмотря на известную неопределенность интерполяционной процедуры, все же можно утверждать, что переходы через пороги протекания сопровождаются слабыми фазовыми переходами. Важно, что пороговые значения параметра порядка x слабо зависят от детальных свойств жидкостей. Так, в континуальной модели [34,35] протекающий твердотельный кластер образуется при $x_{c2} \cong 0{,}15$ и жидкий — при $x = x_{c1} \cong 0{,}85$. Близкие к этим значениям величины параметра порядка должны сохраняться в достаточно широких температурных интервалах вблизи T_{c1} и T_{c2}. В этих же температурных интервалах должен наблюдаться слабый гистерезис параметра порядка и физических свойств системы при плавных изменениях температуры. Экспериментальное исследование упомянутых эффектов предпочтительнее проводить вблизи порога протекания твердотельного кластера, в окрестности T_{c2}, где жидкость может находиться в нормальном состоянии, поскольку оценки показывают, что T_{12}^{eff} близко к температуре кристаллизации жидкости, а T_{c2} — несколько выше этой температуры.

Особый случай представляют собой двумерные системы (например, тонкие жидкие пленки). В них порог протекания достигается при $x_{c1} = x_{c2} = 1/2$ и при этом же значении параметра порядка достигается критическая точка при выполнении условия (16). Следовательно, для двумерных систем $T_{c1} = T_{c2} \cong T_{12}^{\text{eff}}$ и число возможных фазовых переходов, сопровождающих превращение жидкости в стекло, в этом случае уменьшается.

Поскольку процесс стеклования, термодинамика нормальных и переохлажденных жидкостей и стекол изучались и интенсивно изучаются, обратимся к экспериментальным результатам. Прежде всего укажем на работы [36,37], в которых установлено наличие гистерезиса свойств и огромных времен релаксации металлических расплавов выше температуры кристаллизации. Напомним, что при слабом фазовом переходе первого рода следует ожидать больших времен фазового превращения из-за малости скоростей зародышеобразования и роста зародышей стабильной фазы в метастабильной. В [38] содержится обзор экспериментальных работ по исследованию рассеяния света на стеклообразующих органических жидкостях в широких температурных интервалах, от заметно превышающих температуру кристаллизации и до температуры стеклования. Установлено, что существует такая температура T_A, при которой характер температурной зависимости вязкости меняется. При $T > T_A$ вязкость описывается законом Аррениуса, а при $T < T_A$ — законом Фогеля–Фулчера. Данные по рассеянию света показывают, что в окрестности T_A образуются крупномасштабные флуктуации плотности, усиливающиеся с понижением температуры. Предложена модель структуры жидкости, в соответствии с которой при $T < T_A$ жидкость является смесью более плотной (твердой) и менее плотной (мягкой) фаз, причем доля первой увеличивается с понижением температуры. Примечательно, что структурное состояние жидкости при $T \approx T_A$ зависит от способа ее приготовления. Приготовленная методом дистилляции жидкость не содержит крупномасштабных флуктуаций, а полу-

ченная путем плавления твердого тела — содержит. Налицо температурный гистерезис структурного состояния, свидетельствующий о существовании слабого фазового перехода первого рода в нормальном состоянии жидкости.

Вывод

В результате проведенного рассмотрения мы приходит к следующим выводам:

1) стеклующиеся жидкости склонны к кластеризации как в нормальном, так и в переохлажденном состояниях;

2) стеклование сопровождается непрерывной потерей эргодичности системы в результате образования и роста бесконечного твердотельного кластера;

3) образование бесконечных жидкого и твердотельного кластеров, по-видимому, сопровождаются слабыми фазовыми переходами первого рода;

4) при $T = T_{12}^{\text{eff}}$ в зависимости от величины межфазной энергии может иметь место фазовый переход первого рода, существовать критическая точка (см. (16)) или непрерывное изменение доли твердотельной фазы с температурой.

Имеются экспериментальные данные, согласующиеся с полученными результатами, но желательна более полная экспериментальная проверка следующих из теории выводов. Для этого наиболее простым представляется более тщательное изучение релаксационных процессов и структурных состояний сравнительно легко стеклующихся (и кластеризующихся) жидкостей в нормальном и слабо переохлажденном состояниях, где вероятно существование слабого фазового перехода первого рода.

Автор благодарен Б. Г. Лазареву за многочисленные обсуждения физики фазовых переходов и протекающих в околопереходных областях явлений.

Работа выполнена при частичной поддержке фондом фундаментальных исследований государственного комитета Украины по вопросам науки и технологий и Международным научным фондом.

1. И. М. Лившиц, *ЖЭТФ* **38**, 15 (1960).
2. Б. Г. Лазарев, Л. С. Лазарева, В. И. Макаров, *ЖЭТФ* **44**, 481 (1963).
3. Б. Г. Лазарев, Л. С. Лазарева, В. И. Макаров, Т. А. Игнатьева, *ЖЭТФ* **48**, 1065 (1965).
4. Б. Г. Лазарев, Л. С. Лазарева, Т. А. Игнатьева, В. И. Макаров, *ДАН СССР* **163**, 74 (1965).
5. Р. Браут, *Фазовые переходы*, Мир, Москва (1967).
6. А. З. Паташинский, В. Л. Покровский, *Флуктуационная теория фазовых переходов*, Наука, Москва (1975).
7. M. H. Cohen and G. S. Grest, *Phys. Rev.* **B20**, 1077 (1979).
8. M. H. Cohen and G. S. Grest, *Phys. Rev.* **B26**, 6313 (1982).
9. G. Adams and J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **43**, 139 (1965).
10. J. H. Gibbs and E. Di Marzio, *J. Chem. Phys.* **28**, 373, 708 (1958).
11. N. Rivier and D. Duffy, in: *Numerical Methods in Study of Critical Phenomena*, J. Della-Dora, J. Demongeot, and B. Lacolle (eds.), Springer, Berlin (1981), p. 132.
12. E. Leutheuser, *Phys. Rev.* **A29**, 2765 (1984).
13. W. Götze and L. Sjögren, *Z. Phys.* **B65**, 415 (1967).
14. О. В. Мазурин, *Стеклование*, Наука, Ленинград (1986).
15. K. Binder and A. P. Young, *Rev. Mod. Phys.* **58**, 801 (1986).
16. В. С. Доценко, *УФН* **163**, 1 (1993).
17. P. W. Anderson, in: *III-Condensed Matter*, R. Balian (ed.), North-Holland, Amsterdam (1979), Ch. 3.
18. R. G. Palmer, *Adv. Phys.* **31**, 669 (1982).
19. А. С. Бакай, *ФНТ* **20**, 469; **20**, 477 (1994).
20. A. S. Bakai, in: "*Glassy Metals III*," H. Beck and H.-J. Güntherodt (eds.), Springer, Heidelberg (1994), p. 209.
21. R. Collins, *Proc. Phys. Soc.* **83**, 553 (1964).
22. H. Kawamura, *Prog. Theor. Phys.* **63**, 24 (1980).
23. H. Kawamura, *Prog. Theor. Phys.* **70**, 352 (1983).
24. H. Kawamura, *Physica* **A177**, 73 (1991).
25. А. С. Бакай, *ФНТ* (в печати).
26. Я. И. Френкель, *ЖЭТФ* **9**, 95 (1939).
27. Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей*, Наука, Ленинград (1975), гл. 7.
28. M. E. Fisher, *Physics* **3**, 255 (1967).
29. С. М. Стишов, *УФН* **114**, 3 (1974).
30. С. М. Стишов, *УФН* **154**, 3 (1988).
31. D. Stauffer, *Phys. Rep.* **54**, 3 (1979).
32. Н. П. Маломуж, С. Б. Пелишенко, *УФЖ* **35**, 388 (1990).
33. N. P. Malomuzh and S. B. Pelishenko, *Phys. Lett.* **154**, 269 (1991).
34. H. Sher and R. Zallen, *J. Chem. Phys.* **53**, 3759 (1970).
35. R. Zallen and H. Sher, *Phys. Rev.* **B4**, 4471 (1971).
36. А. В. Романова, А. Г. Ильинский, в кн.: *Аморфные металлические сплавы*, В. В. Немошкаленко (ред.), Наукова думка, Киев (1987), гл. 1.
37. П. С. Попель и др., *Известия АН СССР, Металлы* **2**, 53 (1985); **4**, 198 (1987).
38. E. W. Fischer, *Physica* **A201**, 183 (1993).

Phase transitions and vitrification

A. S. Bakai

The problem of phase transitions accompanying liquid-to amorphous solid (glass) transformation is considered. The thermodynamics of glasses and liquids in normal and supercooled states is investigated using the droplet and the mixede state models Ergodicity violence of non-crystalline solids is taken into account. It is shown that in the vicinity of the percolation thresholds of liquid cluster in glass and solid cluster in liquid, weak first order phase transitions take place. The criterion for the critical point existence in the liquid-amorphous solid system is obtained. Experimental data on structure and thermodynamics of the glassing liquids are discussed briefly.