

Два сценария фазовых превращений в неупорядоченных средах

В. В. Бражкин¹⁾, А. Г. Ляпин

Институт физики высоких давлений РАН, 142190 Троицк, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 24 сентября 2003 г.

Проанализированы причины существования различных сценариев структурных превращений в неупорядоченных конденсированных средах, таких как жидкости и аморфные вещества, где могут реализовываться как размытые превращения, так и резкие переходы I-го рода. Ключевым параметром, определяющим сценарий равновесных фазовых превращений в жидкостях, является соотношение между масштабом области структурных корреляций и минимально возможным размером области новой фазы в матрице исходной модификации. В аморфных веществах экспериментально наблюдаемые превращения происходят вдали от равновесия и возможный размер области новой фазы соответствует минимальному размеру зародыша. Для ряда аморфных твердых тел проведен количественный анализ ширины превращений и выяснены основные классы ковалентных веществ, в которых реализуются размытые или резкие переходы. Обсуждаются особенности межчастичного взаимодействия, определяющие различные сценарии превращений.

PACS: 61.20.-p, 62.50.+p, 64.90.-b

1. Введение. Фазовые переходы I-го рода в кристаллах при изменении внешних параметров достаточно хорошо исследованы как с теоретической, так и с экспериментальной точек зрения. Напротив, изучение фазовых превращений в неупорядоченных конденсированных средах – жидкостях и аморфных твердых телах при изменении давления и температуры находится, скорее, на начальной стадии [1].

Экспериментальные данные о фазовых (структурных) превращениях под давлением в жидкостях и аморфных твердых телах немногочисленны [1]. Для большинства исследованных жидкостей (Cs, Rb, Te, Sn, Si, As₂Te₃ и Ge-Te) и для многих аморфных веществ (*a*-SiO₂, *a*-GeO₂, *a*-C) превращения размыты по давлению и температуре и идентифицируются по существенной перестройке структуры ближнего порядка [1]. В то же время в жидком фосфоре [1, 2] и для аморфного льда *a*-H₂O или *a*-D₂O [1, 3] наблюдаются резкие переходы, формально близкие к фазовым переходам I-го рода. Более того, в процессе данных превращений были зафиксированы состояния макроскопической смеси двух фаз с вполне определенными межфазными границами [4, 5]. Резкие переходы, по-видимому, реализуются также в расплаве Y₂O₃-Al₂O₃, переохлажденной воде и переохлажденных расплавах Si и Ge [1], а также, возможно, и в ряде аморфных фаз, например в *a*-Zn₄₁Sb₅₉ [6].

Теоретическое рассмотрение фазовых превращений в жидкостях и стеклах сводится, главным образом, к использованию эмпирических подходов типа модели “регулярных растворов” [7–9]. В рамках таких моделей все превращения в неупорядоченных веществах являются фазовыми переходами I-го рода и заканчиваются критическими точками при повышении температуры. Лишь в немногочисленных подходах прослеживается связь между существованием фазовых переходов в жидкости и определенным микроскопическим типом межчастичного взаимодействия [10]. В аморфных твердых телах рассмотрение равновесия между двумя различными метастабильными модификациями носит условный характер, тогда как реальное превращение – явление кинетическое, которое наблюдается вблизи границы устойчивости (спинодали) исходной аморфной фазы и сопровождается различными релаксационными явлениями необычной природы [1].

Причины существования различных типов превращений (размытого и резкого) в неупорядоченных средах ранее практически не рассматривались. Для превращений в жидкости считается, что размытые переходы должны стать резкими при понижении температуры [7–9]. В [11] различные сценарии переходов в расплавах связывались с наличием “аморфного” или “кристаллического” типа локального упорядочения различных жидкостей. Разные типы переходов в аморфных веществах были воспроизведены методом компьютерного моделирования при исполь-

¹⁾e-mail: brazkin@hppi.troitsk.ru

зовании различных межчастичных потенциалов [12], однако связь использованных потенциалов с реальными аморфными твердыми телами осталась невыясненной.

В настоящей работе проанализированы сценарии превращений в жидкостях и аморфных твердых телах, приводящие к резким и размытым изменениям структуры ближнего порядка. Ниже будет показано, что тип перехода определяется соотношением между размером наименьшей возможной области с новым ближним порядком и корреляционной длиной среднего порядка в неупорядоченной системе. Для жидкости наименьшей возможной областью является минимальный флуктуационный кластер новой фазы в области стабильности исходной модификации, понижающий энергию системы; в то время как для в аморфного состояния – это критический зародыш новой модификации в области метастабильности исходной фазы.

2. Фазовые превращения в неупорядоченных конденсированных средах. Общие положения. При фазовом переходе I-го рода химический потенциал смеси фаз превышает соответствующее значение для стабильной фазы при всех давлениях и температурах, за исключением линии равновесия. При этом, однако, в случае малых размеров фазовых областей необходимо учесть как межфазную поверхностную энергию (условную энергию смещения), так и энтропию смещения (если за экспериментальные времена имеется возможность реализации различных состояний). Поверхностная энергия приводит к повышению химического потенциала смеси, в то время как энтропия смещения – к уменьшению. В результате считается, что если имеется структурное превращение между различными фазами, то при достаточно низких температурах переход должен быть резким (I-го рода); при повышении температуры линия перехода может заканчиваться критической, тройной или трикритической точками, либо же точкой потери устойчивости одной из фаз [1, 7, 13].

Принято считать, что вышесказанное в равной мере относится и к неупорядоченным конденсированным средам. При этом, однако, не учитывается одно из основных свойств неупорядоченного состояния, отличающего его от кристалла, – *структурной неоднородности на нанометровых масштабах, меньших чем характерная корреляционная длина среднего порядка в неупорядоченных системах d_{cor}* . Эта неоднородность (рис.1а) в неупорядоченной системе приводит к дисперсии геометрических, динамических и энергетических характеристик для составляю-

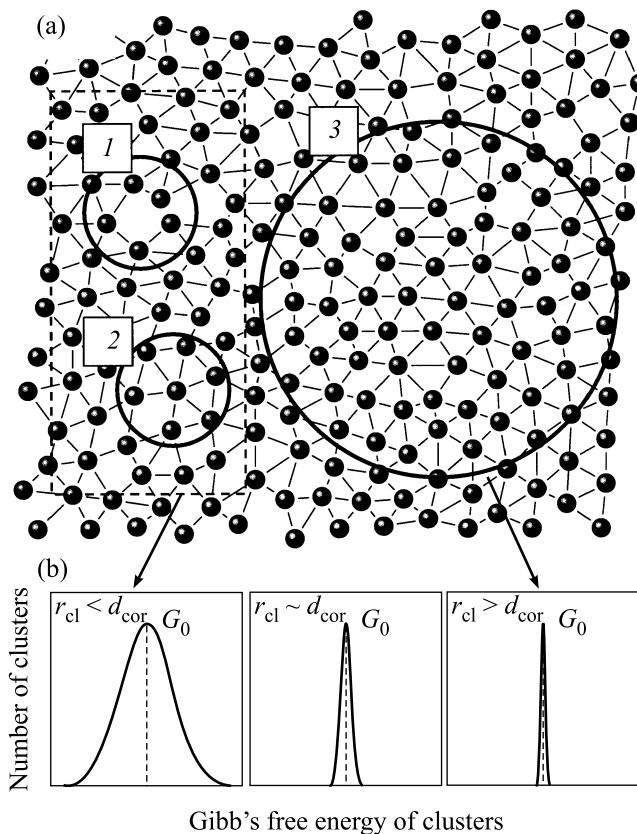


Рис.1. Модельная двумерная аморфная сетка атомов (а), на которой области 1 и 2 иллюстрируют случай малых кластеров $r_{cl} < d_{cor}$, когда характеристики кластеров могут существенно различаться, и область 3 – случай большого кластера $r_{cl} > d_{cor}$. При этом характерное распределение химических потенциалов кластеров (в расчете на атом) (б) будет изменяться для разных соотношений между r_{cl} и d_{cor} от широкого распределения в случае $r_{cl} < d_{cor}$ до узкого, характерного для кристаллов, в случае $r_{cl} > d_{cor}$

щих ее характерных структурных единиц (в дальнейшем кластеров) при условии, что размер кластеров r_{cl} меньше d_{cor} (рис.1б).

Отсюда вытекает, что, в отличие от кристалла, основные свойства (энергия, химический потенциал, объем и др.) малых кластеров, составляющих неупорядоченную систему, в расчете на атом совпадают с макроскопическими свойствами фазы лишь при условии $r_{cl} > d_{cor}$ (рис.1б). Если размер области с новым ближним порядком меньше корреляционной длины d_{cor} в исходной неупорядоченной фазе, то за счет дисперсии энергии индивидуальных кластеров возможно понижение химического потенциала исходной модификации за счет появления в ней кластеров новой ФАЗЫ (рис.2а), и состояние смеси кластеров с различным ближним порядком в некоторой предпе-

реходной области становится наиболее выгодным при любых температурах (рис.2). Фактически, это соот-

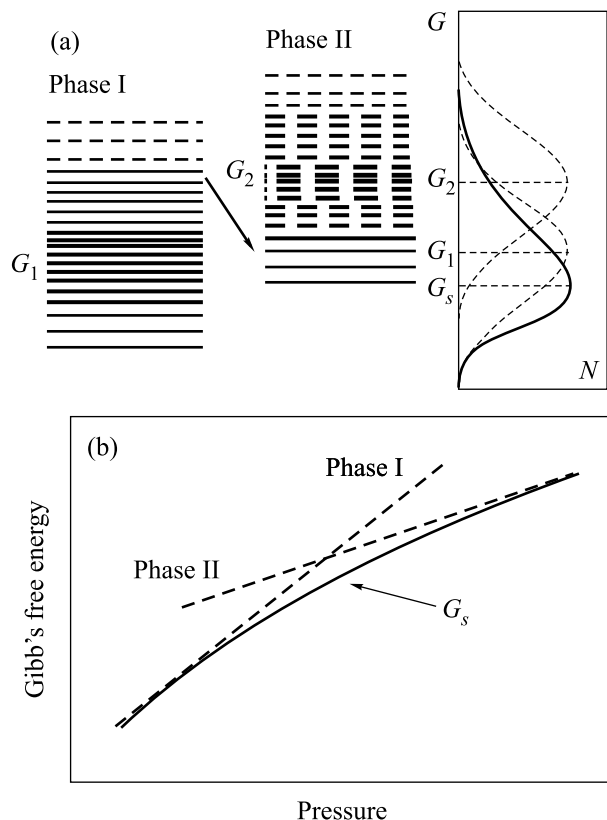


Рис.2. Энергетическая диаграмма химических потенциалов кластеров двух аморфных фаз (а) с широким распределением (случай $r_{cl} < d_{cor}$), в области перехода из фазы I в фазу II. В целом фаза I более стабильна, но ее кластеры с высоколежащими уровнями переходят в низколежащие кластеры фазы II (пунктиры соответствуют незаполненным состояниям), причем центр тяжести распределения смеси фаз G_s оказывается ниже характерных химических потенциалов и фазы I и фазы II (G_1 и G_2). При этом зависимость химических потенциалов системы от давления (б) в ходе превращения (сплошная линия) оказывается размытой и лежит ниже зависимостей чистых фаз (штриховые кривые)

ветствует эффективной отрицательной поверхностной энергии новой фазы, хотя, конечно, поверхностная энергия индивидуального кластера остается положительной. Для существующих эмпирических моделей такая ситуация означает отрицательную энергию смешения в моделях Рапопорта и Аптекаря [7, 8] или отрицательную энергию фрустрации в модели Танаки [9].

В настоящей работе не рассматривается собственно механизм превращений, очевидно связанный с возникновением в исходной неупорядоченной фазе мяг-

ких мод. Но следует подчеркнуть, что минимальный размер области с новым ближним порядком как раз и соответствует характерному радиусу локализации мягких мод.

Таким образом, наличие дисперсии характеристик на нанометровом масштабе и соотношение между r_{cl} и d_{cor} являются определяющими для возможного сценария фазового превращения. При $r_{cl} < d_{cor}$ фазовое превращение будет размытым при любой температуре. И наоборот, условие $r_{cl} > d_{cor}$ соответствует смене от размытого сценария превращения к фазовому переходу I-го рода, для которого линия перехода будет заканчиваться критической точкой в соответствии с [7–9].

3. Жидкости. Все вышесказанное в полной мере относится к жидкостям как к эргодическим системам, для которых, по определению, теоретически доступны различные кластерные состояния. В этом случае размер минимального кластера r_{cl} в области структурного превращения может быть оценен из сравнения уменьшения химического потенциала за счет перераспределения энергетического спектра кластеров и его роста за счет локальной поверхностной энергии на границе областей с разным ближним порядком:

$$\frac{r_{cl}^3 \Delta G(r_{cl})}{a^3} = C_1 \sigma(r_{cl}) \cdot r_{cl}^2, \quad (1)$$

где $\Delta G(r_{cl})$ – ширина распределения химических потенциалов для кластеров данного размера (рис.1б), $\sigma(r_{cl})$ – поверхностная энергия характерного кластера, a – межатомное расстояние и C_1 – безразмерная числовая константа. Величина σ может быть оценена как [14]:

$$\sigma = C_2 \frac{\varepsilon}{a^2} \cdot \frac{\Delta V}{V}, \quad (2)$$

где C_2 – числовая константа, ε – энергия связи в расчете на атом, $\Delta V/V$ – относительный скачок объема при изменении ближнего порядка. Величина ΔG связана с наличием флуктуаций углов и длин связей в кластере [15]:

$$\Delta G = C_3 \varepsilon \frac{\delta \varphi}{\varphi}, \quad (3)$$

где C_3 – числовая константа, $\delta \varphi / \varphi$ – характерная средняя флуктуация геометрических характеристик в аморфной сетке. Из (1)–(3) имеем

$$r_{cl} = C_4 \frac{a(\Delta V/V)}{\delta \varphi / \varphi}, \quad (4)$$

где C_4 – комбинация числовых констант. В то же время корреляционная длина, на которой теряется

структурный порядок вследствие статических флуктуаций, d_{cor} , может быть оценена как

$$d_{\text{cor}} = \frac{C_5 a}{\delta\varphi/\varphi}, \quad (5)$$

где C_5 – числовая константа порядка единицы, определяемая геометрией сетки. Из (4) и (5) получим вместо $r_{\text{cl}} > d_{\text{cor}}$ условие фазового перехода I-го рода:

$$\Delta V/V \geq C_5/C_4. \quad (6)$$

При таком упрощенном рассмотрении фазовый переход I-го рода в жидкости реализуется, когда относительный скачок объема при превращении превышает некоторое критическое значение. В действительности для тех жидкостей, в которых наблюдается фазовый переход I-го рода (P, переохлажденные H_2O , Si, Ge, возможно, C), скачки объема при превращениях достигают 10 ÷ 60% [1]. Столь большие скачки объема связаны с радикальным изменением структуры ближнего порядка. Расплавы с кристаллоподобной структурой в модели Паташинского [11] имеют малую ширину распределения ΔG и, соответственно, большую величину константы C_4 . В результате в таких расплавах могут иметь место фазовые переходы I-го рода и с малым скачком объема. Такая ситуация реализуется, например, для жидких кристаллов и ионных расплавов органических солей [1, 14].

4. Аморфные вещества. В случае аморфных веществ превращения за экспериментальные времена происходят вдали от условной линии равновесия. Образование новой аморфной фазы происходит через возникновение зародышей без заметного их роста, и кинетика перехода определяется сценарием зародышеобразования новой фазы. Дисперсия структурных и энергетических характеристик кластеров в аморфной фазе должна приводить к широкому распределению энергии образования зародыша, но только лишь в том случае, когда размер критического зародыша r_{min} меньше размера области структурных корреляций в аморфном веществе [16], $r_{\text{min}} < d_{\text{cor}}$ (рис.1). При $r_{\text{min}} > d_{\text{cor}}$ аморфная фаза может быть рассмотрена как однородная сплошная среда, а образование зародышей новой фазы происходит гомогенно и одновременно при одних и тех же внешних параметрах. Кинетика превращений между аморфными модификациями в этом случае будет такая же, как для обычных фазовых переходов I-го рода. То есть для превращений в аморфном состоянии вместо минимального размера кластера новой фазы в области стабильности исходной надо рассматривать минимальный размер

зародыша новой фазы в области глубокой метастабильности первичной модификации. Таким образом, при превращениях вдали от равновесия в аморфных материалах сценарий перехода определяется соотношением между величинами r_{min} и d_{cor} .

Размер критического зародыша может быть оценен аналогично соотношению (1):

$$\Delta p \Delta V r_{\text{min}}^3 / V = C_6 \sigma r_{\text{min}}^2, \quad (7)$$

где для превращения вдали от равновесия вместо ширины распределения ΔG фигурирует пересыщение метастабильной фазы по химическому потенциалу $\Delta P \Delta V$, ΔP – разница между давлением превращения и давлением условного равновесного перехода, и учтено $a^3 \sim V$. Отсюда

$$r_{\text{min}} = \frac{C_6 \sigma}{\Delta P (\Delta V) / V}. \quad (8)$$

Поверхностное натяжение на границе фаз можно оценить через эффективный модуль B_{eff} , представляющий из себя комбинацию модулей сжатия и сдвига, как $\sigma \sim B_{\text{eff}} a (\Delta V / V)$ [14]. Подставляя эту оценку в (8), получим:

$$r_{\text{min}} \sim a B_{\text{eff}} / \Delta P. \quad (9)$$

Размер области структурных корреляций в аморфном состоянии, как правило, не сильно зависит от конкретного вещества и составляет 5–8 координационных сфер, то есть 15–25 Å [15]. Вместе с тем размер критического зародыша новой аморфной модификации для разных веществ может сильно отличаться. Оценки минимального размера зародышей для превращений в аморфном состоянии трех наиболее характерных веществ сведены в таблицу. Полученные оценки величины r_{min} для $a\text{-SiO}_2$ находятся в хорошем согласии с результатами моделирования методом молекулярной динамики [19, 20] и соответствуют широкому переходу. Для аморфного льда размер критического зародыша сравним с размером области структурных корреляций в исходной аморфной фазе, и в результате превращение $lda-hda$ происходит резко, аналогично переходу I-го рода. Случай GeO_2 занимает промежуточное положение. При этом сводная картина в $a\text{-SiO}_2$, $a\text{-GeO}_2$ и $a\text{-H}_2\text{O}$ (рис.3) подчеркивает обратную корреляцию между размером критического зародыша (см таблицу) и относительной шириной перехода.

5. Роль межчастичного взаимодействия. Для модельного парного потенциала коллапсирующих твердых сфер [10] (рис.4) наличие критических параметров межчастичного взаимодействия для реализации фазового перехода I-го рода может быть понято на основе простых соображений. Потенциальная

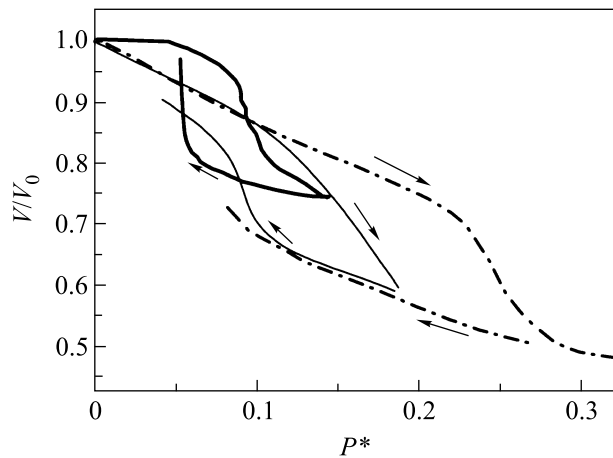


Рис.3. Зависимость относительного объема от безразмерного эффективного давления P^* для прямого и обратного превращений между аморфными фазами в H_2O (толстая линия) из данных [21], GeO_2 (тонкая линия) [17] и SiO_2 (штрих-пунктир) [18, 19]. Кривые из [19] и [21] сглаживались. P^* пересчитывалась из обычного давления перенормировкой на текущий объемный модуль системы $B(P)$

Оценка радиуса минимального зародыша для ряда превращений между аморфными фазами на основе (9), исходя из экспериментальных данных для ΔP и оценки $B_{\text{эф}}$ через объемный модуль B и модуль сдвига G , например, из $B_{\text{эф}} = (B + G)/2$

Вещество	ΔP (ГПа)	B (ГПа)	G (ГПа)	r_{min} (Å)
H_2O [1, 3]	0.5–1	8–12	4–6	20–40
GeO_2 [17]	~ 10	40–150	20–50	10–20
SiO_2 [1, 18]	~ 20	50–150	30–60	5–10

энергия системы частиц дается суммированием по всем частицам $E(V) = \int U(r)g(r)r^2 dr$, где $U(r)$ – эффективный парный потенциал и $g(r)$ – корреляционная функция структуры, неявно зависящая от объема. Для упорядоченной системы частиц зависимость энергии от объема будет иметь такой же вид, как и потенциал, то есть с аномальным, выпуклым участком, что и означает возможность фазового перехода I-го рода со скачком объема. Для неупорядоченной системы особенность на объемной зависимости энергии сохранится лишь в том случае, если область аномалии на потенциале превышает по ширине размытие корреляционной функции в неупорядоченной системе (рис.4а-с), в противоположном случае (рис.4d-f) фазовый переход I-го рода будет отсутствовать. Заметим, что имеется наглядная связь между условием $r_{\text{cl}} > d_{\text{кор}}$ и соотношением между размыти-

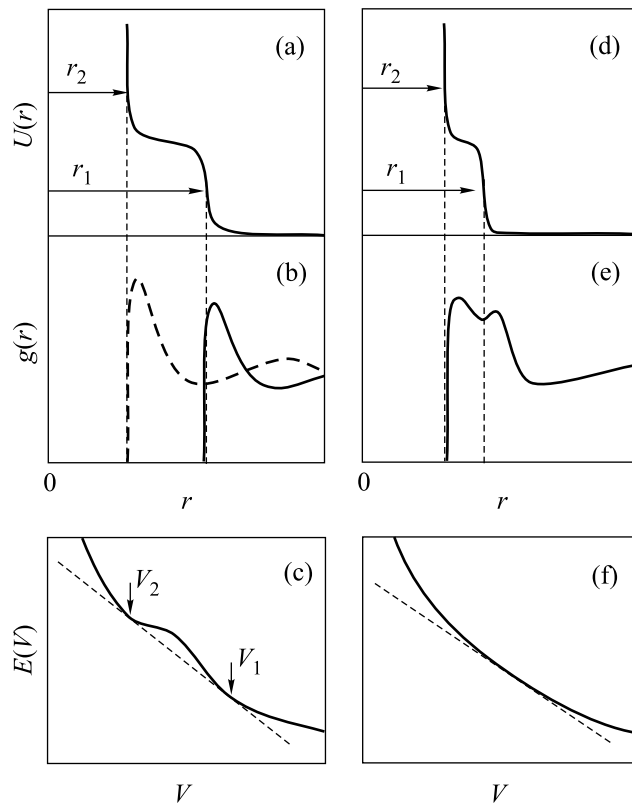


Рис.4. Межчастичный потенциал (а), парная корреляционная функция (b) и зависимость энергии системы от объема (с) для системы коллапсирующих твердых сфер с широкой ступенькой в потенциале, – наблюдается фазовый переход I-го рода; сплошная линия на (b) соответствует состоянию до фазового перехода, штриховая – после. Аналогичные зависимости (d), (e) и (f) даны для системы коллапсирующих твердых сфер с узкой ступенькой в потенциале, где превращение имеет плавный характер, причем корреляционная функция (e) дана для состояния с промежуточным упорядочением

ем корреляционной функции и величиной особенности на межатомном потенциале. Ширина максимума $g(r)$ обратно пропорциональна длине потери корреляций $d_{\text{кор}}$, а уменьшение аномалии в парном потенциале соответствует уменьшению поверхностного натяжения и, следовательно, меньшим значениям r_{cl} . Существование критических величин особенностей в межчастичном потенциале, необходимых для резкого перехода, радикально отличает неупорядоченную систему от кристаллов, где формально малая особенность в потенциале может привести к фазовому превращению I-го рода.

Вышеприведенный анализ проясняет результаты компьютерного моделирования [12]. Резкий фазовый переход в неупорядоченной системе с сильным межчастичным притяжением в [12] соответствует боль-

шой величине критического зародыша новой фазы. Слабый потенциал притяжения в [12], напротив, соответствует малой эффективной поверхностной энергии и малой (одна-две координационные сферы) величине критического зародыша.

Причины различных сценариев превращений в $a\text{-SiO}_2$, $a\text{-GeO}_2$, с одной стороны, и в $a\text{-H}_2\text{O}$, с другой, связаны с различным характером межчастичного взаимодействия в этих системах. В стеклах $a\text{-SiO}_2$ и $a\text{-GeO}_2$ связь между основными структурообразующими элементами – тетраэдрами $\text{Si}(\text{Ge})\text{O}_4$ – осуществляется посредством более слабых изгибных ковалентных сил и слабого ван-дер-ваальсового взаимодействия, в то время как аморфный лед может быть рассмотрен как атомарная сетка на основе кислорода без соответствующей иерархии сильного и слабого взаимодействий [1, 3, 20]. Различия характера взаимодействия и степени связности в аморфных сетках $a\text{-SiO}_2$ и $a\text{-H}_2\text{O}$ могут быть проанализированы и в терминах перколяции жесткости [20, 22]. Эффективное координационное число для ковалентных связей в $a\text{-SiO}_2$ ниже, чем порог перколяции жесткости $Z = 2.4$, в то время как для структурообразующей сетки кислорода в $a\text{-H}_2\text{O}$ $Z = 4$ [3], что свидетельствует о топологической жесткости аморфного льда.

Предыдущий анализ позволяет предсказать характер гипотетических фазовых превращений в различных ковалентных аморфных веществах. Так, например, превращения при низких температурах в халькогенидных стеклах, таких как Se и S ($Z = 2$), должны быть сильно размыты по давлению, тогда как переходы в тетраэдрических аморфных полупроводниках ($Z = 4$), таких как $a\text{-Si}$, $a\text{-Ge}$, при температурах ниже кристаллизации аморфных фаз должны быть резкими. Результаты компьютерного моделирования, полученные в последние годы для $a\text{-Si}$, $a\text{-Ge}$, $a\text{-GeSe}_2$ [23, 24], косвенно подтверждают данное предсказание.

Авторы благодарят С. М. Стишова, В. Н. Рыжова, С. В. Попову, Е. Г. Понятовского, П. Келириса (P. Keliris) и Й. Катаяму (Y. Katayama) за плодотворное обсуждение данной проблемы. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (# 01-02-16557, # 02-02-16298), ИНТАС (# 00-807) и JSPS.

1. *New Kinds of Phase Transitions: Transformations in Disordered Substances*, Eds V. V. Brazhkin, S. V. Buldyrev, V. N. Ryzhov, and H. E. Stanley, NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry – Vol. **81**, Kluwer, Dordrecht, 2002.
2. Y. Katayama, T. Mizutani, W. Utsumi et al., *Nature* **403**, 170 (2000).
3. O. Mishima and H. E. Stanley, *Nature* **396**, 329 (1998).
4. Y. Katayama, private communication, Gordon Research Conference, Research at High Pressure, Meriden, NH, USA, June 23–28, 2002.
5. O. Mishima and Y. Suzuki, *Nature* **419**, 599 (2002).
6. V. E. Antonov, O. I. Barkalov, V. K. Fedotov et al., *Phys. Rev.* **B62**, 3130 (2000).
7. I. L. Aptecar, *Soviet Phys. Doklady* **24**, 993 (1979).
8. E. Rapoport, *J. Chem. Phys.* **46**, 2891 (1967); *ibid.* **48**, 1433 (1968).
9. H. Tanaka, *Phys. Rev.* **E62**, 6968 (2000).
10. V. N. Ryzhov and S. M. Stishov, *Phys. Rev.* **E67**, 010201 (2003).
11. A. Z. Patashinskii and M. A. Ratner, *J. Chem. Phys.* **106**, 7249 (1997).
12. E. A. Jagla, *Phys. Rev.* **E63**, 061509 (2001).
13. Е. Г. Понятовский, *Письма в ЖЭТФ* **66**, 260 (1997).
14. A. Ubbelohde, *The molten state of matter*, Wiley, New York, 1978.
15. R. Zallen, *The Physics of Amorphous Solids*, Wiley, New York, 1998.
16. V. G. Karpov and D. W. Oxtoby, *Phys. Rev.* **B54**, 9734 (1996).
17. O. B. Tsiok, V. V. Brazhkin, A. G. Lyapin, and L. G. Khvostantsev, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 999 (1998).
18. C. Zha, R. J. Hemley, H. Mao et al., *Phys. Rev.* **B50**, 13105 (1994).
19. D. J. Lacks, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5385 (1998).
20. K. Trachenko and M. T. Dove, *Phys. Rev.* **B67**, 064107 (2003).
21. В. Стальгорова, Е. Л. Громницкая, В. В. Бражкин, А. Г. Ляпин, *Письма в ЖЭТФ* **69**, 653 (1999).
22. H. He and M. F. Thorpe, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2107 (1985).
23. M. Duradurdu and D. A. Drabold, *Phys. Rev.* **B64**, 014101 (2001).
24. M. Duradurdu and D. A. Drabold, *Phys. Rev.* **B65**, 104208 (2002).