

О низкотемпературных полиаморфных превращениях

А.С. Бакай

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина
E-mail: bakai@kipt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 3 марта 2006 г., после переработки 5 апреля 2006 г.

В рамках модели гетерофазных флуктуаций построена теория полиаморфных превращений в стекле с учетом того, что стекло наследует ближний и промежуточный порядок жидкости. Введены многокомпонентный параметр порядка, описывающий концентрации флуктуонов с различными типами ближнего порядка, а также понятия изоконфигурационного и неизоконфигурационного перехода в стекле. Учет неэргодичности, неравновесности и множественности структурных состояний стекла приводит к кинетическому критерию наблюдения полиаморфизма стекла. В качестве примера построена теория низкотемпературного фазового перехода первого рода в ориентационном стекле на основе допированного фуллерита. Описаны релаксационные процессы этой системы, включая подсистему туннелирующих состояний. Обсуждается возможность непрерывных полиаморфных превращений в стекле.

У рамках моделі гетерофазних флуктуацій побудовано теорію поліаморфних перетворень у склі з урахуванням того, що скло успадковує ближній та проміжний порядок рідини. Введено багатоконпонентний параметр порядку, який описує концентрації флуктуонів з різними типами ближнього порядку, а також поняття ізоконфігураційного і неізоконфігураційного переходу у склі. Урахування неергодичності, нерівноважності і множинності структурних станів скла призводить до кінетичного критерію спостереження поліаморфізму скла. Як приклад побудовано теорію низькотемпературного фазового переходу першого роду в орієнтаційному склі на основі допованого фулериту. Описано релаксаційні процеси цієї системи, включаючи підсистему тунелюючих станів. Обговорюється можливість неперервних поліаморфних перетворень у склі.

PACS: 64.70 Ja; 64.70 Pf

Ключевые слова: переохлажденная жидкость, стекло, фазовые переходы, полиаморфизм.

1. Введение

Полиморфные переходы при низких температурах в кристаллах не являются редкостью. Суммарные вклады в свободную энергию от основного энергетического состояния, электронной и фононной подсистем при различных кристаллических решетках металла могут отличаться весьма мало, всего на десятки или около 100 К на атом. В этом случае возможны фазовые переходы первого рода и связанные с ними полиморфные превращения только при низких температурах. Сами превращения затруднены в силу малой подвижности атомов в низкотемпературной области. Это препятствие природа научилась преодолевать за счет мартенситных превращений,

контролируемых дислокационной подвижностью. Для размножения и движения дислокаций нужны напряжения. Если подвергнуть твердое тело действию внешних нагрузок, то в нем накапливается энергия упругих деформаций, которые и могут играть роль «спускового механизма», инициируя релаксационные процессы, включающие двойникование, полигонизацию, а также и полиморфные превращения, если тело находится ниже температуры полиморфного перехода, но превращение задержалось вследствие низкой скорости релаксационных процессов. Описанное явление сегодня вошло в учебники и монографии по физике прочности и пластичности. Начало же его систематических исследований, как и название «деформационный полимор-

физм», было положено работами при участии и под руководством Б.Г. Лазарева [1].

Значительно позже были обнаружены полиморфные (полиаморфные) превращения в жидкостях и стеклах [2–5]. Общего между деформационным полиморфизмом и полиаморфизмом стекол совсем немного. Разве только то, что в том и другом случае превращения происходят под действием соответствующей термодинамической движущей силы и диффузионные структурные перестройки при этом не играют никакой роли. Изучению полиаморфизма стекол и посвящена настоящая работа.

Исследование термодинамики и кинетики полиаморфных превращений стекол сопряжены с трудностями, заложенными в самой природе стекол. Поскольку стекло является системой с нарушенной эргодичностью, то к ней неприменимо гиббсовское определение фазы, а вместе с этим теряют силу и методы обычной статистической физики и равновесной термодинамики. При этом это состояние неэргодичной системы существенно зависит от ее тепловой истории, а результаты измерений от времени проведения и продолжительности эксперимента. По этой причине наблюдаемые полиаморфные превращения в стекле могут быть связаны только с быстро (по сравнению с временем наблюдения) релаксирующими и испытывающими взаимные превращения состояниями системы, находящейся в квазиравновесии.

Рассмотрению общих свойств полиаморфных превращений в стеклах, их классификации и подходов в описании посвящен разд. 2. В разд. 3 в качестве примера кратко рассмотрена теория низкотемпературного полиаморфизма ориентационных стекол на основе допированного фуллерита. Предварительные результаты опубликованы в работах [4,5].

2. Фазовые переходы в системах с нарушенной эргодичностью

2.1. Особенности систем с нарушенной эргодичностью

В статистической физике, основанной на микроканоническом распределении Гиббса, предполагается, что система эргодична, т.е. что ее фазовая траектория всюду плотно покрывает изоэнергетическую поверхность $E = \varepsilon(p, q)$, и временное среднее вдоль фазовой траектории равно среднему по изоэнергетической поверхности.

При использовании канонического распределения усреднение по изоэнергетической поверхности заменяется средним по ансамблю. В системах с нарушенной эргодичностью [6] изоэнергетическую поверхность можно разбить на односвязные области (бассейны) такие, что за время наблюдения τ_{obs} фа-

зовая траектория, с одной стороны, не покидает эту область, а с другой — успевает плотно ее покрыть.

Как видно, в определение бассейна входит параметр τ_{obs} . В некоторых случаях (например, когда система находится в состоянии со спонтанно нарушенной симметрией) барьеры, разделяющие бассейны, в термодинамическом пределе оказываются бесконечно большими. В этом случае фазовая траектория никогда не может покинуть тот бассейн, в который попала в процессе эволюции, так что разбиение изоэнергетической поверхности на бассейны, отвечающие возможным различным состояниям, не зависит от τ_{obs} . В стеклах говорить о спонтанном нарушении симметрии (и связанных с этим фазовых переходах) не приходится, так что время пребывания системы в каком-либо из бассейнов формально всегда является конечным, хотя и чудовищно большим.

Стекла представляют собой типичный пример систем с нарушенной эргодичностью, свойства которых зависят от времени наблюдения. Тем не менее свойства состаренных или хорошо отожженных при температуре ниже T_g стекол настолько мало меняются со временем, что этими изменениями можно пренебречь. Можно считать, что фазовая траектория такой стекольной системы принадлежит одному, не меняющемуся за время наблюдения, бассейну. Что же до числа бассейнов, т.е. числа структурных состояний стекла, то оно оказывается экспоненциально большим:

$$W(N) = \exp(\zeta N) . \quad (1)$$

Здесь N — число молекул и $\zeta > 0$. Обычно ζ — величина порядка единицы.

В эргодической системе величина ζ описывала бы конфигурационную энтропию (будем полагать постоянную Больцмана равной единице). В стекле, где система арестована в одном из бассейнов, величина ζ описывает сложность структуры [6].

Свободная энергия стекла в i -ом бассейне, $G_i(P, T)$, может быть вычислена при учете состояний, принадлежащих только этому бассейну. Ввиду отсутствия симметрии системы ее состояния в термодинамическом смысле не вполне эквивалентны. Множество самых глубоких минимумов свободной энергии в изоэнергетическом слое составляет метабассейн состояний, в одном из которых и может находиться стекло.

2.2. Порядок и свободная энергия стекол

Ближний порядок. Структура стекла вследствие отсутствия дальнего порядка характеризуется ближним и промежуточным порядком. Ближний (или локальный) порядок (БП) определяется корреляциями во взаимном расположении соседствующих молекул.

Поскольку стекло наследует тот БП жидкости, который существует вблизи температуры стеклования T_g , то его описание может быть достигнуто в рамках теории жидкого состояния выше T_g [5]. В ячеечном приближении считается, что структура жидкости и, следовательно, стекла может быть представлена в виде совокупности флуктуонов — структурных единиц, ассоциатов молекул, обладающих определенным БП. Существует конечное число неэквивалентных типов конфигураций молекул в координационном многограннике, отвечающих глубоким минимумам свободной энергии, и так, что число типов флуктуонов является конечным. Заметим, что хотя координационный многогранник является естественным структурным элементом, ассоциации молекул, в которых устанавливаются существенные многочастичные корреляции, могут не совпадать с координационными многогранниками. Простоты ради будем полагать, что размеры таких ассоциатов (флуктуонов) примерно равны размерам координационных многогранников и число молекул в каждом флуктуоне равно k_0 . Предположив, что ориентационные ассоциаты, различающиеся по типу БП, являются статистически независимыми, можно оценить их равновесные концентрации в расплаве [5]. При описании расплава можно пользоваться статистикой Гиббса. В ячеечном приближении свободную энергию расплава можно представить в следующем виде:

$$G(P, T) = \frac{N}{k_0} \left[\sum_i c_i g_i^0(P, T) + \frac{z}{2} \sum_{i,k} c_i c_k g_{ik}^0(P, T) + T \sum_i c_i \ln c_i + g_0(P, T) \right], \quad (2)$$

$$\sum_k c_k = 1, \quad (3)$$

где N — число молекул, N/k_0 — число флуктуонов; c_i — доля флуктуонов i -го типа, $g_i^0(P, T)$ — не зависящая от долей $\{c_k\}$ свободная энергия i -го флуктуона; $g_{ik}^0(P, T) \geq 0$ — парная энергия взаимодействия флуктуонов; z — координационное число флуктуонов, считающееся не зависящим от типа флуктуона; $Ng_0(P, T)/k_0$ — не зависящая от $\{c_k\}$ часть полной свободной энергии; $i = 1, 2, \dots, m$, m — число типов флуктуонов. Диагональные коэффициенты $g_{ii}(P, T)$ описывают фрустрационную свободную энергию. Величины $\{c_k\}$ являются функциями давления P и температуры T . Флуктуоны считаются статистически независимыми ассоциатами.

Химический потенциал флуктуона i -го типа находится из (2),

$$g_i(P, T) = \frac{\partial G(P, T)}{\partial c_i} = g_i^0(P, T) + \sum_k c_k g_{ik}(P, T) + T \ln c_i, \quad (4)$$

где

$$g_{ik}(P, T) = z g_{ik}^0(P, T). \quad (5)$$

Выражение (4) похоже на таковое для химического потенциала молекул в неидеальном растворе, но, в отличие от молекул, флуктуоны в жидкости являются короткоживущими, несохраняющимися надмолекулярными ассоциатами.

Поскольку величины $g_i(P, T)$ являются химическими потенциалами, то в равновесии

$$g_1(P, T) = \dots = g_m(P, T). \quad (6)$$

Уравнение (6) подобно уравнению равновесия фаз Гиббса, но в данном случае оно описывает равновесие гетерофазных флуктуаций жидкости.

Для описания термодинамики и структуры жидкости следует найти величины $c_i(P, T)$ ($i = 1, \dots, m$), решая уравнения (3)–(6). Для некоторых случаев решения этой системы получены в работе [5]. Если предположить, что при стекловании потеря эргодичности не сопровождается существенными изменениями БП, то в стекле при $T < T_g$

$$c_{i,g} = c_i(P, T_g). \quad (7)$$

Этим выражением, однако, следует пользоваться с известной осторожностью, поскольку при приближении к T_g происходит нарушение эргодичности, жидкость становится неравновесной и уравнения (6) и их решения теряют силу. Иногда вместо T_g вводят некоторую другую эмпирическую температуру «замерзания», считая, что стекло изоструктурно жидкости при этой температуре, но для такого подхода нет оснований.

Промежуточное упорядочение. Несмотря на то, что парные корреляции с ростом расстояния убывают, корреляции во взаимном расположении флуктуонов различного типа могут простираются на большие (по сравнению с размерами флуктуонов) расстояния. Такое явление наблюдается в обычных стеклующихся жидкостях и полимерах [7,8]. Поскольку взаимодействия с молекулами соседнего флуктуона слабее, чем взаимодействия молекулы в флуктуоне, изменения свободной энергии, связанные с установлением крупномасштабных парных корреляций, сравнительно невелики, и их учет мало влияет на значения долей ассоциатов в стекле (6), однако они являются важной структурной характеристикой стекла. Парные корреляции во взаимном

расположении флуктуонов различного типа описываются величиной

$$w_{ik}(r) = \langle c_{i,g}(x)c_{k,g}(x+r) \rangle, \quad r > r_a \approx ak_0^{1/3}. \quad (8)$$

Здесь r_a определяет масштаб локального порядка и угловые скобки означают пространственное усреднение. В отсутствие корреляций $w_{ik} = \bar{c}_{i,g} \cdot \bar{c}_{k,g}$ ($\bar{c}_{k,g} \equiv \langle c_{k,g}(x) \rangle$). Величина

$$W_{ik}(r) = w_{ik}(r) - \bar{c}_{i,g} \cdot \bar{c}_{k,g} \quad (9)$$

описывает промежуточное упорядочение. В приведенном выше рассмотрении эта величина полагалась равной нулю.

Наиболее существенный вклад в термодинамические величины вносят взаимодействия с ближайшими соседями. Поэтому важными структурными характеристиками являются значения парных корреляционных функций при $r_p = 2r_a$. Обозначим эти величины через $w_{ik}(r_p)$. Число соседних ассоциатов равно $k \approx 2^3 \sim 10$. Для флуктуонов i -ого типа величина c_i в сфере радиуса r_p примерно равно $w_{ik}(r_p)$ при условии, что флуктуон этого типа находится в центре сферы.

Наряду с величинами $w_{ik}(r_p)$ ориентационная структура на промежуточном масштабе характеризуется и корреляторами высших порядков.

Изоконфигурационные структуры. Статические свойства молекулярных конфигураций определяются величинами $\{c_i, w_{ik}(r)\}$ и корреляторами высшего порядка. Будем называть два состояния стекла изоконфигурационными в m -порядке, если у них совпадают первые m корреляторов. Можно сказать, что при $m \rightarrow \infty$ мы имеем две изоморфные структуры. Чем ниже порядок изоконфигурационности m , тем больше различия в структуре и свойствах двух состояний стекла. В частности, тем больше разница свободных энергий этих состояний, т.е. разница глубин минимумов, принадлежащих бассейнам этих состояний на ландшафте свободной энергии.

Свободную энергию стекла с учетом парных корреляций можно представить в виде разложения, первые два слагаемых которого определяются величинами $c_{i,g}$ и w_{ik} :

$$G_g(P,T) = \frac{N}{k_0} \left[\sum_i c_{i,g} g_i^0(P,T) + \frac{1}{2} \sum_{i,k} w_{ik} g_{ik}(P,T) + T \sum_i c_i \ln c_i + g_0(P,T) \right]. \quad (10)$$

В приближении (10) все структурные состояния стекла с одинаковыми значениями величин $c_{i,g}$ и $w_{ik}(r_p)$ считаются изоконфигурационными и обла-

дающими одинаковыми значениями свободной энергии.

Свободная энергия поликластеров. Косвенными наблюдениями и методами полевой эмиссионной микроскопии показано, что многие металлические стекла обладают поликластерной структурой [9–12]. В выражении для свободной энергии поликластера следует учесть вклад от межкластерных границ:

$$\begin{aligned} \tilde{G}_g(P,T) &= G_g(P,T) + G_s(P,T), \\ G_s(P,T) &= N_s \bar{g}_s(P,T), \end{aligned} \quad (11)$$

где N_s — число молекул в межкластерных границах и $\bar{g}_s(P,T)$ — средняя свободная энергия на граничную молекулу. Поскольку средние размеры кластеров малы, $\langle r_{cl} \rangle \sim 10$ нм, то плотность межкластерных границ велика $\sim 10^6 \text{ см}^{-1}$, и значительное число атомов (от нескольких до десяти процентов) принадлежит межкластерным границам. Энергия связи атомов в граничном слое металлического поликластера оказывается примерно на 0,1–0,4 эВ ниже, чем в теле кластера. Поэтому роль границ в термодинамике и кинетике низкотемпературных полиаморфных превращений может оказаться заметной. Кроме того, как показано в [9,10], именно на межкластерных границах в основном находятся туннелирующие состояния стекла. Поэтому полиаморфные превращения, приводя к перестройке границ, могут существенно изменить и низкотемпературные аномалии стекла, обусловленные туннелирующими состояниями.

2.3. Полиаморфные превращения

Представление свободной энергии стекла в виде (10), (11) позволяет построить феноменологию полиаморфных превращений. Прежде всего обратим внимание на то, что в свободную энергию входят как описывающие термодинамические свойства флуктуонов величины свободных энергий $g_i(P,T)$, $g_{ik}(P,T)$, так и «замороженные» концентрации $c_{i,g}$ и корреляции $w_{ik}(r_p)$. Величины $\{c_i\}$ являются многокомпонентным параметром порядка системы. Фазовый переход n -ого рода сопровождается скачкообразным изменением производных n -ого порядка свободной энергии по давлению и температуре. Если $c_{i,g}$ и $w_{ik}(r_p)$ рассматривать как постоянные, не зависящие от P, T величины, то полиаморфный переход возможен только при разрыве производных от функций $g_i(P,T)$ и $g_{ik}(P,T)$. Такой фазовый переход является изоконфигурационным. Изоконфигурационный переход происходит вследствие изменения ассоциатов без изменений величин c_i и $w_{ik}(r_p)$. При изоконфигурационном фазовом переходе система остается в том же бассейне, но, по крайней мере, неко-

торые из величин $g_i(P, T)$ имеют разрывные производные первого или более высокого порядка.

Изоконфигурационный полиморфизм является частным случаем полиморфизма общего вида, при котором скачкообразно изменяются как производные величин $g_i(P, T)$, $g_{ik}(P, T)$, так и значения $c_{i,g}$ и $w_{ik}(r_p)$.

Нестационарность структуры стекла заложена самой природой «замороженных» конфигураций. В самом деле, параметры $c_{i,g}$ и $w_{ik}(r_p)$ отвечают минимуму свободной энергии только при $T > T_g$. При $T < T_g$ это не так, поскольку соотношения (2)–(6) теряют силу. О мере неравновесности стекла можно судить по величине отклонения свободной энергии от минимума:

$$\Delta G(P, T) \approx \sum_i [c_i(P, T) - c_{i,g}] g_i(P, T). \quad (12)$$

Здесь $c_i(P, T)$ — равновесные концентрации. В (12) мы пренебрегли вкладом парных взаимодействий флуктуонов. Ясно, что структурная релаксация под действием термодинамической движущей силы (12) сдерживается только медленностью кинетики структурных перестроек. Замедление термически активируемых релаксационных процессов при понижении температуры является именно тем свойством, которое и обеспечивает стекольный переход и существование стекла. Поэтому полиморфное превращение проявляется в скачкообразном изменении физических величин только при выполнении кинетического условия:

$$\tau_{12} < \tau_{\text{obs}}, \quad (13)$$

где τ_{12} — время превращения фазы 1 в фазу 2. Кинетическое условие (13) может быть выполнено только, если активационные барьеры, контролирующие фазовые превращения, существенно понижаются или неравновесность фазы достаточно велика и существует механизм атермической релаксации, подобный мартенситным превращениям.

Ввиду множественности структурных состояний уточним смысл величины τ_{12} . Обозначим через

$$\begin{aligned} \{S_1\} &= (s_1^{(1)}, s_1^{(2)}, \dots, s_1^{(W_1)}), \\ \{S_2\} &= (s_2^{(1)}, s_2^{(2)}, \dots, s_2^{(W_2)}) \end{aligned} \quad (14)$$

множества изоконфигурационных состояний двух стекольных фаз одного и того же композиционного состава. Каждое из этих состояний обладает свободной энергией

$$\tilde{G}_{1,2}(P, T) = N\mu_{1,2}(P, T)/k_0, \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \mu_1(P, T) &= \sum_i c_{1i,g} g_{1i}^0(P, T) + \frac{1}{2} \sum_{i,k} w_{1ik} g_{1ik}(P, T) + \\ &+ T \sum_i c_{1i} \ln c_{1i} + g_{10}(P, T) + c_s g_{1s}, \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \mu_2(P, T) &= \sum_i c_{2i,g} g_{2i}^0(P, T) + \frac{1}{2} \sum_{i,k} w_{2ik} g_{2ik}(P, T) + \\ &+ T \sum_i c_{2i} \ln c_{2i} + g_{20}(P, T) + c_s g_{2s}, \end{aligned}$$

где $c_s = N_s/N$.

Пусть в результате стеклования образовалось состояние $s_1^{(l)}$ со средней свободной энергией флуктуона $\mu_1(P, T)$. При пересечении кривой сосуществования фаз, определяемой уравнением

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T), \quad (17)$$

состояния фазы 2 имеют более низкую свободную энергию и, следовательно, полиморфное фазовое превращение становится термодинамически выгодным, так что в принципе возможно превращение состояния $s_1^{(l)}$ в любое из состояний множества $\{S_2\}$. Ясно, что в приближении (10) движущая термодинамическая сила превращения $\Delta\mu = \mu_1(P, T) - \mu_2(P, T)$ не зависит от того, в какое из состояний множества $\{S_2\}$ происходит переход. Однако время превращения существенно зависит от микроскопического строения конечного состояния, поскольку при переходе происходят перестройки БП. Обозначим через τ_{lm} характерное время превращения состояния $s_1^{(l)}$ в состояние $s_2^{(m)}$. На множестве значений τ_{lm} найдется наименьшее значение

$$\tau_l^* = \min_m \tau_{lm}. \quad (18)$$

Условие (16) определяет, в какое именно из состояний S_2 превратится состояние $s_1^{(l)}$. Обозначим номер этого состояния через $m(l)$. Усредненное по всем состояниям S_1 значение величины τ_l^* и определяет характерное время фазового превращения, фигурирующее в условии (11)

$$\tau_{12} = \langle \tau_l^* \rangle. \quad (19)$$

Ясно, что время полиморфного превращения τ_{lm} тем меньше, чем меньше структурных перестроек оно требует и чем ниже барьеры требуемых перестроек. О величине структурных изменений, происходящих при превращении $s_1^{(l)} \rightarrow s_2^{(m)}$, можно судить по значениям изменения величин c_i :

$$\Delta c_i = c_{1,i}^{(l)} - c_{2,i}^{(m)}, \quad (20)$$

а также по параметру перекрытия

$$q_{lm} = \sum_i c_{1,i}^l \langle c_{1,i}^l(x) c_{2,i}^m(x + 2r_a) \rangle. \quad (21)$$

Величина $\Delta c = (\Delta c_1, \Delta c_2, \dots, \Delta c_{n_s})$ является n_s -компонентным вектором в пространстве компонент Δc_i . Выбирая метрику в этом пространстве в виде

$$|\Delta c| = \frac{1}{2} \sum_i |\Delta c_i|, \quad (22)$$

можем определить меру отличия двух структур. Метрика (20) удобна тем, что в ней имеет место соотношение $0 \leq |\Delta c| \leq 1$, подобное аналогичному соотношению для величин c_i : $0 \leq c_i \leq 1$.

Что касается параметра перекрытия q_{lm} , то он при изоконфигурационном превращении, когда $|\Delta c| = 0$, равен 1 и является величиной малой, если структура состояния $s_2^{(m)}$ существенно отличается от таковой для $s_1^{(l)}$.

Можно ожидать, что величина τ_l^* практически не зависит от l в термодинамическом пределе. Это означает, что вблизи каждого из состояний $s_1^{(l)}$ имеется отстоящее от него на величину $|\Delta c|$ состояние $s_2^{(m)}$ при параметре перекрытия q_{lm} , причем величины $|\Delta c|$, q_{lm} не зависят от индекса l .

3. Низкотемпературные полиморфные превращения ориентационных стекол на основе допированного фуллерита C₆₀

3.1. Свободная энергия и температура перехода

Воспользуемся результатами проведенного в предыдущем разделе рассмотрения для анализа экспериментально обнаруженных полиморфных превращений в ориентационных стеклах на основе допированного фуллерита [4,13]. В фуллерите C₆₀ молекулы образуют кубическую гранецентрированную решетку. Из-за наличия оси поворотов 5-го порядка дальний ориентационный порядок (ДОП) молекул отсутствует. При температурах ниже стекольного перехода ($T < T_g \approx 90$ К) фуллерит является ориентационным стеклом. О ближнем и промежуточном ориентационном порядке стекла известно немного. Высказывались теоретические соображения [14,15], получившие экспериментальное подтверждение [16,17], о том, что двумерные слои молекул C₆₀ обладают доменной (поликластерной) ориентационной структурой с четко выраженными межкластерными границами. Можно предположить, что и в трехмерном случае молекулы C₆₀ образуют кластеры с некоторым ближним и промежуточным ориентационным упорядочением. Ближний ориентационный порядок (БОП) нарушается на кластерных границах.

Особенность обнаруженного в [4,13] фазового перехода состоит в том, что, во-первых, он происходит при весьма низких температурах, около 10 К, и постоянном давлении, и, во-вторых, показано, что это фазовый переход I рода. Эти ориентационные стекла обладают характерными для других (прежде всего структурных) типов стекол низкотемпературными аномалиями теплоемкости и теплопроводности. Поэтому исследование полиаморфизма в ориентационных стеклах на основе допированного фуллерита C₆₀ может пролить свет на природу полиаморфизма стекол, которая пока остается весьма слабо изученной.

При низких температурах свободная энергия молекулы C₆₀ с i -ым ближним ориентационным порядком, без учета взаимодействий «замороженных» флуктуонов между собой, может быть представлена в следующем виде:

$$g_i(P, T) = u_{0i} + \sum_l \left[\frac{1}{2} \hbar \Omega_i^{(l)} - T \exp(-\hbar \Omega_i^{(l)} \beta) \right] + g_{ph}(P, T) + Pv. \quad (23)$$

Здесь $g_{ph}(P, T)$ – фононный вклад, который можно считать не зависящим от типа БОП и от малых изменений параметра решетки при фазовом превращении; v – удельный объем; $\Omega_i^{(l)}$ – частоты либрационных и внутримолекулярных колебаний, N_Ω – их число; u_{0i} – энергия молекулы в пренебрежении нулевыми колебаниями, вклад которых описывается первыми слагаемыми под знаком суммы в (21). Среди слагаемых $\sim \exp(-\hbar \Omega_i^{(l)} \beta)$ основной вклад вносят те, у которых значения частот близки к наименьшему из значений $\Omega_i^{(l)}$. Обозначим через n_Ω число значимых слагаемых $\sim \exp(-\hbar \Omega_i^{(l)} \beta)$. Учитывая, что частоты внутримолекулярных колебаний много больше либрационных частот, а число последних равно 3, имеем $n_\Omega = 3$.

Пусть $\bar{\Omega}_i$ – среднее значение и $(\delta \Omega)_i^2$ – среднеквадратичный разброс этих частот. Будем рассматривать область низких температур, где $T \ll \hbar \bar{\Omega}_i$. В то же время будем считать, что $(\hbar \delta \Omega_i / 4T)^2 \ll 1$. С учетом только квадратичных по параметру $\hbar \delta \Omega_i / T$ поправок выражение (23) можно представить в следующем виде:

$$g_i(P, T) = \varepsilon_{0i}(P, T) - T n_\Omega \exp(-\hbar \bar{\Omega}_i \beta) \times [1 + (\hbar \delta \Omega_i / 4T)^2] + g_{ph}(P, T) + Pv. \quad (24)$$

Здесь и впредь мы пренебрегаем вкладом межкластерных границ в свободную энергию при описании полиаморфного перехода, однако этот вклад является решающим при вычислении коэффициента

теплового расширения (см. ниже). Величину $\delta\Omega_i$ можно считать независимой от i . Подставляя полученное выражение для $g_i(P, T)$ в (10) и пренебрегая вкладом от взаимодействия между флуктуонами, с той же точностью получим

$$G(P, T) = N\{\bar{\varepsilon}(P, T) - Tn_{\Omega} \exp(-\hbar\bar{\Omega}\beta) \times [1 + (\hbar\delta\Omega_i/T)^2] + g_{ph} + Pv\}, \quad (25)$$

где

$$\bar{\varepsilon} = \sum_i c_i \varepsilon_{0i}, \quad (26)$$

$$\exp(-\hbar\bar{\Omega}\beta) = \sum_i c_i \exp(-\hbar\bar{\Omega}_i\beta), \quad (27)$$

$$\delta\Omega^2 = \sum_i c_i (\bar{\Omega}_i - \bar{\Omega})^2.$$

Соотношения (24)–(27) показывают, что выбранное приближение является приближением эффективной среды. Естественно, что учет межфлуктуационных взаимодействий приведет к перенормировке величин $\bar{\varepsilon}$, $\bar{\Omega}$.

Из приведенного выражения видно, что фазовый переход возможен в том случае, если существует два минимума свободной энергии (25). Обозначим через $\mu_1(P, T)$ и $\mu_2(P, T)$ свободные энергии на молекулу, т.е. значения величины, стоящей в фигурных скобках (25), в минимумах 1 и 2 соответственно. Тогда температура перехода T_e определяется уравнением Гиббса:

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T), \quad (28)$$

т.е.

$$\bar{\varepsilon}_1(P, T) - T_e n_{\Omega} \exp(-\hbar\bar{\Omega}_1\beta) = \bar{\varepsilon}_2(P, T) - T_e n_{\Omega} \exp(-\hbar\bar{\Omega}_2\beta). \quad (29)$$

Здесь мы пренебрегли квадратичными по $\hbar\delta\Omega\beta$ поправками и слагаемым $P(v_1 - v_2)$. Из (28) для температуры перехода T_e находим:

$$T_e n_{\Omega} [\exp(-\hbar\Omega_1\beta) - \exp(-\hbar\Omega_2\beta)] = n_{\Omega} \hbar(\Omega_2 - \Omega_1) \exp[-\hbar(\Omega_1 + \Omega_2)\beta/2] = \bar{\varepsilon}_2(P, T) - \bar{\varepsilon}_1(P, T),$$

или

$$T_e = -\frac{\hbar(\bar{\Omega}_1 + \bar{\Omega}_2)}{2} \left\{ \ln \left[\frac{\bar{\varepsilon}_2 - \bar{\varepsilon}_1}{n_{\Omega} \hbar(\bar{\Omega}_2 - \bar{\Omega}_1)} \right] \right\}^{-1} = -\frac{\hbar(\bar{\Omega}_1 + \bar{\Omega}_2)}{2} \left\{ \ln \left[\frac{\bar{\varepsilon}_2 - \bar{\varepsilon}_1}{3\hbar(\bar{\Omega}_2 - \bar{\Omega}_1)} \right] \right\}^{-1}. \quad (30)$$

3.2. Коэффициент теплового расширения

В предыдущем разделе мы сосредоточились на термодинамике низкотемпературного перехода, пренебрегая вкладом межкластерных границ. Этот вклад действительно пренебрежимо мал при высоких (вблизи T_g) температурах, но, как уже отмечено в [18–20], при низких температурах, когда фонный вклад в температурные коэффициенты заведомо мал, существенной становится роль туннелирующих состояний, которые находятся на межкластерных границах. В работах [14, 15] показано, что потенциальный рельеф на межкластерных границах имеет многоямные конфигурации, разделенные низкими горбами. Такие конфигурации порождают туннелирующие состояния. Важной особенностью низкотемпературных возбуждений туннелирующих состояний является слабая зависимость релаксационных времен от температуры. Благодаря этому систему туннелирующих состояний (ТС) можно рассматривать как термодинамически равновесную подсистему стекла. При полиморфном превращении структура межкластерных границ, а вместе с ней число ТС и плотность их низкоэнергетических состояний, претерпевает изменения. Именно эти изменения и могут служить индикатором полиморфного перехода при низких температурах, когда возможно выделить вклад ТС в температурные коэффициенты. В настоящем разделе мы рассмотрим составляющую $\alpha_{TS}(T)$ коэффициента теплового расширения $\alpha(T)$, по гистерезису которого и было установлено наличие полиморфизма ориентационных стекол на основе допированного фуллерита C_{60} .

Рассмотрим изолированное ТС, возбуждение которого связано с изменением ориентации молекулы (молекул) фуллерита. Свободную энергию ТС с расщеплением уровней E можно представить в следующем виде:

$$g_{TS}(T, v) = \varepsilon_0(v) - T \ln 2 \cosh(E(v)\beta/2) + \varepsilon_{el}(v). \quad (31)$$

Здесь $\varepsilon_0(v)$ – сумма энергий дна ямы и нулевых колебаний, v – объем ТС, $\varepsilon_{el}(v)$ – энергия упругой деформации.

$$E^2(v) = \Delta^2 + \Delta_0^2(v), \quad \Delta_0 = \hbar\Omega e^{-\lambda}, \quad \lambda \sim (2IV_0/\hbar)^{1/2}\varphi, \quad (32)$$

Ω – частота либрации, I – момент инерции; V_0 – высота горба, разделяющего два минимума потенциальной ямы, φ – угол поворота при переходе из одного минимума в другой, Δ – разница глубин минимумов.

Двухъямный потенциал при $\Delta = 0$ можно представить в виде синусоиды на интервале $-\varphi < \theta < \varphi$,

$$U(\theta) = U_0(v)[\cos(2\pi\theta/\varphi) - 1] + \text{const} \quad (33)$$

и дополнить его бесконечно высокими стенками при $\theta = \pm\Delta\theta$. В этом случае

$$\varepsilon_0(v) = -2U_0(v) + \hbar\Omega_0/2 + \text{const}, \quad (34)$$

и высота горба $V_0 = 2U_0(v) - \hbar\Omega_0/2$. Здесь Ω_0 — частота нулевых колебаний.

Что касается упругой энергии $\varepsilon_{el}(v)$, то ее происхождение таково. Если барьер туннелирования очень высок и $\Delta_0 \rightarrow 0$, то ТС приобретает объем v_0 , определяемый из условия равновесия ТС с окружающими молекулами. При конечных значениях Δ_0 возникает поправка Δv_{TS} , так что:

$$v = v_0 + \Delta v_{TS}. \quad (35)$$

(Впервые необходимость учета этой поправки при рассмотрении вклада ТС в коэффициент теплового расширения отмечена в работе [21]. В [22] при специальных предположениях вычислена величина Δv_{TS} для метана.)

При возникновении добавки Δv_{TS} туннелирующее состояние становится дилатационным центром, упругая энергия которого равна [23]

$$\varepsilon_{el}(v) = \frac{1}{2} f_{el} v_0 \left(\frac{\Delta v_{TS}}{v_0} \right)^2, \quad (36)$$

где

$$f_{el} = \frac{4}{9} \mu \frac{1+v}{1-v}, \quad (37)$$

μ — модуль сдвига, v — коэффициент Пуассона. Теперь значение Δv_{TS} можно найти, минимизируя свободную энергию (30) по v . Из условия минимума

$$\frac{\partial g_{TS}(v)}{\partial v} = 0 \quad (38)$$

имеем

$$2 \left[1 - \frac{1}{4} \text{th} \frac{E\beta}{2} \frac{\lambda\Delta_0^2}{EV_0} \right] \frac{\partial U_0}{\partial v} = f_{el} \frac{\Delta v_{TS}}{v_0}. \quad (39)$$

Отсюда

$$\frac{\Delta v_{TS}}{v_0} = 2f_{el}^{-1} \left[1 - \frac{1}{4} \frac{\lambda\Delta_0^2}{EV_0} \text{th} \frac{E\beta}{2} \right] \frac{\partial U_0}{\partial v}. \quad (40)$$

Что касается производной $\partial U_0(v)/\partial v$, то можно сказать, что эта величина отрицательна, поскольку глубины ям (32) и высота разделяющего их горба должны уменьшаться с увеличением объема. Заметим, что при выводе выражений (39), (40) мы пренебрегли зависимостью параметра Δ от объема, считая, что основной вклад в изменение величины

E вносит изменение глубины ям и разделяющего их барьера (см. (33), (34)).

Замечая, что второе слагаемое в квадратных скобках (40) всегда меньше единицы (поскольку $\Delta_0 \leq E < U_0$ и $\text{th}(E\beta/2) \leq 1$), находим, что $\Delta v_{TS} < 0$ т.е. что туннелирующие состояния сжимают образец. Поскольку $\text{th}(E\beta/2)$ убывает с ростом температуры, то

$$\begin{aligned} \alpha_{TS}(E, \Delta_0, T) &= \frac{1}{v_0} \frac{\partial \Delta v_{TS}}{\partial T} = \\ &= \frac{1}{4T^2} \frac{\lambda\Delta_0^2}{f_{el}V_0} \frac{1}{\text{cth}^2(E\beta/2)} \frac{\partial U_0}{\partial v} < 0. \end{aligned} \quad (41)$$

Чтобы найти полный вклад туннелирующих состояний в коэффициент теплового расширения, необходимо проинтегрировать выражение (41) по всем ТС. Обозначив через $f_{TS}(E, \Delta_0)$ функцию распределения ТС по E и Δ_0 , а через c_{TS} их концентрацию (число ТС, приходящееся на одну молекулу), получим

$$\alpha_{TS}(T) = c_{TS} \int_0^\infty \int_0^\infty f_{TS}(E, \Delta_0) \alpha_{TS}(E, \Delta_0, T) dE d\Delta_0. \quad (42)$$

Функция распределения $f_{TS}(E, \Delta_0)$ считается нормированной на единицу.

При описании низкотемпературного ($T \leq 1$ К) вклада ТС в термодинамические коэффициенты обычно используется однородная на конечном интервале значений Δ и λ функция, которая в переменных E и Δ_0 имеет следующий вид:

$$f_{TS}(E, \Delta_0) \sim \hbar \frac{\bar{P}E}{\Delta_0 \sqrt{E^2 - \Delta_0^2}}. \quad (43)$$

Здесь \bar{P} — некоторая постоянная. Нас интересует влияние ТС на коэффициент теплового расширения в интервале температур шириной ~ 20 К, т.е. вдали от области проявления низкотемпературных аномалий. При этом функция распределения вида (43) может оказаться непригодной для удовлетворительной интерпретации экспериментальных данных.

Что касается фононного вклада в коэффициент теплового расширения, то для него можно воспользоваться феноменологическим выражением:

$$\alpha_{ph}(T) = \Gamma C_{ph}(T), \quad (44)$$

где Γ — коэффициент Грюнайзена и $C_{ph}(T)$ — фононный вклад в теплоемкость. При низких температурах, как известно, $C_{ph}(T) \sim T^3$, так что $\alpha_{ph}(T)$ становится сравнительно малой величиной. Полный коэффициент теплового расширения

$$\alpha(T) = \alpha_{ph}(T) + \alpha_{TS}(T), \quad (45)$$

где $\alpha_{TS}(T)$ определяется соотношениями (41), (42), по-видимому, может стать величиной отрицательной в области низких температур, где $\alpha_{ph}(T) < \alpha_{TS}(T)$.

3.3. Релаксационные процессы

Дилатометрическая техника, при помощи которой обнаружен низкотемпературный фазовый переход в описываемых ориентационных стеклах, позволяет изучать релаксационные процессы с характерным временем, не превышающим $\tau_{obs} \sim 10^3$ с. Можно указать три важных релаксационных процесса при фазовом превращении. Одним из них является время фазового превращения τ_{12} , которое входит в кинетический критерий (13). Два других являются временами установления равновесных функций распределения элементарных возбуждений в фонон-либронной системе и в системе ТС. Начнем с рассмотрения полиморфного превращения.

Процесс фазового превращения при переходах I рода описывается в рамках модели Авраами–Колмогорова [24], в соответствии с которой при пересечении линии сосуществования фаз доля новой фазы меняется по следующему закону:

$$V_2(t) = V_0[1 - \exp(-At^n)], \quad (46)$$

здесь V_0 — полный объем, A — зависящая от скоростей зарождения и роста новой фазы величина, а n — колмогоровский показатель, который зависит от размерности системы. Например, при однородном зарождении со скоростью зародышеобразования I и постоянной роста u_g в трехмерном пространстве $A = Iu_g^3$ и $n = 4$.

Если же зародышеобразование является неоднородным и происходит преимущественно в некоторых выделенных местах (например на межзеренных границах) и скорость зародышеобразования велика, то время фазового превращения определяется скоростью роста зародышей новой фазы. В этом случае в выражении (46) можно положить

$$A \approx Bu_g, \quad n = 1, \quad (47)$$

где B — плотность мест зарождения новой фазы. В том случае, когда имеет место зародышеобразование на межзеренных границах, $B \approx 2/l$, где l — средний линейный размер зерна.

Чтобы установить, по какому сценарию происходит фазовое превращение, оценим величину объемной термодинамической «силы», определяющей скорость превращения. При постоянном и малом давлении в первом порядке по $T - T_c$ имеем

$$\Delta\mu_{12}(T) = \mu_1(T) - \mu_2(T) = -\Delta\varepsilon_{12}(T_c)(T - T_c)/T_c,$$

$$\Delta\varepsilon_{12} = \varepsilon_1 - \varepsilon_2. \quad (48)$$

Поскольку в общем случае фазовое превращение происходит с изменением объема, а также БОП, выделим эти вклады в $\Delta\varepsilon_{12}$:

$$\Delta\varepsilon_{12} = \Delta\varepsilon_{el} + \Delta\varepsilon_{or} + \Delta\varepsilon_{int}, \quad (49)$$

где

$$\Delta\varepsilon_{el} = K \left(\frac{\Delta v}{v} \right)^2 v, \quad (50)$$

K — объемный упругий модуль, v — удельный объем. Величина $\Delta\varepsilon_{el}$ показывает, какая энергия накапливается в образце вследствие изменения объема при превращении. Величина $\Delta\varepsilon_{int}$ учитывает изменение внутримолекулярного структурного состояния.

Поскольку фазовое превращение происходит с понижением свободной энергии и энтропии, то энергия на молекулу в низкотемпературной фазе (фаза 1) меньше, чем в высокотемпературной. Таким образом, $\Delta\varepsilon_{12} < 0$. Так как $\Delta\varepsilon_{el}$ всегда величина положительная, то сумма $\Delta\varepsilon_{or} + \Delta\varepsilon_{int}$ должна быть отрицательной величиной, превышающей по абсолютному значению $\Delta\varepsilon_{el}$.

Нет оснований считать, что при $T \rightarrow 0$ может измениться основное внутримолекулярное состояние. Если бы это было не так, то фазовый переход можно было наблюдать и в чистом фуллерите, поскольку взаимные расположения и ориентации молекул (существенные для межмолекулярных взаимодействий) играют заметно меньшую роль. Поэтому в (49) можем положить $\Delta\varepsilon_{int} = 0$.

Что касается $\Delta\varepsilon_{el}$, то эту величину нетрудно оценить. Замечая, что у фуллеритов $K \approx 10,3$ ГПа, $v \approx 3 \cdot 10^3 \text{ \AA}^3$ и $\Delta v/v \approx 10^{-3}$, имеем $\Delta\varepsilon_{el} \sim 10^{-1}$ К.

Величина $\Delta\varepsilon_{or}$ связана с изменениями БОП, и в соответствии с выражением (26) равна

$$\Delta\varepsilon_{or} = \sum \Delta c_i \varepsilon_i. \quad (51)$$

Замечая, что $\Delta c_i < 1$ (например, $\Delta c_i \sim 10^{-1}$) и разница энергии молекулы при изменении взаимной ориентации с соседней молекулой может достигать $\sim 10^2$ К [25,26], предположим, что $\Delta\varepsilon_{or} \sim 10$ К.

Из приведенных оценок следует, что в изучаемых ориентационных стеклах изоконfigurационный переход (при таком переходе $\Delta\varepsilon_{or} = 0$) не имеет места. Так что в этих ориентационных стеклах фазовое превращение представляет собой кооперативное изменение БОП с изменением параметра решетки. Поскольку фазовое превращение происходит с изменением объема, то наиболее вероятным является процесс превращения, начинающийся на поверхности образца или на межзеренных границах. При этом возможна релаксация упругих напряжений в

местах зарождения новой фазы. Затем происходит квазиодномерный рост зародышей, сопровождающийся изменением параметра решетки на границе раздела фаз. При таком сценарии фазового превращения БОП является нарушенным на границе раздела фаз, что приводит к понижению потенциальных барьеров для ориентационных перестроек. Преодоление барьеров становится возможным под действием локальных внутренних упругих напряжений и слабых тепловых флуктуаций. Бездиффузионный механизм релаксации упругих напряжений, возникающих на фронте превращения из-за несоответствия параметров решетки, заслуживает отдельного рассмотрения и будет описан в другом месте. Здесь же мы приходим к выводу, что фазовое превращение в исследованных ориентационных стеклах описывается выражениями (46), (47), что структурная перестройка является бездиффузионной и скорость превращения определяется в основном величиной $\Delta\varepsilon_{ор}$. Характерное время фазового превращения, как видно из (47), равно

$$\tau_{12} \sim l/u_g . \quad (52)$$

Если приведенная выше оценка $\Delta\varepsilon_{ор} \sim 10$ К верна, то при $|T - T_e| \sim T_e$ на фронте превращения фазы 2 в фазу 1 выделяется значительное количество тепла, что приводит к локальному разогреву и ускорению процесса превращения. При обратном превращении, выше T_e , тепло поглощается на фронте превращения, так что преодоление даже низких потенциальных барьеров термоактивируемым образом затрудняется. Поэтому следует ожидать замедления процесса обратного превращения.

Время релаксации фонон-либронной системы τ_{ph} определяется длиной пробега фононов, рассеивающихся на этих возбуждениях и обуславливающих их термализацию и установление равновесной функции распределения. Очевидно, что это наименьшее из интересующих нас релаксационных времен, $\tau_{ph} \ll \tau_{12}, \tau_{ts}$. Поэтому на изучаемые полиаморфные превращения этот релаксационный процесс существенного влияния не оказывает.

Время релаксации системы ТС определяется в основном временем туннелирования [27],

$$\tau_{ts}^{-1} = A\Delta_0^2 E \operatorname{cth}(E\beta) , \quad (53)$$

здесь A — некоторая постоянная. При низких температурах, когда $E\beta \geq 1$, последний множитель в правой части является величиной порядка 1, так что τ_{ts} слабо зависит от температуры.

4. Обсуждение

По-видимому, низкотемпературные полиаморфные превращения стекол не являются редкостью, но из-за рассмотренных в разд. 2 особенностей фазовых переходов в стекле, необходимости выполнения кинетического критерия (13) и наложения различных релаксационных процессов эти бездиффузионные превращения или не успевают произойти за разумное время наблюдения, или остаются незавершенными, что затрудняет их наблюдение и идентификацию.

В ориентационных стеклах фазовые превращения связаны с кооперативными изменениями БОП, которые требуют согласованных поворотов молекул на весьма малые углы и являются низкоэнергетичными, а поэтому сам переход возможен при низкой температуре. Количественной мерой упругих свойств решетки и локальных напряжений могут служить характерные частоты либронных колебаний, $\hbar\Omega_1 \approx \hbar\Omega_2 \approx 40$ К [30,31], и температура Дебая, которая для допированных фуллеритов составляет 55 К [22]. В [4] приведена оценка температуры полиаморфного перехода, полученная с использованием формулы (30), $T_e \approx 10$ К. Как видно, эта величина в несколько раз меньше температуры Дебая и характерных энергий либронных колебаний. В работе [1] получено эмпирическое правило для температур низкотемпературных полиморфных превращений в кристаллах, а именно: температура перехода тем ниже, чем ниже температура Дебая. Это правило применимо и в нашем случае, и выражение (30) показывает почему.

Более подробное исследование термодинамики полиаморфных превращений в исследованных в [4,15] ориентационных стеклах могло бы позволить сделать выводы о перестройках системы туннелирующих состояний при переходе, что представляет интерес для физики стекол всех типов.

Как показано в работах [5,32], фазовые превращения в жидкости (в частности, затвердевание) при определенных условиях могут происходить непрерывным образом в конечном температурном интервале. То же в равной мере относится и к стеклам. Возможны непрерывные структурные перестройки в стеклах, при которых параметр порядка $\{c_i\}$ испытывает существенные изменения в конечном интервале времени. Множественность типов БП и фрустрации подавляют фазовые переходы и способствуют непрерывным превращениям фаз. Если такие превращения требуют диффузионных перемещений атомов, то они окажутся подавленными при низких температурах. Однако возможны случаи бездиффузионных топологических перестроек, которые могут проявляться. По-видимому, такого

рода превращения наблюдал Лебедев [31] в кварцевом стекле. Изучая рефракционный индекс, двойное лучепреломление и коэффициент теплового расширения этого материала, он обнаружил аномальное поведение этих характеристик вблизи температуры $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращения в кристаллическом кварце. Это послужило основанием для формулировки его кристаллитной гипотезы, которая не заслуженно подвергалась критике, несмотря на то, что позже Лебедев уточнял смысл этой гипотезы (см., например, [32]). В свете построенной и используемой здесь модели гетерофазных флуктуаций можно сказать, что в структуре кварцевого стекла наряду с «замороженными» флуктуонами, обладающими искаженным БП α - и β -фаз, содержатся также некристаллические флуктуоны. В то время как доли флуктуонов с БП близким к БП кристаллических α - и β -фаз испытывают топологические превращения в узком температурном интервале, эти превращения лишь в малой мере сказываются на БП остальных молекул. Отсутствие дальнего порядка, фрустрации, искажения и множественность БП исключают фазовый переход первого рода. Следует заметить, что замеченные аномалии [31], как и $\alpha \leftrightarrow \beta$ переход, лежат при довольно высокой, выше 1000 °С, температуре, где кинетика перестроек является довольно быстрой.

5. Заключение

Предложен подход к описанию низкотемпературных полиморфных превращений стекол, основанный на представлениях о существовании ближнего и промежуточного порядка в жидком состоянии и наследовании этого упорядочения стеклом. Построенная модель позволяет выяснить физическую природу фазовых переходов и превращений в таких неэргодичных и неравновесных системах, как стекло. Введенный кинетический критерий фазового перехода в стекле является необходимым условием наблюдения такого перехода и отражает роль неравновесности и неэргодичности в полиморфизме стекол. В рамках предложенной модели построено описание обнаруженного экспериментально полиморфизма ориентационных стекол на основе допированного фуллерита и установлена зависимость температуры перехода от характерных либрационных частот и теплоты перехода.

Автор искренне благодарен В.Г. Манжелию за плодотворные дискуссии.

1. И.А. Гиндин, Б.Г. Лазарев, Я.Д. Стародубов, В.И. Хоткевич, в кн.: *Некоторые проблемы прочности твердого тела*, Изд-во АН СССР, М.-Л. (1959).

2. P.H. Pool, T. Grande, F. Scortino, H.E. Stanley, and C.A. Angell, *Computational. Mat. Sci.* **4**, 373 (1995).
3. O. Mishima and Y. Suzuki, *Nature* **419**, 599 (2002).
4. A.N. Aleksandrovskii, A.S. Bakai, A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, G.E. Gadd, V.G. Gavrillko, V.G. Manzhelii, S. Moricca, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **31** (2005).
5. O.C. Бакай, *УФЖ* **50**, A170 (2005).
6. R. Palmer, *Adv. Phys.* **31**, 669 (1982).
7. E.W. Fischer, *Physica* **A201**, 183 (1993).
8. A.S. Bakai and E.W. Fischer, *J. Chem. Phys.* **120**, 5235 (2004).
9. А.С. Бакай, *Поликластерные аморфные тела*, Энергоатомиздат, Москва (1987).
10. A.S. Bakai, in: *Glassy Metals III*, H. Beck and H.-J. Guentherodt (eds.), Springer-Verlag, Heidelberg (1994).
11. A.S. Bakai, V.V. Kul'ko, I.M. Mikhailovskij, V.B. Ryabukhin, and O.A. Velikodnay, *J. Non-Cryst. Solids* **182** (1995).
12. А.С. Бакай, И.М. Михайловский, Т.И. Мазилова, Н. Вандерка, *ФНТ* **28**, 400 (2002).
13. A.N. Aleksandrovskii, A.S. Bakai, A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, G.E. Gadd, V.G. Gavrillko, V.G. Manzhelii, S. Moricca, B. Sundqvist, and B.G. Udovidchenko, *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 432 (2003).
14. V.M. Loktev, J.N. Khalack, and Yu.G. Pogorelov, *Fiz. Nizk. Temp.* **27**, 539 (2001).
15. J.M. Khalack and V.M. Loktev, *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 577 (2003).
16. H. Wang, C. Zeng, B. Wang, and J.G. Hou, Q. Li and J. Yang, *Phys. Rev.* **B63**, 085417-1 (2001).
17. J.G. Hou, Y. Jinlong, W. Haiqian, L. Qunxiang, Z. Changgan, Y. Lanfeng, W. Bing, D.M. Chen, and Z. Qingshi, *Nature* **409**, 304 (2001).
18. A.N. Aleksandrovskii, V.B. Esel'son, V.G. Manzhelii, A. Soldatov, B. Sundqvist, and B.G. Udovidchenko, *Fiz. Nizk. Temp.* **26**, 100 (2000).
19. A.N. Aleksandrovskii, V.G. Gavrillko V.B. Esel'son, V.G. Manzhelii, B. Sundqvist, B.G. Udovidchenko, and V.P. Maletskiy, *Fiz. Nizk. Temp.* **27**, 333 (2001).
20. A.N. Aleksandrovskii, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillko, V.G. Manzhelii, B. Sundqvist, B.G. Udovidchenko, and V.P. Maletskiy, *Fiz. Nizk. Temp.* **27**, 1401 (2001).
21. F.W. Sheard, in: *AIP Conference Proceedings, N3, Thermal Expansion, 1971*, M.G. Graham, and H.E. Hagy (eds), N.Y. (1972), p. 151.
22. Yu.A. Freiman, *Fiz. Nizk. Temp.* **9**, 657 (1983).
23. J. Eshelby, *Proc. Roy. Soc.* **A241**, 376 (1957).
24. J.W. Christian, *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, Pergamon Press, Oxford, N.Y. (1965).
25. V.D. Natsik and A.V. Podolskiy, *Fiz. Nizk. Temp.* **24**, 689 (1998).
26. N.P. Kobelev, *Fiz. Tverd. Tela* **44**, 188 (2002).
27. S. Hunklinger, in: *Amorphous Insulators and Semiconductors*, M.F. Thorpe and M.I. Mitkova (eds), Kluwer, Netherlands (1997), p. 469
28. W.P. Beyermann, M.F. Hundley, J.D. Thompson, F.N. Diederich, and G. Gruner, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2046 (1992).

29. W.P. Beyermann, M.F. Hundley, J.D. Thompson, F.N. Diederich, and G. Gruner, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2737 (1992).
30. А.С. Бакай, *ФНТ* **22**, 956 (1996); там же **24**, 27 (1998)
31. А.А. Лебедев, *Труды Гос. Опт. Инст.* **2**, №10, 1 (1921).
32. А.А. Лебедев, Е.А. Порай-Кошиц, *Известия сектора физ.-хим. анализа* **16**, 51 (1948).

On low-temperature polyamorphous transformations

A.S. Bakai

In the framework of heterophase fluctuation model a theory of polyamorphous transformations in glasses is developed with taking into account that glass inherits short-range and medium-range

orders of liquid. A multicomponent order parameter which describes the fractions of fluctuations of different short-range order types is determined. Isoconfigurational and non-isoconfigurational phase transitions in glasses are defined. Taking into account non-ergodicity, non-equilibrium and multiplicity of structural states of glass, a kinetic constrain of polyamorphous transformation observability is formulated. As an example, a theory of low-temperature polyamorphous transition in doped fullerite based orientational glass is developed. The relaxation processes in this system, including a subsystem of tunneling states, are described. A possibility of continuous polyamorphous transformations in glasses is discussed.

Keywords: supercooled liquids, glass, phase transitions, polyamorphism.