

## О термодинамике переохлажденных жидкостей и стекол

А. С. Бакай

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»  
Украина, 310108, г. Харьков, ул. Академическая, 1  
Email: bakai@kipt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 18 июня 1997 г., после переработки 7 августа 1997 г.

Термодинамика стеклообразующих жидкостей и стекол рассматривается с учетом вклада гетерофазных флуктуаций в свободную энергию. Гетерофазными флуктуациями в жидкости являются зародыши некристаллического твердого тела, а в стекле — зародыши жидкой фазы. Твердотельное кристаллическое состояние исключается из рассмотрения. Описание свободной энергии основано на использовании капельной модели и модели смешанного состояния. Показано, что на плоскости  $(P, T)$  существуют три области стабильности различных структурных состояний рассматриваемой системы. Две из них — области стабильности капельных структурных состояний, в которых гетерофазные флуктуации имеют форму изолированных капель. В третьей области стабильным является смешанное состояние, в нем сосуществуют два бесконечных взаимно протекающих кластера, жидкий и некристаллический твердотельный. Ширина температурного интервала,  $[T_{t1}, T_{t2}]$ , в котором смешанное состояние стабильно, увеличивается с ростом конфигурационной энтропии (сложности) некристаллической твердотельной фракции. В использованном подходе обнаружены слабые фазовые переходы первого рода при  $T = T_{t1}$  и  $T = T_{t2}$ . Показано, что в смешанном состоянии возможны фазовые переходы первого или второго рода. Приведены критерии наличия этих фазовых переходов. Получены уравнения состояния и выражения для термодинамических величин (энтропии, теплоемкости, сжимаемости и коэффициента теплового расширения) для капельных и смешанного состояний.

Термодинаміка склоутворюючих рідин і стекол розглядається з урахуванням внеску гетерофазних флуктуацій в вільну енергію. Гетерофазними флуктуаціями в рідині є зародки некристалічного твердого тіла, а в склі — зародки рідкої фази. Твердотільний кристалічний стан виключено з розгляду. Опис вільної енергії ґрунтується на застосуванні краплинної моделі і моделі змішаного стану. Показано, що на площині  $(P, T)$  існують три області стабільності різних структурних станів системи, що розглядається. Дві з них — області стабільності краплинних структурних станів, в яких гетерофазні флуктуації мають форму ізольованих крапель. В третій області стабільним є змішаний стан, в ньому співіснують два нескінченних взаємно протікаючих кластери, рідкий і некристалічний твердотільний. Ширина температурного інтервалу,  $[T_{t1}, T_{t2}]$ , в якому змішаний стан є стабільним, збільшується з ростом конфігураційної ентропії (складності) некристалічної твердотільної фракції. В межах застосованого підходу знайдено слабкі фазові переходи першого роду при  $T = T_{t1}$  і при  $T = T_{t2}$ . Показано, що в змішаному стані можливі фазові переходи першого або другого роду. Знайдено критерії наявності цих фазових переходів. Одержано рівняння стану і вирази для термодинамічних величин (ентропії, теплоємності, стисливості і коефіцієнта теплового розширення) для краплинних і змішаного станів.

PACS: 64.70.Dv

### Введение

Целью настоящей работы является описание термодинамики стеклующихся жидкостей и стекол с учетом гетерофазных флуктуаций. Обычно вклад гетерофазных флуктуаций в свободную энергию системы мал вплоть до

температуры фазового перехода из-за сравнительно большой работы образования зародышей. Как будет показано, в случае стекол и стеклующихся жидкостей это не так. В обширных областях температур и давлений эти системы оказываются существенно гетерофазными, т.е. объемные доли двух фаз сравнимы. Основная

причина этого явления заключается в множественности структурных состояний (СС) стекол.

Множественность СС стекол вытекает уже из того факта, что, будучи случайной, структура обладает бесконечным (при бесконечном числе атомов или молекул в системе) числом реализаций. Более детальное рассмотрение [1] показывает, что в общем случае число СС стекол с практически не отличающимися величинами свободной энергии экспоненциально велико,  $\sim \exp(\zeta N)$  ( $\zeta > 0$ ,  $N$  — число атомов в системе). Стекла образуются путем охлаждения жидкости, которая также обладает множественностью СС, и фазовая траектория системы успевает побывать в различных областях фазового пространства, принадлежащих разным СС. Что же касается стекла, то в нем подавляющее большинство СС разделено весьма высокими или бесконечными барьерами, так что за время наблюдения система находится в области фазового пространства, занимаемой только одним или немногими из возможных СС. По этой причине стекла являются фазами с нарушенной эргодичностью, в то время как жидкость эргодична. Подробнее вопрос о нарушении структурной эргодичности в стеклах обсуждался в [2,3].

Свойства системы в различных структурных состояниях близки, но не тождественны. Поэтому при изучении стекол обычно рассматриваются ансамбли с различными структурными реализациями и проводится их статистическое описание, хотя за время проведения эксперимента образцы могут находиться в одном или в пренебрежимо малом из возможного числа СС. То, в каком из СС окажется система при охлаждении высокотемпературной фазы, зависит от деталей процесса фазового превращения, т.е. определяется кинетикой процесса. Вместе с тем равновесное состояние и скорость релаксации определяются термодинамическими свойствами (свободной энергией) системы. Последние же существенно зависят от того, происходит ли нарушение эргодичности скачком, как при переходе парамагнитного состояния в ферромагнитное вследствие спонтанного нарушения симметрии, или же имеет место непрерывное, постепенное сокращение области фазового пространства, доступной для фазовой траектории. В последовательном учете нарушения эргодичности при переходе из высокотемпературной фазы в низкотемпературную и заключается существенная трудность описания термодинамики системы в области фазового перехода.

Связанные с гетерофазными флуктуациями явления вблизи точки фазового перехода рассматривались Френкелем [4,5] и изучались экспериментально [6]. В [4] предложен капельный подход, позволяющий описывать равновесную функцию распределения зародышей по размерам и учитывать их вклад в свободную энергию. В [7] этот подход модифицирован и использован для описания термодинамических состояний системы в окрестности критической точки. В частности, удалось найти соотношения между критическими индексами и получить уравнение состояния системы вблизи критической точки. При всех недостатках капельного подхода, связанных с довольно сильными упрощающими предположениями, он оказывается довольно гибким и результативным при описании гетерофазных флуктуаций и кинетики зародышеобразования. Немаловажно, что этот подход дает правильный результат, когда объемная доля гетерофазных флуктуаций мала. Поэтому результаты, полученные в других подходах, можно проверить путем сравнения с таковыми, найденными в капельном подходе. Для описания термодинамики жидкостей и стекол в так называемых капельных состояниях, когда гетерофазные флуктуации с хорошей точностью можно считать изолированными зародышами с близкой к сферической формой, в настоящей работе предложен вариант капельной модели с ослабленными упрощающими предположениями.

Рассмотрение термодинамических свойств стеклообразующих жидкостей с использованием капельного подхода до сих пор практически не проводилось. Так, Адам, Гиббс и ДиМарзио при описании термодинамики и релаксационных процессов переохлажденной жидкости [8] полагали, то конфигурационная энтропия жидкости уменьшается с понижением температуры вследствие образования блоков с малым числом ( $W \geq 2$ ) СС. Число  $W$  считается постоянным, а размеры блоков растут с понижением температуры. Если  $N(T)$  — число молекул в блоке, то конфигурационная энтропия на молекулу равна  $\zeta(T) \approx \ln 2/N(T)$ . В [8] введено также представление о блочном строении стеклюющихся жидкостей, которое широко использовалось позже и другими авторами при рассмотрении различных свойств стеклообразующих жидкостей, например в [9–11]. При этом игнорировался вклад жидких доменов и не учитывалась возможность нарушения эргодичности в системе.

Некоторое продвижение в описании термодинамических свойств стеклообразующих жидкостей связано с использованием двухуровневой модели или модели двух состояний (МДС). Двухуровневая модель впервые введена Волькенштейном и Птицыным [12] для описания релаксационных процессов в стеклующейся жидкости. Впоследствии она использовалась для описания термодинамических свойств переохлажденных жидкостей (см. [13], гл. 4 и цитированную там литературу). Маседо, Кэпс и Литовиц [14], по-видимому, независимо предложили МДС (для определенности впредь будем использовать это название модели), используя ее для описания температурной зависимости удельного объема жидкого  $B_2O_3$ . Несколько позже Энджел и др. [15,16] предложили модель решетки связей, которая, по существу, является вариантом МДС.

Основные положения МДС таковы. Переохлажденная жидкость считается однофазной системой. Вместе с тем, каждая молекула может находиться в двух состояниях, которым приписываются различные значения энтальпии, энтропии и удельного объема. Молекулы считаются статистически независимыми. При этих предположениях нетрудно построить статистическую сумму системы и найти вероятности обнаружения молекулы в каждом из возможных состояний. Более полное обсуждение МДС отложим до разд. 5. Здесь же заметим, что, несмотря на отсутствие должного обоснования, МДС дает правильное качественное описание поведения термодинамических величин в сравнительно широких температурных интервалах [13,14,17].

Термодинамические свойства переохлажденных жидкостей отчасти рассматривались также в работах [18,19], посвященных описанию фазовых переходов первого рода типа жидкость—жидкость, на существование которых указывает ряд экспериментальных наблюдений (см. [18–20]). Модель фрустрационно ограниченных доменов [18,21] и модифицированная модель Ван-дер-Ваальса [19] качественно описывают наблюдаемые явления. Вместе с тем, остаются неясными условия применимости подобного рода моделей.

Рассмотрение жидкостей и стекол как гетерофазных (содержащих жидкую и твердотельную фракции) состояний в рамках модели свободного объема выполнено Коэном и Грестом [22,23]. В этом подходе показано, что

вследствие быстрого роста коммунальной энтропии при образовании бесконечного (протекающего) жидкого кластера происходит фазовый переход первого рода стекло — жидкость. Подробнее этот результат обсуждается в разд. 5.

Структура переохлажденной жидкости существенным образом влияет на динамику. Общепринятой является точка зрения, что эта структура гетерогенна. Более плотные и с большей степенью локального порядка структурные элементы чередуются с менее плотными, жидкоподобными элементами. Масштабы структурных неоднородностей меняются от величин менее нанометра до сотен нанометров. Методами рассеяния света в органических жидкостях обнаружены устойчивые плотные кластеры с характерными пространственными масштабами до  $10^2$  нм (кластеры Фишера) [24–28]. Более того, обнаружены так называемые ультрамедленные моды, обязанные своим происхождением диффузионным перестройкам кластеров Фишера [25,26]. Эти результаты являются прямым свидетельством того, что стеклообразующие жидкости существенно гетероструктурны и гетерофазны. Следовательно, реалистическое описание термодинамических свойств стеклообразующих жидкостей должно основываться на рассмотрении гетерофазных флуктуаций.

Стекла и жидкости как гетерофазные состояния рассматривались в [1,29–31] с привлечением капельного подхода и модели смешанного состояния. В капельном подходе зародыши одной фазы в другой рассматриваются как изолированные, не взаимодействующие между собой капли. В [1] описана свободная энергия изолированного некристаллического кластера с учетом множественности структурных состояний. Это дает возможность получить кинетические уравнения (аналог уравнений Зельдовича), описывающие как равновесную функцию распределения кластеров по размерам, так и скорость зарождения и роста зародышей некристаллической твердотельной фазы. В [1] показано, как учитывается возможность образования из жидкости двух или большего числа твердотельных аморфных фаз. Тем самым развито кинетическое описание образования полиаморфных стекол. Однако оказывается [1,29], что капельный подход неприменим для описания термодинамики и кинетики фазовых превращений жидкости в обширном температурном интервале.

Ширина этого интервала, согласно полученным оценкам, пропорциональна  $\zeta$ . В этой области предположение о малой объемной доле зародышей новой фазы неоправданно и капельный подход приводит к противоречивым результатам. В [29] предложена модель смешанного состояния (МСС) для описания тех состояний переохлажденной жидкости, в которых доли смешиваемых фракций, жидкой и твердотельной, сравнимы. В смешанном состоянии сосуществуют бесконечные, взаимно протекающие твердотельный и жидкий кластеры. В рамках МСС показано [29,30], что в зависимости от соотношений термодинамических величин смешанное состояние может либо быть однофазным во всей области существования, либо имеются две фазы, взаимные превращения которых связаны с фазовым переходом первого рода. В [30] приведен критерий существования критической точки и наличия фазовых переходов первого рода в смешанном состоянии. Кроме того, в [30] показано, что весьма вероятны слабые (сопровождаемые малыми скачками параметра порядка) фазовые переходы первого рода у порога протекания жидкого кластера в стекле и твердотельного кластера в жидкости. Детальное рассмотрение термодинамики стекол и стеклообразующих жидкостей на основе капельного подхода и МСС до сих пор проведено не было. Цель настоящей работы заключается в восполнении этого пробела. Вариант используемой здесь капельной модели некоторыми деталями отличается от подходов, описанных в [4,5,7], поэтому ниже приводится ее изложение.

## 1. Капельная модель

### 1.1. Основные положения

Рассмотрим термодинамику фаз 1 и 2 (первая является высокотемпературной, вторая — низкотемпературной) вблизи линии равновесия фаз  $T_{12}(P)$ , определяемой условием Гиббса

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T), \quad (1)$$

где  $\mu_1$  и  $\mu_2$  — химические потенциалы фаз 1 и 2 соответственно. Фаза 1 стабильна при  $T > T_{12}$ , а фаза 2 — при  $T < T_{12}$ . Для определенности рассмотрим сначала термодинамику фазы 1 с учетом вклада гетерофазных флуктуаций, т.е. зародышей фазы 2, в капельном подходе.

Капельная модель основана на двух следующих предположениях.

А. Взаимодействие между зародышами фазы 2 не существенно.

Это предположение справедливо при малой объемной доле зародышей, когда взаимодействия между ними (например, вследствие столкновений или благодаря обменным взаимодействиям) не играют заметной роли.

В. Возможностью образования зародышей фазы 1 в зародышах фазы 2 можно пренебречь.

Справедливость этого предположения нетрудно проверить. Оно приемлемо, когда речь идет о малых зародышах фазы 2, но может приводить к заметным погрешностям в тех случаях, когда вероятно образование достаточно больших зародышей. Ослабление или снятие предположения В, как будет видно, не связано с принципиальными трудностями.

Пусть в системе имеется  $N$  атомов (молекул). В конечном счете нас будет интересовать поведение системы в термодинамическом пределе ( $N \rightarrow \infty$ ), но рассмотрение начинается с системы с конечным числом частиц.

Обозначим через  $N_1$  число мономеров, т.е. число атомов фазы 1, и через  $N_k$  — число капель фазы 2, каждая из которых содержит  $k$  атомов. Следуя Френкелю, будем считать капли молекулами. Тогда общее число молекул равно

$$\tilde{N} = N_1 + \sum_{k \geq k_{20}} N_k, \quad (2)$$

при постоянном числе атомов

$$N = N_1 + \sum_{k \geq k_{20}} k N_k. \quad (3)$$

Здесь  $k_{20}$  — минимальный размер капли.

Свободная энергия Гиббса (термодинамический потенциал) системы может быть представлена следующим образом:

$$G(P, T) = N_1 \mu_1^0 + \sum_{k \geq k_{20}} G_{2k}(P, T) N_k + k_B T \left[ N_1 \ln(N_1 / \tilde{N}) + \sum_{k \geq k_{20}} N_k \ln(N_k / \tilde{N}) \right], \quad (4)$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана.

Напомним, что здесь  $\mu_1^0$  — химический потенциал без учета вклада гетерофазных флуктуаций;  $G_{2k}$  — свободная энергия зародыша, которую при  $k \gg 1$  можно представить в следующем виде:

$$G_k(P, T) = k \left[ \mu_2^0 + p(k)(\mu_s - \mu_2^0) \right], \quad (5)$$

где  $\mu_2^0$  и  $\mu_s$  — химические потенциалы фазы 2 без учета гетерофазных флуктуаций и межфазной границы соответственно, а  $p(k)$  — доля граничных атомов. Для сферических капель при  $k \gg 1$

$$p(k) = (36\pi/k)^{1/3}. \quad (6a)$$

Следуя Фишеру [10], выражение для  $p(k)$  можно выбрать в более общем виде:

$$p(k) = A k^{\sigma-1}, \quad (6b)$$

где  $0,5 < \sigma < 1$  и  $A$  — геометрический фактор. В таком виде выражение для  $p(k)$  удобно использовать при рассмотрении системы в критической области, где  $\mu_1 \approx \mu_2 \approx \mu_s$  и  $\sigma$  является одним из критических индексов.

Для малых зародышей, когда  $k < 10^2$  и радиус зародыша равен двум–трем межатомным расстояниям, коэффициент  $p(k)$  близок к единице и разделение атомов на поверхностные и объемные несколько условно. По этой причине оценка вклада мелких зародышей в термодинамические величины, полученная с использованием (5), не может претендовать на высокую точность. В тех же случаях (а поведение системы в области фазового перехода именно такой случай), когда заметную роль начинают играть крупные зародыши, приближение (5), (6) вполне оправданно.

Устойчивое равновесие системы достигается в минимуме  $G$ , где удовлетворяются уравнения

$$\partial G / \partial N_k = 0; \quad \partial^2 G / \partial N_k^2 > 0. \quad (7)$$

Из (4) и (7) находим равновесные числа кластеров

$$N_k = N_1 \exp(-\Delta G_{2k} \beta), \quad \beta \equiv 1/k_B T, \quad (8)$$

где

$$\Delta G_{2k} = G_{2k}(P, T) - k\mu_1^0(P, T). \quad (9)$$

Подставляя (8) в (2)–(4), получаем, что при  $T \geq T_{12}$

$$G(P, T) = N \left[ \mu_1^0(P, T) - k_B T (1 + R_1(2))^{-1} (1 + R_0(2)) \ln (1 + R_0(2)) \right], \quad (10)$$

$$\tilde{N} = N_1 [1 + R_0(2)]; \quad N_1 = N [1 + R_1(2)]^{-1}, \quad (11)$$

где

$$R_m(2) = \sum_{k \geq k_{20}} k^m \exp(-\Delta G_{2k} \beta), \quad m = 0, 1, 2, \dots \quad (12)$$

Впредь краткости ради будем опускать индекс «2», стоящий в скобках при  $R_m$  там, где это не приводит к недоразумениям.

Из (12) видно, что при  $k_{20} \gg 1$  справедливо сильное неравенство  $R_m \gg R_{m-1}$ .

Замечая, что

$$N_1/N = (1 + R_1)^{-1} = c_1, \quad (13)$$

$$(N - N_1)/N = R_1/(1 + R_1) = c_2,$$

где  $c_1$  и  $c_2$  — концентрации атомов, принадлежащих первой и второй фазам соответственно, выражение (10) удобно представить в следующем виде:

$$N^{-1} G(P, T) \equiv \mu(P, T) = \mu_1^0(P, T) - c_1 k_B T [1 + R_0(2)] \ln [1 + R_0(2)]. \quad (14)$$

Полученное выражение не зависит от  $N$ , и им можно пользоваться в термодинамическом пределе  $N \rightarrow \infty$ .

Выражения, аналогичные (8)–(14), справедливы и для свободной энергии в области стабильности низкотемпературной фазы 2 ( $T \leq T_{12}$ ) с учетом вклада гетерофазных флуктуаций. В частности, выражение для  $\mu$  получается простой заменой индекса «1» на индекс «2» в (14) и в связанных с этим выражением соотношениях (8), (9), (11), (12):

$$\mu(P, T) = \mu_2^0(P, T) -$$

$$- k_B T [1 + R_1(1)]^{-1} [1 + R_0(1)] \ln [1 + R_0(1)]. \quad (15)$$

Суммы  $R_m(1)$  ( $m = 0, 1$ ) в правой части (15) отличаются от определяемых выражением (12) тем, что в них  $\Delta G_{2k}$  следует заменить на  $\Delta G_{1k}$ , определяемое соотношением (9), где в правой части индекс «1» заменяется на «2» и наоборот.

Второе слагаемое в правой части (10), (14), (15) описывает вклад гетерофазных флуктуаций. Оно отличается от аналогичных выражений, полученных в [6,7,10,11], что объясняется характером приближений, использованных при его выводе.

В случае бесконечно малой объемной доли новой фазы, когда  $R_1 \ll 1$ ,

$$\mu(P, T) \approx \mu_1^0(P, T) - k_B T R_0(2) \quad (16)$$

и полученные нами выражения совпадают с приведенными в упомянутых работах.

### 1.2. Фазовый переход

Фазовый переход в капельной модели определяется на основе уравнения (14) по появлению конечной вероятности образования бесконечной капли, когда

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \exp(-\Delta G_k \beta) = 1. \quad (17)$$

Как видно из (5), (9), это условие выполняется именно на линии равновесия фаз, определяемой равенством вида (1), но без учета гетерофазных флуктуаций:

$$\mu_1^0(P, T) = \mu_2^0(P, T). \quad (18)$$

С другой стороны, для определения линии равновесия фаз необходимо приравнять полные химические потенциалы фаз с учетом вклада гетерофазных флуктуаций. Обнаруженное расхождение обусловлено тем, что при выводе выражений (14), (15) мы воспользовались предположениями А и В и пренебрегли как взаимным влиянием зародышей, так и гетерофазными флуктуациями в зародышах. В следующих разделах показано, что этот недостаток капельной модели устраняется путем ослабления упомянутых предположений.

### 1.3. Аналитичность свободной энергии в точке фазового перехода

Поведение свободной энергии в точке фазового перехода первого рода рассматривалось Андреевым [32] и Фишером [7]. Было установлено, что свободная энергия имеет существенную особенность при температуре перехода. Из (10), (13) следует, что в представленном выше варианте капельной модели свободная энергия не имеет существенной особенности при  $T = T_{12}$ . Чтобы убедиться в этом, достаточно заметить, что как  $R_0$ , так и  $R_1$  содержат слагаемые  $\sim \exp[-k(\mu_1^0 - \mu_2^0)\beta]$  и обладают существенной особенностью в точке фазового перехода, описываемой в (1) при  $k \rightarrow \infty$ , но их отношение такой особенности не имеет. Более детальное рассмотрение равенства (14) приводит к следующему результату:

$$\mu(P, T) \approx \begin{cases} \mu_1^0(P, T) - k_B T R_0, & T \rightarrow T_{12}(P) + 0, \\ \mu_2^0(P, T), & T \rightarrow T_{12}(P) - 0. \end{cases} \quad (19)$$

Из полученного выражения видно, что с точностью до отмеченной в предыдущем параграфе невязки в определении точки перехода химический потенциал  $\mu(P, T)$  непрерывен при температуре перехода, хотя его производные по  $P$  и  $T$ , очевидно, терпят разрыв. Формально устранение обнаруженной невязки, как будет видно, сводится к замене  $\mu_2^0$  на  $\mu_2$ . В этом случае свободная энергия непрерывна в точке перехода.

### 1.4. Метастабильные состояния

Выражения (14), (19) не описывают свободную энергию высокотемпературной фазы в области ее метастабильности, т.е. при  $T < T_{12}$ . Ни найденная свободная энергия, ни полученные из нее уравнения состояния не могут быть экстраполированы из высокотемпературной области в эту область температур. Эта особенность капельного подхода отмечена Фишером [7]. В [33] показано, как метастабильные состояния системы могут быть описаны в рамках капельной модели. Заметим, что при  $T < T_{12}$  имеется конечный критический размер зародыша

$$k^* = \left[ \sigma \Delta(\mu_s - \mu_2) / (\mu_1 - \mu_2) \right]^{1/(1-\sigma)}, \quad (20)$$

такой, что при  $k < k^*$  зародыши с подавляющей вероятностью растворяются, а при  $k > k^*$  зародыши неограниченно растут. Система пребывает в метастабильном состоянии до тех пор, пока в ней не появляется зародыш закритического размера, после чего происходит превращение метастабильной фазы в стабильную. Из этого следует, что в метастабильном состоянии существуют и вносят вклад в свободную энергию только докритические зародыши и, следовательно, для химического потенциала метастабильной фазы справедливо следующее выражение:

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_1(P, T) = & \mu_1^0(P, T) - \\ & - k_B T (1 + R_1^*)^{-1} (1 + R_0^*) \ln(1 + R_0^*), \quad T \leq T_{12}, \end{aligned} \quad (21)$$

где

$$R_m^* = \sum_{k \geq k_{20}^*} k^m \exp(-\Delta G_{2k} \beta), \quad m = 0, 1, 2, \dots \quad (22)$$

Нетрудно установить нижнюю границу температурного интервала метастабильности. С понижением температуры растет разность  $\mu_1 - \mu_2$

и, как видно из (20), уменьшается критический размер зародыша, так что при температуре  $T_1^*$ , определяемой равенством

$$k_{20} = k^*(T), \quad (23)$$

он становится минимально возможным. При дальнейшем понижении температуры исчезает барьер, отделяющий метастабильную фазу от стабильной. Поэтому уравнение

$$T = T_1^*(P) \quad (24)$$

определяет спинодаль высокотемпературной фазы.

С учетом (21) выражение для химического потенциала высокотемпературной фазы приобретает следующий вид:

$$\mu_1(P, T) = \begin{cases} \mu(P, T), & T \geq T_{12} \\ \tilde{\mu}_1(P, T), & T \leq T_{12} \end{cases} \quad (25)$$

Поскольку размер критического зародыша низкотемпературной фазы становится конечным только при  $T < T_{12}$ , выражением (21) можно формально пользоваться как в области стабильности фазы 1, так и в области ее метастабильности. Поэтому впредь мы будем без специальных оговорок пользоваться приведенным определением химического потенциала этой фазы во всей области ее существования.

Выражения, аналогичные (21)–(25), справедливы для химического потенциала, критического размера зародыша новой фазы и спинодали низкотемпературной фазы во всей области ее существования, т.е. при  $T \leq T_2^*$ .

### 1.5. Уравнения состояния

Уравнения состояния системы, т.е. уравнения, устанавливающие связь между объемом, давлением и температурой, следуют непосредственно из приведенных в предыдущем параграфе выражений для свободной энергии. В самом деле, выражение для объема, приходящегося на атом, получается дифференцированием химического потенциала по давлению. Если при этом нас интересует уравнение состояния фазы как в области ее стабильности, так и в области метастабильности, для химического потенциала вместо (14) следует воспользоваться выражением (21). В результате получим

$$v(P, T) = \frac{\partial \tilde{\mu}_1}{\partial P} = v_1^0 + c_1(v_1^0 - \bar{v}_2)R_1^*[1 + \ln(1 + R_0^*)] - c_1^2[v_1^0 - \bar{v}_2]R_2^*(1 + R_0^*) \ln(1 + R_0^*), \quad (26)$$

где

$$v_i = \partial \mu_i / \partial P, \quad i = 1, 2, s \quad (27)$$

— приходящийся на атом объем в фазах 1, 2 и в граничном слое соответственно,

$$\bar{v}_i = (R_1^*)^{-1} \sum_{k \geq k_0}^{k^*} k^2 [v_i + p(k)(v_s - v_i)] \exp(-\Delta G_k \beta), \quad (28)$$

$$\tilde{v}_i = (R_2^*)^{-1} \sum_{k \geq k_0}^{k^*} k^2 [v_i + p(k)(v_s - v_i)] \exp(-\Delta G_k \beta). \quad (29)$$

Первые два слагаемые в правой части (26) описывают среднее значение приходящегося на атом объема, последнее описывает «аномальный» вклад, возникающий из-за зависимости концентрации зародышей от давления. Этот вклад заметен только вблизи точки перехода, когда произведение  $c_1^2 R_2^*$  не является пренебрежимо малой величиной.

Последнее слагаемое в правой части (26) при  $R_0, R_2 \ll 1$  пренебрежимо мало, и его можно опустить, после чего это выражение приобретает следующий вид:

$$v(P, T) = v_1^0(P, T) - c_2 [v_1^0(P, T) - \bar{v}_2(P, T)]. \quad (30)$$

Второе слагаемое в правой части (30) описывает вклад гетерофазных флуктуаций в объем.

Если пренебречь разницей удельных объемов в граничном слое и в объеме, что выражение (30) упрощается:

$$v(P, T) = c_1 v_1^0(P, T) + c_2 v_2^0(P, T). \quad (31)$$

Заметим, что выражение вида (31) постулируется в [14].

Для коэффициента теплового расширения  $\alpha = \partial \ln v / \partial T$  из (31) следует

$$\alpha = v^{-1} [c_1 \alpha_1^0 + c_2 \alpha_2^0 + (v_1^0 - v_2^0) \partial c_1 / \partial T], \quad (32)$$

где

$$\alpha_{1,2}^0 = \partial \ln v_{1,2}^0 / \partial T.$$

Аналогичные (30), (31) выражения справедливы и для уравнения состояния системы

при  $T \leq T_2^*$ . Сравнивая эти выражения, нетрудно установить, какова величина скачка объема при фазовом переходе, т.е. при  $T = T_{12}$ :

$$\begin{aligned} \Delta v(P, T_{12}) &= v_1(P, T_{12}) - v_2(P, T_{12}) = \\ &= (v_1^0 - v_2^0)[1 - R_1(1) - R_1(2)]. \end{aligned} \quad (33)$$

Как видно, учет гетерофазных флуктуаций приводит к уменьшению скачка объема при фазовом переходе.

Удельная энтропия  $s(P, T)$  является производной химического потенциала по  $T$ . Используя соотношения (15), (16), (19), (21) и (25), можно получить выражения для энтропии стабильных и метастабильных состояний в различных приближениях. Так например, для фазы 1 при  $T \leq T_1^*$  имеем

$$\begin{aligned} s_1(P, T) &= -\partial \tilde{\mu}_1(P, T) / \partial T \cong \\ &\cong c_1 s_1^0 + c_2 \bar{s}_2 + c_2 \Delta \bar{G} / k_B T + c_1 (1 + R_0^*) \ln(1 + R_0^*), \end{aligned} \quad (34)$$

где  $\bar{s}_2$  и  $\Delta \bar{G}$  — средние по ансамблю кластеров величины энтропии и свободной энергии образования кластера, определяемые выражениями вида (28). Последнее слагаемое в правой части описывает вклад энтропии смешения.

Для теплоемкости из (34) получается следующее выражение:

$$C_{p1} \cong c_1 C_{p1}^0 + c_2 C_{p2}^0 + \Delta \bar{G} \partial c_1 / \partial T. \quad (35)$$

Выражения, подобные (31)–(35) в рамках капельной модели получены Френкелем и использовались для анализа обусловленных гетерофазными флуктуациями особенностей поведения термодинамических величин вблизи точки перехода [5,6].

### 1.6. Критические точки

Особый интерес представляет вопрос о существовании критических точек на линиях равновесия фаз (1), (16). В критических точках исчезает разница между химическими потенциалами межфазной границы и находящихся в равновесии фаз. Поэтому уравнение для критических точек имеет следующий вид:

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T) = \mu_s(P, T). \quad (36)$$

Нетрудно видеть, что в общем случае уравнения (36) определяют не области или линии, а

точки. Свойства системы вблизи критической точки в рамках капельной модели изучались Фишером [10,12] с использованием несколько отличающихся от приведенных выше уравнений состояния. Интересующие нас системы (стеклюющиеся жидкости), как будет показано, не находят описания в рамках капельного подхода. Для этих систем критические точки, определяемые уравнениями (36), лежат вне области применимости капельного подхода (см. разд. 3).

### 1.7. Модифицированный капельный подход

Приведенная в предыдущих разделах версия капельной модели страдает очевидным недостатком, который может быть устранен. Как видно из (19), после учета вклада гетерофазных флуктуаций в свободную энергию высокотемпературной фазы в точке перехода ( $T = T_{12}$ ) не соблюдается равенство химических потенциалов. Это расхождение обусловлено использованием предположения В. Именно игнорирование гетерофазных флуктуаций в каплях новой фазы (включая капли бесконечного размера) приводит к отмеченной погрешности.

Очевидный рецепт устранения расхождения (19) заключается в замене «невозмущенного» химического потенциала  $\mu_2^0(P, T)$  в выражении для свободной энергии зародыша (5) на потенциал  $\mu_2(P, T)$ , вычисленный с учетом гетерофазных флуктуаций. При этом, однако, следует принять во внимание, что гетерофазные флуктуации имеет смысл учитывать только в свободной энергии больших капель, размеры которых существенно превосходят средний размер зародышей другой фазы. Заметим, что фазовый переход связан именно с образованием бесконечной капли, для которой это требование всегда выполнено.

Средний размер капли  $\bar{k}$  равен  $R_1/R_0$ . С учетом сказанного выше, для свободной энергии образования больших ( $k \gg \bar{k}$ ) капель вместо (5), (9) имеем

$$G_{2k}(P, T) = k \left\{ \mu_2(P, T) + p(k) [\mu_s(P, T) - \mu_2(P, T)] \right\}, \quad (37)$$

$$\Delta G_{2k} = G_{2k} - k \mu_1(P, T), \quad (38)$$

где  $\mu_1(P, T)$  — химический потенциал фазы 1 с учетом гетерофазных флуктуаций.

Введенная выше зависимость химических потенциалов от размеров зародышей может быть представлена в следующем виде:



$$\mu_i = \mu_i(P, T, k) = \begin{cases} \mu_i^0(P, T), & k < \bar{k} \\ \mu_i(P, T), & k > \bar{k} \end{cases} \quad (39)$$

Воспользовавшись выражением (39) при вычислении сумм в (8), (2)–(4), получим, что фазовый переход имеет место при температуре  $T_{12}$ , определяемой уравнением

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T) \quad (40)$$

При этом из (15) вместо (19) имеем

$$\mu(P, T) = \mu_1(P, T) \Big|_{T=T_{12}+0} = \mu_2(P, T) \Big|_{T=T_{12}-0} \quad (41)$$

### 1.8. Капельная модель в приближении исключенного объема

В изложенном выше варианте капельной модели доля атомов, принадлежащих зародышам новой фазы  $c_2$ , учитывается благодаря соотношению (3), фиксирующему полное число атомов. Это приближение остается корректным до тех пор, пока выполнено условие А, т.е. пока  $c_2 \ll 1$ . С ростом  $c_2$  вероятность касания и слияния зародышей возрастает ( $\sim c_2$ ). При  $c_2 \cong 0,15$  должен наступить порог протекания новой фазы, т.е. подавляющее большинство хаотически расположенных зародышей будут касаться друг друга, образуя бесконечный (протекающий) кластер [33,34]. Однако при  $T > T_{12}$  образование такого кластера невозможно из-за того, что оно связано с возрастанием свободной энергии системы на бесконечную величину. В приведенной выше формулировке капельной модели исключены из рассмотрения зародыши новой фазы, заметно отличающиеся по форме от сферической (в том числе образуемые вследствие касания или слияния зародышей меньшего размера), именно из-за сравнительно большого прироста свободной энергии, сопровождающего их образование. С одной стороны, их вклад в свободную энергию не учитывается из-за пренебрежимо малой вероятности образования, но, с другой стороны, вычисленная с использованием равновесной функции распределения зародышей вероятность касания зародышей оказывается не малой. Покажем это.

Равновесная концентрация зародышей из  $k$  атомов в соответствии с (8) равна

$$c_k = N_k / \tilde{N} \cong N_k / N_1 = \exp(-\Delta G_k \beta) \quad (42)$$

Поскольку свободная энергия зародыша размером  $k$ , образуемого вследствие касания двух

зародышей меньших размеров  $k_1$  и  $k_2$  ( $k_1 + k_2 = k$ ), примерно равна сумме свободных энергий касающихся кластеров, то концентрация таких зародышей  $\tilde{c}_k$  оценивается следующим выражением:

$$\tilde{c}_k \cong \exp \left[ -(\Delta G_{k_1} + \Delta G_{k_2} - \Delta G_{12}) \beta \right] \quad (43)$$

Здесь  $\Delta G_{12}$  — свободная энергия взаимодействия зародышей, пропорциональная величине перекрытия зародышей.

Заметим, что  $\Delta G_{k_1} + \Delta G_{k_2} > \Delta G_k$ , так что, если  $\Delta G_{12} < 0$  или  $\Delta G_{12} \ll \Delta G_{k_1} + \Delta G_{k_2}$ , то  $\tilde{c}_k$  оказывается малым по сравнению с  $c_k$ .

Оценим вероятность того, что зародыш размером  $k_1$  должен перекрываться с каким-либо зародышем размером  $k$ , если они образуются и растут без взаимного влияния. Нетрудно найти, что концентрация перекрывающихся зародышей, содержащих  $k_1$  и  $k_2$  атомов и случайным образом расположенных в объеме, примерно равна

$$w(k_1, k_2) = \left\{ k_1 [1 + 3(k_2/k_1)^{1/3}] + k_2 [1 + 3(k_1/k_2)^{1/3}] \right\} \exp(-\Delta G_{k_2} \beta) \quad (44)$$

Следовательно, концентрация перекрывающихся зародышей с размерами  $k_1$  и  $k_2$  должна быть примерно равной

$$c(k_1, k_2) = \left\{ k_1 [1 + 3(k_1/k_2)^{1/3}] + k_2 [1 + 3(k_2/k_1)^{1/3}] \right\} \exp[-(\Delta G_{k_1} + \Delta G_{k_2}) \beta] \quad (45)$$

Полагая  $k_1$  и  $k_2$  равными среднему размеру зародышей  $\bar{k}$ , получаем оценку величины концентрации перекрывающихся зародышей:

$$c(\bar{k}, \bar{k}) \cong 8\bar{k}^2 \exp[-(\Delta G_{k_1} + \Delta G_{k_2}) \beta] \quad (46)$$

Сравнивая (43) и (46), видим, что равновесная концентрация зародышей, получающихся путем перекрытия невзаимодействующих зародышей, намного превосходит термодинамически равновесную концентрацию зародышей, которые имеют форму и размеры перекрывающихся зародышей. Это означает, что взаимодействием зародышей пренебрегать нельзя, если только концентрация  $c(k_1, k_2)$  не является пренебрежимо малой.

Нетрудно выяснить, к чему приводит взаимодействие кластеров. Если в процессе образования и роста два зародыша приходят в соприкосновение, то образуется зародыш размером  $k \cong 2\bar{k}$  со свободной энергией, которая

заметно больше, чем  $\Delta G_k$ . Вследствие этого такие зародыши нежизнеспособны, они быстро растворяются, причем с подавляющей вероятностью прежде всего разделяются на два зародыша меньших размеров (примерно равных  $\bar{k}$ ). В результате происходит кинетическое «отталкивание» входящих в соприкосновение зародышей. Это взаимодействие зародышей следует учитывать при вычислении свободной энергии системы.

Учет взаимодействия зародышей достигается введением формального запрета на их касание. Для этого достаточно потребовать, чтобы каждый зародыш был окружен слоем (по крайней мере моноатомным) стабильной фазы. При соблюдении этого условия оценка (46) теряет силу, поскольку вероятность касания обращается в нуль.

При этом условии зародыш дополняется изолирующей оболочкой и полное число атомов в таком зародыше оказывается примерно равным

$$\tilde{k} \cong 4\pi(r_k + d)^3/3a^3, \quad (47)$$

где  $r_k$  — радиус зародыша;  $d$  — толщина изолирующей оболочки и  $a$  — размер атома.

С учетом (47) вместо (2), (3) имеем

$$\tilde{N} = \tilde{N}_1 + \sum_{k \geq k_0} N_k, \quad (48)$$

$$N = \tilde{N}_1 + \sum_{k \geq k_0} \tilde{k}(k)N_k, \quad (49)$$

где  $\tilde{N}_1$  — число атомов фазы 1 вне изолирующих оболочек.

С использованием (48), (49) для химического потенциала вместо (15) получается следующее выражение:

$$\begin{aligned} \mu(P, T) &= \mu_2^0(P, T) - k_B T \frac{\tilde{N}_1}{N} (1 + R_0) \ln(1 + R_0) = \\ &= \mu_2^0(P, T) - k_B T (1 + \tilde{R}_1)^{-1} (1 + R_0) \ln(1 + R_0), \end{aligned} \quad (50)$$

где

$$\tilde{R}_1 = \sum_{k \geq k_0} \tilde{k}(k) \exp(-\Delta G_k / \beta) = \langle \tilde{k} \rangle R_0. \quad (51)$$

Например, при  $k_0 \cong 15$  и  $d = 1a$ , что соответствует зародышам с  $r_k \cong 1,5a$  и минимальному расстоянию между зародышами равному двум характерным атомным размерам  $\langle \tilde{k} \rangle \cong 70$ . Замечая, что сферы образуют случайную

плотную упаковку при коэффициенте заполнения примерно равном 0,65, находим, что состояние с изолированными зародышами может существовать вплоть до концентрации атомов, содержащихся в зародышах новой фазы, примерно равной  $c_2 \cong 0,1$ . Это значение несколько ниже порога протекания. Оно и определяет границы применимости капельной модели.

## 2. Термодинамика стекол и жидкости с учетом гетерофазных флуктуаций в капельном подходе

### 2.1. Особенности капельного подхода при описании стекол и переохлажденных жидкостей

Переохлажденная жидкость и стекло являются метастабильными состояниями, которые с течением времени кристаллизуются. При описании термодинамики этих состояний следует исключить из рассмотрения кристаллическую фазу. В противном случае мы сможем описать только термодинамику нормальной жидкости выше температуры  $T_1^*$  (см. разд. 1.4) и термодинамику кристаллического твердого тела с учетом гетерофазных флуктуаций. Стеклообразное состояние метастабильно и может установиться, только если кристаллизация переохлажденной жидкости почему-либо (например, вследствие быстрого охлаждения) не успевает произойти. Тем не менее система может проводить в этом состоянии столь большое время, что имеет смысл ввести свободную энергию стекла, ограничившись при ее вычислении вкладом состояний той части полного фазового пространства системы, которая достижима для фазовой траектории за время, гораздо меньшее характерного времени кристаллизации. Именно этот смысл и имеет используемые в дальнейшем свободная энергия и химический потенциал стекла. Стекло является состоянием системы с нарушенной эргодичностью (см. [2,3]), рассмотрение его термодинамики с учетом гетерофазных флуктуаций в виде зародышей жидкости оправданно, если равновесное распределение этих флуктуаций устанавливается за время много меньшее времени кристаллизации. Аналогично исключение зародышей кристаллической фазы при вычислении свободной энергии переохлажденной жидкости справедливо, если их вклад остается несущественным по сравнению с вкладом некристаллических твердотельных зародышей.

Применим капельную модель для описания термодинамики стекла и переохлажденной жидкости с учетом вкладов гетерофазных флуктуаций. Обозначим через  $\mu_1^0$ ,  $\mu_2^0$  химические потенциалы жидкости и стекла без учета гетерофазных флуктуаций соответственно и через  $\mu_s$  химический потенциал атомов в поверхностном слое. Обозначим через  $\zeta_2$  и  $\zeta_s$  конфигурационные энтропии на атом в теле твердотельного зародыша (кластера) и в поверхностном слое соответственно. Вычисление этих величин содержится в [1]. Как отмечалось во введении, стекло представляет собой монокластер или поликластер в одном из возможных СС и является системой с нарушенной эргодичностью. Под свободной энергией стекла будем понимать таковую, усредненную по всем возможным структурным состояниям. Конфигурационная энтропия стекла вследствие нарушения эргодичности равна нулю, а величина  $\zeta_2$  описывает сложность структуры (см. [2,3]). Поэтому объемные энтропии в стекле и в находящемся в жидкости кластере конечных размеров отличаются на величину  $\zeta_2$  и химические потенциалы атомов в том и другом не совпадают. Обозначим через  $\mu_2^e$  объемный химический потенциал атомов в структурно эргодичном твердом теле (кластере). Тогда в силу сказанного

$$\mu_2^e(P, T) = \mu_2^0(P, T) - \zeta_2 T. \quad (52)$$

Что касается величины  $\mu_s$ , то она меньше химического потенциала атомов в поверхностном слое кристаллических зародышей примерно на величину  $\zeta_s T$ , что приводит к заметному уменьшению свободной энергии образования некристаллических зародышей (см. также [1,29]).

Теперь можно воспользоваться изложенной в разд. 1 теорией для описания термодинамики жидкости и стекла в рамках капельного подхода.

### 2.2. Термодинамика стекла

Выражение (15) описывает химический потенциал стекла  $\mu_g$  в рамках капельной модели:

$$\begin{aligned} \mu_g(P, T) &= \mu_2^0(P, T) - k_B T \frac{\tilde{N}_1}{N} (1 + R_0) \ln (1 + R_0) = \\ &= \mu_2^0(P, T) - k_B T (1 + \tilde{R}_1)^{-1} (1 + R_0) \ln (1 + R_0). \end{aligned} \quad (53)$$

В частности, из него следует, что при положительной разности  $\mu_s - \mu_2^0$  имеет место фазовый переход первого рода стекло—жидкость

при температуре  $T = T_{gl}$ , которая определяется уравнением

$$\mu_g(P, T) = \mu_1(P, T). \quad (54)$$

Поскольку химический потенциал стекла превышает таковой для кристалла,  $T_{gl}$  меньше, чем температура кристаллизации жидкости.

### 2.3. Термодинамика жидкости

Термодинамика жидкости в рамках капельной модели описывается выражением вида (53) с той разницей, что в нем вместо  $\mu_2^0$  следует подставить  $\mu_2^e$ , определяемое выражением (52). В результате получаем

$$\begin{aligned} \mu_1(P, T) &= \mu_1^0(P, T) - k_B T \frac{\tilde{N}_1}{N} (1 + R_0^e) \ln (1 + R_0^e) = \\ &= \mu_2^e(P, T) - k_B T (1 + \tilde{R}_1^e)^{-1} (1 + R_0^e) \ln (1 + R_0^e), \end{aligned} \quad (55)$$

где

$$R_m^e = \sum_{k \geq k_{20}} k^m \exp(-\Delta G_{2k}^e \beta), \quad m = 0, 1, 2, \dots \quad (56)$$

и (см. (9))

$$\Delta G_{2k}^e = G_{2k}^e(P, T) - k \mu_1(P, T). \quad (57)$$

Выражение (55) с учетом (56) и (57) при малых значениях доли атомов, принадлежащих твердотельным кластерам  $x$  (а именно это и является условием применимости капельной модели), можно представить в виде

$$\mu_1(P, T) = \mu_1^0(P, T) - k_B T \langle k \rangle^{-1} x (1 - \tilde{x}), \quad (58)$$

где

$$\begin{aligned} x &= R_1^e(2) = \langle k \rangle \exp \left\{ -k_0 [\mu_2^e - \mu_1 + p(k_0)(\mu_s - \mu_2^e)] \right\} \equiv \\ &\equiv k_0 \exp \left\{ -k_0 [\mu_2^e - \mu_1 + p(k_0)(\mu_s - \mu_2^e)] \right\}, \\ \tilde{x} &\equiv x \langle \tilde{k} \rangle / \langle k \rangle. \end{aligned} \quad (59)$$

Из (55) вытекает, что при температуре  $T = T_e$ , которая определяется из уравнения

$$\mu_1(P, T) = \mu_2^e(P, T) = \mu_g(P, T) - \zeta_2 T, \quad (60)$$

происходит фазовый переход первого рода жидкость—твердое тело.

Сравнивая (54) и (60), видим, что образование бесконечной жидкой капли и превращение стекла в жидкость должны происходить при температуре  $T_{gl}$ , которая не совпадает с температурой образования бесконечного твердотельного кластера в

жидкости  $T_e$ . Нетрудно установить причину различия двух температур перехода. Кластеры в выражении для свободной энергии жидкости эргодичны, и, кроме того, в нем учитывается вклад кластеров всех возможных конфигураций. Это означает, что при  $T < T_e$  жидкость метастабильна по отношению к структурно эргодичным кластерам. С другой стороны, как следует из (54), при  $T > T_{gl}$  стекло метастабильно по отношению к жидкости. Разность  $T_e - T_{gl}$  пропорциональна  $\zeta_2$ .

Обнаруженная трудность в описании термодинамики стекла и жидкости свидетельствует о неприменимости капельного подхода для описания фазовых переходов с нарушением эргодичности, сопровождающихся потерей конфигурационной энтропии и формированием структур с отличной от нуля сложностью. В [29,30] предложено описание термодинамики жидкости в температурном интервале, где капельная модель непригодна, в рамках модели смешанного состояния. Смешанным называется состояние системы, в котором коагуляция твердотельных зародышей в кластеры большего размера не исключается и в котором могут сосуществовать бесконечные, взаимно протекающие жидкий и твердотельный кластеры. Восстанавливающие эргодичность структурные перестройки в твердотельном кластере происходят в основном за счет перемещений межфазных границ. Этот процесс может оказаться слишком длительным по сравнению с разумными временами проведения эксперимента. В этом случае измерения обнаружат не настоящее (проявляющееся на сколь угодно больших промежутках времени), а кажущееся нарушение эргодичности. Детальное рассмотрение этого вопроса необходимо при описании релаксационных процессов в жидкости, но выходит за рамки настоящей публикации.

### 3. Термодинамика смешанного состояния

#### 3.1. Свободная энергия в модели смешанного состояния

В [29] установлено существование смешанного состояния в кластеризованных жидкостях и приведено выражение для свободной энергии такого состояния. Вывод выражения проведен с использованием предположения, что в смешанном состоянии доли зародышей обеих фаз сравнимы и размеры зародышей той и другой фаз ограничены снизу некоторыми значениями  $k_{01}$  и  $k_{02}$ . Кроме того, предполагается, что наличие изолированных

жидких зародышей в стекле не приводит к восстановлению его эргодичности.

Для простоты примем

$$k_{01} = k_{02} = k_0, \quad (61)$$

и считая, что большие зародыши ( $k \gg k_0$ ) являются как бы сложными молекулами, объединяющими малые «молекулы» ( $k = k_0$ ) того и другого типов, можно получить в приближении среднего поля следующее выражение для свободной энергии смешанного состояния:

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

$$\begin{aligned} \mu_{\text{mix}} = & \mu_1(1-x) + [\mu_2^e + r(x)\zeta_2 T]x + \\ & + p(k_0)x(1-x)(\mu_s - \mu_2^e - r(x)\zeta_2 T) + \\ & + k_B T k_0^{-1} [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]. \end{aligned} \quad (62)$$

Здесь  $x$  — доля атомов твердотельной фазы. Как будет видно, величина  $x$  играет роль параметра порядка. 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  $r(x)$  неизвестно, 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 объеме твердого тела практически все атомные конфигурации заморожены и, следовательно, при этом  $r(x) = 1$ . Как видно, появление в (62) слагаемого пропорционального  $r(x)$  обусловлено нарушением эргодичности в процессе образования некристаллического твердого тела.

Первое слагаемое в правой части (62) описывает вклад жидкой фракции, второе — вклад твердотельной фракции, третье — вклад межфазных границ и последнее слагаемое пропорционально энтропии смешения фаз.

Подобное (62) выражение для свободной энергии использовалось в [36,37].

Равновесные значения  $x$  и свободной энергии в смешанном состоянии могут быть найдены из условия минимумов выражения (62) как функции  $x$ , т.е. из уравнения

$$\frac{\partial \mu_{\text{mix}}}{\partial x} = \mu_2^e - \mu_1^0 + p(k_0)(1-2x)(\mu_s - \mu_2^e) +$$

$$+ \left\{ [1 - p(k_0) + 2p(k_0)x] r(x) + [(1 - p(k_0))x + p(k_0)x^2] \frac{\partial r(x)}{\partial x} \right\} \zeta_2 T + k_B T k_0^{-1} \ln \frac{x}{1-x} = 0 \quad (63)$$

при

$$\partial^2 \mu_{\text{mix}} / \partial x^2 > 0. \quad (64)$$

Для дальнейшего анализа введем некоторые дополнительные предположения относительно функции  $r(x)$ . Будем считать, что эта функция пренебрежимо мала вплоть до значений параметра порядка, несколько превышающих значение  $x = 1/2$ . Кроме того, предположим, что  $r(x)$  мало отличается от единицы около порога протекания жидкого кластера в твердотельной фракции. Использование этих предположений не приводит к каким-либо качественным изменениям результатов анализа, но упрощает рассмотрение.

Рассмотрим вначале термодинамику смешанного состояния при малых значениях  $x$  в окрестности  $T_e$ , когда нарушение эргодичности отсутствует или несущественно. При  $x \ll 1$  из (62) и (63) при  $r(x) \equiv 0$  следует

$$\mu_{\text{mix}}(P, T) = \mu_1^0(P, T) - k_B T k_0^{-1} x(1-x), \quad (65)$$

$$x \equiv \exp \left\{ -k_0 [\mu_2^e - \mu_1 + p(k_0)(\mu_s - \mu_2^e)] \beta \right\}. \quad (66)$$

Анализ показывает, что уравнение (63) имеет только один вещественный корень, удовлетворяющий условию (64), т.е. определяющий минимум  $\mu_{\text{mix}}$ , при

$$p(k_0)\Delta\mu_s \equiv p(k_0)(\mu_s - \mu_2^e) < 2k_B T_e k_0^{-1}. \quad (67)$$

В этом случае доля  $x$  непрерывно растет с понижением температуры и в смешанном состоянии нет фазовых переходов, в частности, отсутствуют фазовые переходы первого и второго рода при  $T = T_e$ . Напомним (см. предыдущий раздел), что в капельной модели независимо от условия (67) при  $T = T_e$  имеет место фазовый переход, если  $\Delta\mu_s \geq 0$ .

При условии

$$p(k_0)\Delta\mu_s > 2k_B T_e k_0^{-1} \quad (68)$$

уравнение (63) при  $T = T_e$  имеет три вещественные решения, два из которых удовлетворяют условию (64), т.е. определяют минимумы  $\mu_{\text{mix}}$ . Третье вещественное решение определяет максимум  $\mu_{\text{mix}}$ . Это равновесное состояние системы неустойчиво.

При

$$p(k_0)\Delta\mu_s = 2k_B T_e k_0^{-1} \quad (69)$$

производная  $\partial x / \partial T$ , а вместе с ней и вторые производные от  $\mu_{\text{mix}}$  по  $P$  и  $T$  бесконечны при  $T = T_e$ , т.е. в смешанном состоянии происходит фазовый переход второго рода.

Как видно,  $x$  играет роль параметра порядка. Выражение (66) определяет его температурную зависимость при малых значениях  $x$ . Приведем выражения для  $x(T)$ , справедливые в более широкой области значений  $x$ .

Когда выполнено условие (67), для  $x(T)$  из (62), (63) вытекает следующее приближенное выражение, полученное путем разложений по  $x$  в окрестности  $x = 1/2$ :

$$x = \frac{1}{2} + \frac{3\delta}{3 + 4\delta^2}, \quad (70)$$

где

$$\delta = \frac{h_e(T_e - T)}{T_e [4k_0^{-1} k_B T - 2p(k_0)\Delta\mu_s]}, \quad (71)$$

$$h_e = \partial (\mu_2^e - \mu_1^0) / \partial T \Big|_{T=T_e}. \quad (72)$$

При выполнении условия (68) существуют два устойчивых равновесных состояния системы в температурном интервале  $[T_-, T_+]$ , где

$$T_{\pm} \equiv \frac{h_e \pm p(k_0)F\Delta\mu_s}{\Delta s_e + \ln [(1 \pm F)/(1 \mp F)]}, \quad (73)$$

$$F = \left[ 1 - 2k_B T_e / k_0 p(k_0)\Delta\mu_s \right]^{1/2}, \quad \Delta s_e = h_e / T_e.$$

Здесь не приводятся аналитические выражения для параметра порядка в устойчивых равновесных состояниях из-за их громоздкости. Температурная зависимость параметра порядка неустойчивого равновесного состояния в окрестности температуры  $T_e$  (при  $T_+ > T > T_-$ ) приближенно описывается выражениями (71), (72).

Нетрудно установить, что при  $T > T_e$  стабильным является состояние с параметром  $x < 1/2$ , а при  $T < T_e$  стабильно состояние, у которого  $x > 1/2$ . При  $T = T_e$  имеет место фазовый переход первого рода.

Когда происходит фазовый переход второго рода (условие (69)), в окрестности  $T_e$  справедливо следующее выражение для параметра порядка:

$$x = \frac{1}{2} \left( 1 + \sqrt{3(T_e - T)/T_e} \right) \text{ при } T < T_e \quad (74a)$$

$$x = \frac{1}{2} \left( 1 - \sqrt{3(T - T_e)/T_e} \right) \text{ при } T > T_e. \quad (74b)$$

Приведенные выше выражения для химического потенциала системы в смешанном состоянии проясняют (но, как будет показано, не исчерпывают) вопрос о существовании фазовых переходов при  $T = T_e$ . Как видно, при этой температуре действительно может существовать фазовый переход первого или второго рода. Вместе с тем (см. разд. 4) в дополнение к описанным выше фазовым переходам могут иметь место фазовые переходы, связанные с превращениями стекла и жидкости с изолированными зародышами новой фазы (изолированными каплями) в смешанное состояние.

Рассмотрим теперь термодинамику смешанного состояния при малой объемной доле жидкой фракции  $y \equiv 1 - x \ll 1$ . Для этого в соответствии со сделанным выше предположением положим в (62)  $r(x) = 1$ , после чего в результате вычислений, подобных выполненным при получении выражений (65), (66), нетрудно найти:

$$\mu_{\text{mix}}(P, T) = \mu_2^0(P, T) - k_B T k_0^{-1} y(1 - y), \quad (75)$$

$$y \equiv \exp \left\{ -k_0 [\mu_1^0 - \mu_2^0 + p(k_0)(\mu_s - \mu_1^0)] \right\}. \quad (76)$$

### 3.2. Удельный объем и энтропия смешанного состояния

Используя полученные в предыдущем разделе выражения для химического потенциала и равновесного значения параметра порядка, можно найти уравнение состояния и выражение для энтропии для системы в смешанном состоянии. Наибольший интерес представляет случай (67), когда фазовый переход первого рода не существует. При этом в том же приближении, что использовано при выводе (31), получается следующее уравнение состояния:

$$v \equiv (1 - x)v_1 + xv_2. \quad (77)$$

Здесь  $v_1$  и  $v_2$  — удельные объемы, приходящиеся на атом в жидкой и твердотельной компонентах соответственно.

Как видно, это выражение совпадает по виду с полученным в рамках капельной модели (31).

Для энтропии справедливо следующее выражение:

$$s = (1 - x)s_1 + xs_2 +$$

$$+ k_B k_0^{-1} [x \ln x + (1 - x) \ln (1 - x)], \quad (78)$$

где  $s_1$  и  $s_2$  — энтропии, приходящиеся на атом в жидкой и твердотельной компонентах соответственно. Последнее слагаемое описывает энтропию смешения.

Из приведенных выше выражений видно, что удельные объем и энтропия в смешанном состоянии являются взвешенными средними (с учетом вклада энтропии смешения в случае удельной энтропии) величинами.

Если измерить  $v_1(T)$  и  $s_1(T)$  при фиксированном давлении и столь высоких температурах, что величина  $x$  (66) пренебрежимо мала, и экстраполировать полученные зависимости в область низких температур, а величины  $v_2(T)$  и  $s_2(T)$  измерить для стекла несколько ниже температуры стеклования  $T_g$  и экстраполировать найденные зависимости в область температур выше  $T_g$ , то подстановка этих величин в (77) и (78) позволит найти параметр порядка  $x(T)$  эмпирическим путем.

### 3.3. Сжимаемость, теплоемкость и коэффициент теплового расширения смешанного состояния

Приведем выражения для измеряемых величин сжимаемости  $\kappa$ , теплоемкости  $C_p$  и коэффициента теплового расширения  $\alpha$ , которые выражаются через производные от  $v(P, T)$  и  $s(P, T)$  по  $P$  и  $T$ . Рассмотрим случай эргодичного смешанного состояния ( $r(x) = 0$ ). Из (77) и (78) следует

$$\begin{aligned} \kappa &= \frac{xv_1\kappa_1 + (1-x)v_2\kappa_2}{xv_2 + (1-x)v_1} + \\ &+ \frac{x(1-x)(v_1 - v_2)^2}{[xv_2 + (1-x)v_1][4k_0^{-1}T - 2p(k_0)\Delta\mu_s]} \equiv \\ &\equiv x\kappa_1 + (1-x)\kappa_2 + \\ &+ \frac{x(1-x)(v_1 - v_2)^2}{[xv_2 + (1-x)v_1][4k_0^{-1}T - 2p(k_0)\Delta\mu_s]}, \quad (79) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_p &= (1-x)C_{p1} + xC_{p2} + \\ &+ \frac{x(1-x) \{k_0(s_2 - s_1) + k_B \ln [x/(1-x)]\}^2}{k_0[1 - 2k_0p(k_0)x(1-x)\Delta\mu_s/T]}, \quad (80) \end{aligned}$$

$$\alpha = \frac{xv_1\alpha_1 + (1-x)v_2\alpha_2}{xv_2 + (1-x)v_1} +$$

$$+ \frac{x(1-x)(v_1 - v_2) \{k_0(s_2 - s_1) + k_B \ln [x/(1-x)]\}}{k_0[1 - 2k_0 p(k_0) x(1-x) \Delta\mu_s/T]} \quad (81)$$

Здесь  $\kappa_i = \partial \ln v_i / \partial P$ ,  $i = 1, 2$ .

Из приведенных выражений и (70), (74) видно, что  $\kappa$ ,  $C_p$  и  $\alpha$  являются монотонными функциями  $T$  при выполнении условия (67), но становятся бесконечными и терпят разрывы при  $T = T_e$  когда выполняется равенство (69).

При  $r(x) \neq 0$  выражения для  $\kappa$ ,  $C_p$  и  $\alpha$  становятся более громоздкими и поэтому здесь не приводятся.

### 3.4. Флуктуации параметра порядка

Представляет интерес описание величины флуктуаций параметра порядка  $x(T)$  в смешанном состоянии. Замечая, что флуктуации свободной энергии совокупности  $k$  атомов равны  $k_B T$ , т.е.

$$\langle [G(k) - \bar{G}(k)]^2 \rangle \equiv \langle \delta G(k)^2 \rangle = k_B T, \quad (82)$$

где

$$\bar{G}(k) = k\mu(P, T), \quad (83)$$

из (82) и равенства

$$2\langle \delta G(k)^2 \rangle = k \langle (x - \bar{x})^2 \rangle \partial^2 \mu / \partial x^2 \quad (84)$$

имеем

$$k \langle (x - \bar{x})^2 \rangle = 2k_B T / (\partial^2 \mu / \partial x^2). \quad (85)$$

Флуктуации параметра порядка, как видно из этого выражения, наиболее интенсивны в области температур, где вторая производная химического потенциала  $\partial^2 \mu / \partial x^2$  мала. Приведем в явном виде выражение для  $\langle (x - \bar{x})^2 \rangle$  при условии (67), положив параметр неэргодичности равным нулю ( $r(x) = 0$ ):

$$k \langle (x - \bar{x})^2 \rangle = \frac{2k_B T \bar{x}(1 - \bar{x})}{k_0^{-1} k_B T - 2p(k_0) \Delta\mu_s \bar{x}(1 - \bar{x})}. \quad (86)$$

Отсюда видно, что величина  $k \langle (x - \bar{x})^2 \rangle$  становится сколь угодно большой, когда выполнено условие (69) и  $T$  стремится к  $T_e$ .

## 4. Фазовые переходы, связанные с образованием смешанного состояния

В предыдущих двух разделах получены выражения для свободной энергии системы, находящейся в различных СС. Капельная модель описывает стекло (жидкость) при наличии в ней зародышей жидкой (твердотельной) фазы в виде

изолированных капель. В смешанном состоянии капли той и другой фаз могут сливаться и перемешиваться, образуя как конечные, так и бесконечные кластеры. В [29,30] МСС применялась для описания смешанного состояния. Там же показано, что весьма вероятно наличие слабых фазовых переходов первого рода у порогов протекания жидкой фазы в стекле и твердотельной фазы в жидкости. Несмотря на то что с образованием протекающего кластера связан параметр порядка (вероятность атома принадлежать протекающему кластеру) и скейлинговые законы, характерные для фазовых переходов второго рода, прямая связь задачи протекания с задачей о термодинамических фазовых переходах пока не исследована с достаточной полнотой (см. [38]).

Здесь мы приведем более последовательное, чем в работе [30], рассмотрение вопроса о фазовых переходах, связанных с образованием смешанного состояния. Сравнивая выражения для свободных энергий системы в различных СС, можно установить области устойчивости смешанного состояния, а также стекла и жидкости (с учетом вклада гетерофазных флуктуаций).

Проведем вначале сравнение химических потенциалов жидкости и смешанного состояния. Воспользуемся для этого приближенными выражениями (58), (59) и (65), (66), справедливыми при малой доле твердотельных кластеров. Чтобы различать смешанное и капельное состояния, снабдим параметр порядка  $x$  индексами « $m$ » и « $d$ », так что  $x_d$  определено выражением (59), а  $x_m$  — выражением (66).

Приравняв химические потенциалы

$$\mu_1(P, T) = \mu_{\text{mix}}(P, T) \quad (87)$$

и решая полученное уравнение относительно  $T$ , находим температуру перехода  $T_{t1}(P)$ . Ниже этой температуры смешанное состояние является стабильным, а капельное состояние жидкости метастабильно или нестабильно. Жидкость стабильна при  $T > T_{t1}$ . При  $T = T_{t1}$  в общем случае существует фазовый переход первого рода. Этот переход связан с изменением топологической структуры твердотельных кластеров в жидкости: изолированные зародыши малых размеров объединяются в большие кластеры и примерно при  $x = x_c \cong 0,15$  образуется протекающий кластер. Оценки показывают, что  $x_m \cong x_c$  при  $T = T_{t1}$ . При этом  $x_d \cong 0,1$ , так что высказанное в [1] утверждение о существовании слабых фазовых переходов первого рода у

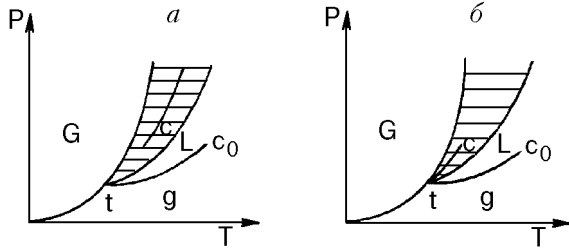


Рис. 1. Схематические фазовые диаграммы аморфных фаз:  $G$  – стекло,  $L$  – жидкость,  $g$  – газ, область существования смешанного состояния заштрихована,  $c_0$  – критическая точка системы газ–жидкость,  $c$  – критическая точка системы жидкость–некристаллическое твердое тело,  $t$  – тройная точка. Показаны случаи при  $\partial\Delta\mu_s/\partial P > 0$  (а) и  $\partial\Delta\mu_s/\partial P < 0$  (б).

порогов протекания в смешанном состоянии может считаться обоснованным.

Приведем грубую оценку  $T_{t1}$ , справедливую при  $p(k_0)\Delta\mu_s < 2k_B T_e/k_0$ :

$$T_{t1} \cong T_e + \left[ \frac{2k_B T_e/k_0 - p(k_0)\Delta\mu_s}{\Delta s_e} \right]. \quad (88)$$

Как видно, температура  $T_{t1} > T_e$ . При  $\Delta\mu_s = 0$  температура перехода  $T_{t1}$  близка к  $T_e$ .

Приравнявая  $\mu_g$  (58) и  $\mu_{\text{mix}}$  (75)

$$\mu_g(P, T) = \mu_{\text{mix}}(P, T), \quad (89)$$

найдем температуру перехода стекла в смешанное состояние  $T_{t2}$ . При пренебрежимо малых значениях  $\Delta\mu_s$  температура  $T_{t2}$  оказывается близкой к  $T_{gl}$  и с уменьшением  $\Delta\mu_s < 0$  сдвигается в область более низких температур. Для этого случая справедлива следующая оценка:

$$T_{t2} \leq T_{gl}. \quad (90)$$

При  $T = T_{t2}$  также в общем случае происходит слабый фазовый переход первого рода, связанный с превращением стекла в смешанное состояние, причем в смешанном состоянии формируется протекающий жидкий кластер.

Таким образом, смешанное состояние является особой фазой стеклюющейся жидкости, в которой сосуществуют бесконечные (взаимно протекающие) жидкий и некристаллический твердотельный кластеры. Температурный интервал  $[T_{t2}, T_{t1}]$ , в котором существует смешанное состояние, определяется величиной конфигурационной энтропии и оказывается весьма широким, когда химический потенциал атомов в поверхностном слое твердотельных зародышей мал по сравнению с  $2k_B T_e/k_0$ . В частности,  $T_{t1}$  может превосходить температуру кристаллизации жидкости. В этом

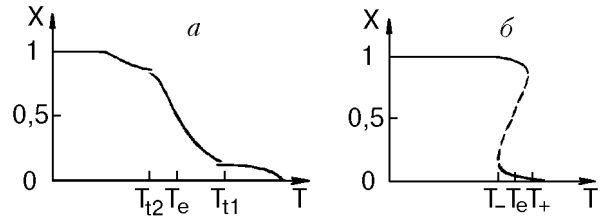


Рис. 2. Схематическое изображение температурных зависимостей параметра порядка при  $p(k_0)\Delta\mu_s < 2T_e k_0^{-1}$  (а) и при  $p(k_0)\Delta\mu_s > 2T_e k_0^{-1}$  (б).

случае переход в смешанное состояние происходит в нормальной (не переохлажденной) жидкости.

Кроме того, при выполнении условия (68) существуют две фазы в смешанном состоянии: высокотемпературная, с малой долей твердотельной фракции ( $x < 1/2$ ), и низкотемпературная, в которой доля твердотельной фракции превышает  $1/2$ . Фазовый переход, происходящий при  $T = T_e$ , сопровождается скачкообразным изменением доли твердотельной фракции.

## 5. Фазовые диаграммы и температурная зависимость параметра порядка

Выше определены области стабильности капельных состояний, жидкого и твердотельного, а также область стабильности смешанного состояния. В том случае, когда в области существования смешанного состояния выполняется условие (68), линия  $T = T_e(P, T)$  является границей, разделяющей области стабильности высокотемпературной и низкотемпературной фаз на плоскости  $(P, T)$ . На рис. 1 приведены схематические изображения фазовых диаграмм, построенных на основе этих результатов. Напомним, что область стабильности кристаллической твердотельной фазы здесь не показана.

Температурные зависимости параметра порядка при постоянном давлении показаны на рис. 2. Видны слабые скачки параметра порядка у порогов протекания жидкого и твердотельного кластеров. Из (87) и (89) следует, что величина скачка параметра порядка примерно равна квадрату его значения, т.е. составляет около 0,02.

## 6. Обсуждение

В этом разделе полученные выше результаты описания термодинамики капельных и смешанного состояний сравниваются с



упомянутыми во введении предшествующими результатами, полученными в других подходах. На качественном уровне использованные здесь представления о природе и структуре стеклообразующих жидкостей и стекол согласуются с теми, которые высказывались различными авторами на протяжении многих десятилетий. Что же касается конструктивного содержания различных подходов, то здесь расхождений оказывается гораздо больше. Путем сравнения результатов удается лучше выяснить достоинства и недостатки разных моделей и подходов.

### 6.1. Подход Адама—Гиббса—ДиМарцио

Как уже отмечено во введении, в этом подходе считается, что уменьшение конфигурационной энтропии переохлажденной жидкости связано с образованием кластеров, обладающих убывающей с температурой удельной (на молекулу) конфигурационной энтропией, которую можно представить в следующем виде:

$$\zeta = \Delta C_p(T - T_c)/T_g, \quad (91)$$

где  $T_c$  — температура, при которой энтропии жидкости и кристалла равны, т.е. температура Кауцманна.

В нашем рассмотрении уменьшение конфигурационной энтропии описывается параметром нарушения эргодичности  $r(x)$ , температурная зависимость которого в окрестности  $T_g$ , по-видимому, может быть представлена в линеаризованном виде (91). При этом, однако, постоянная  $T_c$  не может иметь какого-либо физического смысла. Аналогичное мнение высказывалось относительно температуры Кауцманна и другими авторами (см., например, [20]).

### 6.2. Модель двух состояний

Если трактовать два структурных состояния молекул в МДС как относящиеся к твердотельной и жидкой фракциям, то качественно эта модель близка к модели смешанного состояния. Как отмечалось, в МДС постулируется формула вида (31) или (77), которая с хорошей точностью описывает удельный объем как в капельной модели, так и в модели смешанного состояния. Температурная зависимость параметра порядка  $x$  в МДС описывается следующим выражением:

$$x(T) = \frac{\exp[-h(1 - T/T_e)\beta]}{1 + \exp[-h(1 - T/T_e)\beta]}. \quad (92)$$

Здесь  $T_e = h/s$ , а  $h$  и  $s$  — разности энтальпии и энтропии в двух состояниях, получаемые из подгонки экспериментальных данных.

Выражение (92) может быть получено путем минимизации по  $x$  химического потенциала субстанции, в которой молекулы могут пребывать в двух состояниях:

$$\mu(P, T) = (1 - x)\mu_1 + x\mu_2 + k_B T [x \ln x + (1 - x) \ln (1 - x)]. \quad (93)$$

Сравнивая (62) и (93), можно видеть, что эти выражения совпадают при  $\Delta\mu_s = 0$ ,  $k_0 = 1$  и  $r(x) = 0$ .

Модель двух состояний имеет смысл, если каждая молекула является статистически независимой и может пребывать в двух различных структурных состояниях. Это предположение оправданно только в том случае, если межмолекулярные взаимодействия можно с хорошей точностью заменить некоторым средним полем. Очевидно, предположение неверно, если переохлажденная жидкость содержит в сравнимых количествах твердотельную и жидкую фракции. В этом случае ввести единое среднее поле невозможно. Вместе с тем, как уже отмечалось, МДС с успехом используется для интерпретации и численных подгонок экспериментальных данных. Это означает, что выражение вида (92) хорошо аппроксимирует поведение параметра порядка при надлежащем выборе подгоночных параметров. Этим же свойством должно обладать и полученное в рамках МСС выражение (70). Чтобы сравнить (70) и (92), представим последнее в виде разложения по отклонениям температуры от  $T_e$ . В результате получим

$$x = \frac{1}{2} + \frac{3\delta}{3 + 4\delta^2}, \quad (94)$$

$$\delta = h(T - T_e)/4k_B T T_e. \quad (95)$$

Замечая, что соотношение (71) можно представить в виде

$$\delta \equiv \frac{h_e(T - T_e)}{4k_B T T_e (k_0^{-1} - \rho(k_0) \Delta\mu_s / 2k_B T_e)} \equiv \frac{\tilde{h}_e(T - T_e)}{4k_B T T_e}, \quad (96)$$

видим, что выражения (71) и (92) по виду мало отличаются друг от друга в широком температурном интервале, если  $\rho(k_0)\Delta\mu_s < 2k_B T_e k_0^{-1}$  и  $h = h_e$ . Из (96) следует, что с ростом  $\Delta\mu_s$  величина  $\tilde{h}_e$  возрастает и становится бесконечной в критической точке при

$p(k_0)\Delta\mu_s = 2k_B T_e k_0^{-1}$ . Как видно, при выполнении условия (67) МДС дает выражение для  $x$  близкое по виду к тому, которое получено в рамках МСС. Если же это условие не выполнено, то МДС приводит к качественно отличающимся результатам, так как фазовые переходы при  $T = T_e$  в этой модели невозможны.

При  $k_0 \approx 10-15$  энтропия смешения оказывается малой по сравнению с таковой, фигурирующей в МДС, где обычно полагается  $k_0 = 1$ . Следовательно, в МДС вклад в свободную энергию члена, пропорционального энтропии смешения, оказывается завышенным.

Заметим, что кооперативные явления (например,  $\alpha$ -релаксация и образование кластера Фишера в переохлажденной жидкости) не могут найти последовательного объяснения в рамках МДС. В самом деле, движущая сила образования кластера Фишера зависит от вклада межфазных границ в свободную энергию системы, но в МДС этот вклад полагается равным нулю.

### 6.3. Модель свободного объема

Термодинамика стекол и переохлажденных жидкостей в рамках модели свободного объема описана в [22,23]. В этом подходе вводятся твердотельные и жидкоподобные атомные ячейки (полиэдры Вороного). Объем твердотельной ячейки  $v_0$  близок к таковому в кристалле. Жидкоподобные ячейки содержат избыточный (свободный) объем  $v_{fi} = v_i - v_0$ . Здесь  $v_i$  — объем полиэдра Вороного  $i$ -го атома. Предполагается, что свободная энергия атома включает колебательную энтропию и зависит только от  $v_{fi}$ . Кроме того, определяется кооперативная (коммунальная) энтропия  $S_c$ , в которую вносят вклад атомные конфигурации жидких кластеров. Жидкие кластеры состоят из связанных жидкоподобных ячеек, причем число ячеек в кластере равно или превышает  $v_0/\bar{v}_f$ , где  $\bar{v}_f$  — средний свободный объем на жидкоподобную ячейку. (В наших обозначениях  $v_0/\bar{v}_f = k_0$ ). Основным свойством  $S_c$  является то, что эта величина зависит от  $y$ , доли атомов, принадлежащих жидким кластерам, и быстро возрастает с образованием и ростом протекающего кластера у порога протекания.

Химический потенциал системы (см. (41) в [22]) можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} \mu = & y\mu_1 + (1-y)\mu_2 - TS_c + \\ & + k_B T \left[ y \ln y + (1-y) \ln (1-y) \right]. \end{aligned} \quad (97)$$

Здесь использованы принятые в настоящей статье обозначения. Химические потенциалы  $\mu_1$  и  $\mu_2$ , зависящие от объема и температуры величины, получены в рамках выбранной модели [22].

Наиболее существенными являются следующие результаты развитой теории:

- на пороге протекания жидкого кластера имеет место фазовый переход;
- это фазовый переход первого рода, порождаемый быстрым ростом  $S_c$  за порогом протекания.

Обратим внимание на то, что химический потенциал (97) близок по форме к тем, которые использованы для описания капельного и смешанного состояний (см. (62)). В самом деле, если положить в (62)  $r(y) \zeta_2(1-y) \equiv S_c(y)$ ,  $k_0 = 1$  и пренебречь вкладом межфазных границ, то выражения (62) и (97) совпадают. Как видно, вклад энтропии смешения в (97) завышен и границы жидкость—твердое тело не учтены. Тем не менее качественно термодинамика системы в МСС подобна той, которая описана Коэном и Грестом в [22].

### 6.4. Теория самоформирующихся фрустрационно ограниченных доменов

Термодинамическая теория переохлажденных жидкостей, основанная на предположении о том, что система обладает «исключенной» критической точкой, предложена в [21]. Предполагается, что в широком температурном интервале, включающем область существования переохлажденной жидкости и достигающем области выше температуры кристаллизации, поведение жидкости близко к критическому. Причиной ближнего упорядочения являются межмолекулярные силы, но порождаемый ими ближний порядок таков, что оказывается несовместимым с дальним упорядочением и образованием протяженной твердотельной структуры. Например, если межмолекулярные силы приводят к формированию некристаллических икосаэдрических кластеров, то слияние последних в единую структуру невозможно из-за роста механических напряжений с увеличением размеров твердотельного зародыша. В отсутствие этих накапливающихся напряжений следовало бы ожидать наличия критической точки, связанной с дальним упорядочением доменов. Фрустрации исключают возможность появления этой точки, но поведение системы остается близким к критическому. Предположение о наличии фрустрационно ограниченных доменов

(твердотельных зародышей) в переохлажденных жидкостях использовалось также Маломужем (см. [39,40]) при описании релаксационных явлений в стеклообразующих жидкостях.

В предположении, что в отсутствие фрустраций критическая точка существовала бы при некоторой температуре  $T^*$ , в [21] предложен скейлинговый закон для размера фрустрационно ограниченных доменов  $R_d : R_d \sim \epsilon^{\nu}$ ,  $\nu > 1$  при  $\epsilon = (T - T^*)/T^*$ . Предложена также качественная фазовая диаграмма системы на плоскости  $(T, K)$ , где  $K$  — так называемый фрустрационный параметр, не имеющий пока конструктивного определения.

В действительности термодинамика жидкости, содержащей фрустрационно ограниченные домены, изучена слабо. Основным в предложенной модели является качественное предположение о том, что термодинамика переохлажденной жидкости определяется локально упорядоченными кластерами и что существует характерная температура перехода  $T^*$ , ниже которой проявляются кооперативные процессы.

На качественном уровне предложенное в настоящей работе описание термодинамики стеклообразующей жидкости напоминает модель фрустрационно ограниченных доменов тем, что здесь также есть подобная  $T^*$  характерная температура  $T_{t1}$ , ниже которой система находится в смешанном состоянии. Термодинамика смешанного состояния определяется свойствами твердотельных и жидких кластеров, а динамические процессы по этой причине должны носить кооперативный характер. Что касается критичности поведения системы в окрестности  $T_{t1}$  и связанных с нею скейлинговых соотношений, то они действительно имеют место в смешанном состоянии у порогов протекания жидкого и твердотельного кластеров, поскольку само появление протекания связано с фазовым переходом [38]. Параметром порядка при этом является вероятность принадлежности атома бесконечному кластеру. Для термодинамических фазовых переходов следует, вероятно, ожидать наличия слабого фазового перехода первого рода при  $T = T_{t1}$  (см. разд. 4).

### Заключение

При изучении вклада гетерофазных флуктуаций в свободную энергию жидкости и стекол установлено, что наряду с капельными (где гетерофазные флуктуации находятся в виде изолированных капель) существует также

смешанное состояние, в котором сосуществуют бесконечные жидкий и некристаллический твердотельный кластеры. Переходы из капельных состояний в смешанное являются фазовыми переходами в том смысле, что в смешанном состоянии наряду с  $x(T)$  отличны от нуля два параметра порядка — вероятности принадлежности атомов бесконечным жидкому и твердотельному кластерам. В капельном же состоянии только один из этих параметров порядка отличен от нуля. Вблизи порога протекания для величин, зависящих от топологии бесконечного кластера, следует ожидать наличия универсальных скейлинговых законов. Поскольку в использованных здесь моделях свободная энергия системы не зависит явно от упомянутых параметров порядка, прямая связь между протеканием и фазовыми переходами не обнаруживается. Вместе с тем удалось показать, что капельные состояния становятся термодинамически невыгодными при объемной доле капель, близкой к порогу протекания в континуальном приближении. С другой стороны, при малых объемных долях гетерофазных флуктуаций вычисленная в МСС свободная энергия становится выше, чем свободная энергия капельного состояния. Это позволяет утверждать, что в общем случае следует ожидать наличия слабого фазового перехода первого рода у порога протекания.

Важным является то обстоятельство, что в капельном состоянии в пределах довольно широких температурных интервалов объемные доли гетерофазных флуктуаций сравнительно велики ( $\sim 0,05-0,1$ ), что доступно для прямого экспериментального обнаружения.

Сравнение полученных выражений для уравнений состояния, коэффициентов сжимаемости, теплового расширения, а также для теплоемкости с экспериментальными данными позволит установить связь между термодинамическими и структурными характеристиками стеклообразующих жидкостей и стекол.

Выражаю глубокую благодарность профессору Э. В. Фишеру за многочисленные плодотворные дискуссии, способствовавшие выполнению исследований, результаты которых представлены в настоящей статье.

Эта работа была частично поддержана Международной Соросовской программой поддержки образования, грант N SPU062003, и Украинским научно-технологическим центром, проект 442.

1. А. С. Бакай, *ФНТ* **20**, 469 (1994); *ФНТ* **20**, 477 (1994).
2. R. G. Palmer and D. L. Stein, In: *Relaxation in Complex Systems*, K. L. Ngai (ed.), N. Y. (1985).
3. R. Palmer, *Adv. Phys.* **31**, 669 (1982).
4. Я. И. Френкель, *ЖЭТФ* **9**, 95 (1939).
5. Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей*, Наука, Ленинград (1975), гл. 7.
6. A. R. Ubbelohde, *Melting and Crystal Structure*, Clarendon Press, Oxford (1965).
7. M. E. Fisher, *Physics* **3**, 255 (1967).
8. G. Adam and J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **43**, 139 (1965); J. H. Gibbs and E. DiMarzio, *J. Chem. Phys.* **28**, 807 (1958).
9. F. H. Stillinger, *J. Chem. Phys.* **89**, 6461 (1988).
10. T. R. Kirkpatrick, D. Thirumalai, and P. G. Wolynes, *Phys. Rev.* **A40**, 1045 (1989).
11. E.-J. Donth, *Relaxation and Thermodynamics in Polymers*, Akademie-Verlag, Berlin (1992).
12. М. В. Влькенштейн, О. Б. Птицын, *ЖТФ* **26**, 2204 (1956).
13. О. В. Мазурин, *Стеклование*, Наука, Ленинград (1986).
14. P. V. Macedo, W. Capps, and T. A. Litovitz, *J. Chem. Phys.* **44**, 3357 (1966).
15. C. A. Angel and J. Wong, *J. Chem. Phys.* **53**, 2053 (1970).
16. C. A. Angel and K. J. Rao, *J. Chem. Phys.* **57**, 470 (1972).
17. T. Tomida and T. Egami, *Phys. Rev.* **B52**, 3290 (1995).
18. S. A. Kivelson, X.-L. Zhao, D. Kivelson, T. Fischer, and C. M. Knobler, *J. Chem. Phys.* **101**, 2391 (1994).
19. P. H. Poole, F. Sciortino, T. Grande, H. E. Stanley, and C. A. Angel, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1632 (1994).
20. C. A. Angel, *Science* **267**, 1924 (1995).
21. D. Kivelson, S. A. Kivelson, X.-L. Zhao, Z. Nussinov, and G. Trajns, *Physica* **A219**, 27 (1995).
22. M. H. Cohen and G. S. Grest, *Phys. Rev.* **B20**, 1077 (1979).
23. M. H. Cohen and G. S. Grest, *Phys. Rev.* **B26**, 6313 (1982).
24. B. Gerhartz, G. Meier, and E. W. Fischer, *J. Chem. Phys.* **92**, 7110 (1989).
25. E. W. Fischer, G. Meier, T. Rabinau, A. Patkowski, W. Steffen, and W. Thonnes, *J. Non-Cryst. Solids* **131-133**, 134 (1991).
26. E. W. Fischer, *Physica* **A201**, 183 (1993).
27. I. Cohen, A. Ha, X.-L. Zhao, T. Fischer, M. J. Strouse, and D. Kivelson, *J. Phys. Chem.* **100**, 8518 (1996).
28. X.-L. Zhao and D. Kivelson, *J. Phys. Chem.* **99**, 6721 (1995).
29. A. S. Bakai, in: *Glassy Metals III*, H. Beck and H.-J. Güntherodt (eds.), Springer, Heidelberg (1994), p. 209.
30. А. С. Бакай, *ФНТ* **22**, 956 (1996).
31. Н. В. Алексеечкин, А. С. Бакай, Н. П. Лазарев, *ФНТ* **21**, 565 (1995).
32. А. Ф. Андреев, *ЖЭТФ* **45**, 2064 (1964).
33. J. D. Gunton, M. San Miguel, P. S. Sanhi, in: *Phase Transitions*, v. 8, C. Domb and J. L. Lebovitz (eds.), Academic Press, NY (1983), p. 267.
34. H. Sher and R. Zallen, *J. Chem. Phys.* **53**, 3759 (1970).
35. R. Zallen and H. Sher, *Phys. Rev.* **B4**, 4471 (1971).
36. E. Rapoport, *J. Chem. Phys.* **48**, 1433 (1968).
37. P.-J. de Gennes, *Scaling Concepts of Polymer Physics*, Cornell Univ. Press, London (1978).
38. D. Stauffer, *Phys. Rep.* **54**, 3 (1979).
39. Н. П. Маломуж, С. Б. Пелишенко, *УФЖ* **35**, 388 (1990).
40. N. P. Malomuzh and S. B. Pelishenko, *Phys. Lett.* **154**, 269 (1991).

## On thermodynamics of supercooled liquids and glasses

A. S. Bakai

Theomodynamics of glass-forming liquids and glasses is considered taking into account the contributions of heterophase fluctuations to free energy. The heterophase fluctuations in liquids are nuclei of non-crystalline solids. In glass the heterophase fluctuations are nuclei of liquid. The crystalline solid state is not considered. The droplet approach and the mixed state model are applied to describe free energy. It is shown that there exist three regions of stability of different structure states of the system in the plane  $(P, T)$ . Two of them are the stability regions of the droplet structure states. In the third one the mixed state is stable. In the droplet states the heterophase fluctuations exist as isolated droplets. In the mixed state two infinite percolating clusters (solid and liquid) are coexisting. The widths of the temperature interval,  $[T_{t1}, T_{t2}]$ , where the mixed state is stable increase with the growth of the configurational entropy (complexity) of the non-crystalline solid fraction. In the frame of the approach used weak 1st order phase transitions are revealed at  $T = T_{t1}$  and  $T = T_{t2}$ . It is shown that in the mixed state the 1st order or 2nd order phase transitions are possible. The criteria of these phase, transitions are obtained. Equations of state and expressions of thermodynamic quantities (entropy, specific heat capacity, compressibility and thermal expansion coefficient) in the droplet and mixed states are derived.