

УДК 538.913

ПЛАВЛЕНИЕ ПРИ СОХРАНЕНИИ ЛОКАЛЬНОГО ПОРЯДКА© 2020 г. Л. Д. Сон^{a, b, c, *}, Г. М. Русаков^{a, b, d}^aУральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия^bУральский государственный педагогический университет, Екатеринбург, Россия^cУральский технический институт связи и информатики, Екатеринбург, Россия^dИнститут физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: ldson@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.05.2019 г.

После доработки 06.06.2019 г.

Принята к публикации 17.07.2019 г.

Для простых веществ, ближний порядок в которых не меняется при плавлении, предлагается феноменологическая статистическая модель, основанная на статистике локальных ориентаций, которые описываются полем элементов группы вращений. Показано, что модель приводит к универсальной теории плавления с одним феноменологическим параметром, которая адекватна как в трехмерном, так и двумерном случае.

Ключевые слова: плавление, ближний порядок, группа вращений

DOI: 10.31857/S0235010620010077

ВВЕДЕНИЕ

При переходе простого (однокомпонентного) вещества из кристаллического состояния в жидкое, локальный порядок может довольно сильно измениться (например, при плавлении германия и кремния), а может и сохраниться, как у многих металлов. В данной работе мы обсуждаем второй случай. Если локальный порядок сохраняется, то плавление можно представить как потерю глобального ориентационного порядка из-за спонтанного увеличения количества топологических дефектов — дислокаций и дисклинаций. Для двумерных кристаллов такой подход является традиционным. Он основан на теории топологических фазовых переходов Березинского–Костерлица–Таулесса [1, 2], которая была применена к двумерному плавлению Нельсоном и Гальпериным [3]. В этой теории плавление представляется как последовательность двух непрерывных фазовых переходов, приводящих к появлению в системе свободных сначала дислокаций, а потом дисклинаций. Между этими переходами может существовать т.н. гексатическая фаза, в которой трансляционные корреляции спадают экспоненциально, а ориентационные — по степенному закону. Для детального изучения можно рекомендовать обзор [4].

Для трехмерных систем такой подход также существует [5, 6], несмотря на то, что в трехмерном веществе топологические дефекты являются не точками, а линиями, что создает математические трудности. В рамках подхода показано, что плавление может быть представлено как появление в системе посредством перехода первого рода равновесной сети топологических дефектов бесконечной длины.

Основным предположением теории как в двумерном, так и в трехмерном случае является то, что плотность дефектов как в упорядоченном состоянии (кристалле), так и в разупорядоченной среде (жидкости) является небольшой — только в этом случае ста-

тистически значимые конфигурации системы можно описать в терминах областей с хорошо определенным локальным порядком, и дефектов, где этот порядок нарушен; последние организованы в одномерные (в трехмерных системах) и точечные (в двумерных) дефекты, и обеспечивают когерентное сопряжение между собой упорядоченных кластеров. Вакансии в системе также присутствуют, но они могут быть представлены как пара близких дислокаций (в двумерной системе) или как малая дислокационная петля (в трехмерной). При выполнении этого предположения конфигурации конденсированной системы (как кристаллической, так и жидкой) оказываются параметризованы двумя полями: полем ориентаций локально упорядоченных областей и полем плотности топологических дефектов. Такое возможно отнюдь не для всех веществ, а только для тех, в которых локальный порядок во-первых, не меняется при плавлении, а во-вторых, область, занимаемая локально упорядоченным веществом, является связной как в кристалле, так и в жидкости. Возможность последнего утверждения была проверена в работе [7], где в результате численного моделирования было показано, что не очень большая плотность линейных дефектов приводит к функции радиального распределения, характерной для жидкости, так что для расчетов термодинамических величин можно использовать традиционный [8, 9] формализм.

Поля локальных ориентаций и плотности дефектов не являются независимыми и связаны условием совместности [6], так что можно оставить только одно из них. В [5, 6] рассматривалась статистика дефектов, но было показано, что возможна также формулировка, основанная на статистике ориентаций. В несколько огрубленном виде она представлена в [10]. В настоящей работе мы даем ее усовершенствованный вариант.

ПЛАВЛЕНИЕ В РАМКАХ МОДЕЛИ ПОТТСА

Общий вид теории, основанной на статистике ориентаций, приведен в [10], и выглядит следующим образом. Пусть в каждой точке пространства задана ориентация локального порядка, так что мы имеем поле $U(\mathbf{r})$ — элементов группы вращений (двумерных или трехмерных, согласно размерности пространства). Для того, чтобы применить статистику Гиббса, нам необходимо записать энергию системы как функционал этого поля (эффе́ктивный гамильтониан), а затем вычислить статсумму:

$$H_{\text{eff}}\{U\} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' U(\mathbf{r}) \hat{K}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') U(\mathbf{r}'), \quad Z = \int DU \exp\left(-\frac{H_{\text{eff}}\{U\}}{T}\right). \quad (1)$$

В [11] было показано, как можно получить (1) из микроскопической модели путем суммирования по конфигурациям дефектов, обеспечивающих данное поле ориентаций. Для исследования модели (1) в [10] было использовано простое, но эффективное приближение. Вместо непрерывной группы рассматривалось разбиение группового пространства на n ориентационных ячеек, так что ориентация каждого кластера задавалась грубо — указывался лишь номер ячейки. При этом ядро взаимодействия \hat{K} конструировалось следующим образом. Если в соседствующих кластерах ориентации совпадали (попадали в одну ориентационную ячейку), то выигрыш в энергии составлял $-J$. Если ориентации были разными, то энергия приравнивалась к нулю. Величина J представляет собой энергию дефектов, которые нужно создать, чтобы обеспечить разориентацию соседних локальных кластеров. Таким образом, параметры J, n характеризуют глубину и ширину ориентационного взаимодействия. Нетрудно заметить, что получившаяся модель представляет собой модель Поттса с n состояниями. Ее свойства легко исследовать в приближении среднего поля. Очевидно, что основное состояние системы — когда все локальные ориентации одинаковы (попадают в одну ориентационную ячейку). Оно реализуется при нулевой температуре. С ростом температуры появляется вероятность попасть в другую ячейку, но по-прежнему вероятность попасть в выделенную ячейку $\omega \sim 1$, а остальные — равновероятны, и вероятность по-

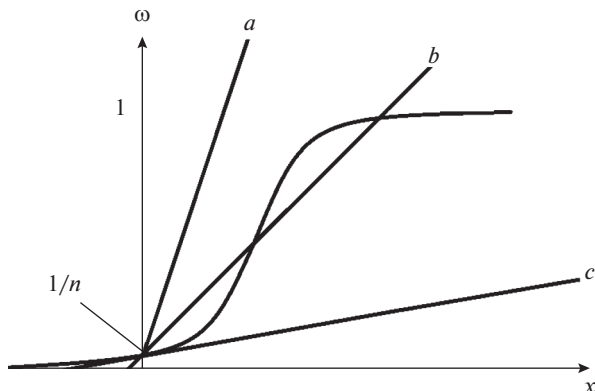


Рис. 1. Графическое решение уравнения (3) при различных температурах. Ордината решения дает вероятность ω .

часть в них $\frac{1-\omega}{n-1}$. Рассматривая некоторый кластер и полагая, что соседние с ним распределены по ориентациям в соответствии с этими вероятностями, получаем, что его энергия равна $-Jv\omega$, если его ориентация попадает в выделенную ячейку, и $\frac{Jv(1-\omega)}{n-1}$ в остальных $n-1$ случаях. Здесь v — количество ближайших соседей. Поскольку локальный кластер так же, как и система в целом, подчиняется статистике Гиббса, получаем уравнение

$$\omega = \frac{\exp\left(\frac{Jv}{T}\omega\right)}{\exp\left(\frac{Jv}{T}\omega\right) + (n-1)\exp\left(\frac{Jv(1-\omega)}{T(n-1)}\right)}. \quad (2)$$

Обозначив $x = \frac{Jv(n\omega-1)}{T(n-1)}$, перепишем это уравнение в удобном для графического решения виде

$$\frac{T(n-1)}{Jvn}x + \frac{1}{n} = \frac{1}{1 + (n-1)\exp(-x)}. \quad (3)$$

Графическое решение представлено на рис. 1.

При высокой температуре (кривая a) существует только одно решение $\omega = \frac{1}{n}$ (все ориентации равновероятны, что соответствует жидкости). При температуре $T_c = \frac{Jv(n-2)}{2(n-2)\ln(n-1)}$ (кривая b) происходит переход к решению $\omega \sim 1$ (кристалл), которое устойчиво при низких температурах. Несмотря на очевидную грубость, модель качественно неплохо описывает плавление: оно представляется переходом первого рода, причем кристалл можно перегреть лишь на малую величину, в то время как жидкость можно значительно переохладить. Основные недостатки модели — наличие низкотемпературной точки абсолютной неустойчивости жидкости (кривая c на рис. 1), что приводит к невозможности аморфного состояния, а также идентичное описание плавления в двумерном и трехмерном случаях. Ниже мы предлагаем решение модели (1), свободное от этих недостатков. Отметим, что идея такого решения была предложена в [10].

ИНТЕГРИРОВАНИЕ ПО ГРУППЕ И ПРИБЛИЖЕНИЕ СРЕДНЕГО ПОЛЯ

В модели (1) $U(\mathbf{r})$ – элемент группы вращений в представлении унитарных матриц

$$U_{ij}(\mathbf{r}) = \mathbf{e}'_i(\mathbf{r})\mathbf{e}_j, \quad \det U = 1, \quad (4)$$

где $\mathbf{e}'_i(\mathbf{r})$ – векторы базиса, соответствующего ориентации локального порядка в точке \mathbf{r} , а \mathbf{e}_j – векторы глобального базиса. Используем преобразование к сопряженному полю Ω :

$$Z = \int D\Omega DU \exp\left(-\frac{H\{U, \Omega\}}{T}\right), \quad (5)$$

$$H\{U, \Omega\} = \frac{T}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \Omega(\mathbf{r}) \hat{K}^{-1}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \Omega(\mathbf{r}') + \int d\mathbf{r} \text{Sp} \Omega U.$$

Теперь необходимо вычислить локальный интеграл по группе вращений

$$F(\Omega) = \int dU \exp(\text{Sp} \Omega U) \quad (6)$$

с использованием инвариантной меры на группе. Такой интеграл вычислен в [12]:

$$F(\Omega) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{2(\det \Omega)^k}{k!(k+1)! \dots (k+d-1)!}, \quad (7)$$

где d – размерность пространства. Поле Ω является свободным, можно функциональный интеграл по нему вычислить методом перевала, что соответствует приближению среднего поля. Для средней Ω естественно предположить изотропный вид $\langle \Omega_{ij} \rangle = \delta_{ij}$, тогда средняя матрица поворота тоже изотропна:

$$\langle U_{ij} \rangle = \frac{1}{T} \sum_{k,l} \int d\mathbf{r}' K_{ijkl}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \langle \Omega_{kl} \rangle = y \delta_{ij}. \quad (8)$$

Обозначив

$$K = \frac{1}{d} \sum_{i,j,k,l} \int d\mathbf{r}' K_{ijkl}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta_{ij} \delta_{kl}, \quad (9)$$

получим удельный термодинамический потенциал среднеполевой теории в виде:

$$f = \frac{T}{2K} x^2 + \ln \Phi_d(x), \quad \Phi_d(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{2x^{kd}}{k!(k+1)! \dots (k+d-1)!}. \quad (10)$$

Минимизация (10) по x дает уравнение на однородное перевальное значение:

$$\frac{T}{K} x = \frac{\Phi'_d(x)}{\Phi_d(x)}. \quad (11)$$

Для двумерной системы $\Phi_2(x)$ есть модифицированная функция Бесселя нулевого порядка, и уравнение (11) предсказывает переход второго рода при температуре $T_c = K$ от упорядоченной фазы ($x \neq 0, y \sim 1$) к разупорядоченной ($x = 0, y = 0$). Нетрудно, однако, заметить, что в двумерной системе модель (1) в предположении (8) представляет собой известную XU модель, свойства которой известны (см., например, [2]). Таким образом, (11) дает решение XU модели в приближении среднего поля. При учете флуктуаций ориентационный порядок разрушается также и ниже T_c , а переход становится непрерывным.

Для трехмерной системы графическое решение (11) представлено на рис. 2. Оно дает переход первого рода от ориентационно упорядоченной фазы ($x \neq 0, y \sim 1$, кристалл) к разупорядоченной ($x = 0, y = 0$, жидкость).

Это решение похоже на решение на рис. 1, но для него жидкость сохраняет метастабильную устойчивость вплоть до нулевой температуры.

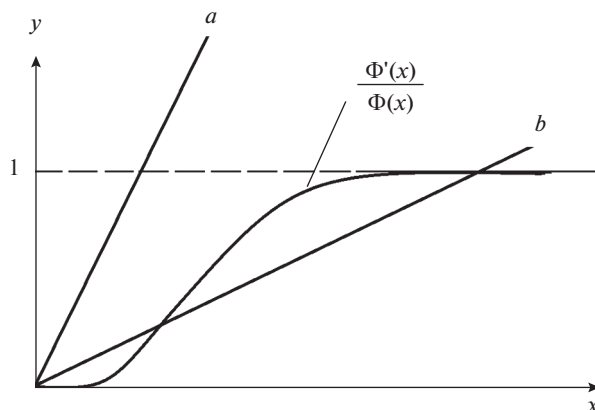


Рис. 2. Графическое решение уравнения (10). Правая часть уравнения ведет себя как x^2 при $x \rightarrow 0$, и стремится к единице при $x \rightarrow \infty$. (a) Высокая температура, (b) низкая температура.

ВЫВОДЫ

- Рассмотренная теория справедлива для веществ, в которых локальный порядок сохраняется при плавлении, а область, составленная из локально упорядоченных кластеров, остается связанной.

- Вторым допущением является выражение (8), нарушение которого включит в рассмотрение неізотропные жидкости (жидкие кристаллы).

- В теории имеется один явный феноменологический параметр K — он задает температуру плавления. Вторым (скрытым) параметром является количество атомов, участвующих в интеграле (9). Оно определяет молярную теплоту перехода. Это число зависит только от типа локальной симметрии. Таким образом, молярная теплота перехода, измеренная в единицах температуры плавления, должна быть универсальна для веществ с одинаковым локальным порядком.

- Рассмотренная теория дает адекватное описание как в двумерном, так и трехмерном случае. В последнем случае она предсказывает метастабильность жидкости вплоть до нулевой температуры, в отличие от работы [10].

Работа поддержана РФФИ (проекты 18-03-00433, 18-02-00643).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Березинский В.Л. Разрушение дальнего порядка в одномерных и двумерных системах с непрерывной группой симметрии I. Классические системы // ЖЭТФ. 1970. **59**. С. 907–920.
2. Kosterlitz J.M., Thouless D.J. Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems // J. Phys. C. 1973. **6**. № 7. P. 1181–1203.
3. Halperin B.I., Nelson D.R. Dislocation-mediated melting in two dimensions // Phys. Rev. B. 1979. **19**. № 5. P. 2457.
4. Рыжов В.Н., Тареева Е.Е., Фомин Ю.Д., Циок Е.Н. Переход Березинского–Костерлица–Таулеса и двумерное плавление // УФН. 2017. **187**. № 9. С. 921–951.
5. Обухов С.П. Дислокационный механизм плавления кристаллов // ЖЭТФ. 1982. **83**. № 11. С. 1978–1984.
6. Паташинский А.З., Шумило Б.И. Теория конденсированного вещества, основанная на гипотезе локального кристаллического порядка // ЖЭТФ. 1985. **89**. № 1. С. 315.
7. Doyama M., Cotterill R.M.J. Atomic configurations of disclinations by computer simulations // Phil. Mag. A. 1984. **50**. № 4. L7–L10.
8. Dubinin N.E., Yuryev A.A., Vatolin N.A. Straightforward calculation of the WCA entropy and internal energy for liquid metals // Thermochem. Acta. 2011. **518**. P. 9–12.

9. Dubinin N.E. Square-well self-diffusion coefficients in liquid binary alloys of alkali metals within the mean spherical approximation // *J. Alloys and Compounds*. 2019. **803**. P. 1100–1104.
10. Митусь А.С., Паташинский А.З. Теория кристаллического упорядочения // *ЖЭТФ*. 1981. **80**. № 4. С. 1551.
11. Паташинский А.З., Сон Л.Д. Жесткость конденсированного вещества при высоких температурах // *ЖЭТФ*. 1993. 103. № 3. С. 1087–1099.
12. Creutz M. On invariant integration over $SU(N)$ // *J. Math.Phys.* 1978. **19**. P. 2043.

MELTING IN SYSTEMS WITH CONSERVING LOCAL ORDER

L. D. Son^{1, 2, 3}, G. M. Rusakov^{1, 2, 4}

¹*Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia*

²*Ural State Pedagogical University, Yekaterinburg, Russia*

³*Ural Technical Institute of Communications and Informatics, Yekaterinburg, Russia*

⁴*Institute of Metal Physics UB RAS, Yekaterinburg, Russia*

For simple substances, in which short range order conserves during melting, we suggest phenomenological statistical model based on the statistics of local orientations, which are described in terms of the field of rotational group elements. It is shown that the model provides a universal melting theory with single phenomenological parameter, which is valid both in two and three dimensional systems.

Keywords: melting, short-range order, rotational group

REFERENCES

1. Berezinskiy V.L. Razrusheniye dal'nego poryadka v odnomernykh i dvumernykh sistemakh s nepreivnoy gruppoy simmetrii I. Klassicheskiye sistemy [Destruction of long-range order in one-dimensional and two-dimensional systems with a continuous symmetry group I. Classical systems] // *ZHETF*. 1970. **59**. P. 907–920. (In Russian).
2. Kosterlitz J.M., Thouless D.J. Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems // *J. Phys. C*. 1973. **6**. № 7. P.1181–1203.
3. Halperin B.I., Nelson D.R. Dislocation-mediated melting in two dimensions // *Phys. Rev. B*. 1979. **19**. № 5. P. 2457.
4. Ryzhov V.N., Tareeva E.E., Fomin Yu.D., Tsiok E.N. Perekhod Berezinskogo–Kosterlitsa–Taulsa i dvumernoye plavleniye [The Berezinsky–Kosterlitz–Thouless transition and two-dimensional melting] // *UFN*. 2017. **187**. № 9. P. 921–951. (In Russian).
5. Obukhov S.P. Dislokatsionnyy mekhanizm plavleniya kristallov [Dislocation mechanism of crystal melting] // *ZHETF*. 1982. **83**. № 11. P. 1978–1984. (In Russian).
6. Patashinskiy A.Z., Shumilo B.I. Teoriya kondensirovannogo veshchestva, osnovannaya na gipoteze lokal'nogo kristallicheskogo poryadka [The theory of condensed matter based on the hypothesis of a local crystalline order] // *ZHETF*. 1985. **89**. № 1. P. 315. (In Russian).
7. Doyama M., Cotterill R.M.J. Atomic configurations of disclinations by computer simulations // *Phil. Mag. A*. 1984. **50**. № 4. L7–L10.
8. Dubinin N.E., Yuryev A.A., Vatolin N.A. Straightforward calculation of the WCA entropy and internal energy for liquid metals // *Thermochim. Acta*. 2011. **518**. P. 9–12.
9. Dubinin N.E. Square-well self-diffusion coefficients in liquid binary alloys of alkali metals within the mean spherical approximation // *J. Alloys and Compounds*. 2019. **803**. P. 1100–1104.
10. Mitus' A.S., Patashinskiy A.Z. Teoriya kristallicheskogo uporyadocheniya [Theory of crystalline ordering] // *ZHETF*. 1981. **80**. № 4. P. 1551. (In Russian).
11. Patashinskiy A.Z., Son L.D. Zhestkost' kondensirovannogo veshchestva pri vysokikh temperaturakh [Rigidity of condensed matter at high temperatures] // *ZHETF*. 1993. 103. № 3. P. 1087–1099. (In Russian).
12. Creutz M. On invariant integration over $SU(N)$ // *J. Math.Phys.* 1978. **19**. P. 2043.