УДК 538.913

СТЕКЛО КАК СРЕДА С ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТЬЮ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ДЕФЕКТОВ

Л. Д. Сон[a, b, *]

[a]*Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия*
[b]*Уральский государственный педагогический университет, пр. Космонавтов, 26, Екатеринбург, 620017 Россия*
**e-mail: ldson@yandex.ru*

Поступила в редакцию 02.07.2018
После доработки 12.07.2018
Принята к публикации 19.07.2018

Для неупорядоченных систем, структура которых может быть описана как среда с большой плотностью линейных топологических дефектов, предлагается механизм появления сдвиговой жесткости. Он заключается в локализации перегибов на дислокационных линиях, что приводит к ограничению подвижности последних. Такой подход позволяет определить температурную зависимость пластической деформации и связать ее с фрактальной размерностью системы дефектов, а также объяснить зависимость температуры стеклования от скорости охлаждения.

Ключевые слова: стекло, дислокации, сдвиговая жесткость.

DOI: 10.1134/S0235010619010201

ВВЕДЕНИЕ

Структура неупорядоченного (жидкого или аморфного) конденсированного вещества часто представляется в виде среды, в которой присутствует локальный порядок, а дальний нарушен из за высокой плотности топологических дефектов.

В настоящее время такой подход широко распространен для двумерных систем, начало чему было положено в знаменитых работах Березинского [1], Костерлица и Таулесса [2], Нельсона и Хальперина [3]. В двух измерениях топологические дефекты являются точечными, и их взаимодействие можно учесть в рамках теории БКТХНЯ (Березинского–Костерлица–Таулесса–Хальперина–Нельсона–Янга, см. обзор [4]). Плавление двумерного кристалла представляется при этом как появление в системе асимптотически свободных топологических дефектов.

Для трехмерной системы статистика дефектов (теперь уже не точек, а линий) является более громоздкой, но также вполне применимой для описания плавления, что продемонстрировано в работе [8]. Для описания структуры стекол (особенно металлических) данный подход также применяется [9] – как альтернатива традиционному, основанному на формализме корреляционных функций.

Основы применения подхода к трехмерным системам сформулированы в работах [5–7]. Благодаря локальному порядку, топологические дефекты имеют четко определенные вектора Бюргерса (дислокации) или Франка (дисклинации). Линии дефектов не могут оканчиваться внутри вещества – только друг на друге, или на внешней поверхности. Важным обстоятельством является то, что что бездефектная область вещества с хорошо определенным локальным порядком является связной, что и создает возможность такого описания [10, 11]. Отличие от одноименных кристаллических дефектов состоит в том, что эти вектора могут изменять свою ориентацию вдоль линии дефекта, в соответствии с направлением осей локальной анизотропии, а также в том, что локальный порядок может быть некристаллическим (т.е. не Федоровским).

Несмотря на распространенность подхода, в его рамках недостаточно освещаются вопросы, связанные с динамикой. Выше температуры стеклования такое рассмотрение в литературе, хотя и скудное, все таки есть [12], однако основной смысл применения данного подхода – возможность описывать явления, происходящие ниже этой температуры, например микроскопический механизм приобретения веществом сдвиговой жесткости. Данная работа представляет собой шаг в устранении этого пробела. Основная сфера применения – металлические системы. Именно для них применяются методы получения неравновесных состояний с помощью деформации [13], и для них показано, что традиционные представления о структуре, основанные на формализме корреляционных функций [14, 15] не противоречат подходу, основанному на топологических дефектах [16].

Естественно предположить, что в среде с хорошо определенным локальным порядком и топологическими дефектами релаксация сдвига происходит так же, как и в кристалле – за счет движения (скольжения) дислокаций. Последнее происходит благодаря перемещению перегибов вдоль дислокации [17]. Разница состоит в том, что плоскость скольжения в неупорядоченной среде превращается в искривленную поверхность, а само движение сопровождается взаимодействием с большим числом других дефектов. В данной работе мы рассматриваем движение перегиба вдоль линии дефекта в некотором эффективном самосогласованном потенциале.

ДВИЖЕНИЕ ПЕРЕГИБА

В среде существует два типа топологических дефектов – дислокации и дисклинации. Следуя [10, 11] мы полагаем, что дисклинации могут быть представлены как совокупность большого числа дислокаций, и на микроскопическом уровне как самостоятельные дефекты не представлены.

Схематически движение перегиба представлено на рис. 1.

Перегиб движется вдоль дефекта (дислокации) α в направлении, обозначенном прозрачной стрелкой. Вектор Бюргерса дислокации α обозначен на рисунке как b. Таким образом, движение перегиба обеспечивает смещение дислокации по поверхности скольжения Σ. Позади перегиба, вблизи линии дислокации α, среда “выше” и “ниже” Σ приобретает относительное смещение, равное b (на рис. 1, поверхность сдвига затенена). В результате все близлежащие дислокации, пересекающие поверхность сдвига, приобретают изгибы, обладающие энергией. В зависимости от вектора Бюргерса (для дислокаций β, γ, δ вектора Бюргерса изображены у их “верхних” концов) такие изгибы могут представлять собой способные к скольжению перегибы (дислокация β), или ступеньки (дислокации γ, δ), движение которых возможно за счет диффузии. Если перегиб вернется обратно за время, в течении которого такие изгибы остаются на месте, они исчезнут, что приведет к обратному понижению энергии. Таким образом, если бы возникающие изгибы были статичны, перегиб двигался бы в статическом потенциале

$$U(x) = u_0 \left|x\right|. \tag{1}$$

Здесь u_0 – средняя энергия возникающих изгибов при смещении перегиба на единицу, а $|x|$ – модуль координаты, отсчитываемой вдоль линии дефекта относительно некоторого начального положения.

Возникающие изгибы, однако, не являются неподвижными – они могут покидать место своего возникновения (путем скольжения или диффузии). По отношению к движению рассматриваемого перегиба, все близлежащие дефекты, пересекающие поверхность скольжения, можно подразделить на “возмущенные” и “невозмущенные”. Когда перегиб проходит мимо возмущенного дефекта, на нем исчезает избыточный изгиб, и дефект становится невозмущенным. Наоборот, при прохождении вблизи невозмущенного дефекта, избыточный изгиб появляется на нем, и дефект становится

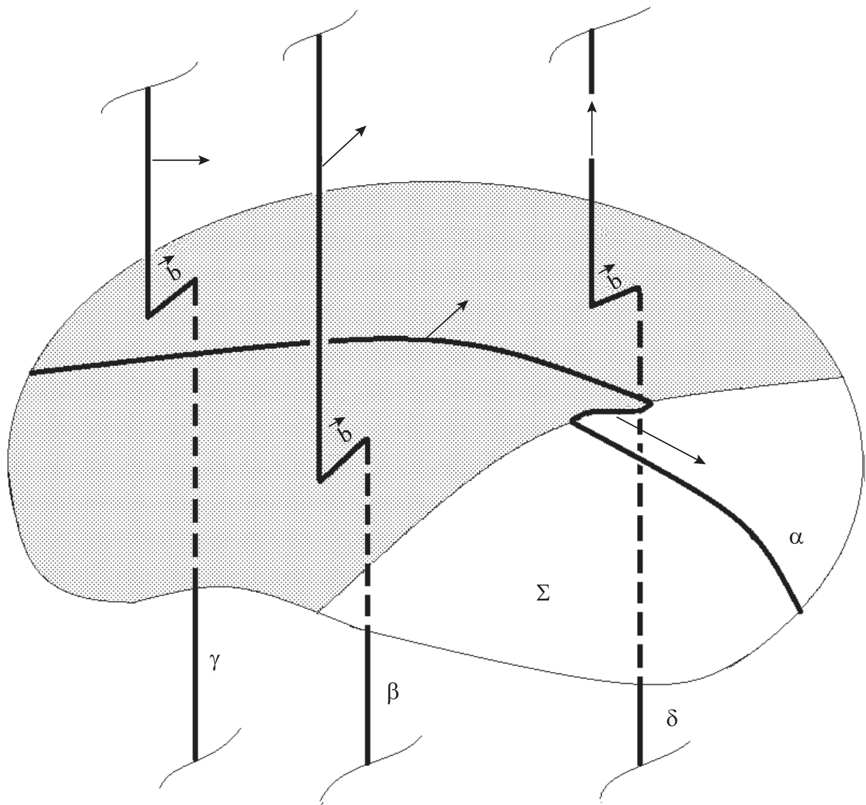

Рис. 1. Движение перегиба вдоль дислокации α приводит к сдвигу на затененной поверхности, так что дислокации β, γ, δ приобретают изгиб с избыточной энергией.

возмущенным. Кроме того, наличие избыточных изгибов означает наличие избыточной энергии, так что плотность избыточных изгибов со временем релаксирует, т.е. возмущенный дефект с течением времени может спонтанно превратится в невозмущенный. Вероятность такого превращения за время t мы обозначим как $m(t)$.

Пусть в начальный момент времени координата перегиба равна нулю. Обозначим вероятность для перегиба иметь координату меньше, чем x, как $F(x,t)$. По определению это не что иное, как функция распределения перегиба по координате, а соответствующая плотность вероятности дается производной $f(x,t) = F'(x,t)$. Начальное условие очевидно:

$$F(x,0) = \theta(x), \quad f(x,0) = \delta(x). \tag{2}$$

Здесь $\theta(x), \delta(x)$ – функции Хевисайда и Дирака. В дальнейшем мы традиционно будем обозначат производную по x штрихом, а по времени – точкой. Потенциал $U(x,t)$, в котором движется перегиб, зависит и от координаты, и от времени. Для него справедливо очевидное равенство

$$U'(x,t) = (1 - 2F(x,t))u_0(\omega_1 - \omega_0), \tag{3}$$

где ω_1, ω_0 – вероятности для близлежащего к точке x в момент t дефекта быть возмущенным или невозмущенным соответственно.

Составим уравнение на величины $\omega_{1,0}$. В течении малого времени Δt, вероятность невозмущенного состояния в точке x изменяется:

$$\omega_0(x,t+\Delta t)=\omega_1(x,t)m(\Delta t)+\omega_0(x,t)(1-f(x,t)\Delta t). \tag{4}$$

Первый член соответствует переходу из возмущенного в невозмущенное состояние, а второй – возможности остаться в невозмущенном состоянии. Очевидное условие $\omega_1+\omega_0=1$ дает замкнутое уравнение

$$\dot{\omega}_1+\omega_1(m_0+f(x,t))=f(x,t),\quad m_0=\dot{m}(t)\,|_{t\to 0}, \tag{5}$$

которое легко решить:

$$\omega_1=e^{-m_0t-G}\int_0^t f(x,\tau)e^{m_0\tau+G(x,\tau)}d\tau,\quad G(x,t)=\int f(x,t)dt. \tag{6}$$

Плотность вероятности, в свою очередь, $f(x,t)$ удовлетворяет уравнению Фоккера–Планка [18]

$$\frac{T}{\gamma}f''+\frac{1}{\gamma}(U'f)'=\dot{f}, \tag{7}$$

где T – температура (в энергетических единицах), а γ – эффективный коэффициент трения. Равенства (3, 6, 7) вместе с условием $\omega_1+\omega_0=1$ дают замкнутое уравнение на функцию распределения $F(x,t)$. Начальное условие при $t=0$ задается равенством (2). Ниже рассматриваются его возможные стационарные решения.

СТАЦИОНАРНЫЕ РЕШЕНИЯ

Стационарные решения соответствуют состояниям, для которых плотность вероятности имеет равновесный характер и не зависит от времени $f(x,t)=f(x)$, $\dot{\omega}_e=0$. Из (5) имеем:

$$\omega_e=\frac{f(x)}{m_0+f(x)}. \tag{8}$$

Уравнение (7) можно проинтегрировать по x:

$$\frac{T}{\gamma}F''+\frac{u_0}{\gamma}(1-2F)F'\frac{F'-m_0}{F'+m_0}=0. \tag{9}$$

Поскольку полученное уравнение не содержит x, можно использовать подстановку $F''=F'dF'/dF$, что приводит к уравнению

$$F'\left[\frac{dF'}{dF}+\frac{u_0}{T}(1-2F)\frac{F'-m_0}{F'+m_0}\right]=0. \tag{10}$$

Оно имеет очевидное решение $F'=0=f(x)$, которое соответствует однородному “размазыванию” перегиба вдоль по линии дефекта. Кроме того, имеет место нетривиальное решение

$$F'+2m_0\ln\left(\frac{m_0-F'}{m_0}\right)=\frac{u_0}{T}(F^2-F). \tag{11}$$

Константа интегрирования выбрана исходя из условий $F'=0$ при $F=0\,(x\to-\infty)$ или $F=1(x\to+\infty)$. При малых x, для решения (11) можно заменить функцию $F(x)$ ее разложением. В силу четности ее производной $f(x)$, в это разложение войдут только нечетные степени:

$$F=\frac{1}{2}+\alpha x-\beta x^3+\dots. \tag{12}$$

Сохраняя члены до третьего порядка включительно и используя (11), получаем уравнения на коэффициенты разложения α, β:

$$\alpha + \frac{u_0}{4T} = -2m_0 \ln\left(1 - \frac{\alpha}{m_0}\right), \quad \beta = \frac{\alpha^2 u_0 (m_0 - \alpha)}{3T(m_0 + \alpha)}. \tag{13}$$

При больших x можно воспользоваться тем, что плотность вероятности (производная F') мала. Тогда разложение логарифма в (11) дает

$$F = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\operatorname{th}\left(\frac{u_0}{2T}x\right). \tag{14}$$

Нетривиальное решение существует не всегда – очевидным условием его возникновения является возможность гладкой сшивки функций (12) и (14) при некотором промежуточном значении x. Для (12) плотность вероятности $f(x) = F'(x)$ представляет собой параболический купол, ширину которого можно оценить как

$$\Delta x_1 \cong \sqrt{\frac{2T(m_0 + \alpha)}{\alpha u_0 (m_0 - \alpha)}}. \tag{15}$$

В случае (14), плотность вероятности описывается экспоненциальной “шапкой”

$$f(x) = \frac{u_0}{4T}\operatorname{ch}^{-2}\frac{u_0 x}{2T}, \tag{16}$$

ширина которой

$$\Delta x_2 \cong 4T/u_0\,. \tag{17}$$

Гладкая сшивка возможна, если $\Delta x_1 \geq \Delta x_2$. Уравнения (15), (17) определяют значения параметров, при которых появляется нетривиальное решение:

$$\frac{u_0}{Tm_0} = z, \quad \frac{\alpha}{m_0} = y, \tag{18}$$

где z, y есть решения алгебраической системы уравнений

$$\begin{cases} 8y\,(1-y)/(1+y) = z \\ y + z/4 = -2/\ln(1-y). \end{cases} \tag{19}$$

Отметим, что соотношение (18) не является точным, поскольку получено с использованием приближенных решений. Точное соотношение можно получить, решая систему (3, 6, 7) с начальным условием (2) численно. В рамках данной работы в этом нет необходимости – точное решение изменит численные значения z, y, но качественной картины, которая обсуждается ниже, не затронет.

ОБСУЖДЕНИЕ

Стационарные решения дают понимание некоторых важных особенностей поведения стеклующейся системы. Превращение дефекта из возмущенного в невозмущенный заключается в том, что избыточный изгиб покидает поверхность Σ (см. рис. 1). Вероятность этого определяется пуассоновским процессом

$$m(t) = e^{-\lambda t}, \tag{20}$$

где λ – пуассоновская частота смещения изгиба, совпадающая с m_0 из (5). Для среды с простым кубическим локальным порядком

$$m_0 = \lambda = \frac{T}{3\gamma} + \frac{2}{3}D, \tag{21}$$

где D – коэффициент диффузии. Данная формула учитывает, что для кубического локального порядка две трети всех изгибов являются ступеньками, которые движутся за счет диффузии, описываемой коэффициентом D, а оставшаяся треть – скользящие перегибы с коэффициентом подвижности T/γ. Равенства (18) дают уравнение на температуру появления нетривиального решения T_c:

$$T_c = \frac{3\gamma u_0}{z(T_c + 2\gamma D(T_c))}. \tag{22}$$

Зависимость коэффициента диффузии от температуры в плотных средах (активационный механизм) выражается законом Аррениуса:

$$D(T) = D_0 \exp\left\{-\frac{E_D}{T}\right\}, \tag{23}$$

где E_D – энергия активации диффузии.

Ниже T_c осуществляется нетривиальное решение – перегиб локализован в некоторой области, так что дислокации не могут самопроизвольно двигаться (стекло с конечной сдвиговой жесткостью). Выше T_c перегиб свободно движется вдоль дислокации, в результате чего сами дислокации становятся подвижными. При этом нетривиального решения не существует, так что это температура абсолютной неустойчивости стекла: выше нее дислокации могут быть либо неравновесными и вытесняться из объема – в этом случае система станет кристаллической, либо равновесными – в таком случае мы получим жидкость.

Длина локализации, отсчитанная вдоль дислокационной линии, составляет $l \approx 4T/u_0$. В пространстве размер области локализации есть

$$r_l \sim l^{\frac{1}{d}} \sim T^{\frac{1}{d}}, \tag{24}$$

где d – фрактальная размерность дефектной линии. Чтобы создать в среде пластическую деформацию, нужно “выгнать” перегибы за область локализации, т.е. создать деформацию сдвига, пропорциональную размеру этой области

$$\varepsilon \sim r_l \sim T^{\frac{1}{d}}. \tag{25}$$

Тогда, измеряя температурную зависимость предельной упругой деформации, можно определить фрактальную размерность дефектов.

Величина u_0 представляет собой плотность энергии избыточных изгибов, создаваемых на окружающих дефектах при скольжении перегиба вдоль дислокации. Чтобы активировать движение дислокации, нужно затратить пропорциональную энергию, поэтому в жидкости

$$u_0 \sim E_V, \tag{26}$$

где E_V – энергия активации вязкого течения. При закалке плотность дефектов убывает, так что в стекле

$$u_0 \sim E_V \exp\left\{-\frac{c}{\upsilon_T}\right\}, \tag{27}$$

где c – некоторая постоянная, υ_T – скорость охлаждения при закалке. Выражения (22, 27) предполагают зависимость температуры неустойчивости стекла от скорости закалки, которая должна существовать, по крайней мере, для металлических стекол. Кроме того, “коэффициент трения” при скольжении перегиба γ, входящий в (22), очевидно пропорционален вязкости в жидком состоянии.

Таким образом, при рассмотрении жидкостей и стекол как сред со связной областью локального порядка и высокой плотностью дислокаций, поведение системы определяется величинами, легко измеримыми в эксперименте. В частности, температура абсолютной неустойчивости стекла T_c оказывается связанной с коэффициентом диффузии, вязкостью, энергией активации вязкого течения и скоростью охлаждения при закалке, а температурная зависимость предельной упругой деформации дает фрактальную размерность линейных дефектов.

Работа поддержана РФФИ (проект 18-03-00433) и Правительством Российской федерации (постановление № 211, контракт № 02.A03.21.0006).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Березинский В.Л. Разрушение дальнего порядка в одномерных и двумерных системах с непрерывной группой симметрии. I. Классические системы // ЖЭТФ. 1970. **59**. № 3. С. 907–920.

2. Kosterlitz J.M., Thouless D.J. Ordering, metastability and phase transition in two-dimensional systems // J. Phys. C. 1973. **6**. № 7. P. 1181.

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. Rivier N. Disclination lines in glasses // Phil.Mag. 1979. A**10.** P. 859

6. Nelson D.R. Order frustration and defects in liquids and glasses // Phys.Rev. 1983. **B28**. № 0–15. P. 5515–5535.

7. Nelson D.R., Toner J. Continual theory of melting // Phys.Rev. 1981. **B24.** P. 363–387.

8. Обухов С.П. Дислокационный механизм плавления кристаллов // ЖЭТФ. 1982. **83**. № 11. С. 1978–1984.

9. Шудегов В.Е. Стеклообразование, стеклография, принципы организации и конструирования некристаллических структур: автореф. дисс. д-ра физ.-мат.наук: 01.04.07. Санкт-Петербург. 1993. 43 с.

10. Паташинский А.З., Шумило Б.И. Теория конденсированного вещества, основанная на гипотезе локального кристаллического порядка // ЖЭТФ. 1985. **89**. № 1. С. 315.

11. Паташинский А.З., Сон Л.Д. Жесткость конденсированного вещества при высоких температурах // ЖЭТФ. 1993. **103**. № 3. С. 1087.

12. Vasin M.G. Theoretical description of non-Debye relaxation, and Boson peak in terms of gauge theory of glass transition // J. of Non-Crystalline Solids. 2014. **387**. P. 139–142.

13. Valiev R. Nanostructuring of Metallic Materials by SPD Processing for Advanced Properties // Int. J. Mat. Res. 2009. **100**. P. 757.

14. 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.

15. Dubinin N.E. Thermodynamics of liquid Fe–Ni alloys: calculations at different temperatures // J. Phys.: Conf. Series. 2009. **144**. P. 012115.

16. Doyama M., Cotterill R.M.J. Atomic configurations of disclinations by computer simulations // Phil. Mag. A. 1984. **50**. № 4. P. L7.

17. Nabarro F.R.N. Theory of crystal dislocations. Oxford: Clarendon Press. 1979.

18. Базаров И.П, Геворкян Е.В., Николаев П.Н. Неравновесная термодинамика и физическая кинетика. Издательство МГУ. Москва. 1989.

Glass as a Media with High Density of Topological Defects

L. D. Son[1, 2]

[1]*Ural Federal University, Mira st., 19, Yekaterinburg, 620002 Russia*
[2]*Ural State Pedagogical University, Cosmonavtov av., 26, Yekaterinburg, 620017 Russia*

For disordered systems, structure of which may be presented as a media with high density of linear topological defects, we offer a mechanism of shear rigidity. The last is localisation of kinks on the defect that results in limitation of its motion. The approach allows to predict the plastic deformation threshold temperature dependence and to connect it with the fractal dimension of defects, and also to explain the dependence of glass temperature on cooling rate.

Keywords: glass, dislocations, shear rigidity

REFERENCES

1. Berezinsky V.L. The destruction of the long-range order in one-dimensional and two-dimensional systems with a continuous symmetry group. I. Classical systems [*Razrusheniye dal'nego poryadka v odnomernykh i dvumernykh sistemakh s nepreryvnoy gruppoy simmetrii. I. Klassicheskiye sistemy*] // ZHETF.1970. **59**. № 3. P. 907–920. [In Rus.].

2. Kosterlitz J.M., Thouless D.J. Ordering, metastability and phase transition in two – dimensional systems // J. Phys. C. 1973. **6**. № 7. P. 1181.

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., Tareyeva Ye.Ye., Fomin YU.D., Tsiok Ye.N. Berezinsky–Kosterlitz–Taules transition and two-dimensional melting [*Perekhod Berezinskogo–Kosterlitsa–Taulesa i dvumernoye plavleniye*] // UFN. 2017. **187**. № 9. P. 921–951. [In Rus.].

5. Rivier N. Disclination lines in glasses // Phil.Mag. 1979. A**10.** P. 859

6. Nelson D.R. Order frustration and defects in liquids and glasses // Phys.Rev. 1983. **B28**. № 0–15. P. 5515–5535.

7. Nelson D.R., Toner J. Continual theory of melting // Phys.Rev. 1981. **B24.** P. 363–387.

8. Obukhov S.P. Dislocation mechanism of crystal melting [*Dislokatsionnyy mekhanizm plavleniya kristallov*] // ZHETF. 1982. **83**. № 11. P. 1978–1984. [In Rus.].

9. Shudegov V.Ye. Glass formation, glass, principles of organization and design of non-crystalline structures [*Stekloobrazovaniye, steklografiya, printsipy organizatsii i konstruirovaniya nekristallicheskikh struktur*]. author. diss. Dr. Phys. – science: 01.04.07. St. Petersburg. 1993. 43 p. [In Rus.].

10. Patashinskiy A.Z., Shumilo B.I. Theory of Condensed Matter Based on the Local Crystalline Order Hypothesis [*Teoriya kondensirovannogo veshchestva, osnovannaya na gipoteze lokal'nogo kristallicheskogo poryadka*] // ZHETF. 1985. **89**. № 1. P. 315. [In Rus.].

11. Patashinskiy A.Z., Son L.D. Rigidity of a Condensed Matter at High Temperatures [*Zhestkost' kondensirovannogo veshchestva pri vysokikh temperaturakh*] // ZHETF.1993. **103**. № 3. P. 1087. [In Rus.].

12. Vasin M.G. Theoretical description of non-Debye relaxation, and Boson peak in terms of gauge theory of glass transition // Journal of Non-Crystalline Solids. 2014. **387**. P. 139–142.

13. Valiev R. Nanostructuring of Metallic Materials by SPD Processing for Advanced Properties // Int. J. Mat. Res. 2009. **100**. P. 757.

14. 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.

15. Dubinin N.E. Thsermodynamics of liquid Fe-Ni alloys: calculations at different temperatures // J. Phys.: Conf. Series. 2009. **144**. P. 012115.

16. Doyama M., Cotterill R.M.J. Atomic configurations of disclinations by computer simulations // Phil. Mag. A. 1984. **50**. № 4. P. L7.

17. Nabarro F.R.N. Theory of crystal dislocations. Oxford: Clarendon Press. 1979.

18. Bazarov I.P, Gevorkyan Ye.V., Nikolayev P.N. Nonequilibrium thermodynamics and physical kinetics [*Neravnovesnaya termodinamika i fizicheskaya kinetika*]. Publishing House of Moscow State University. Moscow. 1989. [In Rus.].