О СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕХОДАХ В ОДНОМЕРНОЙ МОДЕЛИ СТЕКЛА

Л. И. Маневич, Г. М. Сигалов

В рамках одномерной точно разрешимой модели стекла аналитически исследована трансформация совокупности ее метастабильных конфигураций при увеличении интенсивности сжимающих либо растягивающих усилий. Предварительно детально изучено множество таких конфигураций и проведена их классификация. Показано, что эта трансформация при действии внешнего поля сводится к последовательности структурных переходов, которые состоят в уменьшении числа метастабильных состояний, обусловленных существованием эффективных двухъямных потенциалов.

Одна из основных трудностей теории стеклообразного состояния, препятствующая микроскопическому описанию процессов структурной трансформации (в частности, перехода стекло—кристалл), релаксации и деформации, состоит в необходимости рассмотрения весьма сложных (случайных) конфигураций атомов, образующих стекло. Для кристаллизующихся систем можно, по крайней мере в принципе, построить все такие метастабильные конфигурации, рассматривая большие отклонения от идеальной кристаллической решетки. Но реализация подобной программы приводит к чрезвычайно сложной с математической точки зрения многомерной нелинейной задаче. Поэтому характеризация структуры стекол проводится в настоящее время на основе тех или иных феноменологических моделей либо результатов численного моделирования. Между тем в последние годы построена первая микроскопическая модель одномерного стекла при специальном выборе межатомных потенциалов, предопределяющем конкуренцию ангармонического взаимодействия соседних атомов и гармонического — со вторыми соседями, а также возможность сведения к модели типа Изинга [1, 2]. Последнее обстоятельство и обусловило возможность строгого доказательства существования экспоненциально большого числа структурно-неупорядоченных состояний, что и составляет основной результат работы [1].

Поскольку аналитическое исследование термодинамики и кинетики возможно лишь в такой модели, свойства которой удается рассчитать ab initio, указанная одномерная модель стекла Райхерта—Шиллинга (РШ) является пока уникальной. С одной стороны, она представляет собой цепочку классических частиц с заданным потенциалом парного взаимодействия, так что гамильтониан есть непрерывная функция координат. С другой стороны, все равновесные конфигурации системы однозначно соответствуют определенным состояниям одномерной модели Изинга, что позволяет эффективно использовать при построении термодинамики аппарат статистической физики. В совокупности это дает возможность получить детальную информацию о потенциальной поверхности системы, ее фазовых траекториях, изучить отклик системы на внешние воздействия и классифицировать различные состояния системы РШ. Цель настоящей работы состоит в анализе последовательных структурных трансформаций одномерной модели стекла под действием внешнего статического поля, приводящих к постепенному вырождению метастабильных состояний, так что единственно возможным остается упорядоченное состояние системы.

1. Модель Райхерта—Шиллинга

Взаимодействие частиц в системе РШ определяется следующим образом:

$$V(u_{n+m}-u_n)=\begin{cases} V_1(v_n),\ m=1,\ v_n=u_{n+1}-u_n, \\ V_2(v_n+v_{n+1}),\ m=2, \\ 0,\ m>2. \end{cases} \tag{1}$$

Потенциал «дальнодействия» V_2 параболический

$$V_2(v)=\frac{1}{2}C_2(v-b)^2. \tag{2}$$

Потенциал близкодействия V_1 кусочно-параболический: он сшит из двух парабол одинаковой кривизны C_1 с вершинами в различных точках (a_1, h_1) и (a_2, h_2), причем $a_1<a_2$, $h_1<h_2$ (рис. 1)

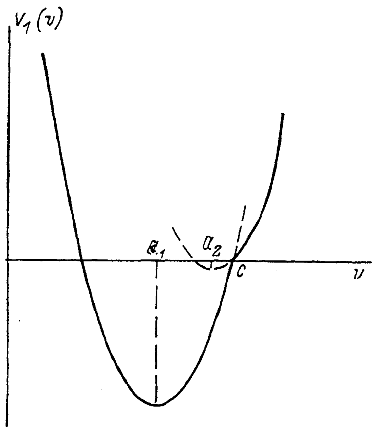

Рис. 1. Потенциал близкодействия модели Райхерта—Шиллинга.

$$V_1(v)=$$
$$=\frac{1}{2}C_1\{[v-a_+-a_-\sigma(v)]^2-[c-a_+-a_-\sigma(v)]^2\}. \tag{3}$$

$$a_\pm=\frac{1}{2}(a_2\pm a_1), \tag{4}$$

$$\sigma(v)=\operatorname{sign}(v-c)\in\{-1;\ 1\}. \tag{5}$$

Гамильтониан системы РШ при нулевой температуре имеет вид

$$H(\{v_j\})=\sum_n V_1(v_n)+V_2(v_n+v_{n+1}) \tag{6}$$

Как было найдено в работе [1], стационарное уравнение

$$\frac{\partial H}{\partial v_n}=0 \tag{7}$$

сводится к уравнению самосогласования для стационарных конфигураций $\{v_n\}$

$$v_n=A+\frac{1}{2}B\frac{1-\eta}{1+\eta}\left\{\sigma(v_n)+\sum_{i=1}^{\infty}\eta^i[\sigma(v_{n-i})+\sigma(v_{n+i})]\right\}, \tag{8}$$

где

$$A=\frac{(1+\eta)^2a_+-2\eta b}{(1-\eta)^2}, \tag{9}$$

$$B=\frac{2a_-(1+\eta)^2}{(1-\eta)^2}, \tag{10}$$

$$\eta=-\gamma\left(1-\sqrt{1-\gamma^{-2}}\right)=\sqrt{\gamma^2-1}-\gamma, \tag{11}$$

$$\gamma=1+C_1/2C_2. \tag{12}$$

Теперь, если заменить $\{\sigma(v_n)\}$ в (8) заданной последовательностью $\sigma=\{\sigma_n\}$ изинговых переменных $\sigma_n=\pm 1$, то получим конфигурацию $\{v_n(\sigma)\}$ для любой σ. Такая конфигурация $\{v_n(\sigma)\}$ является решением (8) тогда и только тогда, когда 1) v_n положительны и ограничены

$$0<v_n<+\infty, \tag{13}$$

2) выполнено условие самосогласования

$$\sigma(v_n(\sigma))=\sigma_n. \tag{14}$$

Из (8) следует оценка [1]

$$A-\frac{B}{2}\frac{(1-\eta)(1+|\eta|)}{(1+\eta)(1-|\eta|)}\leqslant v_n\leqslant A+\frac{B}{2}\frac{(1-\eta)(1+|\eta|)}{(1+\eta)(1-|\eta|)}. \tag{15}$$

Отсюда находим, что все v ограничены при

$$|\eta|<1 \tag{16}$$

и $v_n>0$, если

$$b<\frac{(1+\eta)^2}{2\eta}a_1,\ 0<\eta<1, \tag{17}$$

$$b>\frac{(1+\eta)^2}{2\eta}a_1+2a_+,\ -1<\eta<0. \tag{18}$$

Условие самосогласования (14) означает, что

$$v_n-c>0:\ \forall n:\ \sigma_n=1, \tag{19}$$

$$v_n-c<0,\ \forall n:\ \sigma_n=-1. \tag{20}$$

Введем теперь обозначение

$$\lambda_n(\{\sigma_n\})=\sum_i \eta^{|i|}\sigma_{n+i}, \tag{21}$$

тогда условие самосогласования (19) с учетом уравнения (8) примет вид

$$A+\frac{1}{2}B\frac{1-\eta}{1+\eta}\lambda_n(\sigma)-c>0,\ \forall n:\ \sigma_n=+1. \tag{22}$$

Определим для данной конфигурации $\sigma=\{\sigma_n\}$ величину

$$\lambda_+(\sigma)=\inf_{n:\sigma_n=+1}\lambda_n. \tag{23}$$

Усиливая неравенство (22), получаем

$$\lambda_+(\sigma)>\varepsilon,\ \varepsilon=\frac{2}{B}\frac{1+\eta}{1-\eta}(c-A). \tag{24}$$

Аналогично, определив функцию

$$\lambda_-(\sigma)=\sup_{n:\sigma_n=-1}\lambda_n, \tag{25}$$

запишем (20) в виде

$$\lambda_-(\sigma)<\varepsilon. \tag{26}$$

Неравенства (24), (26) при данном ε определяют количество и вид самосогласованных решений уравнения (8), а значит, и метастабильных состояний системы РШ. Исследование функций $\lambda_\pm(\sigma)$ составляет содержание следующего раздела.

2. Свойства функций $\lambda_\pm(\sigma)$

Целью настоящего раздела является ответ на вопрос: каковы конфигурации σ, удовлетворяющие условиям

$$\lambda_-(\sigma) < \varepsilon < \lambda_+(\sigma) \tag{27}$$

при некотором (действительном) ε, и каково число таких конфигураций при данном ε? Для этого изучим область значений функций $\lambda_\pm(\sigma)$. Поскольку эти значения ввиду (21), (23), (25) зависят от локальных свойств последовательности $\sigma=\{\sigma_n\}$, представляется естественным описывать σ с помощью метода статистики локальных конфигураций — разновидности кластерного подхода. В k-м приближении разобьем последовательность $\{\sigma_n\}$ на отрезки $[\sigma_{n-k};\ \sigma_{n+k}]$, $n=\ldots, -1, 0, 1, \ldots$; такой отрезок длиной $(2k+1)$ будем называть n-м $(2k+1)$-кластером. Для каждого из них сумма (21) может быть представлена в виде

$$\lambda_n = \sum_{i=-k}^{k} \eta^{|i|}\sigma_{n+i} + \sum_{|i|>k} \eta^{|i|}\sigma_{n+i} = \lambda_n^{(k)} + \mu_n^{(k)}, \tag{28}$$

где величина $\lambda_n^{(k)}$ известна точно, а для $\mu_n^{(k)}$ верна оценка

$$-\frac{2|\eta|^{k+1}}{1-|\eta|} \leqslant \mu_n^{(k)} \leqslant \frac{2|\eta|^{k+1}}{1-|\eta|}. \tag{29}$$

Так, в нулевом приближении для любых σ имеем

$$\xi \leqslant \lambda_+(\sigma) \leqslant \zeta, \quad -\zeta \leqslant \lambda_+(\sigma) \leqslant -\xi, \tag{30}$$

$$\xi = 1 - \frac{2|\eta|}{1-|\eta|}, \quad \zeta = 1 + \frac{2|\eta|}{1-|\eta|}. \tag{31}$$

Значит, условие (27) выполняется для всех возможных σ тогда и только тогда, когда $\xi > 0$ или

$$|\eta| < 1/3. \tag{32}$$

В дальнейшем ограничимся рассмотрением этого случая.

Поскольку неравенства (30) справедливы для всех $\sigma=\{\sigma_n\}$, то условия (27) выполняются автоматически для ε таких, что $|\varepsilon| < \xi$. Цепочка Изинга из N частиц имеет $\mathfrak{N}_N=2^N$ различных конфигураций. Удобно поэтому в качестве меры количества последовательностей σ, удовлетворяющих условиям (27) при заданном ε, выбрать величину

$$\nu = \lim_{N\to\infty} \frac{1}{N} \log_2 \mathfrak{N}_N. \tag{33}$$

В частности, для состояния абсолютного хаоса, когда все 2^N конфигураций существуют и равновероятны, $\nu=1$.

Заметим, что не существует ни одной последовательности σ, для которой $\lambda_+(\sigma) > \zeta$. Однако само условие $\lambda_+ > \varepsilon$ не имеет смысла для последовательности σ, не содержащей $\sigma_n=+1$. Поэтому решениями неравенств (27) будут также последовательности

$$\sigma_n = +1 \ \forall_n, \ \varepsilon < -\zeta, \tag{34}$$

$$\sigma_n = -1 \ \forall_n, \ \varepsilon > \zeta. \tag{35}$$

Хотя оба этих состояния являются упорядоченными, между ними, как будет показано ниже, есть принципиальная разница. Таким образом, при $|\varepsilon| > \zeta$ $\nu=0$. В промежутке $|\varepsilon| \in [\xi; \zeta]$ величина $\nu(\varepsilon)$ изменяется от 1 до 0 (рис. 2).

Заметим также, что в силу (31) с учетом (32) при $\varepsilon > 0$ условие (26) выполняется для всех σ; аналогично при $\varepsilon < 0$ выполняется для всех σ неравенство (24). В целом картина симметрична относительно изменения знака ε и можно ограничиться рассмотрением, например, только случая $\varepsilon > 0$.

Как было показано в работе [1], физически важным является случай $\eta < 0$. С учетом (32) дальнейшие рассуждения будут касаться случая $-1/3 < \eta < 0$.

Переходя к первому приближению, детализируем график $\nu = \nu(\varepsilon)$ на отрезке $\varepsilon \in [\xi; \zeta]$. Для последовательностей σ, содержащих триады $(+++)$, справедлива оценка

$$1 - 2|\eta| - \frac{2|\eta|^2}{1-|\eta|} \leqslant \lambda_+ \leqslant 1 - 2|\eta| + \frac{2|\eta|^2}{1-|\eta|}. \tag{36}$$

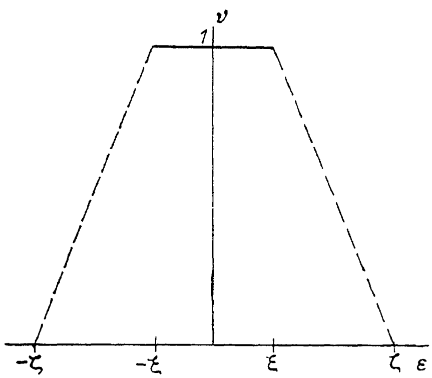

Рис. 2. График функции $\nu(\varepsilon)$ в нулевом приближении.

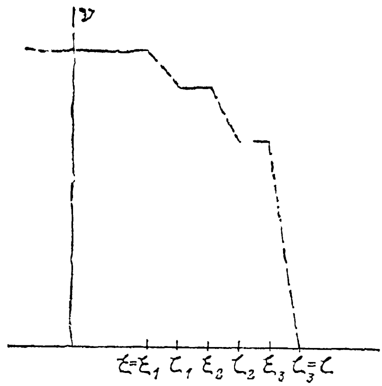

Рис. 3. График функции $\nu(\varepsilon)$ в первом приближении; $\nu(-\varepsilon) = \nu(\varepsilon)$.

Для σ, не содержащих $(+++)$, но содержащих $(++-)$ или $(-++)$, имеем оценку

$$1 - \frac{2|\eta|^2}{1-|\eta|} \leqslant \lambda_+ \leqslant 1 + \frac{2|\eta|^2}{1-|\eta|}, \tag{37}$$

для прочих последовательностей σ

$$1 + 2|\eta| - \frac{2|\eta|^2}{1-|\eta|} \leqslant \lambda_+ \leqslant 1 + 2|\eta| + \frac{2|\eta|^2}{1-|\eta|}. \tag{38}$$

Промежутки, определяемые формулами (36)—(38), обозначим соответственно $[\xi_1; \zeta_1]$, $[\xi_2; \zeta_2]$, $[\xi_3; \zeta_3]$, причем (рис. 3)

$$\xi_1 \equiv \xi, \ \zeta_3 \equiv \zeta. \tag{39}$$

Поскольку не существует σ таких, что

$$\lambda_+(\sigma) \in [\zeta_1; \xi_2] \text{ или } \lambda_+(\sigma) \in [\zeta_2; \xi_3], \tag{40}$$

то на этих участках $\nu(\varepsilon) = \mathrm{const}$. Что же касается отрезков $[\xi_\alpha; \zeta_\alpha]$, $\alpha = 1, 2, 3$, то они снова нуждаются в детализации. Структура соотношений (28), (29) предопределяет тот факт, что и в следующем приближении для каждого из отрезков $[\xi_\alpha; \zeta_\alpha]$ получим картину, аналогичную изображенной на рис. 3.

Обобщим полученные результаты. Обозначим

$$I_{\alpha\beta\ldots\gamma\delta} = [\xi_{\alpha\beta\ldots\gamma\delta}, \ \zeta_{\alpha\beta\ldots\gamma\delta}], \ \alpha, \ \beta, \ldots, \ \gamma, \ \delta = 1, \ 2, \ 3, \tag{41}$$

$$J_{\alpha\beta\ldots\gamma\delta} = [\zeta_{.\beta\ldots\gamma\delta}, \ \xi_{\alpha\beta\ldots\gamma(\delta+1)}], \ \alpha, \ \beta, \ldots, \ \gamma = 1, \ 2, \ 3, \ \delta = 1, \ 2, \tag{42}$$

$$\xi_{\alpha\beta\,\ldots\,\gamma\delta}=1+2(\alpha-2)|\eta|+2(\beta-2)|\eta|^2+\ldots+2(\delta-2)|\eta|^m-\frac{2|\eta|^{m+1}}{1-|\eta|}, \tag{43}$$

$$\zeta_{\alpha\beta\,\ldots\,\gamma\delta}=\xi_{\alpha\beta\,\ldots\,\gamma\delta}+\frac{4|\eta|^{m+1}}{1-|\eta|}, \tag{44}$$

где m — число индексов величин ξ и ζ, которое будем называть рангом отрезков (41) и (42). Легко видеть, что

$$\xi_{\alpha\beta\,\ldots\,\gamma 1}\equiv\xi_{\alpha\beta\,\ldots\,\gamma},\quad \zeta_{\alpha\beta\,\ldots\,\gamma 3}\equiv\zeta_{\alpha\beta\,\ldots\,\gamma}. \tag{45}$$

Функция ν постоянна на отрезках $J_{\alpha\beta\,\ldots\,\gamma\delta}$, а в точках вида $\xi_{\alpha\beta\,\ldots\,\gamma\delta}$ и $\zeta_{\alpha\beta\,\ldots\,\gamma\delta}$, образующих канторово множество, терпит разрывы 1-го рода. Длина каждого из отрезков m-го ранга $l_{\alpha\beta\,\ldots\,\gamma\delta}$ есть

$$l_m=\frac{4|\eta|^{m+1}}{1-|\eta|}, \tag{46}$$

а их суммарная длина

$$L_m=3^m\,\frac{4|\eta|^{m+1}}{1-|\eta|}\to 0,\ |\eta|<1/3,\ m\to\infty. \tag{47}$$

Следовательно, функция ν действительно постоянна всюду, кроме счетного множества точек, в которых она терпит скачок первого рода, возможно сколь угодно малый.

Для выработки общего алгоритма вычисления функции $\nu(\varepsilon)$ проведем следующие рассуждения. Значения $\lambda_+(\sigma)\in I_1$ для σ, содержащих триаду (3-кластер) $(+++)$: значит, $\nu(\varepsilon)$ для ε из J_1 (или просто $\nu(J_1)$) есть мера числа последовательностей, не содержащих $(+++)$. Аналогично J_2 соответствует последовательностям σ, не содержащим ни $(+++)$, ни $(++-)$ или $(-++)$. Обобщение приводит к следующему алгоритму вычисления $\nu(\varepsilon)$ при данном ε.

1) Определить такой набор индексов $(\alpha_1,\ \alpha_2,\ \ldots,\ \alpha_m)$, что $\varepsilon\in J_{\alpha_1\alpha_2\,\ldots\,\alpha_m}$.

2) Вычислить число $\mathfrak{N}_N$ таких конфигураций σ длиной N, что а) для всех α_j, равных 1, не существует k такого, что $\sigma_k=+1$ и $\sigma_{k-j}=\sigma_{k+j}=+1$ при нечетном j (или $\sigma_{k-j}=\sigma_{k+j}=-1$ при четном j); б) для всех α_j, равных 2, для каждого k такого, что $\sigma_k=+1$, $\sigma_{k-j}=\sigma_{k+j}=-1$ при нечетном j (или $\sigma_{k-j}=\sigma_{k+j}=+1$ при четном j).

3) Вычислить $\nu(\varepsilon)$ в соответствии с (34).

Отбор по $j=1$ оставляет конфигурации σ, содержащие три типа 3-кластеров с $(+)$ в центре, если $\alpha_1=1$, и один такой тип, если $\alpha_1=2$. Это соответствует 12 и 4 типам 5-кластеров соответственно. Отбор по $j=2$ оставит из них 3/4 или 1/4 в зависимости от того, будет ли $\alpha_2=1$ или $\alpha_2=2$. Вообще все конфигурации σ, соответствующие интервалу $\varepsilon\in J_{\alpha_1\alpha_2\,\ldots\,\alpha_m}$, могут быть получены как всевозможные комбинации $(2m+1)$-кластеров, удовлетворяющих условиям 2а), б), причем число типов таких кластеров с $(+)$ в центре есть

$$\prod_{i=2}^{m}(5-2\alpha_i). \tag{48}$$

Вычислим $\nu(J_2)$ (т. е. $\nu(\varepsilon)$: $\varepsilon\in J_2$) по индукции. Для данного интервала $J_{\alpha_1\,\ldots\,\alpha_m}$ назовем комбинацию плюсов и минусов длины n разрешенной, если выполнены условия 2а), б), и запрещенной в противном случае. Обозначим количество разрешенных n-комбинаций через p_n, запрещенных — f_n; очевидно,

$$p_n+f_n=2^n, \tag{49}$$

а сами такие комбинации обозначим σ_p^n и σ_f^n соответственно. Для J_2 запрещенными являются все комбинации, содержащие $(++)$.

Пусть для некоторого n известно f_n. Все комбинации σ_f^{n+1} могут быть получены двумя путями: а) добавлением (+) или (—) к каждой σ_f^n и б) добавлением (+) к разрешенной комбинации вида (. . . —+), причем первые $n-2$ символы могут образовывать произвольную σ_p^{n-2}-комбинацию. Таким образом,

$$f_{n+1} = 2f_n + p_{n-2}, \tag{50}$$

что с учетом (49) дает рекуррентное уравнение

$$p_n - 2p_{n-1} + p_{n-3} = 0 \tag{51}$$

с начальными условиями

$$p_1 = 2,\ p_2 = 3,\ p_3 = 5. \tag{52}$$

Решения уравнения (51) ищутся в виде

$$p_n = C\lambda^n, \tag{53}$$

что приводит к уравнению

$$\lambda^3 - 2\lambda^2 + 1 = 0. \tag{54}$$

Корни (54) записываются следующим образом:

$$\lambda_1 = 1,\ \lambda_2 = \left(1 - \sqrt{5}\right)/2,\ \lambda_3 = \left(1 + \sqrt{5}\right)/2 \approx 1.618. \tag{55}$$

Общее решение (51) есть

$$p_n = C_1 + C_2\lambda_2^n + C_3\lambda_3^n. \tag{56}$$

Ввиду неравенства $|\lambda_2| < 1$ в пределе $n \to \infty$ имеем

$$p_n \cong C_3\lambda_3^n, \tag{57}$$

$$\nu = \lim_{n\to\infty} \frac{1}{n} \log_2 p_n = \log_2 \lambda_3 = \log_2\left(\left(1 + \sqrt{5}\right)/2\right) \simeq 0.694. \tag{58}$$

Аналогичные рассуждения для интервала J_1 приводят к уравнению

$$\lambda^4 = 2\lambda^3 + 1 = 0 \tag{59}$$

с корнями

$$\lambda_1 = 1,\ \lambda_2 = \frac{1}{3}\left(1 + \sqrt[3]{19 + \sqrt{297}} + \sqrt[3]{19 - \sqrt{297}}\right) \approx 1.839,$$

$$\lambda_{3,4} = \frac{1}{3}\left(1 - \frac{1}{2}\left(\sqrt[3]{19 + \sqrt{297}} + \sqrt[3]{19 - \sqrt{297}}\right) \pm \right.$$

$$\left. \pm\, i\frac{\sqrt{3}}{2}\left(\sqrt[3]{19 + \sqrt{297}} + \sqrt[3]{19 - \sqrt{297}}\right)\right). \tag{60}$$

Ввиду того что $|\lambda_{3,4}| \approx 0.54 < 1$,

$$\nu = \log_2 \lambda_2 \approx 0.879. \tag{61}$$

Итак, мы получили точные значения $\nu(J_1)$ и $\nu(J_2)$. Однако уже для J_{11}, . . ., J_{22} тот же метод приводит к сложным комбинаторным задачам и получить простые рекуррентные уравнения не удается. Оказывается, что существует эквивалентный вероятностный метод, позволяющий получить для J_1 и J_2 аналитические, а во всех остальных случаях численные решения.

Назовем n-кластером отрезок длины n последовательности σ нулей и единиц, а значением n-кластера — десятичный эквивалент двоичного числа, изображаемого этим отрезком: например, значение 5-кластера (01101) есть 25.

Разбивая σ всеми возможными способами на n-кластеры при фиксированном n, определим «концентрацию» c_K n-кластеров со значением K, причем 2^n величин c_K связано уравнениями

$$c_K + c_{K+I} = c_{2K} + c_{2K+1},\ K = 0,\ 1, \ldots, I-1,\ I = 2^{n-1}, \tag{62}$$

из которых $I-1$ независимы, и условием нормировки

$$\sum_K c_K = 1. \tag{63}$$

Наоборот, задаваясь набором c_K, $K=0, 1, \ldots, I-1$, можно построить последовательность, в определенном смысле подобную данной. Можно показать, что построенная таким образом последовательность соответствует (частично) неупорядоченной системе с удельной конфигурационной энтропией

$$s = -\sum_{K=0}^{2I-1} (c_K \ln c_K) + \sum_{K=0}^{I-1} (c_{2K} + c_{2K+1}) \ln (c_{2K} + c_{2K+1}). \tag{64}$$

Поскольку энтропия — это натуральный логарифм числа состояний (при нулевой температуре), ясно, что связь между ней и определенным в (33) параметром ν имеет вид

$$s = \nu \ln 2. \tag{65}$$

В частности, для упорядоченной последовательности $(\ldots 000\ldots)$ $c_0=1$, $c_K=0$, $K>0$, что дает $s=0$; в случае абсолютного хаоса ($c_K=2^{-n}$ $\forall K$) имеем $s=\ln 2$.

Для определения энтропии состояния, соответствующего данному интервалу $J_{\alpha_1\alpha_2\ldots\alpha_m}$, воспользуемся $(2m+1)$-кластерным приближением. Положим равными нулю концентрации кластеров, запрещенных согласно условиям 2а), б), причем значение выражения $c_j \ln c_j$ при $c_j=0$ доопределяется по непрерывности и принимается равным нулю. Затем проведем оптимизацию по всем остальным c_K для нахождения условного экстремума энтропии (64). Так, для интервала J_2, где запрещены комбинации, содержащие $(++)$, в 2-кластерном приближении $c_3=0$ и надо решать задачу на условный экстремум функции

$$s = -c_0 \ln c_0 - c_1 \ln c_1 + (c_0 + c_1) \ln (c_0 + c_1) \tag{66}$$

с уравнениями связи

$$c_0 + c_1 = c_0 + c_2,\ c_0 + c_1 + c_2 = 1. \tag{67}$$

Решая систему уравнений

$$\frac{\partial L}{\partial c_0} = 0,\ \frac{\partial L}{\partial c_1} = 0,\ \frac{\partial L}{\partial \lambda} = 0 \tag{68}$$

для функций Лагранжа

$$L = s - \lambda (c_0 + 2c_1 - 1), \tag{69}$$

получим

$$c_0 = 1/\sqrt{5},\ c_1 = (1 - 1/\sqrt{5})/2,\ s = \ln((1+\sqrt{5})/2),\ \nu = \log_2((1+\sqrt{5})/2), \tag{70}$$

что совпадает с решением (58).

Для интервала J_1 энтропийный метод, так же как и метод рекуррентных уравнений, приводит к кубическому уравнению и дает решение, совпадающее с (61). В более сложных случаях получить аналитическое решение не удается, но численное решение может быть получено по единому алгоритму для любого интервала $J_{\alpha_1\ldots\alpha_m}$.

3. Влияние внешнего поля. Обсуждение результатов

В рассматриваемой одномерной модели стекла вследствие нелинейности потенциала близкодействия (3) и его «конкуренции» с потенциалом дальнодействия (2) возникают эффективные двухъямные потенциалы. В определенном диапазоне изменения параметров каждая связь может находиться в одном из двух состояний: «сжатом» (19) или «растянутом» (20), что обусловливает существование как полностью упорядоченной, так и хаотических структур. Наложение внешнего поля деформаций ведет к изменению эффективных параметров потенциала $a_{\pm}$ и b, а следовательно, и параметров A и B в уравнении самосогласования (8). Таким образом, наложение внешней нагрузки меняет параметр ε, определенный в выражении (24); в связи с этим величину ε можно назвать эффективной интенсивностью внешнего поля.

Из полученных выше результатов следует, что при действии внешнего поля наблюдается уменьшение полного числа состояний системы, которое описывается функцией $\nu(\varepsilon)$ (рис. 2, 3), а значит, и числа двухъямных состояний. При превышении некоторой критической интенсивности поля ($|\varepsilon| = \zeta$) возможна лишь одна равновесная конфигурация, соответствующая упорядоченной структуре. В случае сжатия ($\varepsilon < 0$) такая структура представляет собой плотную кристаллическую фазу (длины всех связей минимальны). При растяжении ($\varepsilon > 0$) образующаяся структура тоже оказывается упорядоченной, но ее физическая природа иная: она реализуется при максимальных деформациях связей. Ее можно было бы назвать «жидкоподобной», поскольку именно области с неплотной упаковкой обеспечивают жидкоподобной поведение и в 2- и 3-мерных моделях; в одномерном же случае течение просто невозможно.

Для любого заданного ε при низких температурах равновесным является упорядоченное состояние. Неупорядоченные же состояния, если они существуют (т. е. при $|\varepsilon| < \zeta$), метастабильны. Существование и количество двухъямных потенциалов определяется внешним полем, так что система может быть переведена из стеклообразного состояния в кристаллическое или жидкоподобное путем растяжения или сжатия без изменения температуры.

Список литературы

[1] Reichert P., Schilling R. // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. N 9. P. 5731—5744.
[2] Schillihg R., Reichert P. // J. Non-Cryst. Sol. 1985. V. 75. P. 129—134.

Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова РАН
Москва

Поступило в Редакцию
10 июня 1991 г.