

© Б.Д. Сандитов, В.В. Мантатов, Д.С. Сандитов

Модель возбужденного состояния и линия стеклования жидкости

Россия, Улан-Удэ, Бурятский государственный университет

На основе модели возбужденного состояния для зависимости температуры стеклования от давления (линии стеклования) получено соотношение, аналогичное по внешнему виду уравнению Клапейрона-Клаузиуса для фазовых переходов. Сравнение полученных результатов с выводами из неравновесной термодинамики приводит к заключению о том, что процесс возбуждения атома в аморфных средах есть неравновесное структурное превращение и «энтропия квазифазового перехода жидкость – стекло», имеет смысл меры неравновесности стекла. Проведен расчет степени неравновесности различных аморфных веществ в области стеклования. Обсуждается природа структурных изменений в процессе критического смещения (возбуждения) кинетических единиц в жидкостях и стеклах вблизи температуры стеклования.

© B.D. Sanditov, V.V. Mantatov, D.S. Sanditov

Model of the excited state and line of a glass transition of a fluid

On the basis of model of the excited state for dependence of glass transition on pressure (a line of a glass transition) the relation similar on appearance to equation Klaiperona-Klayzisa for phase changes is gained. Matching of the gained effects with outputs from a nonequilibrium thermodynamics result ins to the inference that process of energization of atom in the amorphous environments is nonequilibrium structural transformation and «entropy transition a fluid - a glass» is meaningful standards of a non-equilibrium of a glass. Calculation of a degree of a non-equilibrium of various amorphous substances in the field of a glass transition is lead. The nature of structural changes during critical offset (energization) of the kinetic unities in fluids and glasses near to glass transition is discussed.

Введение. В модели возбужденного состояния [1,2] предполагается существование в жидкостях и аморфных средах кинетических единиц, смещенных или способных сместиться на критическое расстояние Δr_m , соответствующее максимуму силы межатомного притяжения (рис. 1). Такое предельное флуктуационное смещение – возбуждение кинетической единицы – обусловлено перегруппировкой соседних частиц и служит элементарным актом процессов вязкого течения, стеклования жидкостей и пластической деформации стекол. Такую кинетическую единицу (атом, группу атомов) будем называть «возбужденным атомом».

В настоящей работе с точки зрения данной модели рассмотрена зависимость температуры стеклования от давления, называемая линией стеклования. Полученные результаты сравниваются с термодинамической теорией стеклования [3].

Модель возбужденного состояния и линия стеклования. Вероятность критического смещения атома $W = N_e/N$ в жидкостях и аморфных средах выражается соотношением [1,2]

$$\frac{N_e}{N} = \exp \left[-\frac{\pi r^2 \Delta r_m (P_m + P)}{kT} \right] = \exp \left(-\frac{\Delta \varepsilon_e + P \Delta v_e}{kT} \right). \quad (1)$$

Здесь отношение N_e/N равно концентрации (доле) возбужденных атомов. Элементарный объем $\Delta v_e = \pi r^2 \Delta r_m$ представляет

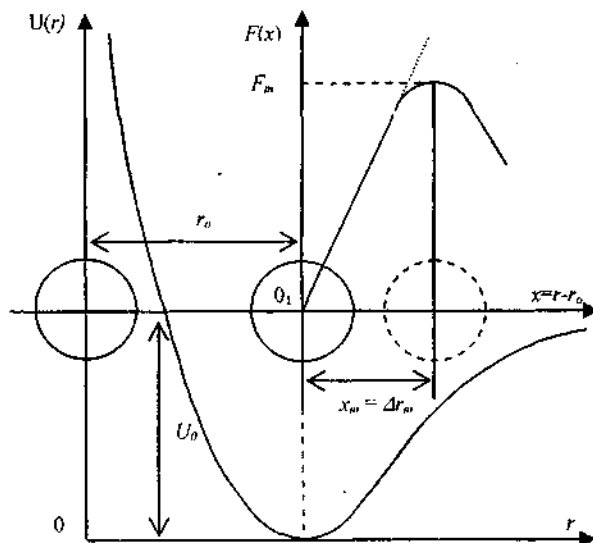


Рис. 1. Схема возбуждения атома. r_0 – среднее межатомное расстояние. Δr_m – критическое смещение атома, соответствующее максимуму силы межатомного притяжения.

собой флуктуационный объем, необходимый для процесса возбуждения атома (π^2 – площадь сечения атома). Иными словами, Δv_e характеризует минимальную флуктуацию объема системы, необходимую для критического смещения атома. Энергия процесса возбуждения атома $\Delta \varepsilon_e = P_m \Delta v_e$ равна работе против максимального внутреннего давления P_m , обусловленного силами межатомного (межмолекулярного) притяжения. Она представляет собой приращение внутренней энергии системы в процессе возбуждения атома.

Одним из важных параметров модели является флуктуационный объем системы

$$V_f = N_e \Delta v_e, \quad (2)$$

его объемная доля тесно связана с концентрацией возбужденных атомов

$$f = \frac{V_f}{V} = \frac{\Delta v_e}{v} \left(\frac{N_e}{N} \right),$$

$$f = \left(\frac{\Delta v_e}{v} \right) \exp \left(- \frac{\Delta \varepsilon_e + P \Delta v_e}{kT} \right), \quad (3)$$

где $v = V/N$ – атомный объем. При охлаждении стеклообразующей жидкости до температуры стеклования $T = T_g$ величина f уменьшается до некоторого минимального значения $f = f_g [1,2]$

$$f_g = \left(\frac{V_f}{V} \right)_{T=T_g} \approx \text{const} \approx 0.02 + 0.03, \quad (4)$$

ниже которого (при $T \leq T_g$) замораживаются процессы рождения и исчезновения возбужденных кинетических единиц. Оценку f_g можно получить по данным о значениях вязкости вблизи T_g .

Полагая независимость параметров $\Delta \varepsilon_e$, Δv_e и f_g от температуры T_g и давления P_g стеклования, из основного уравнения (3) для линии стеклования получаем следующее выражение

$$\frac{dP_g}{dT_g} = \frac{k \ln(\Delta v_e / f_g v)}{\Delta v_e}. \quad (5)$$

Введем энтальпию процесса возбуждения атома ΔH_e , которая в отличие от $\Delta \varepsilon_e$ равна работе, совершаемой не только против внутреннего давления, но и против внешнего давления P [4,5]

$$\Delta H_e = (P_m + P) \Delta v_e = \Delta \varepsilon_e + P \Delta v_e. \quad (6)$$

Разрешив уравнение (3) относительно $(\Delta \varepsilon_e + P \Delta v_e)$, с учетом (6) при $T = T_g$ имеем

$$\Delta H_e = kT_g \ln(\Delta v_e / f_g v). \quad (7)$$

Принимая во внимание это соотношение, линию стеклования (5) можно представить окончательно в виде

$$\frac{dP_g}{dT_g} = \frac{\Delta H_e}{T_g \Delta v_e}, \quad (8)$$

что по внешнему виду аналогично известному уравнению Клапейрона-Клаузиуса для равновесных фазовых переходов [4]

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta q}{T \Delta v},$$

где T и Δq – температура и скрытая теплота фазового перехода, соответственно Δv – изменение объема при данном переходе. Отношение $\Delta q/T$ равно энтропии фазового перехода $\Delta S_q = \Delta q/T$.

По аналогии с этим выражением на основе равенства (8) введем величину с размерностью энтропии

$$\Delta S_e = \frac{\Delta H_e}{T_g}, \quad (9)$$

физический смысл которой обсуждается ниже. Условно ее можно назвать «энтропией квазифазового перехода жидкость-стекло» или «энтропией процесса возбуждения атома».

Линия стеклования в неравновесной термодинамике. Один из важных результатов описания процесса стеклования в рамках неравновесной термодинамики состоит в том, что линия стеклования в отличие от таковой для равновесных фазовых переходов определяется свойствами только одной жидкой фазы. Зависимость давления стеклования P_g от T_g выражается уравнением [3]

$$\frac{dP_g}{dT_g} = \frac{\Delta Q}{T_g \Delta V}, \quad (10)$$

где ΔQ – теплота процесса неравновесного структурного превращения, ΔV – изменение объема при данном превращении. Величины ΔQ и ΔV определены производными свободной энергии Гиббса по внутреннему параметру ξ , который наряду с парой внешних параметров (P , T) выступает как равноправный. Стеклообразное состояние соответствует частному случаю, когда $\xi = \text{const}$. Точка стеклования для заданного ξ определяется как точка (P_g, T_g) . Природа ξ в неравновесной термодинамике не рас-

крывается, впрочем как и природа неравновесного структурного превращения.

Из соотношений (8) и (10) следует связь между параметрами термодинамической теории и модели возбужденного состояния

$$\frac{\Delta Q}{\Delta V} = \frac{\Delta H_e}{\Delta v_e}, \quad (11)$$

где все величины отнесены к молю вещества. С этих позиций критическое смещение (возбуждение) атома, или предельная деформация межатомной связи (рис. 1), есть неравновесное структурное превращение.

Модель возбужденного состояния можно рассматривать как один из вариантов термодинамической теории [3], где в качестве внутреннего параметра выступает доля флуктуационного объема $\xi = f(T, P)$, которая при $T \leq T_g$ постоянна $f = f_g \approx \text{const}$ в соответствии с критерием в неравновесной термодинамике $\xi = \text{const}$.

Степень неравновесности стекла. В термодинамической теории стеклования [3] (см. формулы (11) и (15) в работе [3]) отношение $\Delta Q/T_g$ в равенстве (10)

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T_g}$$

имеет смысл отклонения энтропии неравновесного состояния (стекла) от ее равновесного значения в точке стеклования (T_g, P_g) , в которой состояния жидкости и стекла неразличимы [3]. Следовательно, ΔS можно рассматривать как меру неравновесности стекла вблизи T_g .

Естественно предположить, что такой же смысл имеет величина ΔS_e в аналогичном выражении (9), следующем из модели возбужденного состояния. Поэтому, разделив обе части равенства (9) на постоянную Больцмана k , введем безразмерную «энтропию квазифазового перехода жидкость-стекло»

$$\beta_g = \frac{\Delta S_e}{k} = \frac{\Delta H_e}{kT_g}, \quad (12)$$

которую назовем «степенью неравновесности стекла».

Эту величину можно оценить по формуле (см. (7) и (12))

$$\beta_g = \ln \left[\frac{1}{f_g} \left(\frac{\Delta v_e}{v} \right) \right] \quad (13)$$

Отношение объемов $(\Delta v_e/v)$ определяет-

ся произведением параметров потенциала Ми ($U = -Ar^{-m} + Br^{-n}$) [6]: $\Delta v_e/v \approx 9/mn$, где mn является функцией коэффициента Пуассона μ [7], с учетом которой данное отношение объемов, в свою очередь, оказывается однозначной функцией μ

$$\frac{\Delta v_e}{v} \approx \frac{3}{2} \left(\frac{1-2\mu}{1+\mu} \right) \quad (14)$$

Таким образом, для оценки β_g окончательно получаем следующее выражение

$$\beta_g \approx \ln \left[\frac{3(1-2\mu)}{2f_g(1+\mu)} \right] \quad (15)$$

Значения коэффициента Пуассона (при $T < T_g$) брали из справочников [8,9] и других источников [10,11], а долю флуктуационного объема f_g вычисляли из данных о вязкости вблизи T_g по соотношениям [12]

$$f_g \approx \frac{1}{C_1}, \quad f_g = \frac{T_g - T_0}{B},$$

где C_1 , B и T_0 – постоянные уравнений Вильямса-Ланделла-Ферри [13] и Фогеля-Фульчера-Таммана [12] соответственно. Известно, что эти уравнения вполне удовлетворительно описывают температурную зависимость вязкости в области стеклования. Результаты расчетов приведены в табл. 1-5. В них также приводятся параметры модели ΔH_e и Δv_e , рассчитанные соответственно по соотношению (7) и формуле [14]

$$\Delta v_e = \frac{3(1-2\mu)kT_g}{f_g E}, \quad (16)$$

где E – модуль упругости при одноосной деформации.

Обсуждение результатов. Постоянство β_g в области стеклования. Прежде всего, при заметных изменениях доли флуктуационного объема ($f_g \approx 0.010-0.030$) и коэффициента Пуассона ($\mu \approx 0.20-0.33$) обращает внимание достаточно устойчивое приближенное постоянство степени неравновесности (15) вблизи T_g для стекол различной химической природы (табл. 1-5)

$$\beta_g = \frac{\Delta H_e}{kT_g} \approx \text{const} \approx 3. \quad (17)$$

Следовательно, жидкость переходит в стекло, когда средняя энергия теплового движения kT_g становится в первом прибли-

жении в 3 раза меньше энтальпии возбуждения атома ΔH_e .

У калиевооборотных стекол, например, при росте содержания окиси K_2O от 0 до 33.5 мол.% множитель $(\Delta v_e/v)$ в равенстве (13) убывает со значения 0.56 до величины 0.45 (μ растет с 0.262 до 0.303), а множитель $1/f_g$ увеличивается от 29 до 38 и в результате этого логарифм произведения $(\Delta v_e/v)(1/f_g)$ в соотношении (13) оказывается практически постоянным $\beta_g \approx const \approx 2.8$ (табл.2). Как правило, стекла с низкой долей флуктуационного объема f_g имеют высокое значение коэффициента Пуассона (табл. 1-5). В частности, сульфатнофосфатные стекла (табл. 4) характеризуются низкими значениями $f_g \approx 0.013-0.20$ и высокими величинами $\mu \approx 0.280-0.300$. У щелочносиликатных стекол (табл. 1), наоборот, значения μ сравнительно малы ($\sim 0.22-0.25$), а f_g выше ($\sim 0.028-0.030$), что и приводит к постоянству β_g для разных стекол.

Одна из причин лучшего выполнения постоянства β_g в сравнении с $f_g \approx const$ (табл.1-5), по-видимому, заключается в компенсации множителем $(\Delta v_e/v)$ зависимости f_g от ангармонизма колебаний квазирешетки стекол. Поскольку образование возбужденного атома связано со значительным отклонением кинетической единицы из равновесного положения и с проявлением нелинейности силы межатомного взаимодействия (рис. 1), доля флуктуационного объема f_g оказывается функцией решеточного параметра Грюнайзена γ_L — меры ангармонизма [15]. В свою очередь, величина γ_L является функцией коэффициента Пуассона [16]

$$\gamma_L \approx 0.7 \left(\frac{1+\mu}{1-2\mu} \right). \quad (18)$$

Следовательно, отношение объемов $\Delta v_e/v$, согласно (14), обратно пропорционально γ_L . Например, при росте ангармонизма γ_L с увеличением содержания окиси калия в калиевооборотных стеклах величина $1/f_g$ растет, а $(\Delta v_e/v)$ уменьшается (табл.2). В результате такой взаимной компенсации друг друга указанными множителями произведение $(\Delta v_e/v)(1/f_g)$ остается постоянным.

Тем не менее следует признать, что степень неравновесности стекол β_g , хотя и

слабо, но зависит от природы стеклющихся веществ. Постоянство β_g выполняется лучше для стекол одного структурного типа. При переходе от одних из них к другим величина β_g меняется. Так, для щелочносиликатных стекол имеем $\beta_g \approx 3$ (табл.1), для сульфатнофосфатных - $\beta_g \approx 3.4$ (табл.4), для калиевооборотных - $\beta_g \approx 2.8$ (табл.2). У органических аморфных полимеров степень неравновесности заметно ниже ($\beta_g \approx 2.5$, табл.5), чем у неорганических стекол ($\beta_g \approx 3$, табл. 1-4). И внутри групп стекол одного типа наблюдаются изменения β_g . Так, например, в халькогенидных стеклах As-S при изменении содержания As степень неравновесности меняется вполне определенным образом. При возрастании содержания мышьяка с 10 до 40 ат.% β_g падает с 3.3 до 2.8 (табл.3). Известно, что стеклообразная сера имеет преимущественно линейную цепочечную структуру. Введение мышьяка приводит к сшиванию цепей. При этом происходит переход от линейной ($As_{10}S_{90}$) к трехмерноувязанной сетчатой структуре ($As_{40}S_{60}$). Такой переход сопровождается уменьшением ангармонизма: решеточный параметр Грюнайзена γ_L , рассчитанный по формуле (18), снижается с $\gamma_L = 3.8$ до $\gamma_L = 2.1$ (табл.3).

Структурные изменения в процессе возбуждения атома. Из классической термодинамической теории флуктуации плотности и модели возбужденного состояния следует, что доля флуктуационного объема является функцией относительной флуктуации плотности [14,15]

$$f = \frac{v}{\Delta v_e} \left\langle \frac{\Delta \rho}{\rho} \right\rangle^2. \quad (19)$$

Следовательно, процесс возбуждения атома тесно связан с флуктуацией плотности ($\Delta v_e/v \approx const$). В отсутствие последней ($\langle (\Delta \rho/\rho)^2 \rangle = 0$) флуктуационный объем аморфной среды равен нулю $f=0$.

В термодинамической теории флуктуации обычно рассматриваются изменения плотности, обусловленные общим (равновесным) увеличением или уменьшением расстояний между частицами, несколько искажающими однородность жидкости в малых объемах, не нарушая ее существенным образом. Однако, как показывают, в частности, численные эксперименты [17],

на самом деле во всякой макроскопически однородной аморфной среде наряду с такими «гомофазными» флуктуациями существуют «гетерофазные» флуктуации плотности [18], приводящие к образованию зародышей новой фазы, например, твердой фазы в локальных областях однородной жидкости.

Таблица 1. Коэффициент Пуассона μ , доля флуктуационного объема f_g и степень неравновесности β_g для кварцевого стекла SiO_2 и щелочносиликатных стекол $\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ($\text{R}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)

Стекло	T_g К	f_g	μ	Δv_g /v	Δv_{eg} Е^3	ΔH_{eg} кДж/моль	β_g
SiO_2	1423	0.03	0.170	0.85	17	39	3.3
$\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$							
Li_2O , мол. %							
28.6	688	0.028	0.205	0.73	8	19	3.3
30.0	686	0.027	0.208	0.72	8	19	3.3
32.6	684	0.029	0.213	0.71	7	18	3.2
35.9	680	0.029	0.20	0.75	7	18	3.2
41.3	675	0.029	0.231	0.66	6	17	3.1
Na_2O , мол. %							
19.6	744	0.029	0.234	0.65	10	19	3.1
29.45	715	0.028	0.254	0.59	9	18	3.1
30.1	713	0.028	0.255	0.59	9	18	3.1
32.9	704	0.028	0.255	0.59	9	18	3.1
36.3	694	0.029	0.255	0.59	8	18	3.1
K_2O , мол. %							
16.7	766	0.030	0.236	0.64	11	20	3.1
18.8	760	0.029	0.244	0.62	11	20	3.1
21.4	745	0.029	0.254	0.59	11	19	3.0
26.9	733	0.028	0.275	0.53	11	18	2.9
28.7	728	0.028	0.281	0.51	11	17	2.9
33	715	0.027	0.295	0.47	11	17	2.9

Критическое смещение (возбуждение) атома, соответствующее фактически разрыву межатомной связи (рис.1), можно рассматривать в качестве примера подобных гетерофазных флуктуаций. Жидкость испытывает местные «разрывы», не приво-

дящие, однако, к существенным макроскопическим изменениям структуры, поскольку каждый атом жидкости, теряя связь с одним из соседей, сохраняет связи со всеми остальными соседними частицами [18].

Таблица 2. Параметры модели возбужденного состояния для калиевоборатных стекол $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$

K_2O , мол. %	T_g , К	μ	f_g	Δv_g , Е^3	Δv_{eg} , v	n	ΔH_{eg} , кДж/моль	β_g
0	578	0.262	0.034	20	0.5	1.8	13	2.8
1.1	582	0.292	0.034	16	0.4	2.2	13	2.6
2.5	588	0.293	0.033	15	0.4	2.2	13	2.7
3.9	597	0.293	0.032	14	0.4	2.2	13	2.7
8.5	623	0.293	0.030	13	0.4	2.2	14	2.8
13.0	658	0.295	0.030	13	0.4	2.2	15	2.8
18.0	685	0.301	0.029	13	0.4	2.3	16	2.8
22.8	711	0.295	0.028	13	0.4	2.2	16	2.8
28.2	723	0.288	0.027	12	0.4	2.1	17	2.9
33.5	706	0.303	0.026	11	0.4	2.3	17	2.9

В формуле (19) левая часть равенства f относится к отдельным возбужденным атомам и обусловлена гетерофазными флуктуациями плотности («неравновесным структурным превращением»), а правая часть представляет собой результат обычных (равновесных) гомофазных флуктуаций плотности и относится ко всем атомам образца. Такая несогласованность оказывается лишь кажущимся противоречием, поскольку с точки зрения классической термодинамики, имеющей дело со средними значениями величин за очень большие (фактически бесконечно большие) промежутки времени, различие между гетерофазными и гомофазными флуктуациями плотности не имеет принципиального значения [18].

Более того, результаты расчета флуктуационного объема, следующие из модели возбужденного состояния, можно получить и в том случае, если отказаться от представления о гетерофазных флуктуациях, и в соответствии с равновесной термодинамикой флуктуационный объем (2) считать распределенным равномерно между всеми частицами жидкости [17]

$$V_f = N\Delta\bar{v}_f = N(\Delta\bar{r})^3, \quad (20)$$

где N – общее число частиц, $\Delta\bar{v}_f = (\Delta\bar{r})^3$ – средний флуктуационный объем, приходящийся на одну частицу, $\Delta\bar{r}$ – среднее смещение атома из равновесного положения.

С помощью метода молекулярной динамики было показано [17], что в области стеклования для простых жидкостей, меж-атомное взаимодействие которых описывается потенциалом Леннарда-Джонса, флуктуационный объем (20), определенный по средним смещениям атомов, совпадает с величиной V_f , полученной по модели возбужденного состояния (2), т.е. имеет место равенство: $N_e\Delta v_e = N\Delta\bar{v}_f$. Данный факт объясняется указанным выше свойством равновесной термодинамики, согласно которой нет разницы между гомофазными и гетерофазными флуктуациями плотности: образование флуктуационного объема в результате (неравновесных) критических смещений возбужденных атомов, по существу, эквивалентно образованию такого же объема за счет (равновесных) средних смещений атомов.

Таблица 3. Параметры модели возбужденного состояния для халькогенидных стекол

Стекло, ат. %	T_g , К	f_g	μ	Δv_e , Е ³	$\frac{\Delta v_e}{v}$	n	ΔH_e , кДж/моль	β_g
As ₁₀ S ₉₀	302	0.010	0.376	56	0.27	3.8	8	3.3
As ₂₀ S ₈₀	362	0.022	0.305	29	0.45	2.3	9	3.0
As ₂₈ S ₇₂	408	0.024	0.289	27	0.49	2.1	10	3.0
As ₄₀ S ₆₀	453	0.030	0.290	16	0.49	2.1	11	2.8
As ₅ Se ₉₅	316	0.021	0.326	21	0.39	2.7	8	2.9
As ₁₀ Se ₉₀	353	0.020	0.331	22	0.38	2.8	9	2.9
As ₃₀ S ₇₀	406	0.031	0.290	15	0.49	2.1	9	2.8
As ₄₀ Se ₆₀	456	0.029	0.260	18	0.57	1.8	11	3.0
As ₅₀ Se ₅₀	442	0.024	0.300	24	0.46	2.3	11	2.9

С этих же позиций подойдем к понятию «энтропия возбуждения атома» (9), помня, что она является характеристикой неравновесного структурного превращения (типа гетерофазной флуктуации плотности) в области стеклования.

Таблица 4. Доля флуктуационного объема f_g , коэффициент Пуассона μ и степень неравновесности β_g для сульфатнофосфатных стекол $\text{NaPO}_3\text{-RSO}_4$ ($R=\text{Zn, Li, Na, K}$) (использованы данные [8])

RSO_4 , мол. %	T_g , К	f_g	μ	$\frac{\Delta v_e}{v}$	Δv_e , Е ³	ΔH_e , кДж/моль	β_g
NaPO ₃	523	0.016	0.294	0.48	16	15	3.4
ZnSO ₄ – 10	493	0.018	0.288	0.49	12	13	3.3
20	505	0.019	0.284	0.50	12	14	3.3
30	510	0.020	0.273	0.53	11	14	3.3
40	515	0.020	0.259	0.27	10	14	3.3
LiSO ₄ – 10	451	0.014	0.300	0.46	13	13	3.5
20	447	0.013	0.303	0.45	14	13	3.5
30	429	0.014	0.304	0.45	12	12	3.5
Na ₂ SO ₄ – 10	496	0.016	0.299	0.46	14	14	3.4
20	493	0.016	0.292	0.48	15	14	3.4
30	490	0.015	0.288	0.49	17	14	3.5
K ₂ SO ₄ – 10	444	0.013	0.316	0.42	16	13	3.5
20	453	0.014	0.316	0.42	15	13	3.4

Такому неравновесному изменению структуры системы сопоставимо эквивалентное равновесное структурное изменение типа гомофазной флуктуации плотности. Иными словами, стеклование жидкости будем рассматривать как квазиравновесный квазифазовый переход, а величины ΔH_e , Δv_e и ΔS_e – как характеристики такого перехода.

Полагая, что вероятность рождения возбужденного атома $W=N_e/N$ носит энтропийный характер, и, пользуясь принципом Больцмана, устанавливающим связь между энтропией и вероятностью, можно прийти к основному уравнению модели (1) другим путем [5]

$$W = \exp\left(-\frac{\Delta S_e}{k}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H_e}{kT}\right),$$

где $\Delta H_e = T\Delta S_e$ – энтальпия возбуждения атома, которая определяется формулой (6).

Таблица 5. Параметры модели возбужденного состояния для аморфных органических полимеров (использованы данные [21])

Поли- мер	T_g , К	μ	f_g	$\frac{\Delta v_e}{v}$	Δv_e , Е ³	ΔH_e , кДж/ моль	β_g
поли- пропи- лен	258	0.32	0.035	0.41	26	5	2.5
поли- стирол	363	0.34	0.030	0.36	39	7	2.5
поли- метил- метак- рилат	373	0.33	0.030	0.38	25	8	2.5
поли- форм- аль- дегид	213	0.31	0.037	0.43	12	4	2.5
поли- карбо- нат	420	0.38	0.036	0.26	33	7	2.0
поли- этилен	248	0.36	0.032	0.31	30	5	2.3

Температура стеклования большинства аморфных веществ, по крайней мере, у систем одного структурного типа, линейно зависит от давления [19,20]:

$$\frac{dP_g}{dP_g} \approx \text{const}.$$

Поэтому, как следует из соотношений (8), (9) и (12), степень неравновесности стекла («энтропия возбуждения атома») определяется главным образом флуктуационным объемом Δv_e , необходимым для критического смещения атома («неравновесного структурного превращения»)

$$\beta_g = \frac{1}{k} \left(\frac{dP_g}{dT_g} \right) \Delta v_e \approx \text{const} \cdot \Delta v_e. \quad (21)$$

Иными словами, можно сказать, что «энтропия возбуждения атома» характеризует флуктуацию упаковки частиц, создающую необходимое условие для предельного смещения кинетической единицы (для формирования определенной неравновесности).

У кварцевого стекла SiO_2 с сеточной структурой и с преимущественно кова-

лентными межатомными связями флуктуационный объем $\Delta v_e = 17 \text{ Е}^3$ существенно больше, чем у щелочносиликатных стекол ($\Delta v_e \approx 7-10 \text{ Е}^3$), и составляет 85 % объема кинетической единицы ($\Delta v_e/v = 0.85$), а у последних – 60-70% (табл.1). Это означает, что для предельной деформации межатомной связи или, что то же самое, для критического смещения (возбуждения) атома в линейноразветвленной структуре щелочносиликатных стекол $\text{R}_2\text{O-SiO}_2$ требуется меньшая флуктуация упаковки соседних частиц (флуктуация плотности), чем в сеточной структуре кварцевого стекла SiO_2 . Известно, что при введении в SiO_2 окислов щелочных металлов R_2O структура стекла «разрыхляется» и из сеточной превращается в линейноразветвленную структуру [12]. С ростом содержания R_2O флуктуационный объем Δv_e , необходимый для возбуждения атома, уменьшается (табл. 1). К аналогичным результатам приводит анализ данных для других стеклующихся систем (табл. 2-4).

Закключение. На основе сравнения модели возбужденного состояния с термодинамической теорией стеклования вводится безразмерная величина β_g – степень неравновесности стекла, которая определяется отклонением энтропии стекла (неравновесного состояния) от ее равновесного значения в точке стеклования, где состояния жидкости и стекла неразличимы. У аморфных веществ различной химической природы вблизи T_g наблюдается в первом приближении одинаковая степень неравновесности $\beta_g \approx \text{const} \approx 3$. Тем не менее величина β_g (хотя и слабо) зависит вполне определенным образом от природы стеклующихся систем. Так, у органических аморфных полимеров она заметно ниже ($\beta_g \approx 2.5$), чем у неорганических стекол ($\beta_g \approx 3$). При возрастании содержания мышьяка As с 10 до 40 ат.% в халькогенидных стеклах As-S степень неравновесности падает с 3.3 до 2.8. При этом происходит переход от преимущественно линейной ($\text{As}_{10}\text{S}_{90}$) к трехмерноувязанной структуре ($\text{As}_{40}\text{S}_{60}$). Процесс возбуждения кинетической единицы – ее критическое смещение из равновесного в неравновесное положение, соответствующее максимуму силы межмолекулярного притяжения, можно

притяжения, можно рассматривать как «неравновесное структурное превращение» в термодинамической теории стеклования [3].

Литература

1. Сандитов Д.С. Условие стеклования жидкостей и критерий плавления Линдемана в модели возбужденных атомов // Докл. РАН. 2003. Т.390. №2. С.209-213.
2. Сандитов Д.С. Вязкое течение и пластическая деформация стекол в модели возбужденных атомов // Физ. и хим. стекла. 2004. Т.30. №2. С.153-177.
3. Немилов С.В. Критерии устойчивости в термодинамической теории стеклования // Физ. и хим. стекла. 1987. Т.13. №5. С.645-652.
4. Вукалович М.П., Новиков И.И. Термодинамика. М.: Машиностроение, 1972. 670с.
5. Белинский Б.А. Жидкость и вириальная теорема Клаузиуса // Применение ультразвука к исследованию вещества. Вып. 31. М.: Всес. заочн. машиностр. ин-т (ВЗМИ), 1981. С.75-93.
6. Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. О взаимосвязи между механическими и тепловыми свойствами стеклообразных твердых тел и их расплавов // Журн. физ. химии. 1973. Т.47. №9. С. 2271-2235.
7. Немилов С.В. Взаимосвязь между скоростью распространения звука, массой и энергией химического взаимодействия // Докл. АН СССР. 1968. Т. 181. №6. С. 1427-1431.
8. Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.Н. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. Т.1. Л.: Наука, 1973. 444с.
9. Оптические стекла. Справочник. Л.: ГОИ им. С.И. Вавилова, 1975. 346с.
10. Сандитов Д.С., Мамошин В.Л., Архипов В.Г. Применение теории свободного объема к сульфатнофосфатным стеклам и их расплавам // Физ. и хим. стекла. 1993. Т.19. №4. С.593-601.
11. Мельниченко Т.Н., Ризак В.М., Мельниченко Т.Д. Определение доли флуктуационного свободного объема в стеклах систем As-S(Se) //

Физ. и хим. стекла. 2003. Т.29. №2. С.35-46.

12. Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982. 259с.
13. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: ИЛ, 1963. 535с.
14. Сандитов Д.С., Бадмаев С.С., Мельниченко Т.Н., Сандитов Б.Д. О критическом смещении возбужденных кинетических единиц в жидкостях и стеклах // Физ. и хим. стекла. 2007. Т.33. №1. С.56-64.
15. Аграфонов Ю.В., Сандитов Д.С., Цыдыпов Ш.Б. Физика классических неупорядоченных систем. Улан-Удэ: Изд. Бурятского госун-та, 2001. 234с.
16. Сандитов Д.С., Мантатов В.В. О преобразовании уравнения Грюнайзена применительно к стеклющимся системам // Физ. и хим. стекла. 1991. Т.17. №1. С.174-179.
17. Цыдыпов Ш.Б., Парфенов А.Н., Сандитов Д.С., Аграфонов Ю.В., Нестеров А.С. Применение метода молекулярной динамики и модели возбужденного состояния к изучению процесса стеклования аргона // Физ. и хим. стекла. 2006. Т.32. №1. С.116-123.
18. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М. - Л.: Изд. АН СССР, 1945. 494с.
19. Шишкин Н.И. Стеклование жидкостей и полимеров под давлением. V. Образование уплотненных стекол // Физика твердого тела. 1960. Т.2. №1. С.350-357.
20. Айнбиндер С.Б., Алксне Л.И., Тюнина Э.Л., Лака М. Г. Свойства полимеров при высоких давлениях. М.: Химия, 1973. 218с.
21. Сангадиев С.Ш. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Иркутск: Иркутский гос. ун-т, 1999.