

Научная статья
УДК 541.64: 539.3
DOI 10.18101/2306-2363-2022-1-3-17

МОДЕЛЬНАЯ КОНЦЕПЦИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР

*Светлой памяти профессора,
доктора физико-математических наук
Сандитова Дамбы Сангадиевича
посвящается*

© **Мантатов В. В.**

доктор физико-математических наук,
Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова
670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а
manv999@gamber.ru

Аннотация. В основу успешно работоспособной модели, разработанной Сандитовым Д. С. и названной им «модель делокализованных атомов», положен элементарный акт наблюдаемый в ряде молекулярно-кинетических процессов в жидкостях и аморфных средах и проявляющийся в предельной упругой деформации межатомной или межмолекулярной связи, при максимуме квазиупругой силы. В результате этого происходит смещение кинетической единицы (атом, группа атомов). Природой этого механизма является флуктуационный процесс. Приведены несколько независимых выводов основного уравнения модели делокализованных атомов, предложенных Сандитовым Д. С. Показана связь основных параметров модели с уравнениями и величинами физики стеклообразного состояния. Приводится сравнение энергии делокализации атома и свободной энергии активации вязкого течения и стеклования жидкостей, а также сравнение с энергией образования конфигурона в интенсивно разрабатываемой модели мерцающих фракталов и конфигуронов.

Ключевые слова: модель делокализованных атомов, кинетическая единица, делокализация атома, флуктуационный объем, энергия делокализации атома, свободная энергия активации вязкого течения стеклообразующего расплава.

Для цитирования: Мантатов В. В. Модельная концепция в исследовании физических свойств неупорядоченных структур // Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика. 2022. Вып. 1. С. 3–17.

1. Введение

Сандитов Д. С. являлся крупным исследователем в области физико-механических свойств некристаллических твердых тел. Его научные работы широко известны как в России, так и за рубежом. Статьи профессора Сандитова Д. С. публикуются в авторитетных академических журналах России и за рубежом с высоким импакт-фактором такие как «Журнал экспериментальной и теоретической физики», «Физика твердого тела», «Доклады РАН», «Journal of Non-Crystalline Solids», «Journal of Polymer Science» и др.

Исследования профессора Сандитова Д. С. носят фундаментальный характер. В рамках предложенной им молекулярно-кинетической теории детально

разработаны механизмы релаксационных процессов в стеклах и их расплавах. Получены принципиально новые результаты по природе эффекта пластичности стеклообразных материалов. Выполнена серия оригинальных работ по физике аморфных полимеров, в частности, установлена важная роль ангармонизма межмолекулярного взаимодействия в их механических и теплофизических свойствах. Предложен новый подход к природе металлических стекол, получивших в последнее время широкое распространение в микроэлектронике и в других областях техники.

2. Делокализация атома

Известно, что на сегодняшний день при изучении неупорядоченных сред малоприменимы строгие физические теории, основанные на методах статистической физики. Несмотря на некоторые результаты, полученные с помощью этих теорий, приходится констатировать, что это лишь начальный этап, имеющий перспективу для дальнейшего развития.

Поэтому сейчас остается актуальным применение и развитие модельных концепций о свойствах и структуре жидкостей и аморфных твердых тел. В последние годы профессор Сандитов Д. С. успешно развивал новую молекулярную модель аморфных веществ. Такой моделью является, как он назвал — модель делокализованных атомов. Суть ее такова: элементарным актом ряда молекулярно — кинетических процессов в жидкостях и аморфных средах служит предельная упругая деформация межатомной или межмолекулярной связи Δr_m , соответствующая максимуму квазиупругой силы. Такой элементарный акт интерпретировать по-другому как смещение кинетической единицы на критическое расстояние Δr_m , соответствующее максимуму силы межатомного притяжения F_m (рис. 1). Природой подобного смещения является флуктуационный процесс. Кинетическая единица (атом, группа атомов), которая испытывает критическое смещение, или, иначе, делокализация, называется возбужденным атомом, а сам подход — моделью делокализованных атомов [1]. Под "делокализацией атома" подразумевается его значительное отклонение из равновесного положения (характерное для процессов типа структурной релаксации), а не потеря локализации атома при небольших тепловых колебаниях около положения равновесия.

Одним из важных параметров модели является флуктуационный объем системы ΔV_e , обусловленный критическими отклонениями частиц из равновесных положений,

$$\Delta V_e = N_e \Delta v_e \quad (1)$$

где N_e — число делокализованных атомов, Δv_e — элементарный флуктуационный объем, необходимый для делокализации атома.

Этот микрообъем определяется главным образом масштабом критического смещения атома Δr_m [1, 2]

$$\Delta v_e = \pi d^2 \Delta r_m, \quad (2)$$

где πd^2 — площадь эффективного сечения атома.

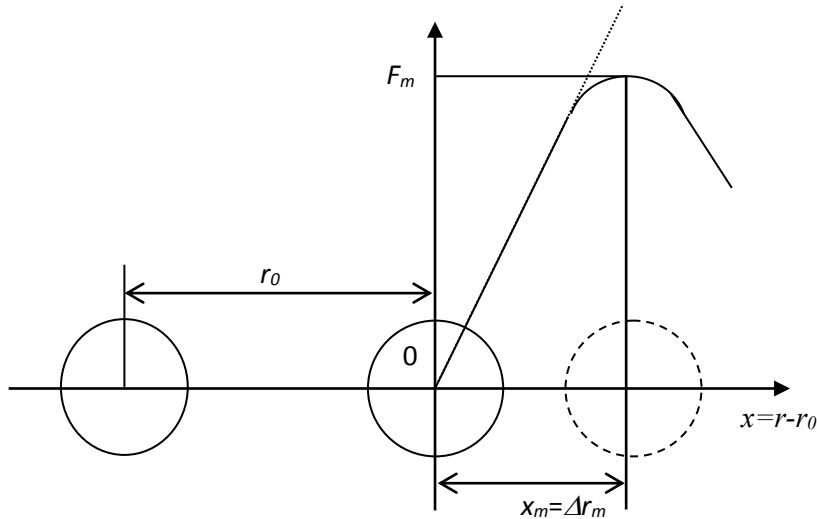


Рис. 1. Схема механизма делокализации атома. r_0 — равновесное межатомное расстояние. Δr_m — критическое смещение атома, под действием максимального значения силы F_m межатомного взаимодействия [1]

Флуктуационная перегруппировка кинетических единиц приводит к уплотнению небольшого кооператива частиц так, что флуктуационный объем, принадлежащий всем молекулам кооператива, аккумулируется в одном месте у одной из частиц. Следовательно, время от времени у кинетической единицы аморфной среды может образоваться локальный флуктуационный объем \tilde{v} , сравнимый с её размерами.

Будем полагать, что необходимым условием критического смещения частицы из равновесного положения является образование в ее окрестности флуктуационного объема \tilde{v} , превышающего элементарный объем делокализации атома: $\tilde{v} \geq \Delta v_e$.

Подытоживая, можно сказать, что вероятность делокализации атома сводится к вероятности образования элементарного флуктуационного микрообъема Δv_e для данного атома.

Из модели следует, что частицы жидкостей и аморфных сред отличаются друг от друга главным образом величиной локального флуктуационного объема, который образуется в их окрестности. Предположим, что число частиц dn , обладающих флуктуационным объемом от \tilde{v} до $\tilde{v} + d\tilde{v}$, описывается функцией [3]

$$dn = A \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) d\tilde{v}, \quad (3)$$

где ΔH — энтальпия образования флуктуационного объема \tilde{v}

$$\Delta H = (p_i + p)\tilde{v}. \quad (4)$$

При данных условиях сумма внутреннего p_i и внешнего p давлений $(p_i + p)$ выступает в качестве константы, не зависящей от \tilde{v} .

Нормировка производится обычным образом так, чтобы общее число молекул N в рассматриваемом объеме было равно сумме частиц dn :

$$\int_0^N dn = N, \quad A \int_0^{\infty} \exp\left[-\frac{(p_i + p)\tilde{v}}{kT}\right] d\tilde{v} = N,$$

где для коэффициента A следует выражение

$$A = \frac{(p_i + p)N}{kT}.$$

Число делокализованных кинетических единиц N_e , обладающих локальным флуктуационным объемом, превышающим объем делокализации атома Δv_e , равно

$$N_e = \int_{\Delta v_e}^{\infty} \frac{(p_i + p)N}{kT} \exp\left[-\frac{(p_i + p)\tilde{v}}{kT}\right] d\tilde{v} = N \exp\left[-\frac{(p_i + p)\Delta v_e}{kT}\right] \quad (5)$$

В соответствии с уравнением (4) энтальпия делокализации атома ΔH_e определяется выражением

$$\Delta H_e = (p_i + p)\Delta v_e = \Delta \varepsilon_e + p\Delta v_e, \quad (6)$$

где величина $\Delta \varepsilon_e$ представляет собой энергию делокализации атома (энергию образования микрообъема Δv_e)

$$\Delta \varepsilon_e = p_i \Delta v_e \quad (7)$$

Принимая во внимание (6) в равенстве (5), окончательно приходим к следующей формуле для вероятности делокализации кинетической единицы $W_e = N_e/N$

$$\frac{N_e}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta \varepsilon_e + p\Delta v_e}{kT}\right), \quad (8)$$

которую можно рассматривать как основное уравнение модели делокализованного атома жидкостей и стекол.

Приведем еще один из возможных вариантов предлагаемых Сандитовым вывод уравнения (8). Вывод основан на газовой модели Клаузиуса, из которой вытекает уравнение для вероятности свободного пробега молекулы газа.

Полагая, что вероятность критического смещения атома аморфной среды определяется соотношением [1, 2]

$$W_e = \exp\left(-\frac{\Delta r_m}{\Delta \bar{r}}\right), \quad (9)$$

где среднее смещение атома жидкости $\Delta \bar{r}$, как аналог средней длины свободного пробега молекулы газа $\lambda = 1/\sqrt{2}\pi^2 n$. Среднее смещение атома жидкости $\Delta \bar{r}$, зависит от площади его эффективного сечения πd^2 и концентрации атомов n

$$\Delta \bar{r} \cong \frac{1}{\pi d^2 n}. \quad (10)$$

Уравнение состояния можно представить в виде условия баланса давлений

$$p + p_i = p_t, \quad (11)$$

где p_t — тепловое давление, уравновешивающее сумму внешнего и внутреннего давлений [3]. Полагая $p_t = nkT$ и подставив $n(p, T)$ из уравнения состояния (11) в равенство (10), а затем и (10) в соотношение (9), приходим к основному уравнению (8) для вероятности возбуждения атома $W_e = N_e/N$

$$\frac{N_e}{N} = \exp\left[-\frac{(\pi d^2 \Delta r_m)(p + p_i)}{kT}\right] = \exp\left(-\frac{\Delta \varepsilon_e + p \Delta v_e}{kT}\right), \quad (12)$$

где $\Delta v_e = \pi d^2 \Delta r_m$ и $\Delta \varepsilon_e = p_i \Delta v_e$. Для сравнения видим, этот вариант вывода позволяет получить формулу (2) для элементарного флуктуационного объема Δv_e и соотношение (7) для энергии образования этого микрообъема $\Delta \varepsilon_e$.

Вероятность рождения делокализованного атома (как гетерофазной флуктуации плотности [4]) носит энтропийный характер

$$\begin{aligned} W_e &= \frac{N_e}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta S_e}{k}\right) = \exp\left(-\frac{T \Delta S_e}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H_e}{kT}\right) = \\ &= \exp\left[-\frac{(p_i + p) \Delta v_e}{kT}\right] = \exp\left(-\frac{\Delta \varepsilon_e + p \Delta v_e}{kT}\right), \end{aligned} \quad (13)$$

где ΔS_e — энтропия возбуждения атома [2, 5].

Резюмируя, надо сказать — основное уравнение модели делокализованных атомов можно вывести несколькими различными способами, что необходимо и достаточно доказывает успешную работоспособность модели. Тем не менее, покажем связь основных параметров модели с уравнениями и величинами физики стеклообразного состояния.

Поскольку флуктуационный объем — один из важнейших параметров модели — в научной среде носит дискуссионный характер из-за одноименного названия разных понятий, имеет смысл подробно, в рамках статьи, остановиться на этой величине, именно в трактовке Сандитова Д. С.

3. Флуктуационный объем и флуктуация плотности

Коэффициент сжимаемости стеклообразующей жидкости χ_i можно представить в виде двух слагаемых [3, 4]

$$\chi_i = \chi_g + \chi_f,$$

где χ_g отражает «геометрическую» сжимаемость твердого стекла, обусловленную пропорциональным уменьшением межатомных расстояний при всестороннем сжатии, а структурное слагаемое χ_f , равное сжимаемости флуктуационного объема жидкости, связано с изменением взаимных расположений частиц относительно друг друга в результате их локальных перегруппировок. В величину сжимаемости жидкости доминирующий вклад вносит именно эта структурная составляющая χ_f , наличием которой объясняется существенно большая сжимаемость жидкостей в сравнении с твердыми телами.

Поэтому принимается вполне приемлемое приближение $\chi_f \gg \chi_g$, откуда, полагая $\chi_i \approx \chi_f$ и используя зависимость $f(p)$ из уравнения состояния, для сжимаемости жидкости $\chi_i = -(df/dp)_T$ выводится соотношение [4, 6]

$$\chi_i = f \frac{\Delta v_e}{kT}. \quad (14)$$

Из термодинамики известно, что средний квадрат относительной разности флуктуации плотности выражается формулой

$$\left\langle \frac{\Delta \rho}{\rho} \right\rangle^2 = \frac{\chi_i kT}{\nu}. \quad (15)$$

Выразив величину f из выражения (14)

$$f = \frac{\chi_l kT}{\Delta v_e}$$

и сопоставив ее с флуктуацией плотности (15), приходим к выводу, что доля флуктуационного объема аморфных сред является функцией относительной флуктуации плотности

$$f = \frac{v}{\Delta v_e} \left\langle \frac{\Delta \rho}{\rho} \right\rangle^2,$$

что указывает на тесную связь процесса делокализации атома с флуктуацией плотности.

Отсюда видно, что в отсутствие флуктуации плотности $\langle \Delta \rho / \rho \rangle^2 = 0$ флуктуационный объем аморфных систем равен нулю $f = 0$. Этот факт подтверждает представление о том, что флуктуационный объем $\Delta V_e = N_e \Delta v_e$ (следовательно, флуктуационный свободный объем $V_f = \Delta V_b$) не имеет никакого отношения к традиционному структурно-обусловленному [7] геометрическому [3] свободному объему по Ван-дер-Ваальсу (геометрически «пустому объему» между молекулами и атомами).

По поводу взаимосвязи f и $\langle \Delta \rho / \rho \rangle^2$ необходимо сделать некоторое пояснение. В теории флуктуации плотности образование флуктуационного объема обусловлено небольшими средними смещениями Δr всех N частиц из равновесных положений [8]

$$\Delta V_f = (\Delta r)^3 N$$

где $(\Delta r)^3$ — усредненный флуктуационный объем, приходящийся на одну частицу. Флуктуационный объем ΔV_f равномерно распределяется между всеми частицами аморфной среды.

В то время как в модели делокализованных атомов флуктуационный объем ΔV_e образуется в результате критических смещений Δr_m сравнительно небольшого числа N_e возбужденных атомов. Отсюда на первый взгляд кажется, что ΔV_f и ΔV_e различные объемы.

Однако с точки зрения равновесной термодинамики, имеющей дело со средними значениями физических величин за очень большие (практически бесконечно большие) промежутки времени различие между указанными двумя способами определения флуктуационного объема жидкости не имеет принципиального значения. Образование флуктуационного объема аморфной системы в результате критических смещений N_e возбужденных атомов, по существу, эквивалентно образованию такого же объема за счет средних флуктуационных смещений всех N атомов [4, 6]: $\Delta V_e = \Delta V_f$.

Действительно, видим на примере простой жидкости, для которой справедлив потенциал Леннарда-Джонса, с помощью метода молекулярной динамики было установлено, что объемные доли этих двух флуктуационных объемов ΔV_f и ΔV_e при температуре стеклования совпадают [8].

Наконец, сравнивая два процесса, следует отличать гомофазную флуктуацию плотности от возникновения делокализованного атома как частного случая гетерофазной флуктуации [4].

Приведем расчеты элементарного флуктуационного объема и энергии делокализации атома исходя из логики модели делокализованных атомов.

4. Элементарный флуктуационный объем

Воспользуемся уравнением (14). Переходя от коэффициента сжимаемости к изотермическому модулю всестороннего сжатия $B = 1/\chi_I$, разрешим это уравнение относительно объема делокализации атома

$$\Delta v_e = \frac{kT}{fB}.$$

Применим данное соотношение к области стеклования, где при $T \leq T_g$ доля флуктуационного объема как известно остается постоянной $f_g \approx const$,

$$\Delta v_e = \frac{kT_g}{f_g B}. \quad (16)$$

Под величиной B будем понимать мгновенный модуль объемного сжатия стекла при $T < T_g$, который можно выразить через мгновенный модуль упругости E при одноосной деформации и коэффициент Пуассона μ

$$B = \frac{E}{3(1 - 2\mu)}.$$

В справочниках и в научной литературе обычно приводятся экспериментальные данные о величинах E и μ , поэтому для расчета объема делокализации атома Δv_e равенство (16) удобнее представить в виде

$$\Delta v_e = \frac{3(1 - 2\mu)kT_g}{f_g E}. \quad (17)$$

Здесь значения упругих постоянных E и μ относятся, как правило, к комнатной температуре. Следовательно, формула (17) основана на приближении слабой температурной зависимости этих величин. Под E и B подразумеваются мгновенные модули упругости, которые при нагревании стекол от комнатной температуры до области их размягчения меняются незначительно.

5. Энергия делокализации атома

Формулу для расчета энергии делокализации атома $\Delta \epsilon_e$ можно получить из основного уравнения модели делокализованных атомов, записанного при $T \leq T_g$,

$$f_g = \left(\frac{\Delta v_e}{v} \right) \exp \left(- \frac{\Delta \epsilon_e + p \Delta v_e}{kT_g} \right).$$

Разрешив это уравнение относительно энтальпии делокализации атома $\Delta H_e = \Delta \epsilon_e + p \Delta v_e$, имеем

$$\Delta H_e = kT_g \left(\ln \frac{1}{f_g} + \ln \frac{\Delta v_e}{v} \right). \quad (18)$$

Элементарный флуктуационный объем Δv_e , который можно рассматривать как объем «дырки», куда может переместиться кинетическая единица, по порядку величины должен быть близок к объему $v = V/N$, приходящемуся на частицу. Поэтому в равенстве (18) вторым слагаемым в скобках можно пренебречь: $\ln(1/f_g) \gg \ln(\Delta v_e/v)$, откуда это равенство (18) упрощается

$$\Delta H_e \approx kT_g \ln(1/f_g) \quad (19)$$

Принимая во внимание формулу (6), где при обычном атмосферном внешнем давлении $p \approx 1$ атм можно принять $p_i \gg p$, поскольку внутреннее давление жидкостей и твердых тел, обусловленное силами межатомного притяжения, составляет значительную величину $p_i \approx 10^4$ - 10^5 атм [3]. Поэтому при атмосферном давлении $p \approx 1$ атм энтальпия ΔH_e и энергия $\Delta \epsilon_e$ возбуждения атома фактически совпадают

$$\Delta H_e = (p_i + p)\Delta v_e \cong p_i \Delta v_e = \Delta \epsilon_e.$$

Таким образом, энергию делокализации атома при данном приемлемом приближении можно рассчитывать по формуле (19) при $\Delta H_e \cong \Delta \epsilon_e$

$$\Delta \epsilon_e \cong kT_g \ln(1/f_g). \quad (20)$$

Результаты расчета $\Delta \epsilon_e$ по этой формуле приведены в табл. 1–3.

Таблица 1

Параметры уравнения ВЛФ (Вильямса-Ландела-Ферри) и модели делокализованных атомов для натриевосиликатных стекол $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ и ряда многокомпонентных неорганических стекол [3]

Стекло	T_g , К	C_1	C_2 , К	f_g	$\Delta \epsilon_e$, кДж/моль
$\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$					
Na_2O , мол. %					
19.0	746	38	317	0.026	23
26.1	721	39	339	0.026	22
32.9	704	36	275	0.028	21
36.2	694	34	246	0.029	21
44.8	667	44	211	0.023	21
Многокомпонентные оптические стекла					
БФ 12	759	34	196	0.032	22
БК 9	851	32	192	0.031	25
К 2	844	32	216	0.031	24
ТК 2	887	31	199	0.032	26

Таблица 2

Параметры уравнения ВЛФ и модели делокализованных атомов для металлических стекол — аморфных сплавов (использованы данные [9])

№	Аморфный сплав	T_g , К	C_1	C_2 , К	f_g	$\Delta \epsilon_e$, кДж/моль
1	Ni	430	35	135	0.029	13
2	$\text{Ni}_{62.4}\text{Nb}_{37.6}$	945	40	135	0.025	29
3	$\text{Ni}_{75}\text{Si}_{18}\text{B}_{17}$	782	38	112	0.026	24
4	Fe_{91}B_9	600	53	87	0.019	20
5	$\text{Fe}_{89}\text{B}_{11}$	640	37	125	0.027	19
6	$\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$	760	38	122	0.026	23
7	$\text{Fe}_{41.5}\text{Ni}_{41.5}\text{B}_{17}$	720	38	119	0.026	22
8	$\text{Fe}_{79}\text{Si}_{10}\text{B}_{11}$	818	38	117	0.026	25

Мантатов В. В. Модельная концепция в исследовании физических свойств неупорядоченных структур

9	Fe ₈₀ P ₁₃ C ₇	736	38	120	0.026	22
10	Pd ₈₂ Si ₁₈	657	37	100	0.027	20
11	Pd ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀	602	39	93	0.026	18
12	Pt ₆₀ Ni ₁₅ P ₂₅	500	37	95	0.027	15
13	Te	290	41	92	0.024	9
14	Co ₇₅ Si ₁₅ B ₁₀	785	38	110	0.026	24
15	Ge	750	39	50	0.026	23

Таблица 3

Параметры модели делокализованных атомов для кварцевого стекла SiO₂ и щелочносиликатных стекол R₂O-SiO₂ (R=Li, Na, K) (использованы данные [9])

Стекло	T _g , К	μ	f _g	Δv _e , Å ³	Δε _e , кДж/моль
SiO ₂	1423	0.170	0.030	17	39
R ₂ O-SiO ₂					
Li ₂ O, мол.%					
28.6	688	0.205	0.028	8	19
30.0	686	0.208	0.027	8	19
32.6	684	0.213	0.029	7	18
35.9	680	0.20	0.029	7	18
41.3	675	0.231	0.029	6	17
Na ₂ O, мол.%					
19.6	744	0.234	0.029	10	19
29.45	715	0.254	0.028	9	18
30.1	713	0.255	0.028	9	18
32.9	704	0.255	0.028	9	18
36.3	694	0.255	0.029	8	18
K ₂ O, мол.%					
16.7	766	0.236	0.030	11	20
18.8	760	0.244	0.029	11	20
21.4	745	0.254	0.029	11	19
26.9	733	0.275	0.028	11	18
28.7	728	0.281	0.028	11	17
33	715	0.295	0.027	11	17

6. Вывод уравнения Коена-Тернбулла из модели делокализованных атомов

Свободный объем в жидкости распределен между всеми частицами весьма неравномерно. Упорядочение небольшой группы молекул может так уплотнить его, что пустой объем этой группы сосредотачивается в одном месте. Перескок частицы определяется вероятностью образования в ее окрестности необходимого свободного микрообъема, куда она может переместиться. Используя лишь энтропийный аппарат, Коэн и Тернбулл вывели распределение частиц по доставшемуся им свободному объему

$$W_e = \exp\left(-b \frac{v_0}{v_f}\right), \quad (21)$$

где v_0 — объем дырки, куда может переместиться молекула, $v_f = V_f/N$ — средний флуктуационный свободный объем, приходящийся на одну частицу, b — коэффициент, учитывающий перекрытие дырок: $0.5 \leq b \leq 1$.

Поскольку флуктуационный свободный объем V_f по физическому смыслу совпадает с флуктуационным объемом ΔV_e в модели делокализованных атомов [2]. Поэтому отношения V_f/N и $\Delta V_e/N$ обозначаем одинаковым символом v_f .

Найдем флуктуационный объем системы ΔV_e как сумму элементарных флуктуационных объемов любых размеров

$$\Delta V_e = \int_0^N \tilde{v} dn = \int_0^{\infty} \frac{(p_i + p)N}{kT} \exp\left[-\frac{(p_i + p)\tilde{v}}{kT}\right] \tilde{v} d\tilde{v} = \frac{NkT}{(p_i + p)},$$

откуда средний флуктуационный объем $v_f = \Delta V_e/N$, приходящийся на молекулу, равен

$$v_f = \frac{kT}{(p_i + p)}. \quad (22)$$

Используя это выражение (22) в равенстве (5), приходим к соотношению

$$W_e = \frac{N_e}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta v_e}{v_f}\right), \quad (23)$$

которое с точностью до $b \approx 1$ совпадает с уравнением Коена-Тернбулла (21), поскольку величину v_f можно интерпретировать как средний флуктуационный свободный объем, приходящийся на частицу, а Δv_e — как объем дырки v_0 , куда может сместиться частица [2]. Следует заметить, что флуктуационный свободный объем V_f не является собственно свободным объемом в смысле "пустого пространства" между молекулами по Ван-дер-Ваальсу и поэтому носит условный характер [2].

7. Флуктуационный объем и вязкость в области стеклования жидкостей

Вязкость η и коэффициент самодиффузии по уравнению Стокса-Эйнштейна $D = g d v W_e$ связаны следующим образом

$$\eta = \frac{kT}{3\pi d D} = \frac{kT}{3\pi d^2 g v} \cdot \frac{1}{W_e}, \quad (18)$$

где g — геометрический фактор, d — диаметр кинетической единицы, v — газовая кинетическая скорость, $v = \sqrt{3kT/m}$, m — масса кинетической единицы.

Подставив в равенство (18) величину W_e из соотношения (17), получаем уравнение вязкости в виде

$$\eta = A \exp\left(\frac{\Delta v_e}{v_f}\right), \quad (19)$$

где $A = (mkT/3)^{1/2}/3\pi d^2 g$. Элементарный объем Δv_e , необходимый для критического смещения атома, по порядку величины совпадает с объемом атома $\Delta v_e \cong v$. Поэтому величину $f = v_f/\Delta v_e \approx v_f/v$ можно рассматривать как долю флуктуационного объема, откуда уравнение вязкости (19) можно переписать в виде

$$\eta = A \exp\left(\frac{1}{f}\right) \quad (20)$$

Введем относительную вязкость a_T как отношение вязкости при данной температуре к вязкости при температуре стеклования T_g [10]

$$a_T = \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)}$$

Из уравнения (20) для $\ln a_T$ следует выражение

$$\ln a_T = \frac{1}{f} - \frac{1}{f_g}, \quad (21)$$

где f_g — значение f при температуре стеклования $T = T_g$.

Вблизи T_g примем линейную аппроксимацию температурной зависимости доли флуктуационного объема

$$f = f_g + \beta_f(T - T_g), \quad (22)$$

где β_f — коэффициент теплового расширения флуктуационного объема ($\beta_f = (df/dT)_{T_g}$). Подстановка (22) в (21) приводит к соотношению

$$\ln a_T = -\left(\frac{1}{f_g}\right) \frac{T - T_g}{T - T_g + (f_g/\beta_f)}, \quad (23)$$

которое совпадает с известным эмпирическим уравнением Вильямса-Ландела-Ферри (ВЛФ), получившим широкое распространение в физике аморфных полимеров и стекол [3,10],

$$\ln a_T = -C_1 \frac{T - T_g}{T - T_g + C_2}. \quad (24)$$

Уравнение ВЛФ (24) успешно описывает температурную зависимость вязкости и времени релаксации вблизи T_g (для аморфных полимеров в интервале $T_g, T_g + 50^0$, для неорганических стекол в интервале $T_g, T_g + 500^0$ [3,10]).

Коэффициент C_1 определяется из данных о вязкости вблизи T_g и оказывается практически универсальной постоянной для всех стеклующихся веществ $C_1 \approx \text{const}$ [3, 10]. Из сравнения (23) и (24) следует, что доля флуктуационного объема f_g , замороженная при T_g , является фактически постоянной величиной у аморфных органических полимеров [10], неорганических стекол [3] и металлических аморфных сплавов (металлических стекол) [9]

$$f_g = \frac{1}{C_1} \approx \text{const} \approx 0.020 \div 0.030. \quad (25)$$

С этой точки зрения жидкость переходит в твердое стекло, когда доля флуктуационного объема уменьшается до некоторого минимального значения (25). Данный критерий можно рассматривать как условие прекращения вязкого течения стеклообразующей жидкости [11, 12].

Соотношение вязкости (19) представляет собой частный случай более общего уравнения [11]

$$\eta = A \exp\left[\frac{\Delta F_\infty}{kT} + \frac{\Delta v_e}{v_f}\right], \quad (26)$$

где ΔF_∞ — потенциал элементарного акта вязкого течения — высокотемпературный предел свободной энергии активации текучести ΔF_η

$$\Delta F_\eta = \Delta F_\infty + \Delta F_S(T),$$

$\Delta F_S(T)$ — потенциал локального изменения структуры

$$\Delta F_S(T) = \frac{\Delta v_e}{v_f} kT \cong kT \left[\exp\left(\frac{\Delta \varepsilon_e}{kT}\right) - 1 \right].$$

При высоких температурах ($T \rightarrow \infty$) $\Delta F_S = 0$ и $\Delta F_\eta = \Delta F_\infty \approx \text{const}$. В области стеклования выражение (26) переходит в соотношение (19) [11, 12], поскольку $\Delta F_S(T) \gg \Delta F_\infty$ и $\Delta F_\eta \cong \Delta F_S(T)$.

8. Оценка энергии делокализации атома

Рассмотрим расчет энергии делокализации атома $\Delta \varepsilon_e$ как работу предельной упругой деформации межатомной связи Δr_m в упругой сплошной среде.

Указанная работа деформации идет на приращение упругой энергии связи

$$\Delta \varepsilon_e = \frac{k_0 (\Delta r_m)^2}{2}, \quad (27)$$

где k_0 — коэффициент упругости, который можно выразить через модуль упругости при одноосной деформации E

$$E \cong \frac{k_0}{r_0}, \quad (28)$$

r_0 — межатомное равновесное расстояние. Полагаем, что закон Гука в первом приближении справедлив вплоть до предельной деформации Δr_m .

Умножив и разделив на площадь эффективного сечения атома r_0^2 , формулу упругой энергии предельно растянутой межатомной связи (27) представим в виде

$$\Delta \varepsilon_e = \frac{1}{2} \left(\frac{k_0}{r_0} \right) \left(\frac{\Delta r_m}{r_0} \right) (r_0^2 \Delta r_m) = \frac{1}{2} E \left(\frac{1}{6\gamma} \right) \Delta v_e, \quad (29)$$

где учтено, что произведение площади сечения атома r_0^2 на его критическое смещение Δr_m имеет смысл элементарного объема Δv_e , необходимого для делокализации атома,

$$\Delta v_e \cong r_0^2 \Delta r_m,$$

а относительная предельная упругая деформация связи между атомами ($\Delta r_m/r_0$) выражается через параметр Грюнайзена γ [3]

$$\frac{\Delta r_m}{r_0} \cong \frac{1}{6\gamma}. \quad (30)$$

Принята также во внимание связь между k_0 и E в виде (28).

Используя для γ соотношение Беломестных-Теслевой [13]

$$\gamma = \frac{3}{2} \left(\frac{1 + \mu}{2 - 3\mu} \right), \quad (31)$$

равенство (29) приводим окончательно к следующему виду

$$\Delta \varepsilon_e = \frac{(2 - 3\mu)}{18(1 + \mu)} E \Delta v_e. \quad (32)$$

Как видим, с этой точки зрения энергия критического смещения атома $\Delta\epsilon_e$ оказывается функцией параметров теории упругого континуума E и μ .

Оценка $\Delta\epsilon_e$ по формуле (32) из данных о модуле упругости E , коэффициенте Пуассона μ и об элементарном объеме Δv_e , вычисленном с помощью соотношения (17), для ряда стекол, в частности, для натриевосиликатного стекла (20 мол.% Na_2O),

$$\Delta\epsilon_e = \frac{(2-3\mu)}{18(1+\mu)} E\Delta v_e = 21.9 \text{ кДж/моль},$$

находится в удовлетворительном согласии с расчетом $\Delta\epsilon_e$ по уравнению модели возбужденного состояния (20)

$$\Delta\epsilon_e = RT_g \ln(1/f_g) = 22.4 \text{ кДж/моль}.$$

Таким образом, энергию возбуждения (делокализации) атома можно оценить как работу предельной локальной упругой деформации межатомной связи в упругой сплошной среде.

В заключение покажем, насколько успешно описывает модель, предложенная и разработанная Сандитовым Д. С., некоторые свойства некристаллических твердых тел. Известно, что работоспособность модели полностью основывается на совпадении с экспериментальными данными. Пример этого приводится в табл. 1-3.

Заключение

Подводя итог, следует сделать ряд выводов о плодотворности модели делокализованных атомов, предложенной и разработанной и с успехом применяемой профессором Сандитовым Д. С.

1. Критическое смещение атома, при максимуме силы межатомного притяжения, можно рассматривать как локальное возбуждение (локальную упругую деформацию) в упругой сплошной среде. Из этого вытекает, что дискретные микроскопические параметры модели делокализованных атомов оказываются связанными с модулем упругости и коэффициентом Пуассона.

2. В отличие от нынешнего подхода совместного применения континуальных теорий (теорий упругости и гидродинамики) и молекулярно-кинетических (дискретных) моделей при анализе вязкого течения и стеклования жидкостей энергия делокализации (критического смещения) атома в описываемой модели $\Delta\epsilon_e$ на порядок меньше свободной энергии активации вязкого течения $\Delta F_\eta(T_g)$ в теории Немилова [14, 15].

3. Энергия образования конфигурона [16] в последнее время в интенсивно разрабатываемой модели мерцающих фракталов и конфигуронов — разрывов валентных связей [17-19], которая близка к теории Немилова [14] также существенно больше энергии критического смещения атома в модели делокализованных атомов.

4. Процесс делокализации атома в неорганических стеклах и их расплавах соответствует низкоактивационному процессу локальной предельной упругой деформации структурной сетки, обусловленной критическим смещением мостикового атома. В силикатных стеклах «процесс делокализации атома» представляет собой критическое смещение мостикового атома кислорода в структурном фрагменте кремнекислородной сетки перед переключением валентной связи.

5. Модель делокализованных атомов вполне успешно используется в исследовании переходных процессов стекло-жидкость [1, 2], кристалл-жидкость [2, 20], при интерпретации температурной зависимости вязкости стеклообразующих жидкостей [11, 12], пластической деформации стекол [21, 22], ангармонизма колебаний решетки и нелинейности силы межатомного взаимодействия [20, 22].

Литература

1. Сандитов Д. С. Условие стеклования жидкостей и критерий плавления Линдемана в модели возбужденных атомов // ДАН. 2003. Т. 390, № 2. С. 209–213. Текст: непосредственный.
2. Сандитов Д. С. Модель возбужденного состояния и элементарный акт размягчения стеклообразных твердых тел // ЖЭТФ. 2009. Т. 135, вып. 1. С. 108–121. Текст: непосредственный.
3. Сандитов Д. С., Бартенев Г. М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982. 259 с. Текст: непосредственный.
4. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Москва; Ленинград: Изд-во АН СССР, 1945. 494 с. Текст: непосредственный.
5. Сандитов Д. С., Мункуева С. Б., Батлаев Д. З., Сандитов Б. Д. Об энтропии квазифазового перехода стекло-жидкость // ЖФХ. 2011. Т. 85, № 12. С. 2074–2077. Текст: непосредственный.
6. Френкель Я. И. Введение в теорию металлов. Ленинград; Москва: ОГИЗ. Гостехиздат, 1948. 450 с. Текст: непосредственный.
7. Избыточный свободный объем и механические свойства аморфных сплавов / В. И. Бетехтин, А. М. Глезер, А. Г. Кадомцев, А. Ю. Кипяткова // ФТТ. 1998. Т. 40, № 1. С. 85–89. Текст: непосредственный.
8. Сандитов Д. С., Парфенов А. Н., Цыдыпов Ш. Б. Исследование стеклования аргона методом молекулярной динамики // ЖФХ. 2005. Т. 79, № 9. С. 1653–1657. Текст: непосредственный.
9. Сандитов Д. С., Сангадиев С. Ш., Сандитов Б. Д. Флуктуационный свободный объем металлических стекол // Физика и химия стекла. 2000. Т. 26, № 1. С. 84–90. Текст: непосредственный.
10. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. Москва: ИЛ, 1963. 535 с. Текст: непосредственный.
11. Сандитов Д. С. Сдвиговая вязкость стеклообразующих расплавов в области перехода жидкость-стекло // ЖЭТФ. 2010. Т. 137, № 4. С. 767–782. Текст: непосредственный.
12. Сандитов Д. С. Переход жидкость-стекло как процесс вымораживания характерных акустических частот // ЖЭТФ. 2010. Т. 138, № 5. С. 850–861.
13. Беломестных В. Н., Теслева Е. П. Взаимосвязь ангармонизма и поперечной деформации квазиизотропных поликристаллических тел // ЖТФ. 2004. Т. 74, № 8. С. 140–142. Текст: непосредственный.
14. Nemilov S. V. Interrelation between shear modulus and the molecular parameters of viscous flow for glass forming liquids // J. Non. Cryst. Solids. 2006. V. 352, N. 26–27. P. 2715–2725.
15. Немилов С. В. Релаксационные процессы в неорганических расплавах и стеклах: модель упругого континуума как перспективная основа описания вязкости и электропроводности // Физика и химия стекла. 2010. Т. 36, № 3. С. 315–352. Текст: непосредственный.
16. Ojovan M. I., Travis K. P., Hand R. J. Thermodynamic parameters of bonds in glassy materials from viscosity–temperature relationships // J. Phys.: Condensed Matter. 2007. V. 19. P. 415107–415119.

17. Ojovan M. I. Viscosity and glass transition in amorphous oxides // *Adv. Condens. Matter Phys.*, 2008. P. 1687-8108. Article ID 817829
18. Stanzione III J F., Stranwhecker K. E., Wool R. P. Observing the twinkling fractal nature of the glass transition // *J. Non-Cryst. Solids*. 2011. V. 357, N 2. P. 311–319.
19. Ojovan M. I., Lee W.E. Connectivity and glass transition in disordered oxide systems // *J. Non-Cryst. Solids*. 2010. V. 356, N 44-49. P. 2534–2540.
20. Температура плавления и ангармонизм колебаний решетки твердых тел / Б. Д. Сандитов, М. В. Дармаев, Д. С. Сандитов, В. В. Мантатов // *ЖФХ*. 2008. Т. 82, № 7. С. 1385–1386. Текст: непосредственный.
21. Сандитов Д. С. Термостимулируемая низкотемпературная релаксация пластической деформации стеклообразных органических полимеров и силикатных стекол // *Высокомолек. соед. Серия А*. 2007. Т. 49, № 5. С. 832–842. Текст: непосредственный.
22. Сандитов Б. Д., Мантатов В. В., Сандитов Д. С. Ангармонизм и элементарный акт пластической деформации аморфных полимеров и стекол // *Высокомолек. соед. Серия А*. 2007. Т. 49, № 9. С. 1679–1688. Текст: непосредственный.

Статья поступила в редакцию 23.02.2022; одобрена после рецензирования 20.03.2022; принята к публикации 11.05.2022.

MODEL CONCEPT IN THE STUDY PHYSICAL PROPERTIES OF DISORDERED STRUCTURES

Mantatov V. V.

Doctor of Physical and Mathematical Sciences
Dorzhi Banzarov Buryat State University
Department of General and Theoretical Physics
670000, Ulan-Ude, st. Smolina 24a
manv999@rambler.ru

Abstract. The basis for a successfully working model developed by D. S. Sanditov. and called by him the "model of delocalized atoms", an elementary act observed in a number of molecular-kinetic processes in liquids and amorphous media and manifests itself in the ultimate elastic deformation of the interatomic or intermolecular bond, at a maximum of the quasi-elastic force. As a result, the kinetic unit (atom, group of atoms) is displaced. The nature of this mechanism is a fluctuation process. Several independent conclusions of the main equation of the model of delocalized atoms, proposed by D. S. Sanditov, are presented. The relationship between the main parameters of the model and the equations and quantities of the physics of the glassy state is shown. A comparison is made of the atomic delocalization energy and the free activation energy of viscous flow and glass transition of liquids, as well as a comparison with the energy of formation of a configuron in an intensively developed model of flickering fractals and configurons.

Keywords: model of delocalized atoms, kinetic unit, delocalization of an atom, fluctuation volume, energy of delocalization of an atom, free activation energy of viscous flow of a glass-forming melt.

For citation

Mantatov V. V. Model concept in the study physical properties of disordered structures // Bulletin of Buryat State University. Chemistry. Physics. 2022; 1: 3-17 (In Russ.)

The article was submitted 23.02.2022; approved after reviewing 20.03.2022; accepted for publication 11.05.2022