

УДК 532.2

doi: 10.18101/2304-5728-2017-4-48-55

ЛИНЕЙНАЯ КОРРЕЛЯЦИЯ АНГАРМОНИЧЕСКОГО КОЭФФИЦИЕНТА С ТЕМПЕРАТУРОЙ РАЗМЯГЧЕНИЯ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ¹

© Мантатов Владимир Владимирович

доктор физико-математических наук, доцент,
Бурятский государственный университет
Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а
E-mail: manv999@rambler.ru

С использованием модели делокализованных атомов впервые показана линейная корреляция ангармонического коэффициента и температуры стеклования некоторых стеклообразных твердых тел.

Ангармонизм решеточных колебаний приводит к суммарному тепловому давлению, которое растягивает межатомные связи. Тепловое давление компенсируется внешним и внутренним давлениями. Внутренняя энергия состоит из энергии связей атомов и молекул, образовавших твердое тело. Внутреннее давление, являющееся основной составляющей теплового давления в жидкости и твердом теле, равно производной от внутренней энергии по объему при постоянной температуре и представляет собой упругую реакцию решетки на внешние воздействия. В приближении вплоть до предельной деформации справедлив закон Гука, с применением предлагаемой модели найдено значение максимального теплового давления. Здесь предельная деформация межатомной связи пропорциональна обратной величине ангармонического коэффициента. Далее с учетом уравнения состояния вытекает линейная корреляция обратной величины квадрата ангармонического коэффициента с температурой размягчения стеклообразных твердых тел.

Следуя этой модели, можно полагать, что элементарным актом процесса размягчения и пластической деформации стеклообразных твердых тел является максимальная деформация межатомной связи.

Ключевые слова: модель делокализованных атомов; некристаллические твердые тела; линейная корреляция; температура стеклования; максимальная деформация межатомной связи; ангармонизм.

Введение

Процесс стеклования до сих пор остается не до конца исследованной областью и множество научных статей теоретического и экспериментального характера тому подтверждение [1–7]. Как всякий переходной процесс, стеклование осложнено двумя обстоятельствами. Во-первых, пере-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке минобрнауки РФ (грант №3.5406.2017/8.9)

ход жидкость — стекло носит ярко выраженный релаксационный характер. Во-вторых, он может быть определен как фазовый переход второго рода. При стекловании, в области перехода наблюдается увеличение степени ангармонизма колебаний межчастичных связей, на что указывают авторы следующих работ [8, 9].

В модели делокализованного атома [1] переход атома, молекулы или группы частиц в другое ближайшее энергетическое состояние является элементарным актом процесса. К примеру, такое происходит, исходя из предлагаемой модели, при размягчении стекол в процессе нагревания. По нашему предложению, в основе пластической деформации аморфных органических полимеров и неорганических стекол лежит подобный механизм молекулярного уровня. Интерпретация пластической деформации аморфных полимеров по предлагаемой модели приводит к вполне разумным результатам [2, 3]. Таким образом, исследование процесса размягчения стекол актуально и в проблеме эффекта пластичности стекол.

Цель данной статьи показать, что температура стеклования жидкостей (или другими словами, температура размягчения стекол) T_g линейно коррелирует с ангармоническим параметром (параметром Грюнайзена γ), который, в свою очередь, является однозначной функцией коэффициента поперечной деформации (коэффициента Пуассона) стеклообразных систем.

1. Корреляция температуры стеклования с ангармоническим параметром

Следуя модели делокализованных атомов [1] элементарным актом процесса размягчения стекол, обратного процесса стеклования жидкостей, служит максимальная упругая деформация межатомной связи (при $T=T_g$) или, иначе, критическое смещение кинетической единицы Δr_m . В предыдущих работах нами показано, что критическая деформация межатомной связи обратно пропорциональна γ [10, 11]

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

Вследствие ангармонизма решеточных колебаний возникает тепловое давление, деформирующее межатомные связи [3, 12, 13]

$$p_t = \gamma \frac{U_D}{V} \cong \gamma \frac{3RT}{V}, \quad (2)$$

где R — газовая постоянная, U_D — дебаевская энергия тепловых колебаний решетки, которая в классической области (выше температуры Дебая) равна $U_D \cong 3RT$.

Тепловое давление p_t , уравнивается суммой внешнего давления p и внутреннего давления p_i , обусловленное силами притяжения между атомами: $p_t = p + p_i$. Внутреннее давление жидкостей и твердых тел намного больше внешнего атмосферного давления ($p_i \gg p$), поэтому уравнение состояния можно представить в следующем приближении [3, 12]

$$p_t \cong p_i. \quad (3)$$

Внутреннее давление равно производной от внутренней энергии по объему при постоянной температуре $p_i = (dU/dV)_T$. Поскольку $U(V)$ складывается из энергий связей, объединивших атомы (молекулы) в твердое тело, p_i представляет собой упругую реакцию решетки на ее всестороннее растяжение или сжатие. Поэтому величина внутреннего давления определяется по закону Гука $p_i \approx E\varepsilon$, где E — модуль объемного сжатия, ε — объемная упругая деформация, причем у изотропных тел объемная деформация в 3 раза больше линейной: $\varepsilon \approx 3(\Delta r/r_0)$. Здесь $\Delta r/r_0$ — относительная деформация межатомной связи [3, 12].

Считая, что в приближении, вплоть до предельной деформации выполняется упругая деформация и, принимая во внимание уравнение (1), для максимального значения внутреннего давления имеем следующее соотношение

$$p_{im} \approx 3\left(\frac{\Delta r_m}{r_0}\right)E \approx 3\left(\frac{1}{6\gamma}\right)E \approx \left(\frac{1}{2\gamma}\right)E. \quad (4)$$

Под действием теплового давления при $T = T_g$ происходит предельная деформация межатомной связи Δr_m , которой соответствует максимальное значение внутреннего давления (4). Подставив (2) и (4) в уравнение состояния (3) при $T = T_g$, для взаимосвязи температуры стеклования и параметра Грюнайзена получаем окончательно следующее соотношение

$$T_g \cong \left(\frac{EV}{6R}\right)\frac{1}{\gamma^2}. \quad (5)$$

Альтернативная трактовка о том, что средняя энергия теплового движения частиц при температуре размягчения равна работе максимальной деформации межатомной упругой связи [1] приводит к такому же итогу

$$\frac{1}{2}kT_g = \frac{a(\Delta r_m)^2}{2},$$

где a — коэффициент квазиупругой силы, k — постоянная Больцмана. С учетом (1) из этого выражения следует аналогичный вывод о корреляции температуры стеклования и ангармонического параметра

$$T_g = \left(\frac{ar_0^2}{36k}\right)\frac{1}{\gamma^2}.$$

2. Сравнение с экспериментом

При сравнении выведенного нами соотношения (5) с экспериментальными данными необходимо сделать важное замечание. Известно [10, 11, 14], что для стеклообразных твердых тел характерно наличие, по крайней мере, двух типов межатомных связей различающихся по степени ангармонизма колебаний. Например, для аморфных полимеров ангармонический параметр различается как решеточный ($\gamma_L \approx 3 - 8$) и как термодинамический ($\gamma_D \approx 0.5 - 1.0$) параметры Грюнайзена. Решеточный параметр

отражает ангармоничность межцепных колебаний при межмолекулярном взаимодействии, а термодинамический параметр ответственен за ангармонизм, усредненный по внутрицепным и другим колебательным модам. Для неорганических стекол также характерно наличие двух типов решеточных колебаний.

Таким образом, уравнение (5) для используемых в нашей работе стекол одного структурного типа, характеризующихся одинаковым межатомным взаимодействием ($EV \approx const$), приводит к линейной корреляции температуры стеклования с обратной величиной квадрата решеточного параметра Грюнайзена

$$T_g \sim \left(\frac{1}{\gamma_L^2} \right). \quad (6)$$

Решеточный параметр для полимеров рассчитывают, используя величины, зависящие от межмолекулярного взаимодействия, в частности, коэффициент поперечной деформации μ [10, 11]

$$\gamma_L = A \left(\frac{1 + \mu}{1 - 2\mu} \right), \quad (7)$$

где $A \approx const \approx 0,7$. Правомерность этого выражения как для квазиизотропных кристаллических, так и для некристаллических твердых тел показана в следующей работе [14].

Исходя из экспериментальных данных [15, 16] температуры стеклования и коэффициента Пуассона для щелочносиликатных, свинцовосиликатных, натриевооборотных и халькогенидных стекол нами построены графики зависимости температуры стеклования от обратной величины квадрата решеточного параметра Грюнайзена (рис. 1–4)

$$\frac{1}{\gamma_L^2} = 2 \frac{(1 - 2\mu)^2}{(1 + \mu)^2}.$$

Приводимые рисунки для исследованных стекол показывают удовлетворительную линейную корреляцию между температурой стеклования и обратной величиной квадрата ангармонического параметра, что и подтверждает наше предположение выраженного формулой (6).

В дополнение к этому для ряда кристаллических оксидов между температурой плавления T_f и обратной величиной квадрата решеточного параметра Грюнайзена $1/\gamma_L^2$, определенного по формуле (7), нами обнаружена аналогичная линейная корреляция (рис. 4), как и в случае стекол. Подобный факт можно трактовать как аналогичность процессов плавления кристалла и размягчения стекла.

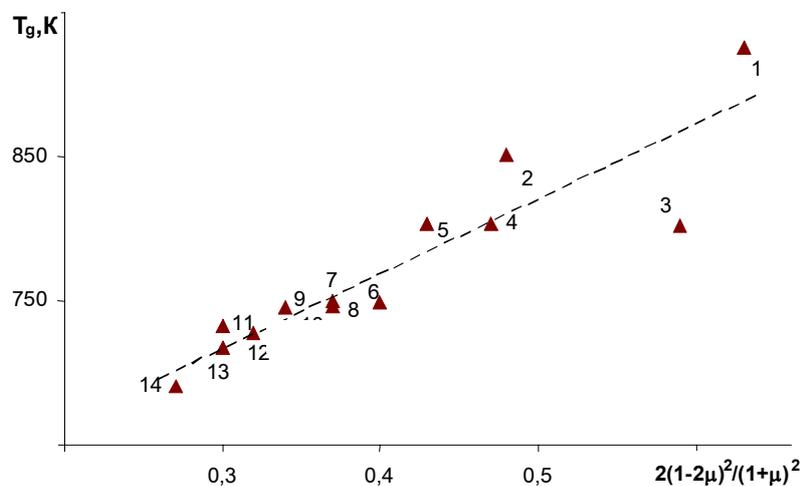


Рис. 1. Корреляция между температурой стеклования и величиной $2(1-2\mu)^2/(1+\mu)^2$ для стекол $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Содержание Na_2O , мол. %: 1- 5, 2- 13, 3- 14,8, 4- 16, 5- 16,4, 6- 17, 7- 20, 8- 20,1, 9- 26, 10- 28, 11- 30, 12- 32, 13- 33,3, 14- 40

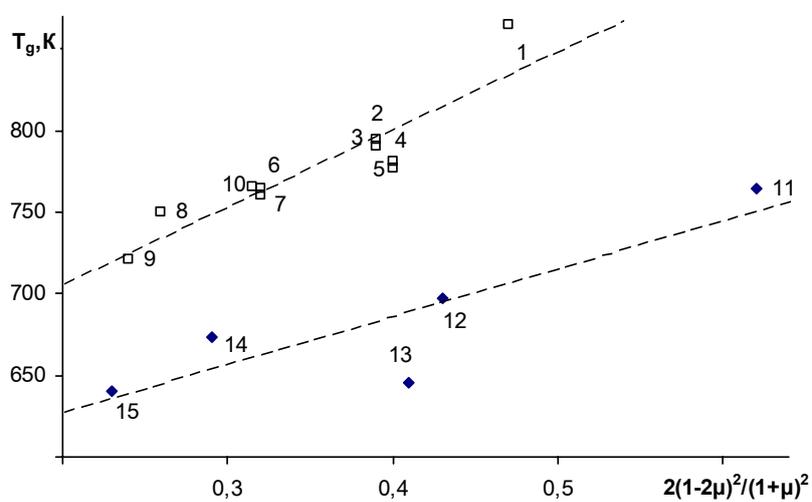


Рис. 2. Зависимость температуры стеклования от величины $2(1-2\mu)^2/(1+\mu)^2$ для калиевосиликатных стекол $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и стекол системы $\text{PbO}-\text{SiO}_2$. Содержание K_2O , мол. %: 1- 5, 2- 13, 3- 13,2, 4- 15, 5- 16, 6- 20, 7- 20,1, 8- 25, 9- 30, 10- 32; PbO , мол. %: 11- 30, 12- 45, 13- 50, 14- 55, 15- 60

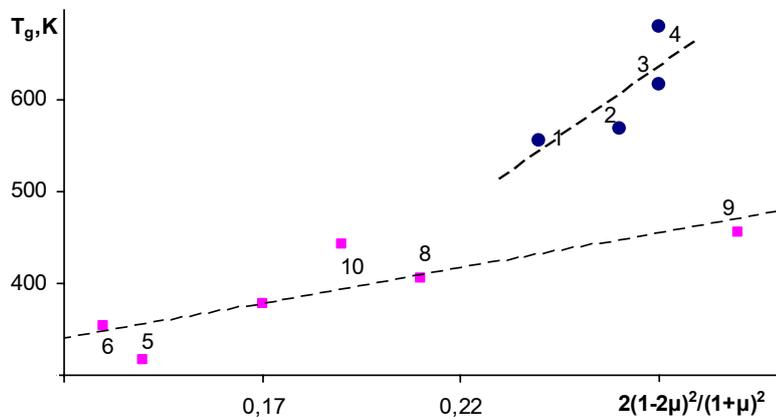


Рис. 3. Корреляция между температурой стеклования и величиной $2(1-2\mu)^2/(1+\mu)^2$ для натриевоборатных $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ и халькогенидных As-Se стекол. Содержание Na_2O , мол. %: 1- 10, 2- 15, 3- 20, 4- 25; As, ат. %: 5- 5, 6- 10, 7- 20, 8- 30, 9- 40, 10- 50

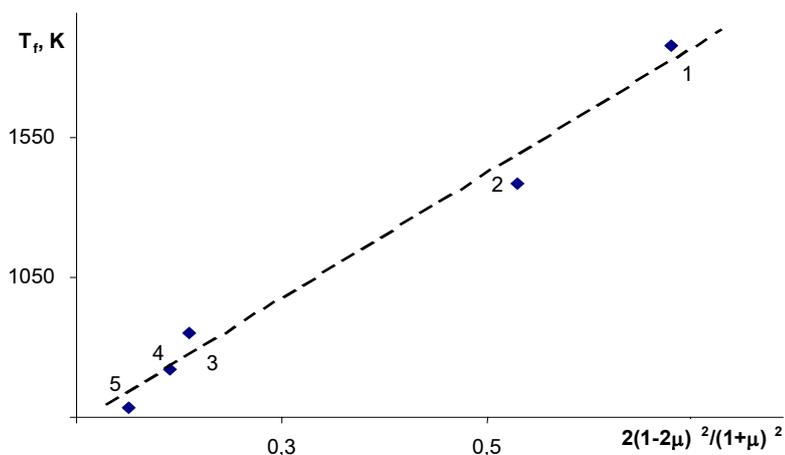


Рис. 4. Зависимость температуры плавления T_f от $2(1-2\mu)^2/(1+\mu)^2$. 1 – SiO_2 , 2- GeO_2 , 3 – P_2O_5 , 4 – B_2O_3 , 5 – As_2O_3 (Использованы данные [17])

Заключение

При исследовании процесса размягчения стекол с использованием модели делокализованных атомов показано, что для стекол одного структурного типа, определяемые одинаковым межатомным взаимодействием, должна наблюдаться линейная корреляция температуры размягчения с обратной величиной квадрата ангармонического параметра.

Сравнение с экспериментальными данными действительно подтверждает подобную корреляцию для большей части исследованных стекол, несмотря на отдельные отклонения.

Выявленная закономерность характерная для исследованных неорганических стекол указывает на наличие определенной связи процесса размягчения с ангармонизмом колебаний решетки стеклющихся систем. Поскольку составляющая решеточная компонента ангармонизма является функцией величины упругости то, несомненно, следует, что коэффициент поперечной деформации играет важную роль в динамике решетки стекол.

Литература

1. Сандитов Д. С. Модель делокализованных атомов в физике стеклообразного состояния // Журнал экспериментальной и теоретической физики (ЖЭТФ) РАН. 2012. Т. 142, Вып. 1. С. 123–137.
2. Сандитов Д. С., Дармаев М. В., Мантатов В. В. Предельная упругая деформация межатомной связи в неорганических стеклах // Журнал физической химии. 2015. Т. 89, № 2. С. 258–261.
3. Сандитов Д. С., Бартнев Г. М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982. 259 с.
4. Ростиашвили В. Г., Иржак В. И., Розенберг Б. А. Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987. 192 с.
5. Мазурин О. В. Стеклование. Л.: Наука, 1986. 160 с.
6. Nemilov S. V. Thermodynamic and kinetic aspects of the vitreous state. London, Tokyo: Roca Raton; Ann Arbor; CRC Press Inc., 1995. 213 p.
7. Олемской А. И., Хоменко А. В. Синергетическая теория стеклования жидкости // Журн. техн. физики. 2000. Т. 70, № 6. С. 10–13.
8. Saunders G. A. Phonon anharmonicity near the melting point and the glass transition // Phil. Mag. 1989. V. 59B. N 1. P. 179–190.
9. Немилов С. В. Развитие представлений о характере внутренних изменений систем при переходе стекло — жидкость // Физика и химия стекла. 1980. Т. 6, № 3. С. 257–268.
10. Сандитов Д. С., Козлов Г. В. Ангармонизм межатомных и межмолекулярных связей и физико-механические свойства полимерных стекол // Физика и химия стекла. 1995. Т. 21, № 6. С. 549–578.
11. Сандитов Б. Д., Мантатов В. В. Нелинейность силы межмолекулярных взаимодействий в некристаллических твердых телах. Улан-Удэ: Изд-во Бурят. гос. ун-та, 2001. 96 с.
12. Бурштейн А. И. Молекулярная физика. Новосибирск: Наука, 1986. 288 с.
13. Петров В. А., Башкарев А. Я., Веттегрень В. И. Физические основы прогнозирования долговечности конструкционных материалов. СПб: Политехника, 1993. 475 с.
14. Сандитов Д. С., Сандитов Б. Д., Мантатов В. В. Ангармонизм и элементарный акт пластической деформации аморфных полимеров и сте-

В. В. Мантатов. Линейная корреляция ангармонического коэффициента с температурой размягчения стеклообразных твердых тел

кол // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2007. Т. 49, № 9. С. 1679–1688.

15. Мазурин О. В., Стрельцина М. В., Швайко-Швайковская Т. Н. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. Л.: Наука, 1973. Т. 1. 444 с.

16. Glass property information system SciGlass – 6.6. 2006. Institute of Theoretical chemistry, Shrewsbury, MA, (www.sciglass.info).

17. Bridge B., Patel N. D., Waters D. N. On the elastic constants and structure of pure inorganic oxide glasses // *Physica status solids*. 1983. V. A74. № 2. P. 655–659.

A LINEAR CORRELATION BETWEEN THE ANHARMONIC COEFFICIENT AND THE SOFTENING TEMPERATURE OF VITREOUS SOLIDS

Vladimir V. Mantatov

Dr. Sci. (Phys. and Math.), A/Prof.,

Buryat State University, 24a Smolina St., Ulan-Ude 670000, Russia

In the article using the model of delocalized atoms we first showed a linear correlation between the anharmonic coefficient and the softening temperature of some vitreous solids.

The anharmonicity of lattice vibrations leads to a total thermal pressure, which stretches the interatomic bonds. Thermal pressure is compensated by external and internal pressures. Internal pressure, which is the main component of thermal pressure in liquid and solids, is equal to the derivative of internal energy by volume at a constant temperature, and represents the elastic response of the lattice to external influences. The internal energy consists of the binding energy of atoms and molecules that form a solid body. The internal pressure, which is the main component of the thermal pressure in the liquid and solid, is equal to the derivative of internal energy by volume at a constant temperature and represents the elastic response of the lattice to external influences. In the approximation up to the limiting deformation Hooke's law is valid; using the proposed model we have found the value of maximum thermal pressure. Here the limiting deformation of the interatomic bond is proportional to the reciprocal of the anharmonic coefficient. Further, taking into account the equation of state, we reveal a linear correlation of the reciprocal of squared anharmonic coefficient with the softening temperature of vitreous solids.

According to this model, it can be assumed that the elementary act of the process of vitreous solids softening and plastic deformation is the maximum deformation of the interatomic bond.

Keywords: model of delocalized atoms; non-crystalline solids; linear correlation, glass transition temperature; maximum deformation of the interatomic bond; anharmonicity.