

УДК 539.213

doi: 10.18101/2306-2363-2017-1-41-45

## О МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В ЖИДКОСТЯХ И СТЕКЛАХ

### © Сангадиев С. Ш.

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

### © Машанов А. А.

кандидат технических наук, доцент,  
Бурятский государственный университет  
Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а  
E-mail: mashanov@bsu.ru

### © Сандитов Д. С.

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

Предлагается модификация уравнения Вильямса-Ландела-Ферри, характеризующего молекулярную подвижность в области стеклования жидкости. В новом варианте этого уравнения фигурируют две безразмерные практически универсальные постоянные. Достоверность модифицированного уравнения апробировано на расчетах характеристик аморфных веществ.

**Ключевые слова:** время молекулярной релаксации, вязкость, уравнение Вильямса-Ландела-Ферри, область стеклования, аморфные вещества, молекулярную подвижность, коэффициент вязкости

Беспорядочное тепловое движение молекул в жидкостях, согласно Френкелю [1], можно упрощенно представить в виде перескоков частиц из одних временных положений равновесия в другие и тепловых колебаний в промежутках между скачками. Длительность пребывания молекулы в одном временном положении равновесия  $\tau$  называют временем молекулярной релаксации или (по образному выражению Я.И. Френкеля) «временем свободной жизни» частицы. Температурная зависимость  $\tau(T)$  определяется уравнением [1]

$$\tau_g = \tau_0 \exp\left(\frac{U_g}{kT_g}\right), \quad (1)$$

где  $\tau_0$  — период колебаний частицы в равновесном положении,  $U$  — энергия активации перехода молекулы из одного равновесного положения в другое,  $k$  — постоянная Больцмана.

У стеклообразующих жидкостей в области перехода жидкость-стекло такая простая экспоненциальная зависимость «не работает» при  $U = const$ . Поэтому предложены эмпирические уравнения, которые в неявном виде учитывают температурную зависимость энергии активации процесса стеклования

$U(T)$ . Среди них широкое распространение получило уравнение ВЛФ (Вильямса-Ландела-Ферри) [2]

$$\ln a_T = -C_1 \frac{T - T_g}{T - T_g + C_2}, \quad a_T = \frac{\tau(T)}{\tau(T_g)} = \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)}, \quad (2)$$

где  $C_1$  и  $C_2$  — эмпирические постоянные,  $T_g$  — температура стеклования,  $\eta$  — коэффициент вязкости. Легко убедиться, что из соотношения (1) не выводится уравнение ВЛФ (2).

Оправданность уравнения ВЛФ для различных аморфных веществ показана во многих работах [2-6]. При этом оказалось, что параметр  $C_1$  является практически универсальной величиной  $C_1 \approx const \approx 40$  (табл. 1), а  $C_2$  зависит от природы аморфных веществ: у силикатных стекол  $C_2 \approx (50 - 60) K$  (табл. 1).

Настоящая работа посвящена модификации уравнения ВЛФ, позволяющей вместо параметра  $C_2$ , имеющего размерность температуры и зависящего от природы стекол, ввести практически универсальную безразмерную величину.

Исходя из представления о том, что вязкость вблизи температуры стеклования определяется безразмерным параметром  $(T/T_g)$ , для молекулярной подвижности в области стеклования можно вывести универсальное уравнение, идентичное уравнению ВЛФ [7],

$$\ln a_T = -\left(\frac{B^2}{c}\right) \frac{T - T_g}{T - T_g + C_2}, \quad a_T = \frac{\tau(T)}{\tau(T_g)} = \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)}, \quad (3)$$

где

$$B = \left. \frac{\partial \ln \eta}{\partial (T/T_g)} \right|_{T_g}, \quad c = \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \ln \eta}{\partial (T/T_g)^2} \right|_{T_g}. \quad (4)$$

Параметры уравнений (2) и (3) связаны следующим образом

$$C_1 = \frac{B^2}{c}, \quad C_2 = \frac{B}{c} T_g. \quad (5)$$

Величина  $B$  в (4) совпадает с так называемой фрагильностью  $m$ , которая у стекол одного класса является константой  $m = const$  и служит для классификации стекол

$$B = m = \left. \frac{\partial \ln \eta}{\partial (T/T_g)} \right|_{T_g} = const \quad (6)$$

Поскольку  $C_1 \approx const$  (табл.), из равенств (5) и (6) вытекает, что отношение  $C_1/T_g$  у стекол одного класса должно быть постоянным

$$\frac{C_2}{T_g} = \frac{C_1}{B} \cong const \quad (7)$$

Таблица  
 Параметры уравнения ВЛФ  $C_1$ ,  $C_2$  и характеристики стеклования аморфных веществ

Аморфное вещество	$T_g, K$	$C_1$	$C_2, K$	$\delta T_g = \frac{C_2}{C_1} K$	$f_g$	$\frac{\delta T_g}{T_g} \cdot 10^3$	$\delta T_g, K$	$\tau_g, c$	$C_0$	$\left(\frac{N_e}{N}\right)_{T_g} \%$
Натриевосиликатные стекла $Na_2O-SiO_2$ [8]										
$Na_2O$ , мол. %										
15	782	36	430	12	0.028	7.8	6.1	240	0.5	3.5
20	759	36	390	11	0.028	7.8	5.9	220	0.5	3.4
25	739	35	355	10	0.028	7.8	5.8	200	0.5	3.5
30	721	35	322	9	0.028	7.8	5.6	180	0.5	3.5
33	712	35	304	9	0.028	7.8	5.6	180	0.6	3.5
35	705	35	291	8	0.028	7.8	5.5	160	0.6	3.5
Металлические стекла (аморфные сплавы) [9]										
$Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$	602	39	93	2.4	0.026	7.1	4.3	48	0.8	3.6
$Pt_{60}Ni_{15}P_{25}$	500	37	95	2.6	0.027	7.5	3.7	52	0.8	3.6
$Pd_{77.5}Cu_6Si_{16.5}$	653	38	100	2.6	0.026	7.1	4.6	52	0.8	3.7
$Fe_{80}P_{13}C_7$	736	38	120	3.2	0.026	7.1	5.2	64	0.8	3.6
Аморфные органические полимеры [2]										
Поливинилацетат	305	36	47	1.3	0.028	7.8	2.4	61	0.8	3.5
Натуральный каучук	300	38	54	1.4	0.026	7.1	2.1	57	0.8	3.6
Метакрилат этиловый	335	40	65	1.6	0.025	6.8	2.3	50	0.8	3.6
Селен	303	32	58	1.8	0.031	8.9	2.7	44	0.8	3.6
Низкомолекулярные органические стекла [10]										
Пропанол	98	41	25	0.6	0.024	6.4	0.6	12	0.7	3.6
Протиленгликоль	160	44	40	0.9	0.023	6.1	1.0	18	0.7	3.7
Глицерин	185	42	53	1.3	0.024	6.4	1.2	26	0.7	3.9

Примечание:  $f_g=1/C_1$ ,  $\tau_g=C_2/C_1q$ .

Принимая во внимание этот результат, который можно получить из других исходных посылок [6], уравнение ВЛФ (2) можно представить в модифицированном виде, аналогичном соотношению (3),

$$\ln a_T = -C_1 \frac{T - T_g}{T - T_g \left(1 - \frac{C_2}{T_g}\right)}, \quad (8)$$

где безразмерная величина  $C_0$

$$C_0 = \left(1 - \frac{C_2}{T_g}\right) \cong const \quad (9)$$

в отличие от  $C_2$  у стекол одного класса является универсальной величиной (табл.): у силикатных стекол  $C_0 = 0.5-0.6$ , у аморфных органических полимеров  $C_0 = 0.8$ , у низкомолекулярных органических стекол типа глицерина  $C_0 = 0.7$ . Как видно,  $C_0$  слабо зависит от природы стекол.

Таким образом, уравнение ВЛФ (2) можно привести к модифицированной формуле (8), где фигурирует две безразмерные практически «универсальные» постоянные  $C_1$  и  $C_0$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ (грант № 1932).*

#### *Литература*

1. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. — М.-Л.: Наука. — 1975. — 494 с.
2. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. — М.: ИИЛ. — 1963. — 535 с.
3. Сандитов Д.С. Физические свойства неупорядоченных структур. — Новосибирск: Наука. — 1982. — 279 с.
4. Сандитов Д.С., Сангадиев С.Ш., Мантатов В.В. Модель возбужденного состояния и дырочная теория жидкостей и стекол // Вестник Бурятского госуниверситета. Химия и Физика. — 2011. — Вып. 3. — С. 144-159.
5. Мантатов В.В., Шагдаров В.Б., Дармаев М.В., Сандитов Д.С. Флуктуационный объем аморфных полимеров и металлических стекол в области стеклования // Вестник Бурятского госуниверситета. Химия. Физика. — 2010. — Вып. 3. — С. 117-123.
6. Сангадиев С.Ш., Сыдыков Б.С., Сандитов Д.С. Взаимосвязь температуры стеклования и параметров уравнения Вильямса-Ландела-Ферри // Вестник Бурятского госуниверситета. Химия. Физика. — 2014. — Вып. 3. — С. 117-122.
7. Разумовская И.В., Бартенев Г.М. Структурное стеклование как «вымерзание» характерных акустических частот // В кн.: Стеклообразное состояние. Тр. V Всес. сов. — Л.: Наука. — 1971. — С. 34-39.
8. MDL® SciGlass -7.8. Institute of Theoretical Chemistry, Shrewsbury, MA, — 2012. [www.sciglass.info](http://www.sciglass.info)
9. Сандитов Д.С., Дармаев М.В., Сандитов Б.Д. Применение модели делокализованных атомов к металлическим стеклам // ЖТФ. — 2017. — Т. 87, Вып. 1. — С. 43-47.
10. Сандитов Д.С. О природе уравнения перехода жидкость-стекло // ЖЭТФ. — 2016. — Т. 150, Вып. 3(9). — С. 501-515.

#### ON THE MOLECULAR MOBILITY IN LIQUIDS AND GLASSES

*Sangadiev S.S.*

Candidate of Physics and Mathematics Sciences, associate Professor,  
Buryat State University  
24a Smolina Str., Ulan-Ude, 670000, Russia  
E-mail: [sanser@mail.ru](mailto:sanser@mail.ru)

*Mashanov A.A.*

Candidate of Engineering Sciences, associate Professor,  
Buryat State University  
24a Smolina Str., Ulan-Ude, 670000, Russia

E-mail: mashanov@bsu.ru

*Sanditov D. S.*

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor,

Buryat State University

24a Smolina Str., Ulan-Ude, 670000, Russia

E-mail: sanditov@bsu.ru

Modification of Williams-Landel-Ferry equation, characterizing the molecular mobility in the field of liquid glass vitrification is presented. There are two dimensionless almost universal constants in the new version of this equation. The reliability of the modified equation was tested on the basis of calculations of the characteristics of amorphous substances

*Keywords:* molecular relaxation time, viscosity, equation of Williams-Landel-Ferry, vitrification area, amorphous substances, molecular mobility, coefficient of viscosity.