

ПЕРЕХОД ЖИДКОСТЬ–СТЕКЛО КАК ПРОЦЕСС ВЫМОРАЖИВАНИЯ ХАРАКТЕРНЫХ АКУСТИЧЕСКИХ ЧАСТОТ

*Д. С. Сандитов**

*Бурятский государственный университет
670000, Улан-Удэ, Россия*

*Бурятский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук
670047, Улан-Удэ, Россия*

Поступила в редакцию 8 апреля 2010 г.

Предлагается полуквантовая интерпретация стеклования жидкостей как процесса «вымерзания» характерных акустических частот (степеней свободы), связанных с молекулярной подвижностью делокализованных возбужденных кинетических единиц — линейных квантовых осцилляторов. Наблюдается корреляция между квантом энергии элементарного возбуждения (энергией делокализации атома) и температурой стеклования, которая пропорциональна характеристической температуре Эйнштейна. По аналогии с эйнштейновской теорией теплоемкости твердых тел температурный интервал концентрации возбужденных атомов в аморфной среде разбивается на две области: высокотемпературную, где ее зависимость от температуры линейна, и низкотемпературную, где концентрация возбужденных атомов уменьшается по экспоненциальному закону до предельного минимального значения (около 3%), при котором вязкость возрастает до критической величины (около 10^{12} Па·с), соответствующей температуре стеклования — температуре вымораживания подвижности возбужденных кинетических единиц. Температурная зависимость свободной энергии активации вязкого течения в интервале стеклования определена зависимостью от температуры относительного числа возбужденных атомов.

1. ВВЕДЕНИЕ

Физические свойства стекол во многом определяются структурой жидкости, фиксируемой в области стеклования. По этой и другим причинам в физике стеклообразного состояния важное место занимает проблема о природе перехода жидкость–стекло.

Несмотря на многочисленные теоретические и экспериментальные исследования [1–20], эта проблема остается до конца не решенной. Стеклование жидкости часто трактуется как ярко выраженный релаксационный процесс [3, 4]. Широкое распространение получили также термодинамические концепции, рассматривающие данное явление как фазовый переход [5–7].

Согласно гипотезе Ожована [1, 7], переход жидкость–стекло определяется геометрическими изменениями в межатомных связях и представляет собой перколяционный фазовый переход. При размягчении стекла — процесса, обратного стеклованию жид-

кости, происходит качественное изменение распределения межатомных связей, а именно трехмерная геометрия в твердом стеклообразном состоянии ($d = 3$) заменяется на фрактальную геометрию выше температуры стеклования ($d_f < d$): переход сопровождается образованием кластера из разрывов сетки связей с фрактальной размерностью $d_f = 2.55 \pm 0.05$ [7].

Заслуживает внимания механический подход [2] к определению стеклообразного и жидкого состояний, в основе которого лежит способность тела сопротивляться изменению формы. В качестве критерия перехода стекло–жидкость предлагается принять условие равенства числа (трансляционных и вращательных) степеней свободы частиц и числа ограничений на эти движения. Предложена классификация стеклообразных веществ по трем группам: механические (модели металлических стекол, гранулированных систем), химические (модели неорганических стекол) и комбинированные (модели полимерных и других органических стекол).

*E-mail: Sanditov@bsu.ru

Одним из общих свойств, отличающих стекла от кристаллов, оказывается наличие сравнительно небольшого количества определенных кинетических единиц, динамикой которых обусловлен ряд явлений, характерных только для стеклообразных систем, в частности, низкотемпературные аномалии. В их роли могут выступать механически нестабильные частицы с малым числом контактов с соседями [2], делокализованные возбужденные кинетические единицы [17], атомы с сильно ангармоническими мягкими потенциалами [15]. Они по природе близки друг другу.

Настоящая работа посвящена интерпретации стеклования жидкости как процесса «вымерзания» характерных акустических частот (степеней свободы), соответствующих молекулярной подвижности делокализованных возбужденных кинетических единиц.

Предлагаемая полуквантовая трактовка стеклования, аналогичная эйнштейновской теории теплоемкости твердых тел, носит дискуссионный характер. Тем не менее подобные (не совсем привычные) подходы, на наш взгляд, оправданы тем, что на данном этапе представляет интерес любая мысль, проливающая хотя бы слабый свет на решение проблемы и стимулирующая дальнейшие исследования в этом направлении.

Вначале остановимся на связи стеклования с вязкостью.

2. СТЕКЛОВАНИЕ ЖИДКОСТИ КАК РЕЗУЛЬТАТ РЕЗКОГО ПОВЫШЕНИЯ ВЯЗКОСТИ

Как показывают эксперименты, все аморфные вещества независимо от их природы (неорганические стекла, органические аморфные полимеры, металлические аморфные сплавы) переходят из жидкого в твердое стеклообразное состояние практически при одном и том же универсальном значении вязкости [1, 3]

$$\eta(T_g) = \eta_g \approx \text{const} \approx 10^{12} \text{ Па} \cdot \text{с} \quad (1)$$

при различных температурах T_g ; величина T_g зависит от природы аморфных веществ.

Поэтому переход жидкость–стекло часто рассматривают как результат резкого повышения вязкости при охлаждении стеклообразующего расплава. Соотношение (1) формально представляет собой приближенный феноменологический критерий стеклования жидкости.

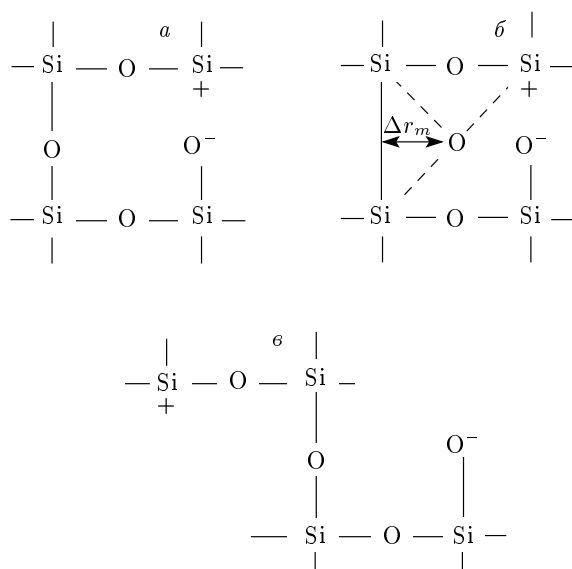


Рис. 1. Схема переключения мостиковых связей Si–O–Si в силикатных стеклах [21]

По мнению многих исследователей (см. обзоры [1, 3, 20]) элементарный акт вязкого течения стекол и их расплавов сводится к переключению [20–23] или разрыву [1, 24–26] мостиковых валентных связей. Далее для определенности будем говорить о переключении (о неполном обрыве) связей (рис. 1). Необходимым условием реализации такого элементарного акта является предварительное локальное изменение структуры [27].

Вероятность W перехода кинетической единицы (ответственной за вязкое течение) из одного равновесного положения в другое определяется, во-первых, вероятностью локального изменения структуры W_1 и, во-вторых, вероятностью W_2 того, что она имеет энергию U_∞ , необходимую для переключения валентных связей или, в терминах дырочной модели, для ее перескока в соседнюю «дырку» — в разрыхленную микрообласть структуры: $W = W_1 W_2$ [27–30]. Такой подход приводит к определенной температурной зависимости вязкости $\eta(T)$, сравнение которой с уравнением Эйринга позволяет выразить свободную энергию активации текучести $F_\eta(T)$ через параметры дырочно-активационной модели [27]:

$$F_\eta = U_\infty + \left(b \frac{v_0}{v_h} \right) kT \left[\exp \left(\frac{\varepsilon_h}{kT} \right) - 1 \right], \quad (2)$$

где первое слагаемое U_∞ называется потенциалом перескока кинетической единицы в дырку, а второе

$U_S(T)$, зависящее от температуры, — потенциалом локального изменения структуры,

$$U_S = \left(b \frac{v_0}{v_h} \right) kT \left[\exp \left(\frac{\varepsilon_h}{kT} \right) - 1 \right]. \quad (3)$$

Здесь ε_h — энергия образования флуктуационной дырки, v_0 — объем дырки, куда может перескочить молекула [14], v_h — изменение объема аморфной среды, обусловленное образованием дырки [27], b — фактор перекрытия дырок ($0.5 \leq b \leq 1$).

Элементарные объемы v_0 и v_h по смыслу практически совпадают, $v_0/v_h \approx 1$, и среднее значение b равно $b \approx 0.7$, поэтому множитель (bv_0/v_h) в соотношениях (2) и (3) близок к единице:

$$b \frac{v_0}{v_h} \approx 0.7. \quad (4)$$

В таком приближении полуэмпирическая формула (2) содержит два подгоночных параметра и успешно описывает температурную зависимость свободной энергии активации текучести в широком интервале температур [27]. Значения U_∞ и ε_h подбираются так, чтобы расчетная кривая «легла» на экспериментальные точки, полученные из данных о вязкости $\eta(T)$ [31],

$$F_\eta = RT \ln \frac{\eta}{\eta_0},$$

где η_0 определяется экстраполяцией кривой $\ln \eta - 1/T$ к $1/T \rightarrow 0$ (например, с помощью полинома Лагранжа [32]). В качестве примера на рис. 2 приводится зависимость $F_\eta(T)$ для натриевосиликатных стекол. Линии — результат расчета по формуле (2) с учетом (4), а точки — экспериментальные данные.

Образование флуктуационной дырки в стеклах и их расплавах представляет собой низкоактивационный мелкомасштабный процесс локальной предельной упругой деформации структурной сетки, обусловленный критическим смещением (возбуждением) мостикового атома — типа атома кислорода в мостике Si–O–Si (рис. 1) [17].

При повышенных температурах ($T \rightarrow \infty$) имеется достаточное количество возбужденных мостиковых атомов («дырок»), приводящих к предельной локальной деформации сетки, так что переключения связей («перескоки частиц в дырки») происходят самопроизвольно ($U_S \approx 0$) — вязкое течение идет с постоянной свободной энергией активации: $F_\eta \approx U_\infty \approx \text{const}$.

При понижении температуры, в области стеклования, существенно уменьшается число возбужденных кинетических единиц, что приводит к резко-

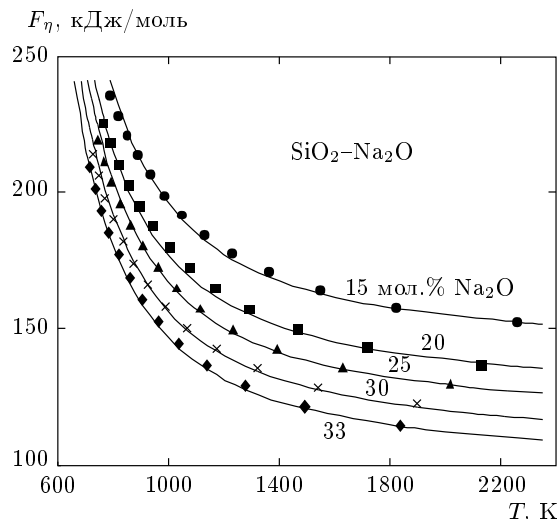


Рис. 2. Температурная зависимость свободной энергии активации вязкого течения натриевосиликатных стекол $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Точки — экспериментальные данные, кривые — расчет (2)

му возрастанию потенциала локального изменения структуры

$$U_S(T) \gg U_\infty, \quad (5)$$

так что в сравнении с ним можно пренебречь первым слагаемым U_∞ в равенстве (2):

$$F_\eta(T) \approx U_S(T). \quad (6)$$

С этих позиций резкий рост вязкости в области стеклования объясняется экспоненциальным увеличением потенциала локального изменения структуры $U_S(T)$:

$$\eta = \eta_0 \exp \left(\frac{F_\eta}{kT} \right) \approx \eta_0 \exp \left\{ 0.7 \left[\exp \left(\frac{\varepsilon_h}{kT} \right) - 1 \right] \right\}. \quad (7)$$

Условие (5) фактически означает прекращение вязкого течения расплава стекла, ибо из-за высокого барьера $U_S(T)$ останавливается процесс локального изменения структуры, а без него не может произойти переключение мостиковых связей.

При низких температурах, вблизи T_g , единицей в квадратных скобках в равенстве (7) можно пренебречь в сравнении с экспонентой, и при $T = T_g$ записать его в виде

$$\eta_g \approx \eta_0 \exp \left[0.7 \exp \left(\frac{\varepsilon_h}{kT_g} \right) \right], \quad (8)$$

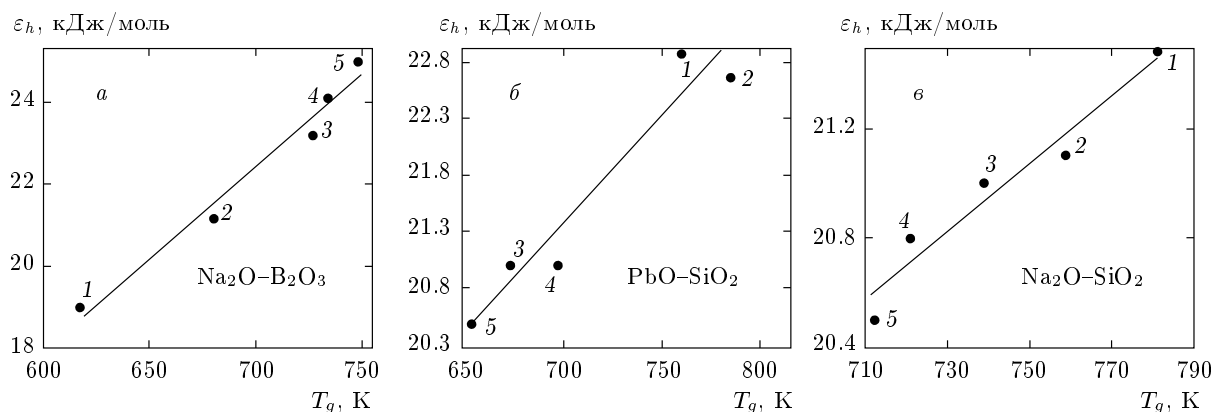


Рис. 3. Корреляция между энергией образования флуктуационной дырки ε_h и температурой стеклования T_g для различных стекол с содержанием Na_2O : 1 — 10, 2 — 15, 3 — 20, 4 — 25, 5 — 30 мол. % (а); 1 — 15, 2 — 20, 3 — 25, 4 — 30, 5 — 33.3 мол. % (в) и содержанием PbO : 1 — 25, 2 — 30, 3 — 45, 4 — 50, 5 — 55 мол. % (б)

где предэкспоненциальный множитель η_0 в первом приближении является универсальной постоянной [3, 20]

$$\eta_0 \approx \text{const} \approx 10^{-2.5} \text{ Па} \cdot \text{с}. \quad (9)$$

Подставив (1) и (9) в соотношение (8), приходим к выводу о том, что отношение ε_h/kT_g постоянно и равно

$$\frac{\varepsilon_h}{kT_g} \approx \text{const} \approx 3.5. \quad (10)$$

Из равенства (10) следует, что энергия образования дырки ε_h должна быть линейной функцией температуры стеклования T_g . В самом деле, у ряда стекол между эмпирически подобранной величиной ε_h как параметра уравнения (2) и температурой стеклования T_g наблюдается линейная корреляция (рис. 3). Для неорганических стекол ($T_g \approx 650 \text{ К} - 800 \text{ К}$) оценка ε_h по формуле (10)

$$\varepsilon_h \approx 3.5RT_g \approx 20-23 \text{ кДж/моль} \quad (11)$$

находится в согласии с эмпирическими значениями ε_h (табл. 1).

Приведенные выше данные используются в следующем разделе, и они трактуются с принципиально иной позиции.

Дырочно-активационная модель носит, по существу, феноменологический характер, ибо в ней физический смысл понятий «дырка», «дыркообразование», «перескок частицы в соседнюю дырку» не раскрывается. Можно высказать о них лишь определенные суждения на основе их численных значений, а также при сравнении с параметрами других

моделей [17, 27]. Например, при сопоставлении дырочно-активационной модели с валентно-конфигурационной теорией [20] величина U_∞ приобретает смысл потенциала переключения мостиковой связи, а при сравнении с теориями, основанными на разрыве связей [24–26], она может быть интерпретирована, по-видимому, как потенциал разрыва валентной связи.

3. СТЕКЛОВАНИЕ ЖИДКОСТИ КАК ПРОЦЕСС ВЫМОРАЖИВАНИЯ ХАРАКТЕРНЫХ СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ КИНЕТИЧЕСКИХ ЕДИНИЦ

3.1. Внутренние структурные изменения в области стеклования

Имеются основания полагать, что при размягчении стекла появляются состояния, не характерные для твердого стеклообразного тела [1, 2, 18, 33]. Таким состояниям соответствуют конфигурационные внутренние степени свободы. По-видимому, различие конфигураций в стеклах и их расплавах реализуется при небольших смещениях атомов или структурных групп при локальных движениях нетрансляционного типа [18].

С этих позиций при переходе через T_g замораживаются определенные конфигурационные степени свободы, определяющие различия атомных и молекулярных взаимных расположений в жидкости и твердом стекле. Они вносят вклад в потенциальную энергию системы. В стекле замораживается избыток потенциальной энергии и энтропии.

Важную роль в выяснении природы внутренних

Таблица 1. Характеристики вязкого течения и стеклования неорганических стекол R_2O-SiO_2 ($R = Li, Na, K$), $PbO-SiO_2$, Na_2O-GeO_2 и $Na_2O-B_2O_3$ (использованы данные из работы [31])

R_2O , PbO , мол. %	T_g , К	ε_h ,	U_∞ ,	T_E , К	ν , Гц	f_g	c
Li_2O		Li_2O-SiO_2					
10	814	21.8	135	2626	$5.5 \cdot 10^{13}$	0.027	0.28
14	788	21	130	2530	$5.3 \cdot 10^{13}$	0.027	0.28
25	738	20.8	100	2506	$5.2 \cdot 10^{13}$	0.027	0.28
30	721	20.7	87	2494	$5.2 \cdot 10^{13}$	0.027	0.28
33.3	708	20.8	78	2506	$5.2 \cdot 10^{13}$	0.028	0.28
Na_2O		Na_2O-SiO_2					
15	783	21.5	124	2590	$5.4 \cdot 10^{13}$	0.028	0.28
20	759	21.1	109	2542	$5.3 \cdot 10^{13}$	0.028	0.28
25	739	21	100	2530	$5.3 \cdot 10^{13}$	0.028	0.28
30	721	20.8	91	2506	$5.2 \cdot 10^{13}$	0.028	0.28
33	712	20.5	84	2469	$5.2 \cdot 10^{13}$	0.028	0.28
K_2O		K_2O-SiO_2					
13	795	21.5	127	2590	$5.4 \cdot 10^{13}$	0.028	0.28
15	793	21	125	2542	$5.3 \cdot 10^{13}$	0.028	0.28
20	759	21.2	105	2554	$5.3 \cdot 10^{13}$	0.025	0.27
25	739	21	97	2542	$5.3 \cdot 10^{13}$	0.025	0.27
PbO		$PbO-SiO_2$					
25	785	22.7	110	2735	$5.7 \cdot 10^{13}$	0.027	0.28
30	761	23	87	2771	$5.8 \cdot 10^{13}$	0.027	0.28
45	696	21	68	2542	$5.3 \cdot 10^{13}$	0.027	0.28
50	674	21	53	2542	$5.3 \cdot 10^{13}$	0.027	0.28
55	654	20.5	51	2469	$5.2 \cdot 10^{13}$	0.026	0.27
Na_2O		Na_2O-GeO_2					
5	847	24.5	120	2952	$6.2 \cdot 10^{13}$	0.025	0.27
15	801	24.5	90	2952	$6.2 \cdot 10^{13}$	0.026	0.27
20	773	23.7	69	2855	$6.0 \cdot 10^{13}$	0.027	0.28
25	749	23	62	2772	$5.8 \cdot 10^{13}$	0.027	0.28
30	727	22.8	51	2747	$5.7 \cdot 10^{13}$	0.027	0.28
Na_2O		$Na_2O-B_2O_3$					
10	618	19	56	2289	$4.8 \cdot 10^{13}$	0.026	0.27
15	680	21.2	57	2554	$5.3 \cdot 10^{13}$	0.026	0.27
20	727	23.2	40	2795	$5.8 \cdot 10^{13}$	0.026	0.27
25	735	24.1	26	2904	$6.1 \cdot 10^{13}$	0.026	0.27
30	748	25	15	3012	$6.3 \cdot 10^{13}$	0.025	0.27

структурных изменений при стекловании жидкости (при размягчении стекла) играет соотношение Пригожина и Дефея [19]

$$\Pi = \frac{\Delta C_p \Delta \kappa}{T_g V (\Delta \alpha)^2} = 1,$$

где ΔC_p , $\Delta \kappa$ и $\Delta \alpha$ — приращения теплоемкости, сжимаемости и коэффициента теплового расширения при температуре стеклования. Невыполнимость этого соотношения для большинства стекол ($\Pi > 1$) способствовала появлению молекулярных моделей, объясняющих этот факт. Представляет интерес работа [33], согласно которой возрастание Π выше T_g обусловлено наличием в жидкости возбужденного состояния, отличающегося от основного состояния, например для V_2O_3 , избытком энергии 21 кДж/моль (5 ккал/моль), что совпадает с «энергией образования дырки» ε_h . Допускаются два варианта разрыва валентных связей В–О: при сохранении конфигурации и при возбуждении конфигурации. При $T = T_g$ равновесие между этими состояниями замораживается, что приводит к снижению C_p , κ , α из-за исчезновения (вымораживания) вклада в них от состояний с повышенной энергией и объемом.

Такого рода представления о природе внутренних структурных изменений вблизи T_g наводят на мысль: нельзя ли применить к процессу стеклования жидкостей полуквантовую дырочную теорию, аналогичную теории Эйнштейна для теплоемкости твердых тел, рассматривая величину ε_h как квант энергии элементарного возбуждения [16]?

3.2. Стеклование как «вымерзание» характерных акустических частот

Температурная зависимость потенциала локального изменения структуры $U_S(T)$ определена зависимостью от температуры концентрации флуктуационных дырок $N_h(T)/N$ [27]

$$\frac{N_h}{N} = \frac{1}{\exp(\varepsilon_h/kT) - 1}. \quad (12)$$

Величина $U_S(T)$ обратно пропорциональна N_h/N (см. (3)).

Обращает на себя внимание тот факт, что соотношение (12) формально совпадает с формулой числа фононов в твердых телах, если энергию ε_h приравнять к кванту энергии фонона

$$\varepsilon_h = h\nu, \quad (13)$$

где h — постоянная Планка, ν — частота звуковой волны.

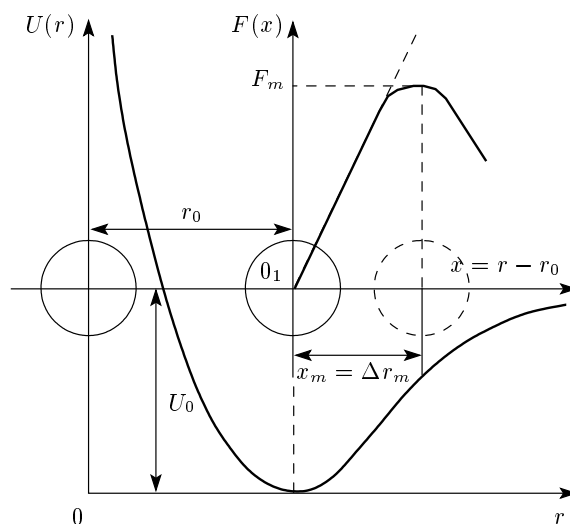


Рис. 4. Схема возбуждения атома (образования флуктуационной дырки)

Ранее нами развито представление о том, что образование дырок в аморфных средах можно сопоставить с возбуждением кинетической единицы типа атома кислорода в мостике Si–O–Si (рис. 1) [17, 34]. Предполагается, что образование флуктуационной дырки обусловлено предельной упругой деформацией (иначе, возбуждением) межатомной или межмолекулярной связи Δr_m , соответствующей максимуму квазиупругой силы (рис. 1, 4). Такой механизм рождения дырки можно интерпретировать иначе, как критическое смещение кинетической единицы Δr_m , соответствующее максимальной силе притяжения F_m между атомами (рис. 4). Кинетическая единица (атом, группа атомов), которая может испытывать критическое смещение — делокализацию, названа возбужденным атомом, а сам подход — моделью возбужденного состояния [17, 34].

Параметры дырочной теории жидкостей совпадают с соответствующими параметрами модели возбужденного состояния, ибо «дырка», по существу, представляет собой возбужденный атом [17]

$$v_h = \Delta v_e, \quad \varepsilon_h = \Delta \varepsilon_e,$$

$$N_h = N_e, \quad V_f = \Delta V_e,$$

где Δv_e — элементарный флуктуационный объем, необходимый для процесса возбуждения атома,

$$\Delta v_e = \left(\frac{1}{3\gamma}\right) \pi d^2 \Delta r_m, \quad (14)$$

$\Delta \varepsilon_e$ — энергия атомного возбуждения, равная работе критического смещения атома: $\Delta \varepsilon_e = p_i \Delta v_e$,

N_e — число возбужденных кинетических единиц, ΔV_e — флуктуационный объем аморфной системы: $\Delta V_e = N_e \Delta v_e$, $V_f = v_h N_h$ — флуктуационный свободный объем, равный ΔV_e , γ — параметр Грюнайзена, πd^2 — площадь эффективного сечения атома, p_i — максимальное внутреннее давление, обусловленное силами межатомного притяжения.

Можно принять, что сила межатомного притяжения $F(x)$ в первом приближении линейно зависит от смещения атома x практически вплоть до критического значения $x_m = \Delta r_m$ (рис. 4). Тогда возбужденный атом совершает гармонические колебания с постоянной частотой ν . Будем рассматривать его как линейный квантовый осциллятор с квантом энергии возбуждения

$$\Delta \varepsilon_e = h\nu. \quad (15)$$

Концентрация делокализованных возбужденных атомов N_e/N определяется соотношением (12), где $N_h/N = N_e/N$ и $\varepsilon_h = \Delta \varepsilon_e = h\nu$:

$$\frac{N_e}{N} = \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}. \quad (16)$$

По аналогии с эйнштейновской теорией теплоемкости твердых тел температурный интервал этой зависимости (16) разобьем на две области: высокотемпературную ($kT \gg h\nu$), где $\exp(h\nu/kT) \approx 1 + (h\nu/kT)$,

$$\frac{N_e}{N} \approx \frac{kT}{h\nu} \quad (17)$$

и низкотемпературную ($kT \ll h\nu$), где $\exp(h\nu/kT) \gg 1$,

$$\frac{N_e}{N} \approx \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right). \quad (18)$$

Таким образом, при низких температурах число возбужденных кинетических единиц убывает чрезвычайно быстро по закону (18). Объясняется это обстоятельство тем, что при $kT \ll h\nu$ почти все атомы находятся на самом низком энергетическом уровне с нулевой энергией. Лишь незначительная доля имеет один квант энергии $h\nu$, числом же атомов, обладающих двумя и более квантами, можно пренебречь. С этой точки зрения быстрое снижение числа возбужденных атомов обусловлено отсутствием промежуточных значений энергии между 0 и $h\nu$ (в связи с тем, что $h\nu \gg kT$).

Поскольку в области стеклования свободная энергия активации вязкого течения обратно пропорциональна концентрации возбужденных атомов [27]

$$F_\eta(T) \approx U_S(T) \propto (N_e/N)^{-1}, \quad (19)$$

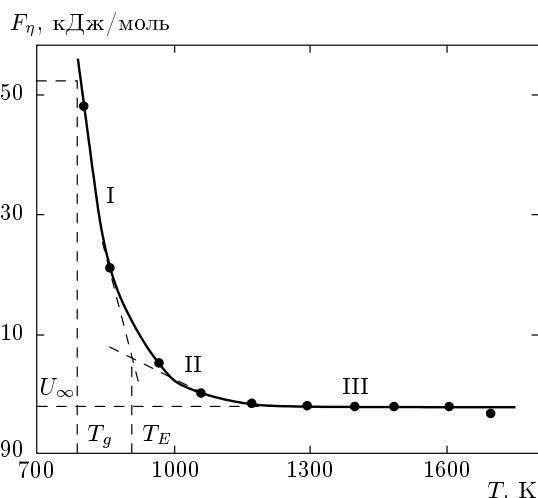


Рис. 5. Температурная зависимость свободной энергии активации вязкого течения расплава силикатного стекла, определенная из экспериментальных данных о вязкости [23] при содержании SiO_2 50 мол. % (образец № 6 в работе [23]): I — $F_\eta \propto \exp(h\nu/kT)$, II — $F_\eta \propto (h\nu/kT)$, III — $F_\eta \approx \text{const} \approx U_\infty$; T_E — температура Эйнштейна, T_g — температура стеклования

ее температурная зависимость в этом интервале состоит также из двух областей (рис. 5):

$$F_\eta(T) \approx \text{const} \cdot \exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right), \quad h\nu \gg kT \quad (\text{область I}),$$

$$F_\eta(T) \approx \text{const} \left(\frac{h\nu}{kT}\right), \quad h\nu \ll kT \quad (\text{область II}).$$

Кроме того, у свободной энергии активации текучести имеется третья область III ($F_\eta \approx U_\infty = \text{const}$, рис. 5, $T \rightarrow \infty$), которая не зависит от функции (16) (см. (2)).

По аналогии с теорией теплоемкости Эйнштейна температуру T_E , при которой высокотемпературная область II переходит в низкотемпературную I, назовем температурой Эйнштейна (рис. 5). Она находится из условия близости средней энергии теплового движения kT к кванту энергии $h\nu$:

$$kT_E = h\nu, \quad T_E = \frac{h\nu}{k}.$$

Несколько ниже этой температуры T_E происходит стеклование жидкости как результат быстрого убывания числа возбужденных атомов до минимального значения, при котором достигается критически высокое значение вязкости (1):

$$\left(\frac{N_e}{N}\right)_{T=T_g} \approx \text{const}. \quad (20)$$

Поэтому температура стеклования по своей природе с точностью до некоторого постоянного коэффициента c совпадает с эйнштейновской температурой [16], т. е.

$$T_g = cT_E = c \left(\frac{h\nu}{k} \right). \quad (21)$$

В соответствии с формулой модели возбужденного состояния [17]

$$\Delta\varepsilon_e = kT_g \ln \left(\frac{1}{f_g} \right), \quad (22)$$

где f_g — объемная доля флуктуационного объема, замороженная при температуре стеклования (табл. 1). Коэффициент пропорциональности c между температурами T_g и T_E выражается через эту величину:

$$c = \frac{1}{\ln(1/f_g)}, \quad (23)$$

что следует из формул (21) и (22):

$$T_g = \left[\frac{1}{\ln(1/f_g)} \right] \frac{\Delta\varepsilon_e}{k} = c \frac{h\nu}{k} = cT_E.$$

Значение f_g обычно рассчитывается [3, 17] из данных об универсальном параметре C_1 уравнения Вильямса–Ландела–Ферри [35] для температурной зависимости вязкости (времени релаксации) в области стеклования: $f_g = 1/C_1 \approx \text{const} \approx 0.025\text{--}0.028$ [3, 17, 35]. В табл. 1 приводятся значения c

$$c \approx \text{const} \approx 0.27\text{--}0.28. \quad (24)$$

Используя соотношения (10) и (18), можно прийти к выводу о том, что доля возбужденных атомов, замороженных при температуре стеклования (20), составляет лишь около 3%:

$$\begin{aligned} \left(\frac{N_e}{N} \right)_{T=T_g} &= \exp \left(-\frac{h\nu}{kT_g} \right) = \\ &= \exp \left(-\frac{\varepsilon_h}{kT_g} \right) \approx \exp(-3.5) \approx 0.03. \end{aligned}$$

Вблизи T_g большинство возбужденных атомов, обеспечивающих низкую вязкость и лабильность структуры расплава, теряют характерную для них подвижность и оказываются фактически «замороженными».

При этом в понятие «замороженные» вкладываем принципиально иной смысл, чем обычно: речь идет не о количественном замедлении процесса миграции возбужденных атомов и локальной перестройки структуры, а о качественном структурном

изменении, практически о полном выключении возбужденных атомов из этого процесса, так что стеклование жидкости представляет собой «вымерзание» степеней свободы (характерных акустических частот), соответствующих молекулярной подвижности возбужденных атомов в расплаве стекла. Фактически речь идет о частотах характерных связанных колебаний соответствующих кинетических единиц (типа мостиковых атомов), ответственных за вязкое течение расплава [16]. Иными словами, можно говорить о вымораживании при $T = T_g$ определенных конфигурационных степеней свободы кинетических единиц жидкости.

С этой точки зрения, скачок теплоемкости в области стеклования представляет собой вклад в теплоемкость «вымерзающих» степеней свободы.

4. НЕКОТОРЫЕ СЛЕДСТВИЯ. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Значения частот $\nu = \Delta\varepsilon_e/h = \varepsilon_h/h$, вычисленные по экспериментальным данным [27] о величине ε_h , оказались в области акустического спектра (табл. 1–3)

$$\nu = 10^{12}\text{--}10^{13} \text{ Гц}. \quad (25)$$

Для неорганических стекол эйнштейновская температура $T_E = \varepsilon_h/k$ (табл. 1) по порядку величины близка к характеристическим температурам этих систем, примерно 1500–2000 К. Например, у кварцевого стекла $T_E = 1550$ К, у натриевообратного стекла $T_E = 1960$ К [36].

Как отмечалось выше, в области стеклования свободная энергия активации вязкого течения практически совпадает с потенциалом локального изменения структуры $F_\eta(T) \approx U_S(T)$, поэтому из соотношений (3), (6), (13) и (15) для нее следует выражение

$$F_\eta \approx \left(b \frac{v_0}{v_h} \right) kT \exp \left(\frac{h\nu}{kT} \right). \quad (26)$$

Эта формула совпадает с эмпирическим уравнением Уотертона–Шишкина [37, 38]

$$F_\eta = AkT \exp \left(\frac{D}{T} \right). \quad (27)$$

Из их сравнения видно, что постоянная D приобретает смысл температуры Эйнштейна $D = h\nu/k = T_E$. Значения частот (табл. 2), вычисленные по данным о параметре D [38],

$$\nu = \frac{kD}{h} \approx 10^{12}\text{--}10^{13} \text{ Гц}, \quad (28)$$

согласуются с полученным выше результатом (25) (табл. 1).

Таблица 2. Энергия образования дырки ε_h (кванта энергии) и частота колебаний возбужденного атома ν

Аморфное вещество	D , К	ε_h , кДж/моль	ν , Гц
Фенолформальдегидная смола	2100	18	$4 \cdot 10^{13}$
Борный ангидрид	1620	13	$3 \cdot 10^{13}$
Борносвинцовое силикатное стекло	1530	13	$3 \cdot 10^{13}$
Ортофосфатная кислота	1480	12	$3 \cdot 10^{13}$
Изобутиловый спирт	430	4	$8 \cdot 10^{13}$
Н-пропиловый спирт	343	3	$6 \cdot 10^{12}$

Примечание. Использованы данные из работы [38], $D = T_E$ — температура Эйнштейна, $\varepsilon_h = RD$.

Выражение (2) для свободной энергии активации вязкого течения фактически совпадает с эмпирическим уравнением Енкеля [39]

$$F_\eta = RB + RC \exp\left(\frac{D}{T}\right), \quad (29)$$

где R — газовая постоянная. Если уравнение Уотертона–Шишкина (27) справедливо в области стеклования, то уравнение Енкеля (29) применимо в широком интервале температур, включая область стеклования. В табл. 3 приводятся значения эмпирических постоянных этого уравнения, полученные Мерлендером [40], и рассчитанные на их основе характеристики для ряда аморфных веществ. Частоты (табл. 3), определенные по формуле (28) из данных о параметре уравнения Енкеля D , совпадают с частотами в табл. 1 и 2.

2. Можно прийти к выражению типа (26), если воспользоваться формулой средней энергии $\langle \varepsilon \rangle$ гармонических колебаний линейного квантового осциллятора ($\omega = 2\pi\nu$)

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{h\omega}{2} \operatorname{cth} \frac{h\omega}{2kT}.$$

Относительное число возбужденных атомов с точностью до некоторого числового коэффициента c_1 равно

$$\frac{N_e}{N} = c_1 \frac{\langle \varepsilon \rangle}{kT} = c_1 \frac{h\omega}{2kT} \operatorname{cth} \frac{h\omega}{2kT}.$$

Если принять во внимание, что свободная энергия активации вязкого течения в области стеклования обратно пропорциональна концентрации возбужденных кинетических единиц (19), с помощью данного соотношения при $T < h\omega/2k$ можно получить выражение, фактически совпадающее с уравнением (26) [16]

$$F_\eta \approx \operatorname{const} \frac{kT}{h\omega} \left[\exp\left(\frac{h\omega}{2kT}\right) - 1 \right].$$

Нетрудно убедиться, что температурную зависимость свободной энергии активации вязкого течения (26) можно получить без применения формул дырочно-активационной модели, если критическое смещение атома при возбуждении рассматривать как достаточно большое флуктуационное отклонение межатомного расстояния от его среднего значения (рис. 4). Из теории Линдемана [41] для среднеквадратичного флуктуационного смещения атома следует выражение

$$\langle \delta r^2 \rangle = \frac{3h}{2m\omega^2} \operatorname{cth} \left(\frac{h\omega}{2kT} \right), \quad (30)$$

что при $T < h\omega/2k$ вновь приводит к зависимости типа (18) для концентрации возбужденных атомов N_e/N и флуктуационного объема, если учесть, что $\Delta V_e = N_e \Delta v_e \sim \langle \delta r^2 \rangle$.

Поскольку выше T_g неравновесность структуры стеклообразной системы невелика, можно полагать, что для квадратичных флуктуационных отклонений межатомных расстояний справедливо распределение Гаусса

$$\rho(\delta r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle \delta r^2 \rangle}} \exp\left(-\frac{\delta r^2}{2\langle \delta r^2 \rangle}\right).$$

Используя это распределение, равенство (30) и условие возбуждения атома $\delta r^2 \geq \delta r_*^2$, получаем зависимость [16]

$$F_\eta \approx \operatorname{const} \frac{kT}{h\omega} \operatorname{th} \left(\frac{h\omega}{2kT} \right),$$

которая при $T < h\omega/2k$ переходит в соотношение

$$F_\eta \approx \operatorname{const} \frac{kT}{h\omega} \exp\left(\frac{h\omega}{2kT}\right), \quad (31)$$

аналогичное (26).

3. Известно, что частота колебаний атома зависит от отношения коэффициента жесткости межатомной связи a_0 и его массы m :

Таблица 3. Эмпирические постоянные уравнения Енкеля (29) и рассчитанные из них характеристики стекол (использованы данные из работы [40])

Аморфное вещество	B	D	U_∞ ,	ε_h ,	ν , Гц
	град		кДж/моль		
Силикатное стекло № 15	13226	2500	110	21	$5 \cdot 10^{13}$
№ 18	13348	2500	112	21	$5 \cdot 10^{13}$
Минеральное масло XII	1195	800	10	7	$2 \cdot 10^{13}$
XIII	927	700	7	6	$1 \cdot 10^{13}$
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$	—	1840	—	15	$3 \cdot 10^{13}$
Глицерин	—	920	—	8	$2 \cdot 10^{13}$
Полиизобутилен	—	460	—	4	$9 \cdot 10^{12}$

Примечание. D совпадает с температурой Эйнштейна $T_E = h\nu/k$, $U_\infty = RB$, $\varepsilon_h = RD$, $\nu = \varepsilon_h/h$.

$$2\pi\nu = \sqrt{a_0/m}. \quad (32)$$

При введении в кварцевое стекло SiO_2 окиси натрия Na_2O (ионов натрия и кислорода) жесткость связи Si–O–Si ослабляется, эффективная масса мостикового атома кислорода возрастает, в результате чего уменьшается отношение a_0/m , что приводит к снижению частоты колебаний мостикового атома кислорода, ответственного за вязкое течение (рис. 1). Уменьшение ν находится в согласии с убыванием температуры стеклования (21).

По этой же причине при росте содержания Na_2O в натриевосиликатных стеклах Na_2O – SiO_2 снижаются как ν , так и T_g , причем между ними наблюдается линейная корреляция (рис. 3в).

Таким образом, в рамках данного подхода находит удовлетворительную трактовку уменьшение кванта энергии возбуждения $\varepsilon_h = h\nu$ и температуры стеклования T_g при увеличении содержания ионов натрия в натриевосиликатных стеклах, а также линейная зависимость между T_g и $h\nu$ (см. формулу (21а) и рис. 3).

Резкое убывание температуры стеклования кварцевого стекла SiO_2 при введении в него около 5–10 мол. % Na_2O не имеет удовлетворительного объяснения [3, 20]. Предлагаемую трактовку можно рассматривать как один из возможных вариантов интерпретаций данного явления.

4. В заключение обратим внимание на тот факт, что акустические колебания и частоты имеют непосредственное отношение к упругим свойствам конденсированных систем. В этой связи отметим, что в последнее время обнаружены определенные корреляции между характеристиками стеклования жид-

костей и упругими свойствами стеклующихся веществ.

Так, например, температура стеклования оказывается фактически однозначной функцией коэффициента Пуассона μ — параметра теории упругости [42]:

$$T_g = C_3 \left(\frac{1-2\mu}{1+\mu} \right)^2 + C_4,$$

где C_3 и C_4 — эмпирические постоянные. Для ряда стекол установлена связь между хрупкостью — характеристикой вязкости вблизи T_g

$$m = \left. \frac{\partial \lg \eta(T)}{\partial (T_g/T)} \right|_{T=T_g}$$

и отношением модуля объемного сжатия B к модулю сдвига G [43, 44]:

$$m = 29 \left(\frac{B}{G} - 0.41 \right).$$

Представляет интерес также тот факт, что при значениях вязкости, при которых коэффициент Пуассона начинает отклоняться от верхнего предельного значения $\mu = 0.5$, в стеклообразующих расплавах появляется вклад упругой энергии в термодинамический потенциал. Именно возникновение упругих сдвиговых деформаций в области стеклования служит одной из причин подавления равновесных флуктуаций концентрации [45]. Кроме того, было установлено, что свободная энергия активации вязкого течения вблизи T_g пропорциональна мгновенному модулю сдвига $F_\eta = V_\eta G$, где у стекол одного структурного типа $V_\eta \approx \text{const}$ [20, 27].

Согласно феноменологической синергичной теории [46], процесс стеклования жидкостей представ-

ляет собой спонтанное появление сдвиговых компонентов упругих полей деформаций в результате охлаждения жидкости со скоростью, превышающей некоторую критическую величину.

Таким образом, предлагаемая трактовка процесса стеклования как «вымерзания» акустических частот, связанных с подвижностью возбужденных кинетических единиц, находится в согласии с взаимосвязью характеристик стеклования с упругими свойствами аморфных веществ.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Стеклообразующая жидкость отличается от соответствующего стекла наличием возбужденного состояния — делокализованных возбужденных кинетических единиц (или, по-другому, возбужденных межатомных связей), ответственных за вязкое течение. Они являются носителями конфигурационных внутренних степеней свободы, которые вымораживаются при переходе жидкость–стекло.

В силикатных стеклах в качестве возбужденной кинетической единицы выступает мостиковый атом кислорода в мостике Si–O–Si (или определенная степень свободы этого атома). Его флуктуационное поперечное критическое смещение, необходимое для переключения соседних валентных связей, представляет собой «процесс возбуждения кинетической единицы» или, иными словами, «процесс возбуждения межатомной связи», ибо критическое смещение — делокализация мостикового атома кислорода приводит к предельной локальной упругой деформации сетки из кремнекислородных связей (рис. 1). В свою очередь, переключение мостиковых связей служит элементарным актом вязкого течения стекол и их расплавов (механизм Мюллера–Немилова).

Возбужденная кинетическая единица (атом, группа атомов) рассматривается в первом приближении как квантовый линейный осциллятор, колеблющийся с постоянной частотой ν . Квант энергии осциллятора $\Delta\varepsilon_e = h\nu$, необходимый для его перехода из основного состояния в возбужденное, у силикатных стекол составляет $\Delta\varepsilon_e = 20\text{--}23$ кДж/моль.

По аналогии с эйнштейновской теорией теплоемкости твердых тел температура $T_E = h\nu/k$, при которой высокотемпературная область ($kT \gg h\nu$) переходит в низкотемпературную ($kT \ll h\nu$), названа температурой Эйнштейна. У неорганических стекол она по порядку величины $T_E = \Delta\varepsilon_e/k \approx 1500\text{--}2000$ К близка к характери-

стическим температурам этих систем, а частота колебаний возбужденных кинетических единиц $\nu = \Delta\varepsilon_e/h \approx 10^{12}\text{--}10^{13}$ Гц оказывается в пределах акустического спектра.

Относительное число возбужденных кинетических единиц — квантовых осцилляторов описывается соотношением, аналогичным формуле для числа фононов в твердых телах, где квант энергии осциллятора выполняет роль кванта энергии фонона. В области высоких температур ($kT \gg h\nu$, $T \gg T_g$) число возбужденных атомов N_e/N линейно зависит от температуры, а в области низких температур ($kT \ll h\nu$), близкой к области стеклования, величина N_e/N чрезвычайно быстро уменьшается, что приводит к резкому возрастанию вязкости и, в конечном итоге, к стеклованию жидкости. Число возбужденных атомов, замороженных при T_g , у всех стеклюющихся систем составляет 2–3% от общего числа атомов. Таким образом, вблизи T_g большинство возбужденных кинетических единиц, обеспечивающих низкую вязкость и лабильность структуры стеклообразующего расплава, теряют характерную для них подвижность и оказываются «замороженными», фактически полностью выключенными из процесса структурных изменений. С этой точки зрения переход жидкость–стекло представляет собой процесс «вымерзания» характерных акустических частот (степеней свободы), соответствующих молекулярной подвижности возбужденных кинетических единиц.

Между температурами стеклования и Эйнштейна наблюдается линейная корреляция $T_g = cT_E$, где коэффициент пропорциональности c оказывается практически универсальной постоянной $c \approx \text{const} \approx 0.27\text{--}0.28$. Он однозначно определяется объемной долей флуктуационного объема f_g , замороженной при температуре стеклования ($f_g \approx 0.025\text{--}0.028$).

Резкое уменьшение температуры стеклования при переходе от кварцевого стекла SiO₂ к натриевосиликатному стеклу Na₂O–SiO₂ объясняется уменьшением частоты колебаний мостикового атома кислорода в мостике Si–O–Si, ответственного за вязкое течение. Его частота колебаний ($\nu \sim \sqrt{a_0/m}$) снижается вследствие ослабления жесткости (a_0) валентной связи Si–O–Si и роста эффективной массы мостикового атома кислорода (m). А уменьшение частоты ν влечет за собой падение $T_g = (ch/k)\nu$.

Выражаю благодарность А. А. Машанову за помощь в подготовке к печати данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. I. Ojovan, *Adv. Condens. Matter Phys.*, Article ID 817829 (2008).
2. Ал. Ал. Берлин, Л. Ротенбург, Р. Басэрст, *Высокомолек. соед.* **A35**, 857 (1993).
3. Д. С. Сандитов, Г. М. Бартенов, *Физические свойства неупорядоченных структур*, Наука, Новосибирск (1982).
4. В. Г. Ростиашвили, В. И. Иржак, Б. А. Розенберг, *Стеклование полимеров*, Химия, Ленинград (1987).
5. В. Гетце, *Фазовые переходы жидкость–стекло*, Наука, Москва (1992).
6. J. H. Gibbs and E. A. Di Marzio, *J. Chem. Phys.* **28**, 373 (1958).
7. М. И. Ожован, *ЖЭТФ* **130**, 944 (2006).
8. Н. Танака, *J. Non-Cryst. Sol.* **351**, 3371 (2005).
9. А. Ю. Прядильщиков, А. Т. Косилов, А. В. Евтеев, Е. В. Левченко, *ЖЭТФ* **132**, 1352 (2007).
10. С. А. Angel, K. L. Ngai, G. B. McKenna, P. E. McMillan, and S. W. Martin, *J. Appl. Phys.* **88**, 3113 (2000).
11. K. L. Ngai and S. Caraccioli, *J. Amer. Ceramic Soc.* **91**, 709 (2008).
12. J. C. Dure, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 953 (2006).
13. J. Zarzycki, *Glasses and the Vitreous State*, Cambridge University Press, New York (1982).
14. G. S. Grest and M. H. Cohen, *Adv. Chem. Phys.* **48**, 455 (1981).
15. М. И. Клиnger, *УФН* **154**, 623 (1987).
16. И. В. Разумовская, Г. М. Бартенов, в сб. *Стеклообразное состояние*, Наука, Ленинград (1971), с. 34.
17. Д. С. Сандитов, *ЖЭТФ* **135**, 108 (2009).
18. С. В. Немилов, *Физ. и хим. стекла* **6**, 257 (1980).
19. И. Пригожин, Р. Дефэй, *Химическая термодинамика*, Наука, Новосибирск (1966).
20. S. V. Nemilov, *Thermodynamic and Kinetic Aspects of the Vitreous State*, CRC Press Inc., Boca Raton; Ann Arbor; London, Tokyo (1995).
21. С. В. Немилов, *Физ. и хим. стекла* **4**, 662 (1978).
22. Р. Л. Мюллер, в сб. *Стеклообразное состояние*, Изд-во АН СССР, Москва–Ленинград (1960) с. 61.
23. Р. Л. Мюллер, *Журн. прикл. химии* **28**, 1077 (1955).
24. В. Н. Филипович, *Физ. и хим. стекла* **1**, 256 (1975).
25. R. H. Doremus, *American Ceramic Society Bulletin* **82**, 59 (2003).
26. М. И. Ожован, *Письма в ЖЭТФ* **79**, 85 (2004).
27. Д. С. Сандитов, *ЖЭТФ* **137**, 767 (2010).
28. Я. И. Френкель, в сб. *Совещание по вязкости жидкостей и коллоидных растворов*, т. 2, Изд-во АН СССР, Москва–Ленинград (1944), с. 24.
29. P. V. Macedo and T. A. Litovitz, *J. Chem. Phys.* **42**, 245 (1965).
30. Д. С. Сандитов, *Изв. Вузов, физика*, вып. 2, 17 (1971).
31. SciGlass 6.6. Institute of Theoretical Chemistry, MA, USE (2006).
32. Д. С. Сандитов, А. А. Машанов, *Физ. и хим. стекла* **36**, 55 (2010).
33. H. W. Leidecker, J. H. Simmons, T. A. Litovitz, and P. V. Macedo, *J. Chem. Phys.* **55**, 2028 (1971).
34. Д. С. Сандитов, *ДАН* **390**, 209 (2003).
35. Дж. Ферри, *Вязкоупругие свойства полимеров*, Изд-во иностр. лит., Москва (1963).
36. В. В. Тарасов, *Проблемы физики стекла*, Стройиздат, Москва (1979).
37. S. C. Waterton, *J. Soc. Glass Techn.* **16**, 244 (1932).
38. Н. И. Шишкин, *Журн. техн. физики* **26**, 1461 (1956).
39. E. Jenckel, *Z. Phys. Chem.* **184**, 309 (1939).
40. G. Meerlender, *Rheol. Acta.* **6**, 309 (1967).
41. F. Lindemann, *Physica* **7**, 609 (1910).
42. Б. Д. Сандитов, М. В. Дармаев, Д. С. Сандитов, В. В. Мантатов, *Деформация и разрушение материалов* **4**, 18 (2008).
43. V. N. Novikov and A. P. Sokolov, *Nature* **431**, 961 (2004).
44. Д. С. Сандитов, А. А. Машанов, Б. Д. Сандитов, В. В. Мантатов, *Физ. и хим. стекла* **34**, 512 (2008).
45. Н. С. Андреев, Н. А. Боков, *Физ. и хим. стекла* **22**, 407 (1996).
46. А. И. Олемской, А. В. Хоменко, *Журн. техн. физики* **70**, 10 (2000).