

Физика

УДК 661.11.01:539.4:541.161.6

С. А. АКОПЯН, Ю. С. ЧИЛИНГАРЯН

НОВЫЙ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОД К
СТАТИСТИЧЕСКОМУ ОПИСАНИЮ СТЕКЛООБРАЗНОГО
СОСТОЯНИЯ

Сообщается о введении понятия ячейки для стеклообразного состояния. Ячейка в стеклах определяется, исходя из представления стеклогенности веществ и систем. Выдвинутые концепции используются для феноменологического статистического описания стеклообразного состояния.

Стеклообразное состояние принято характеризовать как переохлажденную жидкость [1—3]. Многообразие химической природы многокомпонентных стеклогенных систем и индивидуальных веществ (отдельные элементы, оксиды, халкогениды, галогениды, их стехиометрические и нестехиометрические смеси), в явном виде ничем не ограниченное число компонент, неравновесность стеклообразного состояния и невозможность формулировки общих критериев для установления структурных единиц сильно затрудняют однозначное определение стеклообразного состояния [2—6].

Аналізу основных условий, которым удовлетворяют стеклообразующие вещества, посвящено большое количество работ. Это релаксационно-кинетические представления Таммана [7], применение статистического подхода к процессам перемещения частиц в вязких средах для объяснения устойчивости стеклообразного состояния большими временами релаксации [8]. Согласно этим представлениям возможность получения стекла зависит только от степени закалки расплава и при специальном проведении эксперимента в стеклообразное состояние можно перевести даже вещества солеобразной природы [5, 9].

На наш взгляд, наиболее выраженными отличительными свойствами, характерными для стеклообразного состояния, являются следующие.

1. Стекла обладают повышенным запасом внутренней энергии по сравнению с кристаллическим состоянием идентичного состава. Процесс кристаллизации стекла всегда экзотермичен.

2. Вещества в стеклообразном состоянии не имеют определенных температур плавления. Они характеризуются температурной областью размягчения $\Delta T = T_f - T_g$, притом ΔT для различных стекол меняется от единиц до сотен градусов.

Любая теория должна в первую очередь хотя бы феноменологически объяснить эти факты. Однако на сегодняшний день такой теории не существует. Чаще всего применяют теорию свободного объема [10], суть которой заключается в определении статистических и конфигурационных интегралов для расчета свободной энергии Гельмгольца (F)

$$F = kT \ln Z, \quad (1)$$

где Z — статистический интеграл, определяемый следующим образом:

$$Z = \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{h^{3N}} \int \dots \int_{(v)} e^{-\frac{U(r_1, \dots, r_N)}{kT}} dr_1, \dots, dr_N = \\ = \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{h^{3N}} Z_{\text{конф}},$$

N — число ячеек, $U(r_1, \dots, r_N)$ — потенциальная энергия системы, находящейся в конфигурации, определяемой координатами r_1, \dots, r_N [4]. По теории свободного объема каждая частица ограничена в одной ячейке, размеры которой определяются радиус-вектором r_i , и для всех ячеек вид функции потенциальной энергии $\varphi(r_i)$ одинаков. Если $\varphi(0)$ — потенциальная энергия частицы в центре ячейки и в каждой ячейке находится одна частица, то энергия взаимодействия частиц, когда все они находятся в центрах своих ячеек, равна $N\varphi(0)$. Тогда [11]

$$Z = \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{h^{3N}} e^{-\frac{N\varphi(0)}{2kT}} (v_f \sigma)^N, \quad (2)$$

где

$$\sigma^N = \sum_{m_1, \dots, m_N=0}^N \frac{1}{\prod_{s=1}^N m_s!} \frac{Z_{\text{конф}}^{(m_1, \dots, m_N)}}{Z_{\text{конф}}^{(1)}} \left(\sum_{s=1}^N m_s = N \right). \quad (3)$$

здесь v_f — объем ячейки, $Z_{\text{конф}}^{(m_1, \dots, m_N)}$ — конфигурационный интеграл для случая, когда в ячейке 1 находятся m_1 молекул, в ячейке 2 — m_2 молекул и т. д. $Z_{\text{конф}}^{(1)}$ — конфигурационный интеграл, соответствующий распределению, когда в каждой ячейке находятся по одной молекуле и имеет место только центральное взаимодействие между молекулами. Из (3) следует, что для кристаллических веществ (одна молекула в каждой ячейке) $\sigma = 1$, для газообразного состояния $\sigma = e$. Подставляя уравнение (2) в (1), можно рассчитать различные термодинамические параметры твердых, жидких и газообразных веществ. Однако для жидкостей метода расчета σ не существует, и в первом приближении принимается, что $\sigma \approx e$ [4, 10]. Из (3) следует, что для твердых веществ и газов, а следовательно, и для жидкостей σ принимает два конкретных численных значения: 1 и e . Исходя из явных отличий физических свойств кристаллов, стекол, жидкостей и газов одного и того же состава, можно предположить, что в действительности имеет место соотношение

$$1 < \sigma_{\text{ст}} \leq \sigma_{\text{ж}} \leq e. \quad (4)$$

При этом $\sigma_{\text{ст}}$ должно иметь не постоянное значение, а меняться в зависимости от качественного и количественного состава стекла, режимов его варки и отжига (закалки).

Из сказанного следует, что для применения вышеизложенной теории к стеклообразному состоянию необходимо ввести определенные понятия ячеек и «молекул» в стеклах. С этой целью воспользуемся понятием, введенным в [12], где стеклогенность определяется способностью веществ и систем переходить в процессе варки в возбужденные состояния путем переходов связьюобразующих электронов из связывающих в разрыхляющие молекулярные орбитали и их замораживанием при температурах $T \leq T_g$. Необходимо отметить, что в пределах таких переходов могут происходить также возбуждения колебательных и вра-

щательных уровней стеклосоставляющих структурных единиц. При образовании стекла в простейшем случае между двумя атомами образуются связи, отличающиеся друг от друга по энергии и длине. Параметры этой связи могут меняться в пределах

$$r_{кр} > r_1 > r_0; \quad E_{кр} < E_1 < E_0, \quad (5)$$

где E_0 и r_0 —энергия и длина связи в основном (невозбужденном) состоянии, $E_{кр}$ и $r_{кр}$ —энергия и длина самой слабой связи данного типа. Это значит, что максимальное изменение данной связи по длине равно $\Delta r = r_{кр} - r_0$, а по энергии— $\Delta E = E_0 - E_{кр}$. Если имеем стекло состава $A_x B_y C_z \dots$ (x, y, z, \dots —массовые проценты элементов), то для него можно найти гипотетическую «молекулярную» формулу $A_m B_n C_p \dots$. Тогда в массе стекла должны существовать все «молекулы», содержащие связи, изменяющиеся по длине в пределах Δr , и энергии в пределах ΔE . Представим, что в стекле изменяется только одна связь (между А—В или В—С и т. д.) и что число возможных квантовых переходов q . Последнее означает, что в массе стекла имеется q типов «молекул» одинаковой стехиометрии и массой $m_{стех}$. Если статистические веса каждого q_1 типа равны $\omega_1, \dots, \omega_q$, то в наименьшем объеме (массе) стекла, где сохраняется такое распределение, будут находиться

$$\frac{\omega_1}{k} = W_1, \dots, \frac{\omega_q}{k} = W_q$$

«молекул» каждого типа, где k —наибольший делитель для $\omega_1, \dots, \omega_q$. Соответствующие массы по типу «молекул» будут

$$W_1 m_{стех}, \dots, W_q m_{стех}. \quad (6)$$

Общая масса такой ячейки будет $m_0 = m_{стех} \sum_{i=1}^q W_i$, (7)

а число ячеек— $N_0 = \frac{M}{m_0} = \frac{M}{m_{стех} \sum_{i=1}^q W_i}$. (8)

Таким образом, в стеклах невозможно, подобно кристаллическим веществам, выделить элементарную ячейку, содержащую один тип частиц, которая полностью характеризовала бы всю массу. Поэтому в уравнения (2) и (3) вместо m в случае стекол необходимо подставить m_0 (7) и вместо N — N_0 (8). Это означает, что при одинаковых количественных составах стекол в зависимости от условий варки, охлаждения, отжига и закалки может меняться значение q , следовательно, m_0 и N_0 . Эти изменения приведут к изменению значений σ , а следовательно, и всех термодинамических параметров стекла, в том числе температурной области $\Delta T = T_f - T_g$.

Кафедра оптики

Поступила 30.03.1984

ЛИТЕРАТУРА

1. Физико-химические основы производства оптического стекла, под. ред. Демкиной. Л.: Химия, 1976.
2. Технологи стекла, под ред. И. И. Китайгородского. М.: Стройиздат, 1967.

3. Химическая технология стекла и ситаллов, под ред. Н. М. Павлушкина. М.: Стройиздат, 1983
4. Сандитов Д. С., Бартенев Г. М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982.
5. Аппен А. А. Химия стекла. Л.: Химия, 1974.
6. Ефимов А. М. Доклад на V Всесоюзном симпозиуме «Оптические и спектральные свойства стекол». Рига: 1982.
7. Тамман Г. Стеклообразное состояние. М.: ОПТИ, 1935.
8. Кобеко П. П. Аморфные вещества. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1952.
9. Dogemus R. H. Glass Science. London—Sydney—Toronto: 1973.
10. Смирнова И. А. Методы статистической термодинамики в физической химии М.: Высшая школа, 1982.
11. Хилл Т. Л. Статистическая механика. М.: И. Л., 1960.
12. Акопян С. А. Новый подход к проблеме стеклогенности систем и веществ.—Уч. зап. ЕГУ, 1984, № 1.

Ս. Ա. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, ՅՈՒ. Ս. ՉԻԼԻՆԳԱՐՅԱՆ

**ՖԵՆՈՄԵՆՈԼՈԳԻԱԿԱՆ ԵՈՐ ՄՈՏԵՑՈՒՄ ԱՊԱԿԵՎԻՃԱԿԻ
ՎԻՃԱԿԱԳՐԱԿԱՆ ԵԿԱՐԱԳՐՈՒԹՅԱՆԸ**

Ա մ ֆ ո փ ո լ մ

Ելնելով ապակեծեման նոր գաղափարից, զարգացվում են պատկերացումներ ապակեկոմպոզիցիայի քաղցր կազմի մասին: Այդպիսի մոտեցումը հնարավորություն է տալիս ապակեվիճակին բնորոշ մի շարք առանձնահատկությունների (փափկեցման ջերմաստիճանային մարզ, հատկությունների կախում ստացման պայմաններից և այլն) տալ ֆենոմենոլոգիական բացատրություն վիճակագրական միջոցներով: