

УДК 541.64:536.4

О ПЕРЕХОДЕ СТЕКЛО-ЖИДКОСТЬ В СИСТЕМАХ СВЯЗАННЫХ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ

© 1993 г. Ал. Ал. Берлин*, Л. Ротенбург**, Р. Басэрст***

*Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косягина, 4

**Университет Ватерлоо, Ватерлоо, Канада

***Королевский военный колледж, Кингстон, Канада

Поступила в редакцию 23.11.92 г.

Системы твердых частиц могут находиться в твердом или жидким состояниях в зависимости от числа контактов между ними. Предлагается механический подход к определению твердого (стеклообразного или кристаллического) 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 F и числа ограничений на эти движения C ($F = C$). Тогда $F < C$ соответствует твердому, а $F > C$ – жидкому состояниям. В системе твердых связанных частиц ограничениями на их движение могут быть случайные физические контакты (C_1) и жесткие направленные (химические) связи и углы между ними (C_2). В соответствии с этим утверждением предложена классификация стеклообразных веществ на три группы: механические (модели гранулированных систем, металлических стекол) при $C_1 \gg C_2$; химические (модели неорганических стекол) при $C_1 \ll C_2$ и комбинированные (модели полимерных и других органических стекол) при $C_1 \approx C_2$. Приводятся некоторые данные компьютерного моделирования для иллюстрации выдвинутых представлений.

ВВЕДЕНИЕ

При попытке дать термодинамические определения таким понятиям как стекло, жидкость, стеклование обычно сталкиваются с проблемой перехода от эргодической (жидкость) к неэргодической (стекло) системе. Подобные проблемы возникают в гранулированных системах, которые, с одной стороны, представляют самостоятельный интерес, а с другой – могут служить удобной моделью молекулярных тел. Такие системы сами по себе всегда неэргодичные, и применение к ним представлений термодинамики требует очень жестких и малообоснованных предложений, например о непрерывном обмене соседними частицами [1].

Попытки дать определения “стекла” и “жидкости” на основе различий их релаксационных свойств нам кажутся неудачными, поскольку последние являются следствием структурных особенностей тел и, следовательно, вторичными. Спектры времен релаксации могут быть весьма широкими как в твердом, так и в жидким состояниях; многие моды движения разморожены в твердом и, наоборот, другие заморожены в жидким состояниях, как это часто бывает в полимерных системах. Более того, сами эти понятия зависят от характерного времени наблюдения.

В связи с этим мы остановились на определении этих понятий с точки зрения механического поведения тела.

Отличие твердого и жидкого состояний в нашем понимании состоит в характере сопротивления изменению формы тела под действием внешних сил. Необратимые сдвиговые деформации жидкого тела могут происходить при сколь угодно низких сдвиговых напряжениях, в то время как для необратимой сдвиговой деформации твердого тела необходимо напряжение, превышающее предел текучести. Таким образом, точка перехода твердое–жидкое состояния была определена [2, 3] как точка, в которой предел текучести снижается до нуля при вариации какого-либо параметра: давление, температура и т.п. Как было показано [2 - 4], таким параметром для гранулированных тел, состоящих из абсолютно твердых частиц, является число контактов частиц друг с другом. Ранее с этой точки зрения мы рассматривали лишь системы твердых несвязанных частиц различной формы [2, 3], хотя в работе [3] была сделана попытка учесть связанность твердых частиц в одномерные полимерные образования разной длины.

В представленной работе мы хотим обобщить сформулированный выше подход на различные системы твердых частиц, взаимодействующие (отталкивающиеся) при случайному контакте друг с другом и связанные некоторым количеством жестких направленных связей. Такие системы могут моделировать различные молекулярные тела.

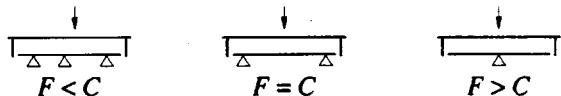


Рис. 1. Иллюстрация условий перехода между жидким и твердым состояниями механической системы на примере балки на опорах.

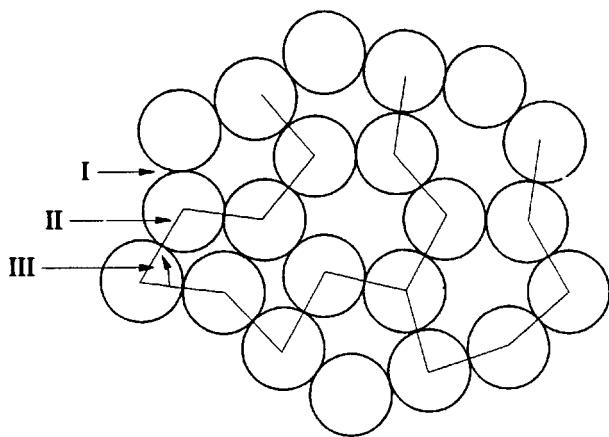


Рис. 2. Система связанных частиц. I – физический контакт, II – химическая связь, III – валентный угол.

МОДЕЛЬ

Первое наше утверждение состоит в том, что система становится твердой, когда частицы теряют свободу поступательного движения и вращения друг относительно друга, т.е. теряют трансляционные и вращательные степени свободы [2, 3]. В этом случае параметром, определяющим механическое поведение и, следовательно, по нашим представлениям, состояние (твердое или жидкое) тела, является соотношение числа степеней свободы (трансляционных и вращательных) F и числа ограничений на эти движения C [2, 3].

Опыт компьютерного моделирования механического поведения систем упругих жестких частиц с узким распределением по размерам и числу контактов [2, 3] позволяет утверждать, что в таких системах переход жидкость–стекло соответствует равенству числа трансляционных и вращательных степеней свободы всех частиц числу ограничений

$$F = C. \quad (1)$$

Тогда система находится в твердом состоянии при $F < C$ и в жидком при $F > C$. Рис. 1 иллюстрирует это утверждение на примере простейшей механической системы – балка на опорах под действием собственного веса. Ниже будут приведены некоторые результаты компьютерного моделирования механического поведения систем жест-

ких упругих частиц, подтверждающие высказанное положение.

Второе наше утверждение состоит в том, что в системе твердых частиц, связанных друг с другом системой жестких направленных (например, химических) связей (рис. 2), ограничения на движение частиц могут быть двух типов: случайные контакты C_1 и жесткие связи между частицами C_2 , фиксирующие расстояния между ними и углы между связями, причем $C = C_1 + C_2$.

В соответствии с этим можно предложить классификацию всех стеклообразующих тел, разделяя их на три группы.

1. Тела, в которых ограничения связаны исключительно со случайными контактами твердых частиц друг с другом ($C_1 \gg C_2$), такие системы могут моделировать гранулированные тела, металлические стекла.

2. Тела, в которых ограничения связаны главным образом с жесткими направленными связями между частицами ($C_1 \ll C_2$); это – модель неорганических стекол.

3. Тела с комбинированным типом ограничений ($C_1 \approx C_2$), это – модели полимерных и других органических и неорганических низкомолекулярных стекол.

Назовем тип I стекол – механическими, II – химическими и III – комбинированными стеклами.

ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛИ К РАЗЛИЧНЫМ СИСТЕМАМ

Рассмотрим теперь подробнее условия перехода для различных типов систем.

1. Механические стекла. В этом случае ограничение на движения частиц накладывают только жесткие контакты между ними. Если частицы круглые и гладкие, т.е. сила отталкивания центральная, то контакт запрещает относительное движение частиц в нормальном к плоскости контакта направлении, и число ограничений C_1 в системе N частиц равно числу всех контактов: $C_1 = \gamma N/2$, где γ – среднее число контактов одной частицы.

Если в контакте действует, кроме того, большая сила трения, то ограничивается взаимное перемещение контактирующих частиц во всех направлениях и число ограничений $C_1 = \gamma N$ для 2D-пространства, и $C_1 = 3\gamma N/2$ для 3D-пространства.

Число степеней свободы $F = 2N$ для гладких дисков (2D) и $F = 3N$ для гладких сфер (3D), т.е. только трансляционным степеням свободы, поскольку вращение частиц в этом случае не меняет ни контактных сил, ни взаимного расположения частиц.

Для любых других тел на плоскости (2D) $F = 3N$ и в пространстве (3D) $F = 6N$ (кроме глад-

кого тела, имеющего одну ось симметрии бесконечного порядка, для которого $F = 5N$.

Приравнивая соответствующие величины, получаем условие перехода жидкость—стекло как критическое значение числа контактов γ^* . При $\gamma > \gamma^*$ тело находится в твердом состоянии, при $\gamma < \gamma^*$ — в жидком. Критические значения числа контактов для частиц различной формы в 2D- и 3D-пространствах приведены в табл. 1.

Важно отметить, контакты между твердыми телами могут быть как точечными, так и линейными (в общем случае, одномерными) и плоскими (двумерными). Для таких твердых тел как диски, сферы, эллипсоиды характерны только точечные контакты. Для тел с плоскими границами (полигоны, полиэдры и т.п.) возможны кроме того линейные и плоские контакты. Плоский в 3D- или линейный в 2D-контакт оставляет возможность лишь одного из двух типов относительного движения (гладких без трения тел) контактирующих частиц — скольжения вдоль контакта, но запрещает качение частиц друг по другу, поэтому дает больший вклад в число ограничений C_1 , чем точечный, в котором возможны как скольжение, так и качение частиц.

В результате этого для гладких полигонов с линейными контактами между частицами критическое значение числа контактов $\gamma^* = 3$ в отличие от гладких эллипсов, для которых $\gamma^* = 6$. Аналогичные рассуждения могут быть распространены на тела более сложной формы с одномерными и двумерными контактами.

Приведем теперь некоторые результаты компьютерного моделирования механического поведения системы упругих жестких частиц, подтверждающие предлагаемый подход к рассмотрению твердого и жидкого состояний и критерию перехода. Методы моделирования и результаты подробно описаны в работах [2, 3] и более ранних работах Л. Ротенбурга, цитированных в указанных работах.

На рис. 3 приведены диаграммы двухосного сжатия ($\sigma_{11} > \sigma_{22} = \text{const}$) плоской (2D) неупорядоченной системы эллиптических частиц (эксцентриситет $e = 0.2$) для трех систем: I — гладкие (без трения) частицы, для которых $\gamma^* = 6$; II — шероховатые (при большом коэффициенте трения) эллипсы, $\gamma^* = 3$; и III — гладкие эллипсы с замороженным вращением, $\gamma^* = 4$. Во всех случаях исходная система была одна и та же с $\gamma^* = 5.8$.

Как видно, в соответствии с изложенными выше сображениями система I деформируется, изменяя форму, практически без внешней нагрузки, т.е. ведет себя как жидкость, $\gamma_0 < \gamma^*$. Для систем II и III наблюдается поведение, типичное для твердого тела, — большое значение предела текучести (макроскопического коэффициента трения в терминах механики гранулированных тел) и соответственно для них выполняется условие $\gamma_0 > \gamma^*$.

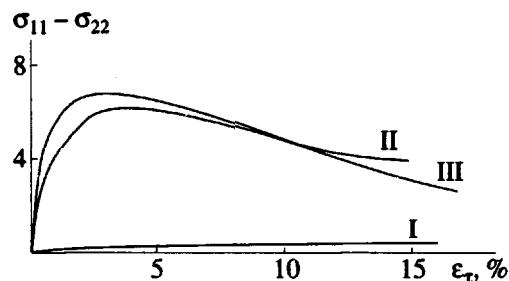


Рис. 3. Диаграммы двухосного сжатия плоской (2D) неупорядоченной системы эллиптических частиц (эксцентриситет $e = 0.2$): I — гладкие (без трения) частицы; II — шероховатые (большой коэффициент трения) эллипсы; III — гладкие эллипсы с замороженным вращением.

Другая группа результатов получена при всестороннем сжатии (компактизации) исходно рыхлой системы частиц (рис. 4). На первой стадии число контактов увеличивается практически при

Таблица 1. Данные для определения критического числа контактов γ^*

Размерность пространства	Форма частиц	C_1	F	γ^*
2	Гладкий диск	$\gamma N/2$	$2N$	4
2	Шероховатый диск	γN	$3N$	3
2	Гладкий эллипс ^a	$\gamma N/2$	$3N$	6
2	Шероховатый эллипс ^a	γN	$3N$	3
2	Гладкий полигон ^b	γN	$3N$	3
2	Шероховатый полигон ^b	$3\gamma N/2$	$3N$	2
3	Гладкая сфера	$\gamma N/2$	$3N$	6
3	Шероховатая сфера	$3\gamma N/2$	$6N$	4
3	Гладкий эллипсоид ^a	$\gamma N/2$	$6N (5N)^b$	$12(10)^b$
3	Шероховатый эллипсоид ^a	$3\gamma N/2$	$6N$	4
3	Гладкий полиэдр ^c	$2\gamma N$	$6N$	3
3	Шероховатый полиэдр ^c	$3\gamma N$	$6N$	2

^a Или фигура (тело) произвольной формы с точечными контактами.

^b Только линейные контакты.

^c Для тела вращения.

^d Только плоские контакты.

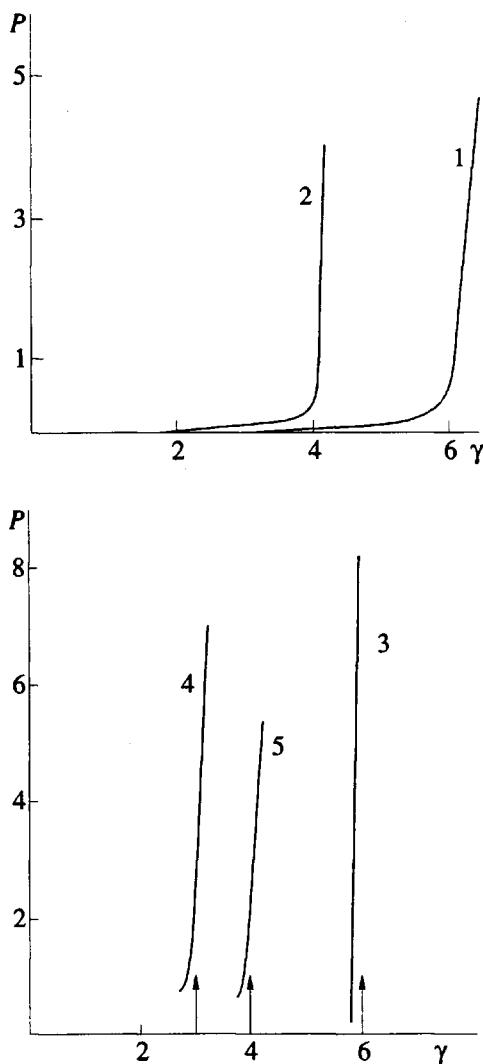


Рис. 4. Зависимость внешнего давления от числа контактов при компактизации 3D-системы гладких сфер (1) и 2D-систем гладких дисков (2), гладких эллипсов (3), шероховатых эллипсов (4) и эллипсов с замороженным вращением (5). Стрелки указывают критическое значение γ^* .

нулевом внешнем давлении и при некоторой плотности, которая соответствует числу контактов, равному критическому γ^* , начинает резко расти внешнее давление – система затвердевает. На рис. 4а приведены данные для гладких дисков (2D-система, $\gamma^* = 4$) и гладких сфер (3D-система, $\gamma^* = 6$). На рис. 4б – для 2D-систем гладких эллипсов ($\gamma^* = 6$), эллипсов с большим трением в контактах ($\gamma^* = 3$) и гладких эллипсов с замороженным вращением частиц ($\gamma^* = 4$). Все результаты прекрасно согласуются с теоретическими предсказаниями (табл. 1).

2. Химические стекла. Рассмотрим системы, в которых жесткие направленные связи между частицами полностью обеспечивают ограничения, достаточные для перехода в твердое состояние.

Пример подхода, близкого к тому, который разрабатывается в нашей работе, можно найти в работах [5 - 7], где обсуждается связь топологии сетчатой структуры неорганических соединений (халькогениды и т.п.) с их склонностью к стеклованию и кристаллизации. Однако вопрос о конкуренции стеклования и кристаллизации более сложен и мы его здесь касаться не будем.

Рассмотрим ограничения на подвижность частиц, которые вносят жесткие направленные связи между ними. Пусть каждая частица имеет M -связей. Тогда ограничения накладываются, во-первых, на расстояния между связанными частицами. Число таких ограничений C_1 равно числу связей: $C_1 = MN/2$. Другой тип ограничений на положения частиц связан с фиксированностью углов между связями. Число таких ограничений C_2 равно

$$C_2 = (M - 1)N \quad \text{для 2D-пространства,}$$

$$C_2 = (2M - 3)N \quad \text{для 3D-пространства } (M \geq 2).$$

Условие стеклования в этом случае имеет вид

$$F = C_1 + C_2.$$

В качестве примера полезно рассмотреть системы двух атомов различной валентности (M_1 и M_2 – число возможных связей) – наиболее распространенные и изученные бикомпонентные неорганические стекла, такие как $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$, $\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y}$ и т.д.

Условия стеклования в таких системах могут быть достигнуты либо путем изменения состава смеси атомов x , либо при изменении степени насыщенности связей α – средняя концентрация связей постепенно увеличивается при охлаждении расплава смеси.

В общем виде условие перехода имеет вид

$$F = M^*N/2 + (2M^* - 3)N = (2.5M^* - 3)N.$$

Для системы гладких сфер $F = 3N$ и $M^* = 2.4$. Для бикомпонентной смеси, в которой возможны любые связи двух частиц друг с другом и все связи насыщены, $M = M_1x + M_2(1-x)$, откуда можно найти критическое значение состава:

$$x^* = (2.4 - M_2)/(M_1 - M_2).$$

Условие существования стеклообразного состояния в этой системе

$$x > x^* \text{ при } M_1 > M_2.$$

В частности, для сплава $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ ($M_1 = 3$, $M_2 = 2$) имеем $x^* = 0.4$, а для $\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y}$ ($M_1 = 4$, $M_2 = 2$) – $y^* = 0.2$, что согласуется с результатами, полученными в работах [5, 6].

Если разрешены связи только частиц (атомов) различного сорта, то суммарное количество всех связей при полной их насыщенности в бикомпонентной системе будет равно минимальному значению из величин xM_1N и $(1-x)M_2N$. Тогда условие стеклования имеет вид

$$\min \{2M_1x^*, 2M_2(1-x^*)\} = 2.4.$$

В этом случае существует два критических состава, x_{\min}^* и x_{\max}^* , и существование стеклообразного состояния возможно при $x_{\min}^* < x < x_{\max}^*$ (рис. 5).

Так, при $M_1 = 4$ и $M_2 = 2$ имеем $x_{\min}^* = 0.3$ и $x_{\max}^* = 0.4$, и стекло может существовать при $0.3 < x < 0.4$.

При $M_1 = 3$ и $M_2 = 2$ получаем $x_{\min}^* = x_{\max}^* = 0.4$, и, следовательно, без учета межчастичных (межатомных) контактов стекло может существовать только при одном составе $x = 0.4$.

Теперь найдем критическое значение степени насыщенности связей α для однокомпонентного вещества (впрочем, такие вещества обычно легко кристаллизуются прежде, чем происходит переход из жидкости в стекло)

$$\alpha^* = 2.4/M.$$

Для смесей M здесь имеет значение среднего числа связей каждой частицы (атома).

Следует помнить, что приведенные выражения не совсем точны, поскольку выражение для числа ограничений $C_2 = (2M - 3)N$ – справедливо лишь при $M \geq 2$, но при случайному соединении частиц друг с другом и неполной насыщенности связей могут присутствовать частицы с числом связей $M < 2$.

3. Комбинированные стекла. Характерным примером этих стекол являются органические полимеры. Пусть число химических связей каждой частицы равно M и число физических контактов γ . Тогда условие стеклования для критического числа физических контактов в трехмерной системе гладких сфер имеет вид: $\gamma^* = 12 - 5M$ ($M \geq 2$).

Одним из выводов из сформулированных выше представлений может быть такой. Рассмотрим органический сетчатый полимер, основная цепь которого включает звенья с двумя и тремя (разветвления) связями цепи, т.е. $M_1 = 2$, $M_2 = 3$. Пусть доля разветвлений равна β , тогда критическое значение числа физических контактов

$$\gamma^* = 2 - 5\beta.$$

Такой полимер будет находиться в стеклообразном состоянии независимо от числа физических контактов при $\beta \geq 0.4$. Действительно, у достаточно густосшитых полимеров не наблюдается α -перехода (точки стеклования) до начала химической деструкции [8].

При выводе этих соотношений мы учитывали взаимодействие только соседних частиц (атомов) и не учитывали более дальние взаимодействия (модель свободносочлененной цепи), которые, в частности в полимерах, приводят к заторможенности внутренних вращений вокруг химических связей. В таком случае необходимо введение дополнительных ограничений, например, как это сделано в работе [3].

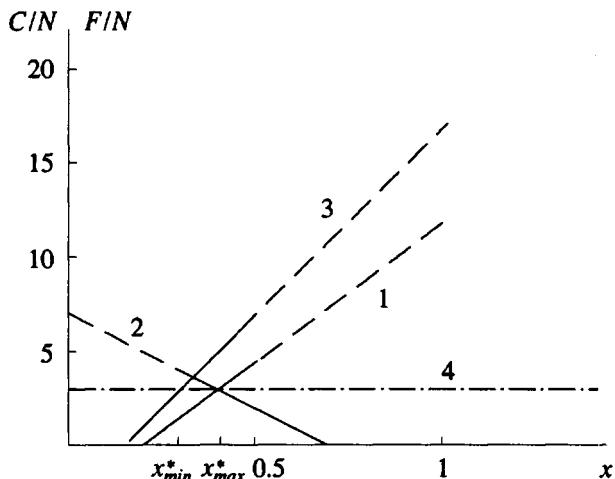


Рис. 5. Иллюстрация критических условий для перехода в стеклообразное состояние в бикомпонентной системе: зависимость числа ограничений от состава смеси. Прямые 1 и 2 относятся к смеси частиц с числом связей $M_1 = 3$ и $M_2 = 2$, прямые 2 и 3 – $M_2 = 2$ и $M_1 = 4$, прямая 4 – число степеней свободы.

Рассмотрим влияние жесткости полимерной цепи на примере условий перехода жидкость–стекло для N штук n -меров, соединенных абсолютно жесткими связями и различной жесткости углами в 3D-пространстве.

Число степеней свободы всех звеньев равно $F = 3Nn$ (считаем каждое звено сферой).

Число ограничений, накладываемых физическими связями $C_1 = \gamma Nn/2$, где γ – среднее число контактов звена цепи.

Число ограничений от химических (валентных) связей внутри n -меров $C_2 = N(n - 1)$.

Число ограничений от валентных углов между связями $C_3 = N(n - 2)$.

Число ограничений, привносимых жестким взаимодействием валентных углов (жесткие торсионные углы) $C_4 = N(n - 3)$.

Рассмотрим следующие варианты различной жесткости n -меров: 1) гибкая цепь, в которой нет никаких ограничений на углы (свободносочлененная цепь); в этом случае условие перехода имеет вид $F = C_1 + C_2$, откуда получаем: $\gamma^* = 4 + 2/n$ ($n \geq 1$); 2) полужесткая цепь с жесткими валентными углами и свободным вращением вокруг химической связи; тогда условие стеклования $F = C_1 + C_2 + C_3$, что приводит к $\gamma^* = 2 + 6/n$ ($n \geq 2$); 3) жесткая цепь, для которой условие перехода имеет вид $F = C_1 + C_2 + C_3 + C_4$ и $\gamma^* = 12/n$ ($n \geq 3$).

Таким образом, число физических контактов, необходимых для стеклования полимера, зависит от внутренней жесткости цепи, причем для длинной жесткой цепи фактически не нужны физичес-

кие контакты. Поскольку при понижении температуры увеличивается реальная жесткость цепи, всегда наблюдается переход полимера в стеклообразное состояние при понижении температуры и температура стеклования зависит от кинетической (величина энергетического барьера внутреннего вращения) и термодинамической (разница энергий конформеров) жесткости макромолекулы. По-видимому, аналогичные рассуждения справедливы и для низкомолекулярных соединений.

НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

При описанном выше подходе возникает довольно тонкий вопрос: должны ли быть потеряны при переходе из жидкости в стекло трансляционные и вращательные степени свободы для всех частиц или для какой-то определенной их доли, которая создаст механически жесткий каркас в системе, и она станет сопротивляться сдвиговым нагрузкам, и какова критическая доля полностью "замороженных" и "подвижных" частиц? Значение этих вопросов становится особенно очевидным для систем с широким распределением частиц по числам контактов: бинарные системы из частиц с большой разницей в размерах [2, 3], пространственно неоднородные системы, например, с жесткой оболочкой и т.д. Непросто понять тогда, соответствует ли переход жидкость–стекло переколяционному пределу по "замороженным" или "подвижным" частицам или какой-то другой характерной точке [9, 10].

Второй вопрос, который возникает при переходе от абсолютно твердых частиц к более мягких потенциалам взаимодействия (например, потенциальному Ленарда–Джонса): что следует называть контактом между частицами? Этот вопрос требует дальнейшего изучения, в том числе методами компьютерного моделирования.

Еще два замечания касаются общих свойств стеклообразных тел.

Одним из таких свойств, отличающих стекла от кристаллов, являются низкотемпературные аномалии, которые в настоящее время принято описывать формальной двухуровневой схемой (в рамках "двухъямной" модели) [11 - 13]. В соответствии с предлагаемой нами моделью любое стеклообразное тело содержит небольшое количество механически нестабильных частиц с малым числом контактов. Так, диски на плоскости при среднем числе контактов $\gamma = 4$, что соответствует переходу в стекло, имеют по статистике ~2% частиц с числом контактов меньше двух. Мы думаем, что именно эти механически нестабильные частицы могут отвечать за наблюдаемые низкотемпературные аномалии.

Еще одна особенность – поведение релаксационных свойств тел вблизи перехода жидкость–стекло. При приближении к точке перехода со стороны жидкого состояния уменьшается транс-

ляционная и вращательная подвижность частиц, остается все меньше и меньше свободных степеней свободы ($F - C$), которые позволяют не обратимо перестраиваться телу под действием внешней нагрузки. Фактически один из вариантов такой схемы рассмотрен в работе [14]. Другими словами, соответствующие релаксационные процессы затормаживаются и времена релаксации стремятся к бесконечности. Поэтому состояние, которое достигается при приближении к стеклу и замораживается вблизи него, зависит от характерного времени эксперимента (скорости испытания). Кроме того, релаксационные процессы вблизи точки перехода обычно описываются не экспоненциальным, а логарифмическим или более сложным законом, являющимся следствием резкого замедления процесса релаксации при приближении к состоянию равновесия. Все эти эффекты наблюдаются как в физических экспериментах с реальными телами, так и при компьютерном моделировании, чemu будет посвящено наше отдельное сообщение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе рассмотрены системы абсолютно твердых частиц, контактирующих друг с другом, связанных системой жестких направленных связей и находящихся в статическом равновесии. Эти системы могут находиться как в твердом, так и жидком состояниях, различие между ними с точки зрения механики определяется характером сопротивления внешним сдвиговым нагрузкам, т.е. изменению формы тела. Можно полагать, что состояние системы (твердое или жидкое) определяется соотношением между числом поступательных и вращательных степеней свободы, с одной стороны, и числом ограничений на движение частиц, с другой. Ряд результатов, полученных методом компьютерного моделирования для некоторых простых и доступных систем, согласуется с этой точкой зрения.

Разделение числа ограничений на обусловленные физическими контактами частиц и химическими связями между ними дает возможность предложить новый способ классификации стеклообразных тел.

Дальнейшие усилия в развитии предлагаемого подхода, на наш взгляд, должны быть направлены на выявление роли формы потенциала взаимодействия (в частности, при переходе от жесткого к более мягкому) и кинетической энергии (температуры) на условия перехода жидкость–стекло.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Edwards S.F. // Rheol. Acta. 1990. V. 29. No. 6. P. 493.
2. Берлин А.Л.Ал., Ротенбург Л., Басэрст Р. // Хим. физика. 1991. Т. 10. № 9. С. 1284.

3. Берлин А.Л., Ротенбург Л., Басэрст Р. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 7. С. 6.
4. Ottavi H., Clere J., Girand G., Roussenq J., Guyon E., Mitescu C.D. // J. Phys., Solid State Phys., 1978. V. 11. P. 1311.
5. Phillips J.C. // Physics Today. February, 1982. P. 27.
6. Phillips J.C. // Comments on Solid State Phys. 1980. V. 9. No. 6. P. 191.
7. Phillips J.C. // Comments on Solid State Phys. 1981. V. 10. No. 3. P. 85.
8. Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Сивергин Ю.М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983. С. 156.
9. Travers T., Bideau D., Gervois A., Troadec J.P., Messager J.C. // J. Phys. A. 1986. V. 19. P. 1033.
10. Cohen M.H., Grest G.S. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. P. 1077; 1980. V. 21. P. 4113; Ann. N.Y. Acad. Sci. 1981. V. 371. P. 199.
11. Yu C.C., Leggett A.J. // Comments Cond. Mat. Phys. 1988. V. 14. No. 4. P. 231.
12. Anderson P.W., Halperin B.I., Varma C.M. // Philos. Mag. 1972. V. 25. P. 1.
13. Phillips W.A. // J. Low Temp. Phys. Rev. B. 1972. V. 7. P. 351.
14. Gibbs J.H., DiMarzio E.A. // J. Chem. Phys. 1958. V. 28. P. 373.

Liquid to Glass Transition in Systems of Interacting Rigid Particles

Al. Al. Berlin*, L. Rothenburg**, and R. J. Bathurst***

*Semenov Institute of Chemical Physics, Kosygin Str. 4, Russian Academy of Sciences, Moscow, 117977, Russia

**University of Waterloo, Waterloo, Canada

***Royal Military College of Canada, Kingston, Canada

Abstract – Systems of rigid particles are in solid and liquid states depending on the number of interparticle contacts. Solid (glass or crystal) and liquid states were determined from the ability of a system to resist the shape change under external force. As a criterion of the liquid to glass transition the equality of the number (translational and rotational) degrees of freedom F and the number of constraints of these motions C ($F = C$) was used. System is solid if $F < C$, and is liquid if $F > C$. In systems of rigid particles constraints are due to mechanical contacts (C_1) and chemical bonds between the particles (C_2). Glasses were classified as mechanical (granular systems and metallic glasses) if $C_1 \gg C_2$, chemical (non-organic glasses) if $C_1 \ll C_2$, and combined (polymer glasses) if $C_1 \approx C_2$. Some results of computer imitation confirming the transition criterion are presented.