

УДК 541.64:532.133

МОДЕЛЬ ВОЗБУЖДЕННЫХ АТОМОВ И ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ И СТЕКОЛ¹

© 2005 г. Д. С. Сандитов

Бурятский государственный университет
670000 Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а

Поступила в редакцию 30.03.2004 г.

Принята в печать 09.09.2004 г.

Критическое смещение атома (группы атомов), соответствующее максимуму силы межатомного взаимодействия, рассматривается как процесс возбуждения атома в жидкостях и стеклах. Образование и миграция возбужденных атомов обусловлены локальными флуктуациями конфигурационной энтропии. В линейных аморфных полимерах в качестве возбужденной кинетической единицы выступает небольшой участок основной цепи макромолекулы – группа атомов в звене, а в силикатных стеклах – мостиковый атом кислорода во фрагменте Si–O–Si. Образование возбужденной кинетической единицы в полимерах и стеклах представляет собой мелкомасштабный низкоэнергетический процесс. Предлагается интерпретация уравнения вязкости и других соотношений дырочной теории в терминах модели возбужденных атомов. С этих же позиций рассматривается пластичность аморфных полимеров и стекол.

ВВЕДЕНИЕ

Среди различных подходов к молекулярно-кинетическим процессам в жидкостях и стеклах важное место продолжает занимать свободно-объемная теория [1–4]. Вместе с тем концепция свободного объема подвергается критике, ибо наблюдаются противоречия между этой теорией и рядом экспериментальных фактов [5–10].

Если принять, что образование флуктуационной дырки обусловлено критическим смещением атома, соответствующим максимуму силы межатомного взаимодействия, снимаются основные противоречия между теорией свободного объема и экспериментальными данными [5, 11]. Однако возникает вопрос: можно ли назвать образованием дырки критическое смещение атома или, иначе, предельную деформацию межатомной связи?

В настоящей работе предлагается дальнейшее развитие представления о доминирующей роли критических смещений возбужденных атомов в молекулярно-кинетических процессах и ставится задача изложения формализма теории свободно-

го объема без привлечения понятий о “дырке” и “свободном объеме”.

МОДЕЛЬ

Будем исходить из предположения о существовании в аморфной конденсированной среде небольшого числа возбужденных кинетических единиц $N_h(p, T)$, которые определим как атомы (группы атомов), смещенные или способные смещаться на критическое расстояние Δr_m , соответствующее максимуму силы межатомного притяжения (рис. 1). Хотя речь идет о подвижности отдельной частицы, здесь в неявном виде присутствует кооперативный эффект, ибо критическое смещение атома происходит в результате локальной перегруппировки соседних кинетических единиц.

Для перехода атома в возбужденное состояние требуется активационный объем V_h , который определяется изменением локального беспорядка структуры. Вероятность критического смещения атома выражается соотношением, аналогичным уравнению для вероятности свободного пробега молекулы газа [12, 13]

$$W = \exp\left(-\frac{\Delta r_m}{\Delta r}\right) = \exp\left(-\frac{V_h}{\bar{V}_f}\right) \quad (1)$$

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-01-00007).

E-mail: sanditov@bsu.ru (Сандитов Дамба Сангадиевич).

Здесь $\bar{\Delta r}$ – среднее смещение атома (аналог средней длины свободного пробега молекулы газа), для которого можно записать уравнение Клаузиса в трактовке, применимой к жидкостям и стеклам:

$$\bar{\Delta r} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} \equiv \frac{1}{\pi d^2 n}, \quad (2)$$

где πd^2 – площадь сечения, приходящаяся на атом, n – концентрация атомов, равная обратной величине среднего активационного объема (см.

формулу (2)): $\bar{V}_f = \pi d^2 \bar{\Delta r} = 1/n$. Активационный объем V_h , необходимый для критического смещения атома, определяется выражением

$$V_h = \pi d^2 \Delta r_m \quad (3)$$

Уравнение состояния представляет собой условие баланса, в соответствии с которым внешнее давление p совместно с внутренним молекулярным давлением p_i , обусловленным силами межатомного притяжения, уравновешивают тепловое давление $p_t = nkT$, действующее на поверхность системы изнутри: $p + p_i = nkT$. Внутреннее давление определяется потенциальным полем, созданным ближайшим окружением частицы, и быстро убывает с величиной ее смещения. Поэтому в первом приближении p_i считаем постоянным и равным его максимуму $p_i \equiv p_m \equiv \text{const}$, соответствующему критическому смещению атома [1, 4].

Из этих соображений для зависимости $\bar{V}_f(T, p)$ можно записать следующее соотношение:

$$n \equiv \frac{p + p_m}{kT} = \frac{1}{\bar{V}_f},$$

с учетом которого выражение (1) совпадает с известной френкелевской экспонентой [1]

$$W = \exp\left(-\frac{V_h(p_m + p)}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\varepsilon_h + V_h p}{kT}\right), \quad (4)$$

где, однако, параметры ε_h и V_h имеют другой физический смысл. Величина ε_h равна работе критического смещения атома:

$$\varepsilon_h = V_h p_m, \quad (5)$$

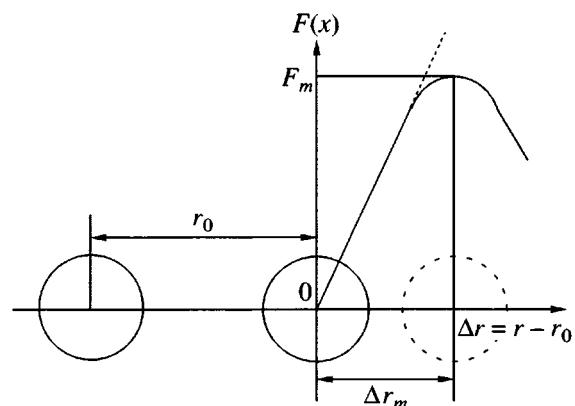


Рис. 1. Схема механизма возбуждения атома: r_0 – равновесное межатомное расстояние, Δr_m – предельное смещение атома, соответствующее максимуму силы межатомного взаимодействия F_m .

а линейный размер объема V_h выражает масштаб критического смещения атома (3).

Процесс рождения возбужденного атома носит энтропийный характер

$$S_h = \frac{(\varepsilon_h + V_h p)}{T} \quad (6)$$

Здесь S_h и $H_h = (\varepsilon_h + V_h p)$ – энтропия и энталпия активации процесса возбуждения атома, а ε_h и V_h – энергия активации и активационный объем этого процесса, микроскопическая интерпретация которых сводится к соотношениям (3) и (5).

Объем, равный $V_f = V_h N_h$, назовем флюктуационным объемом системы, а рассматриваемую модель будем называть моделью возбужденных атомов (или моделью смещенных атомов). Доля флюктуационного объема $f = V_f/V$ фактически определяется концентрацией возбужденных атомов $N_h/N = W$

$$f = \left(\frac{V_f}{V}\right) = \left(\frac{V_h}{V_A}\right)\left(\frac{N_h}{N}\right), \quad (7)$$

$$f = \left(\frac{V_h}{V_A}\right)\exp\left(-\frac{\varepsilon_h + V_h p}{kT}\right)$$

($V_A = V/N$ – объем, приходящийся на кинетическую единицу).

Образование возбужденной кинетической единицы в стеклообразных системах представляется собой мелкомасштабный низкоэнергетический

Таблица 1. Постоянные уравнения Вильямса–Ландела–Ферри и параметры модели возбужденных атомов для аморфных полимеров

Полимер	K T_g , K	C_1	C_2 , K	f_g	ε_h , кДж/моль	V_h , \AA^3
ПВА	305	36	47	0.028	9	—
НК	300	38	54	0.026	9	—
Метакрилатные полимеры:						
этиловый	335	40	65	0.025	10	—
<i>n</i> -бутиловый	300	39	97	0.026	9	—
<i>n</i> -октиловый	253	37	107	0.027	8	—
ПК	—	—	—	—	13	58
ПММА	—	—	—	—	11	52
ПС	—	—	—	—	11	47
ПВХ	—	—	—	—	11	43

процесс. В частности, у щелочносиликатных стекол значения основных параметров модели, полученные из данных о вязкости и упругих постоянных, таковы: $V_h = 5\text{--}10 \text{\AA}^3$ и $\varepsilon_h = 15\text{--}20 \text{ кДж/моль}$, а у аморфных линейных полимеров $V_h = 50\text{--}70 \text{\AA}^3$ и $\varepsilon_h = 10\text{--}12 \text{ кДж/моль}$ (табл. 1–3, расчет см. ниже).

Их анализ приводит к представлению о том, что в качестве возбужденной кинетической единицы в линейных аморфных полимерах выступает небольшой участок основной цепи макромолекулы – группа атомов в звене (рис. 2а), а в сили-

катных стеклах – мостиковый атом кислорода (рис. 2б–2г) [14, 15].

КРИТЕРИЙ СТЕКЛОВАНИЯ

В жидкостях всегда имеется некоторое количество возбужденных атомов, с помощью которых реализуются вязкое течение и диффузионные процессы. При охлаждении флюктуационный объем уменьшается и при температуре стеклования $T = T_g$ его объемная доля достигает минимального значения $f = f_g$ (табл. 1–3)

$$f_g = \left(\frac{V_f}{V} \right)_{T=T_g} \equiv \text{const} \approx 0.02\text{--}0.03 \quad (8)$$

При более низких температурах замораживаются процессы образования и исчезновения возбужденных атомов. Это равенство есть условие стеклования жидкости (и размягчения стекла).

Оценку доли флюктуационного объема при температуре стеклования (8) можно получить по крайней мере двумя независимыми способами: во-первых, по данным о вязкости $\eta(T)$ вблизи T_g и, во-вторых, по скачку коэффициента объемного теплового расширения $\Delta\beta$ выше и ниже T_g . Вязкость является практически однозначной функцией доли флюктуационного объема (см. ниже). Критерий стеклования (8) соответствует значению вязкости $\eta(T_g) \equiv \text{const} \approx 10^{12} \text{ Пас}$ [1–4] и находится в согласии с правилом Симхи–Бойера [16]:

Таблица 2. Константы уравнения Вильямса–Ландела–Ферри и параметры модели возбужденных атомов для щелочносиликатных стекол R_2O-SiO_2 ($R = Li, Na, K$)

Содержание R_2O , мол. %	T_g , K	C_1	C_2 , K	f_g	V_h , \AA^3	ε_h , кДж/моль	$\left(\frac{V_h}{V_\eta} \right)$	$\left(\frac{\varepsilon_h}{E_\eta} \right)$
Li_2O								
20	731	32	273	0.031	8	21	0.64	0.09
30	736	33	264	0.029	7	22	0.57	0.09
40	714	30	76	0.033	6	20	0.56	0.10
Na_2O								
20	752	35	348	0.029	10	22	0.57	0.09
30	717	30	186	0.033	8	20	0.51	0.10
40	688	32	216	0.031	7	20	0.48	0.09
K_2O								
15	775	34	367	0.030	11	23	0.59	0.09
20	754	35	373	0.029	11	23	0.53	0.09
32	713	43	566	0.023	16	22	0.54	0.08

$\Delta\beta T_g \equiv \text{const} \approx 0.1$, поскольку произведение $\Delta\beta T_g$ является функцией только доли флюктуационного объема f_g (см. работу [4]):

$$\Delta\beta T_g = f_g \ln(1/f_g)$$

В связи с этим отметим, что величиной f_g аналогичным образом определяется конфигурационная энтропия S_k вблизи T_g [17].

УСЛОВИЕ СТЕКЛОВАНИЯ И КРИТЕРИЙ ПЛАВЛЕНИЯ

Согласно эмпирическому правилу Линдемана, при температуре плавления кристалла квадрат среднеквадратичной амплитуды тепловых колебаний атомов достигает некоторой критической величины ($\overline{\Delta x_m^2}$), причем ее отношение к квадрату характерного межатомного расстояния x_0^2 – универсальная постоянная для различных кристаллов [18]

$$\left(\frac{\overline{\Delta x_m^2}}{x_0^2}\right) \equiv \text{const} \approx 0.01 - 0.02 \quad (9)$$

Таблица 3. Константы уравнения Вильямса–Ландела–Ферри и параметры модели возбужденных атомов для металлических стекол

Аморфный сплав	C_1	C_2, K	f_g	$\beta_f \times 10^5, \text{K}^{-1}$	$\varepsilon_b, \text{Дж/моль}$
Ni	34.8	135	0.029	21.3	12.7
$\text{Ni}_{75}\text{Si}_8\text{B}_{17}$	38.2	112	0.026	23.7	23.7
$\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$	38.0	122	0.026	23.0	23.0
$\text{Fe}_{79}\text{Si}_{10}\text{B}_{11}$	38.5	117	0.026	22.2	24.8
$\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$	38.3	120	0.026	21.7	22.3
$\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$	37.3	100	0.027	26.8	19.8
$\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$	38.7	93	0.026	27.8	18.3
Te	41.2	92	0.024	26.4	9.0
$\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$	38.1	110	0.026	23.9	23.7
Ge	38.6	50	0.026	51.8	22.8

По аналогии с этим правилом можно ожидать существование подобного критерия и в случае размягчения стеклообразного твердого тела и обратного ему процесса – стеклования жидкостей.

В самом деле, условие стеклования по модели возбужденных атомов (8) оказывается тесно связанным с критерием плавления Линдемана [11]:

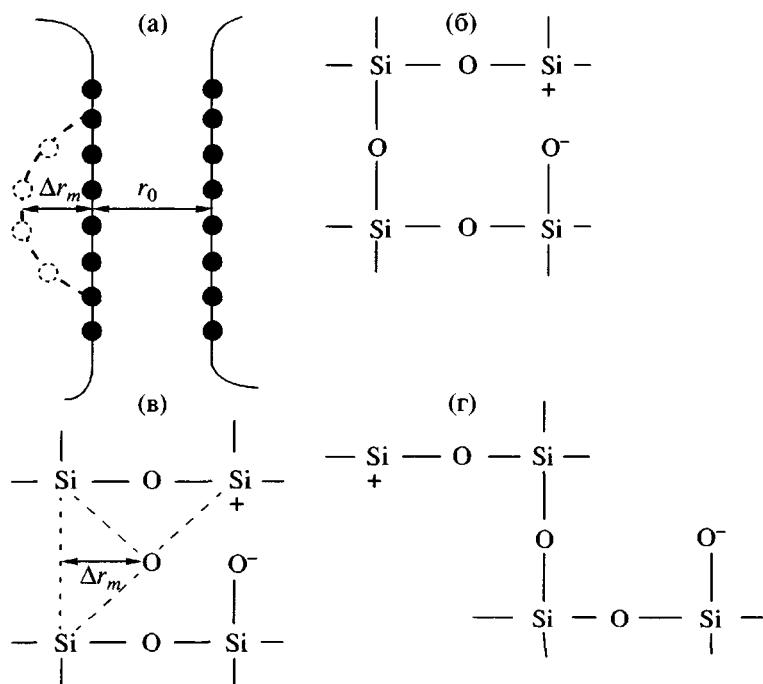


Рис. 2. Схема образования возбужденного атома в аморфном полимере (а) и в силикатном стекле (б–г) [5, 14].

$$f_g = \left[\frac{3(1-2\mu)x_0^3}{V_h} \right] \left(\frac{\overline{\Delta x_m^2}}{x_0^2} \right), \quad (10)$$

где μ – коэффициент Пуассона. Полагая здесь в первом приближении $(V_h/x_0^3) = \text{const} \approx 0.7$ [19] и $\mu \approx \text{const} \approx 0.3$, получаем формулу

$$f_g \approx 1.7 \left(\frac{\overline{\Delta x_m^2}}{x_0^2} \right), \quad (11)$$

которая с учетом критерия Линдемана (9) дает следующую оценку доли флюктуационного объема при температуре стеклования:

$$f_g \approx 1.7 (\overline{\Delta x_m^2}/x_0^2) \approx 0.02-0.03$$

Полученная оценка находится в удовлетворительном согласии с результатами расчета другими методами [4, 5]. Эти данные соответствуют расчету амплитуды среднеквадратичных тепловых смещений атомов стеклообразных систем с учетом избыточной (в сравнении с кристаллами) плотности низкоэнергетических колебательных возбуждений, которая в ~ 1.5 раз больше, чем при той же температуре в кристаллической фазе [20].

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ВОЗБУЖДЕННОГО АТОМА

При отрыве друг от друга двух единичных площадок, связанных между собой силами межатомного притяжения, необходимо совершить работу [1, 4]

$$2\sigma = \int p_i(x)dx \approx p_m \Delta r_m \quad (12)$$

(σ – коэффициент поверхностного натяжения). Поскольку сила межатомного притяжения действует на малых масштабах, как отмечалось выше, величину внутреннего давления p_i можно заменить ее максимальным значением p_m , а расстояние между площадками dx – предельным растяжением связи Δr_m .

При переходе от единичных площадок к критической деформации связи между соседними атомами (рис. 1) в равенстве (12) вместо σ следует

брать атомарное поверхностное натяжение $\sigma_A = \sigma \pi d^2$ (см. формулы (3) и (5)):

$$2\sigma_A = 2\sigma \pi d^2 \approx p_m (\pi d^2 \Delta r_m) = p_m V_h = \varepsilon_h \quad (13)$$

Далее, выразив площадь сечения атома πd^2 через атомный объем V_A , приходим к выводу о том, что энергию активации критического смещения атома можно рассчитать по данным о поверхностном натяжении и атомном объеме [21, 22]

$$\varepsilon_h = 2\sigma V_A^{2/3} N_A^{1/3}, \quad (14)$$

где N_A – число Авогадро. Атомный объем вычисляется по данным о плотности и средней массе атома.

Как видно из табл. 4, у ряда аморфных полимеров (ПС, ПБ) и силикатных стекол результаты расчета ε_h по формуле (14) находятся в хорошем согласии со значениями ε_h , полученными по соотношению [4]

$$\varepsilon_h = RT_g \ln(1/f_g), \quad (15)$$

которое следует из уравнения состояния (7) с учетом условия стеклования (8).

Таким образом, согласие результатов расчета ε_h по формулам (14) и (15) подтверждает развиваемое выше представление о том, что образование возбужденного атома связано с предельной деформацией межатомной связи.

МОДЕЛЬ ВОЗБУЖДЕННЫХ АТОМОВ И ФЛУКТУАЦИОННЫЙ СВОБОДНЫЙ ОБЪЕМ

Если критическое отклонение межатомного расстояния от среднего значения (рис. 1) рассматривать как процесс образования флюктуационной дырки в жидкостях, то снимается ряд противоречий между теорией свободного объема и опытными данными [5], в частности, противоречие между зависимостью вязкости от температуры $\eta(T)$ при $V = \text{const}$ и выводом теории свободного объема о постоянстве вязкости $\eta = \text{const}$ при $V = \text{const}$. Уменьшение вязкости жидкостей и стекол при нагревании в условиях сохранения постоянства объема объясняется возрастанием количества возбужденных атомов $N_h(T)$ при $V = \text{const}$, поскольку критическое смещение атома в локальных областях структуры может происходить в

Таблица 4. Поверхностное натяжение σ и параметры модели возбужденных атомов аморфных полимеров (ПС и ПБ) и неорганических стекол (использованы данные [21, 22])

Стекло	T_g , К	f_g	$\sigma \times 10^3$, Дж/м ³	$V_A \times 10^6$, м ³ /моль	ε_h^* , кДж/моль
ПС	370	0.032	173	6.3	10/10.6
ПБ	189	0.026	110	5.5	5.8/5.8
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$	693	0.019	406	6.1	22.8/23.1
F2	705	0.044	250	9.1	18.5/18.4
SF64	851	0.054	290	8.4	20.3/20.7
8209	785	0.022	340	8.6	24.2/24.9
8330	803	0.029	340	8.5	24.0/24.0
8558	948	0.02	430	8.2	29.5/31.0
$\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$					
Li_2O , мол. %					
20	697	0.028	310	7.9	20.8/20.7
30	686	0.027	314	7.3	20.0/20.6
35.9	680	0.029	323	6.9	19.9/20.0
41.3	675	0.029	334	6.6	19.9/19.9
$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$					
Na_2O , мол. %					
19.6	744	0.09	276	8.9	20.1/21.9
30.1	713	0.028	282	8.9	20.4/21.2
32.9	704	0.028	284	8.8	20.5/20.9
36.2	694	0.029	286	8.8	20.6/20.4

Примечание. Обозначение стекол – по каталогу фирмы “Schott” [21]: F2 – флинтглас, SF64 – тяжелый флинт, 8209 – телевизионный экран, 8330 – стекло “Дуран-50”, 8558 – стекло “Керан”.

* В числителе – расчет по уравнению (14), в знаменателе – по уравнению (15).

принципе без изменения объема системы. В этом проявляется особенность флуктуационного объема $V_f = V_h N_h$, где число возбужденных атомов при V и $p = \text{const}$ является функцией температуры $N_h(T)$, а V_h как коэффициент пропорциональности между энергией когезии ε_h и внутренним давлением p_m не зависит от температуры и объема $V_h = \varepsilon_h/p_m = \text{const}$.

Следовательно, уменьшение вязкости жидкостей и стекол при нагревании в условиях постоянства объема не противоречит теории флуктуационного свободного объема, если принять новый механизм образования флуктуационной дырки, совпадающий с механизмом возбуждения атома.

РАСЧЕТ ВЯЗКОСТИ

В соответствии с уравнением Стокса–Эйнштейна вязкость выражается через коэффициент самодиффузии $D = g d v_k W$

$$\eta = \frac{kT}{3\pi d D} = \frac{kT}{3\pi d^2 g V_k} \frac{1}{W}$$

Подстановка в это равенство W из соотношения (1) приводит к формуле

$$\eta = A \exp\left(\frac{V_0}{V_f}\right), \quad (16)$$

где $V_0 = V_h N$, $V_f = \bar{V}_f N$, $A = \sqrt{mkT}/3\sqrt{3}\pi d^2 g$ – предэкспоненциальный множитель, g – геометрический фактор, m и d – масса и диаметр частицы, v_k – среднеквадратичная скорость.

Полученное соотношение (16) с точностью до постоянной, близкой к единице $b \approx 1$, совпадает с известным уравнением Дулитла [23]

$$\eta = A \exp\left(b \frac{V_{01}}{V_f}\right)$$

Здесь V_f рассматривается как свободный объем $(V - V_{01})$, а V_{01} – как занятый объем, определяемый экстраполяцией объема жидкости к 0 К. В различных вариантах вывода уравнения Дулитла [12, 13, 24] под свободным объемом подразумевается объем, по смыслу фактически совпадающий с флюктуационным объемом V_f (см. работу [24]).

Таким образом, уравнение Дулитла выводится в рамках модели возбужденных атомов без применения понятий о “дырке” и “свободном объеме”. При этом V_f имеет смысл флюктуационного объема, который обусловлен изменением степени беспорядка структуры и не является свободным объемом как таковым.

При применении уравнения (16) удобнее перейти к относительным величинам – относительной вязкости a_T и доле флюктуационного объема f :

$$a_T = \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)}, \quad f = \frac{V_f}{V_0},$$

где $\eta(T)$ и $\eta(T_g)$ – значения вязкости при температурах T и T_g соответственно. В этом случае отпадает надобность в определении абсолютных величин V_f и V_0 , а также предэкспоненциального множителя A .

Уравнение вязкости (16) при принятии линейной зависимости $f(T)$ вблизи T_g переходит в уравнение Вильямса–Ландела–Ферри [3]

$$\ln a_T = -C_1 \frac{T - T_g}{T - T_g + C_2} \quad (17)$$

Здесь эмпирические постоянные C_1 и C_2 получают следующую интерпретацию:

$$C_1 = 1/f_g, \quad C_2 = f_g/\beta_f \quad (18)$$

(β_f – температурный коэффициент f при T_g).

ЭНТРОПИЯ АКТИВАЦИИ ПРОЦЕССА ВОЗБУЖДЕНИЯ АТОМА ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ СТЕКЛОВАНИЯ

Рассмотрим энтропию активации процесса возбуждения атома при температуре стеклования

$S_h(T_g)$, которая, как видно из соотношений (6) и (7), выражается формулой

$$S_h(T_g) = -k \ln \left(f_g \frac{V}{V_h} \right), \quad (19)$$

где отношение объемов (V/V_h) определяется произведением параметров потенциала Ми mn ($U = -Ar^{-m} + Br^{-n}$) [19], которое в свою очередь является функцией коэффициента Пуассона μ [15]

$$\frac{V}{V_h} = \frac{mn}{9} \approx \frac{2}{3} \left(\frac{1+\mu}{1-2\mu} \right) \quad (20)$$

Здесь и далее рассматривается μ при $T < T_g$. Следовательно, для энтропии активации возбуждения атома при T_g получаем окончательно выражение

$$S_h(T_g) = -k \ln \left[f_g \frac{2}{3} \left(\frac{1+\mu}{1-2\mu} \right) \right] \quad (21)$$

Нами проведен расчет $S_h(T_g)$ для трех разных классов стекол (табл. 5). Для них величина $S_h(T_g)$ оказалась практически постоянной, причем постоянство энтропии активации процесса возбуждения атома

$$S_h(T_g) \approx \text{const} \approx 27-29 \text{ Дж/моль К} \quad (22)$$

более универсально, чем постоянство доли флюктуационного объема $f_g \equiv \text{const}$: у щелочносиликатных стекол $f_g \equiv 0.028$, а у сульфатнофосфатных стекол $f_g \equiv 0.016$ (табл. 5).

Из формул (19)–(21) и взаимосвязи между параметром Грюнайзена γ_L и коэффициентом Пуассона [25]

$$\gamma_L \equiv \frac{1+\mu}{1-2\mu}$$

следует, что множитель (V/V_h) в уравнении энтропии активации (19) является функцией параметра Грюнайзена. По-видимому, данный множитель компенсирует зависимость f_g от величины γ_L , поэтому в целом произведение $f_g(V/V_h)$ не зависит от ангармонизма. Можно предположить, что по указанной причине постоянство $S_h(T_g)$ выполняется лучше, чем $f_g \equiv \text{const}$ (табл. 5).

Таблица 5. Энтропия активации процесса возбуждения атома в неорганических стеклах

Содержание R ₂ O, RSO ₄ и R, мол. %	T _g , К	f _g	μ	S _h (T _g), Дж/моль К
R ₂ O–SiO ₂ (R = Li, Na, K)				
Li ₂ O				
28.6	688	0.028	0.205	28
30.0	686	0.027	0.208	28
32.6	684	0.029	0.213	27
Na ₂ O				
19.6	744	0.029	0.234	27
29.45	715	0.028	0.254	26
30.1	713	0.028	0.255	26
K ₂ O				
16.7	766	0.030	0.236	26
18.8	760	0.029	0.244	26
21.4	745	0.029	0.254	26
RSO ₄ –NaPO ₃				
ZnSO ₄				
10	493	0.018	0.288	28
20	505	0.019	0.284	28
30	510	0.020	0.273	28
Li ₂ SO ₄				
10	451	0.014	0.300	30
20	447	0.013	0.303	30
30	429	0.014	0.304	30
Na ₂ SO ₄				
10	496	0.016	0.299	29
20	493	0.016	0.292	29
30	490	0.015	0.288	26
K ₂ SO ₄				
10	444	0.013	0.316	30
20	453	0.014	0.316	29
As–R (R = S, Se)				
S				
40	454	0.020	0.290	27
28	408	0.019	0.289	28
Se				
50	442	0.015	0.300	29
40	456	0.023	0.260	27

О ПРИРОДЕ ВОЗБУЖДЕННЫХ АТОМОВ,
УЧАСТВУЮЩИХ В ВЯЗКОМ ТЕЧЕНИИ

уравнения состояния (7) с учетом условия стекловидности (8):

Для расчета параметров модели возбужденных атомов ε_h и V_h можно воспользоваться формулой (15) и соотношением [4], следующим из

$$V_h = \frac{3(1-2\mu)kT_g}{f_g E} \quad (23)$$

(E – модуль упругости при одноосной деформации). Ниже приведены значения активационного объема процесса возбуждения атома в стеклообразных полимерах при 4.2 К, рассчитанные по формуле (23).

Полимер	ПЭ	ПП	ПВХ	ПММА	ПС
V_h , см ³ /моль	8	12	16	18	22

Данные о величинах E , T_g , μ взяты из работ [26–28], а для f_g использовано среднее “универсальное” значение $f_g = 0.025$.

При переходе от ПЭ к таким полимерам, как ПВХ, ПП, ПС и ПММА (звенья которых отличаются от звена ПЭ содержанием вместо одного атома водорода таких атомных групп, как Cl, CH₃, C₆H₅, COOCH₃ соответственно), значения V_h повышаются от 8 см³/моль = 13 Å³ до 22 см³/моль = 30 Å³.

Между основными параметрами модели возбужденных атомов и валентно-конфигурационной теории вязкого течения [14, 15] наблюдается линейная корреляция (табл. 2, [29])

$$\frac{V_h}{V_\eta} \approx \text{const} \approx 0.6 \quad \text{и} \quad \frac{\varepsilon_h}{E_\eta} \approx \text{const} \approx 0.1,$$

где свободная энергия активации вязкого течения при температуре стеклования $E_\eta(T_g)$ имеет смысл флуктуационного изменения упругой энергии, при котором микрообласть структуры из упругого состояния переходит в вязкотекущее состояние [15]. Активационный объем вязкого течения $V_\eta(T_g)$ соответствует масштабу элементарного активированного смещения мостикового атома кислорода в мостике Si–O–Si при переключении соседних мостиковых связей в направлении сдвигающего напряжения (рис. 2в–2д). Они вычисляются по формулам [15]

$$V_\eta = E_\eta/G, \quad E_\eta = RT_g(\ln \eta - \ln \eta_0) \quad (24)$$

(G – мгновенный модуль сдвига, η_0 – предельное значение вязкости расплава при $T \rightarrow \infty$, $\eta = \eta_g$).

Из линейной корреляции между параметрами модели смещенных атомов и валентно-конфигурационной теории вязкого течения следует, что процесс возбуждения атома в силикатных стеклах представляет собой критическое смещение мостикового атома кислорода в фрагменте кремний–кислород–кремний при переключении соседних

мостиковых связей, что соответствует физическому смыслу возбуждения атома (рис. 1 и 2).

По-видимому, уравнение (16), полученное из модели возбужденных атомов, следует сравнивать с конфигурационной или, иначе, энтропийной частью уравнения вязкости в валентно-конфигурационной теории [15]

$$\eta \approx \left(\frac{Nh}{V_\eta} \right) \exp \left(\frac{E_\eta^k(T)}{NkT} \right), \quad (25)$$

когда потенциал конфигурационного изменения структуры значительно превышает потенциал переключения мостиковых связей: $E_\eta^k(T) \gg E_\eta^0$. Это условие должно выполняться вблизи температуры стеклования: $E_\eta^0 + E_\eta^k(T) \approx E_\eta^k(T)$.

Сравнение уравнения (16) с соотношением (25) приводит к выводу о том, что доля флуктуационного объема в первом приближении обратно пропорциональна потенциальному конфигурационному изменению структуры (при $A \approx (Nh/V_\eta)$):

$$f(T) = \frac{V_f(T)}{V_0} \approx \frac{NkT}{E_\eta^k(T)}, \quad (26)$$

т.е. чем выше потенциал $E_\eta^k(T)$, тем меньше концентрация возбужденных атомов, что согласуется с физическим смыслом флуктуационного объема.

КРИТИЧЕСКОЕ СМЕЩЕНИЕ ВОЗБУЖДЕННОГО АТОМА КАК ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ АКТ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

В последние годы доминирует представление о том, что пластическая деформация стеклообразных твердых тел обусловлена появлением под действием механических напряжений неких структурных дефектов в виде элементарных сдвигов, получивших названия “пластические сдвиговые трансформации”, “дислокации Сомилианы”, “незавершенные сдвиги” [9, 30, 31].

В нашей модели элементарный акт пластической деформации стеклообразных твердых тел сводится к предельному смещению кинетической единицы. В связи с этим для расчета характеристик такой деформации можно пользоваться моде-

Таблица 6. Микротвердость и максимальное внутреннее давление силикатных и германатных стекол

Стекло	μ	E	H_V	p_m^*	$\frac{H_V}{E}$	$\frac{(1-2\mu)}{6(1+\mu)}$
		10^{-7} Па				
SiO_2	0.17	7450	692	700	0.093	0.094
$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$						
Na_2O , мол. %						
16	0.218	6144	442	473	0.072	0.077
20	0.235	5756	405	409	0.071	0.071
33.3	0.255	5993	364	376	0.061	0.065
GeO_2	0.197	4333	360	373	0.083	0.082
$\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$						
Na_2O , мол. %						
5	0.226	5042	370	383	0.073	0.074
20	0.250	6722	450	456	0.067	0.067
30	0.265	5529	350	349	0.063	0.065
Оптические стекла						
K-8	0.225	7920	578	586	0.073	0.074
БК-10	0.25	7516	553	505	0.075	0.067
ТФ-3	0.219	5469	424	420	0.075	0.074
ТФ-1	0.225	5355	392	395	0.077	0.074

* Рассчитана по формуле [4] $p_m = [(1-2\mu)/6(1+\mu)]E$.

лью возбужденных атомов, что приводит к следующему уравнению пластической деформации [32–34]:

$$\varepsilon_b = \frac{\ln(1/f_g)}{9} \frac{1}{\gamma_L}, \quad (27)$$

где γ_L – решеточный параметр Грюнайзена, отражающий ангармонизм межцепенных колебаний и межмолекулярное взаимодействие в аморфных полимерах. В щелочносиликатных стеклах γ_L выражает ангармонизм колебаний ионной подрешетки, образованной ионами щелочных металлов и немостиковыми ионами кислорода [34].

Для предела текучести, выше которого наблюдается пластическая деформация аморфных полимеров, можно получить формулу, учитывающую изменение структуры в процессе деформации [32]

$$\sigma_b = p_m \left[1 - \frac{2}{9} \ln \left(\frac{1}{f_g} \right) \right], \quad (28)$$

где максимальное внутреннее давление p_m относится к недеформированной исходной структуре и определяется соотношением (5)

$$p_m = \varepsilon_h / V_h \quad (29)$$

Расчет пластической деформации и предела текучести по формулам (27) и (28) находится в согласии с экспериментальными данными для аморфных полимеров [35].

У неорганических стекол расчет предела текучести по формуле (29) при $\sigma_b = p_m$ хорошо согласуется с экспериментальными данными. Величина p_m у силикатных и германатных стекол (табл. 6) совпадает с их микротвердостью по Виккерсу H_V , которая для них имеет смысл предела текучести $\sigma_b = H_V$.

Следовательно, в отличие от аморфных полимеров в процессе пластической деформации этих стекол в целом их структура практически не меняется, а максимальное внутреннее давление ($\sigma_b = p_m$) остается одним и тем же до и после деформации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ уравнений и параметров дырочной модели жидкостей и стекол приводит к выводу о том, что образованию флюктуационной дырки соответствует процесс возбуждения атома, а именно критическое смещение атома, отвечающее максимуму силы межатомного взаимодействия. Процесс не является собственно образованием дырки – вакансии в решетке, он обусловлен локальной флюктуацией конфигурационной энтропии и характеризует изменение степени беспорядка структуры в локальных ее областях. В связи с этим целесообразно переименовать дырочную модель (модель флюктуационного свободного объема) на модель возбужденных атомов [11] или модель флюктуационного объема, где отсутствуют термины “дырка” и “свободный объем”, но сохраняется формализм френкелевской дырочной модели. В данном случае уравнение Дулитла и другие соотношения дырочной теории вполне естественно трактуются в рамках предлагаемой модели.

Модель возбужденных (или смещенных) атомов отражает конфигурационную часть уравнения вязкости валентно-конфигурационной теории и способна описать температурную зависимость вязкости в области стеклования. Из сравнения данной модели и валентно-конфигурационной теории вязкого течения следует, что процессу возбуждения атома в силикатных стеклах соответствует критическое смещение мостикового атома кислорода в мостике Si–O–Si при переключении соседних мостиковых связей, а у аморфных линейных полимеров в качестве возбужденной кинетической единицы выступает группа атомов в звене макромолекулы.

В пластической деформации стекол роль элементарного сдвига выполняет критическое смещение кинетической единицы (атома, группы атомов), соответствующее максимуму силы межатомного взаимодействия. Макроскопическая пластическая деформация складывается из таких локальных микроскопических элементарных сдвигов.

Автор выражает благодарность В.П. Скриповану и С.В. Немилову за обсуждение результатов и внимание к работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1945.
2. Глесстон С., Лейблер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948.
3. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
4. Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982.
5. Сандитов Д.С., Сангадиев С.Ш. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 6. С. 977.
6. Кобеко П.П. Аморфные вещества. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1952.
7. Шишкин Н.И. // Журн. техн. физики. 1956. Т. 26. С. 1461.
8. Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987.
9. Олейник Э.Ф., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Шеногин С.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1819.
10. Липатов Ю.С. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 2. С. 332.
11. Сандитов Д.С. // Докл. РАН. 2003. Т. 390. № 2. С. 39.
12. Соловьев А.Н., Капун А.Б. Вибрационный метод измерения вязкости жидкостей. Новосибирск: Наука, 1970.
13. Cohen M.H., Turnbull D. // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. № 5. P. 1164.
14. Немилов С.В. // Физика и химия стекла. 1978. Т. 4. № 6. С. 662.
15. Nemilov S.V. Thermodynamic and Kinetic Aspect of the Vitreous State. Boca Raton; Ann Arbor; London; Tokyo: CRC Press, 1995.
16. Simha R., Boyer R.F. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. № 5. P. 1003.
17. Matsuoka S., Aloisio C.J., Bair H.E. // J. Appl. Phys. 1977. V. 48. № 10. P. 4058.
18. Lindemann F.A. // Z. Phys. 1910. B. 11. S. 609.
19. Аграфонов Ю.В., Сандитов Д.С., Цыдыпов Ш.Б. Физика классических неупорядоченных систем. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского гос. ун-та, 2001.

20. Новиков В.Н. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Новосибирск: Ин-т автоматики и электрометрии СО РАН, 1992.
21. Coenen M. // Glastechn. Ber. 1977. B. 50. № 4. S. 74.
22. Баниова А.Б., Сандитов Д.С., Бадмаев С.С., Сангадиев С.Ш. // Физика и химия стекла. 1999. Т. 25. № 6. С. 699.
23. Doolittle A.K. // J. Appl. Phys. 1951. V. 22. № 12. P. 1471.
24. Dyre J.C. // arXiv: cond-mat/9712065 v1 5 Dec 1997.
25. Козлов Г.В., Сандитов Д.С. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. Новосибирск: Наука, 1994.
26. Перепечко И.И., Голубь П.Д. // Механика полимеров. 1973. № 4. С. 604.
27. Перепечко И.И. Свойства полимеров при низких температурах. М.: Химия, 1977.
28. Голубь П.Д., Старостенков М.Д. // Науч. тр. Удмуртского гос. ун-та. 1990. № 10. С. 37.
29. Сандитов Д.С., Бадмаев С.С., Цыдыпов Ш.Б., Сандитов Б.Д. // Физика и химия стекла. 2003. Т. 29. № 1. С. 5.
30. Глезер А.М., Молотилов Б.В. Структура и механические свойства аморфных сплавов. М.: Металлургия, 1992.
31. Egami T., Vitek V. // J. Non-Cryst. Solids. 1984. V. 62. № 4. P. 499.
32. Сандитов Д.С., Козлов Г.В., Сандитов Б.Д. // Физика и химия стекла. 1996. Т. 22. № 6. С. 683.
33. Сандитов Б.Д., Маннатов В.В. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 32. № 2. С. 119.
34. Сандитов Б.Д., Маннатов В.В. Нелинейность силы межмолекулярного взаимодействия в некристаллических твердых телах. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского гос. ун-та, 2001.
35. Аскадский А.А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973.

The Model of Excited Atoms and Viscoelastic Properties of Polymers and Glasses

D. S. Sanditov

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

Abstract—The critical displacement of an atom (group of atoms) corresponding to a maximum in the interatomic interaction force is considered as an excitation process for the atom in liquids and glasses. The formation and migration of excited atoms are due to local fluctuations of configuration entropy. An excited kinetic unit is a small part of the macromolecule main chain, namely, a group of atoms in the unit, in linear amorphous polymers or the bridging oxygen atom in the Si—O—Si moiety in silicate glasses. The formation of the excited kinetic unit in polymers and glasses is a small-scale low-energy process. Interpretation of the viscosity equation and other relationships of the hole theory in terms of the model of excited atoms is proposed. The plasticity of amorphous polymers and glasses is considered from the same standpoint.