

УДК 541.64.539.3

АНГАРМОНИЗМ И ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ АКТ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ И СТЕКОЛ¹

© 2007 г. Б. Д. Сандитов*, В. В. Мантатов*, Д. С. Сандитов**,

*Бурятский государственный университет
670000 Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а**Отдел физических проблем Бурятского научного центра
Сибирского отделения Российской академии наук
670047 Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 8Поступила в редакцию 11.09.2006 г.
Принята в печать 22.03.2007 г.

В элементарном акте пластической деформации стеклообразных твердых тел важную роль играет критическое смещение возбужденного атома (группы атомов), соответствующее максимуму силы межатомного притяжения. В результате значительного отклонения возбужденной кинетической единицы от равновесного положения и проявления нелинейности силы межатомного взаимодействия микродеформация при элементарном акте оказывается функцией меры ангармонизма (параметра Грюнайзена).

Методологические подходы к проблеме природы пластичности полимерных стекол отличаются большим разнообразием [1–11]: термофлуктуационная теория [2, 4], дислокационная аналогия [5], пластическая деформация как процесс образования и исчезновения микроскопических сдвиговых трансформаций [3, 6], пластичность аморфных полимеров как следствие их структурной микронеоднородности [7, 8], фононная концепция [9, 10] и т.д.

Цель настоящей работы – обратить внимание на важную роль ангармонизма в пластической деформации стеклообразных твердых тел. Для обоснования этого представления привлекаются модель возбужденного состояния [12–14], термофлуктуационная теория и фононная концепция.

ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ АКТ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ И ПАРАМЕТР ГРЮНАЙЗЕНА

В рассматриваемой модели элементарный акт пластической деформации сводится к критическому смещению кинетической единицы, соответствующему максимуму силы межатомного

притяжения (рис. 1). В аморфных линейных полимерах в качестве такой кинетической единицы выступает небольшой участок основной цепи макромолекулы (возможно, группа атомов в повторяющемся звене [13]) (рис. 2а), а в силикатных стеклах – мостиковый атом кислорода во фрагменте кремнийкислородной сетки $-Si-O-Si-$ (рис. 2б–2г).

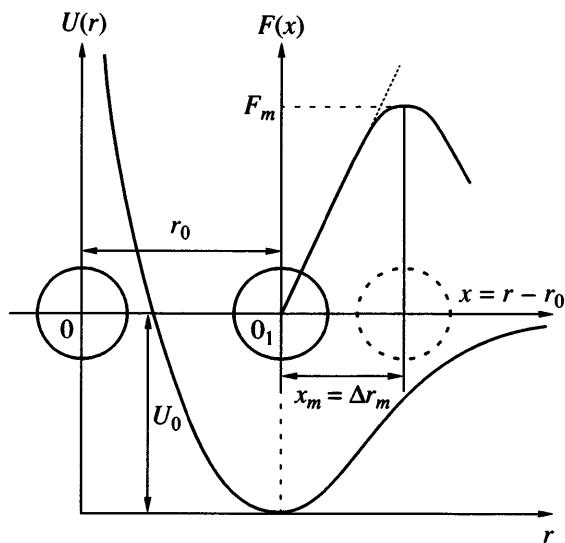


Рис. 1. Схема механизма возбуждения атома:
 r_0 – равновесное межатомное расстояние, Δr_m – предельное смещение атома, соответствующее максимуму силы межатомного взаимодействия F_m .

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-01-00071а).

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

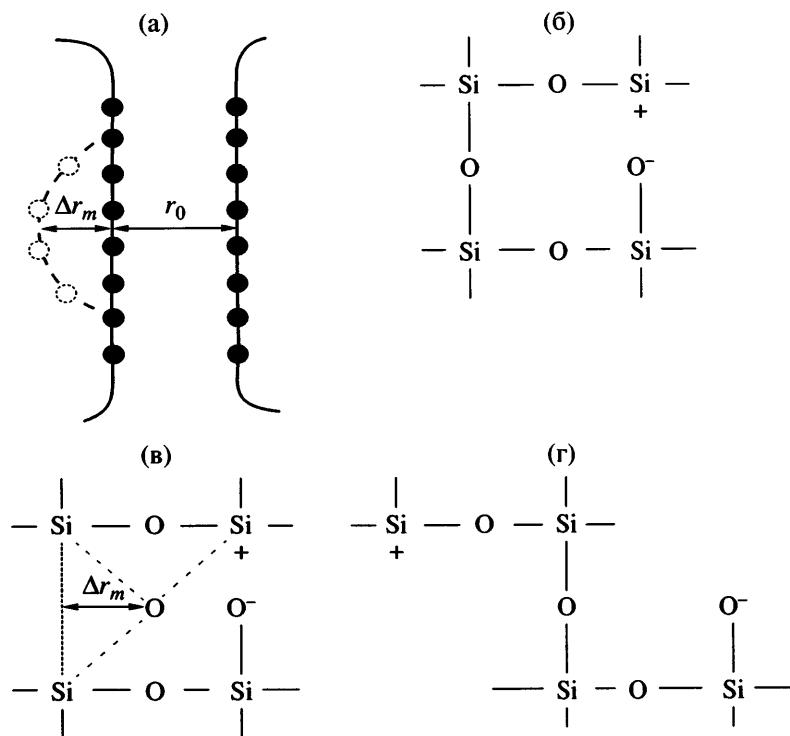


Рис. 2. Схема образования возбужденного атома в аморфном полимере (а) и в силикатном стекле (б–г) [12, 41]. Пояснения в тексте.

Кинетические единицы (атомы, группы атомов), способные к критическим смещениям, называются возбужденными “атомами” [12–14].

Предельное смещение атома связано с перегруппировкой соседних частиц, что можно учесть путем введения энтропии процесса возбуждения атома, которая характеризует локальные атомные перестройки, необходимые для критического смещения возбужденного атома [14].

Рассмотрим некоторые закономерности процесса возбуждения атома в рамках двухатомной модели, не касаясь количественного описания деформации. Потенциальную энергию атома $U(r)$ разложим в ряд Тейлора по степеням смещения атома $x = (r - r_0)$ и ограничимся первыми четырьмя членами разложения:

$$U \cong U_0 + \left(\frac{dU}{dr}\right)_{r_0} x + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r_0} x^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3U}{dr^3}\right)_{r_0} x^3$$

Вычислив производную $F = -dU/dx$, с учетом $(dU/dr)_{r=r_0} = 0$ получим следующую зависимость силы межатомного взаимодействия от

смещения атома x относительно положения равновесия [15]:

$$F \cong -ax + (b/2)x^2, \quad (1)$$

где a и b – гармонический и ангармонический коэффициенты в разложении $U(r)$:

$$a = (d^2U/dr^2)_{r=r_0}, \quad b = -(d^3U/dr^3)_{r=r_0} \quad (2)$$

Допустим, что в первом приближении область применения соотношения (1) распространяется вплоть до предельной деформации межатомной связи: $0 \leq x \leq x_m$ (рис. 1) [16–19]. Используя эту зависимость (1) и условие $(dF/dx)_{x=x_m} = 0$, нетрудно убедиться, что относительное предельное удлинение связи, соответствующее максимуму силы межатомного взаимодействия F_m (рис. 1), определяется соотношением

$$\frac{x_m}{r_0} = \frac{a}{br_0}$$

(r_0 – среднее межатомное расстояние). Принимая во внимание микроскопическую трактовку па-

метра Грюнайзена [10, 16, 17, 20, 21] (см. Приложение)

$$\gamma = \frac{br_0}{6a}, \quad (3)$$

получаем следующую связь критического смещения атома $x_m = \Delta r_m$ с величиной γ

$$\frac{\Delta r_m}{r_0} = \frac{1}{6\gamma} \quad (4)$$

С этих позиций параметр Грюнайзена определяет относительную предельную деформацию межатомной связи, соответствующую максимуму силы межатомного взаимодействия. Будем полагать, что равенство (4) представляет собой локальную микродеформацию при элементарном акте пластической деформации стекол.

АНГАРМОНИЗМ И ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ СТЕКЛООБРАЗНЫХ СИСТЕМ

Поскольку в настоящее время не представляется возможным реализовать обоснованный переход к макроскопической деформации, предположим, что пластическая деформация, как и микродеформация (4), обратно пропорциональна параметру Грюнайзена

$$\varepsilon_y = \frac{C}{\gamma_L}, \quad (5)$$

где C – эмпирический коэффициент, ε_y – относительная пластическая деформация при одноосном растяжении или сжатии, соответствующая пределу текучести σ_y .

Для полимеров целесообразно различать решеточный и термодинамический параметры Грюнайзена [10, 21–24]. В формулу для пластической деформации (5) входит решеточный параметр Грюнайзена γ_L , который отражает ангармонизм межцепных колебаний, связанных с межмолекулярным взаимодействием, а термодинамический параметр Грюнайзена γ_T выражает ангармонизм, усредненный по внутрицепным и другим колебательным модам ($\gamma_T \approx 1$, $\gamma_L \approx 4–8$ [21]). Известно, что пластическая деформация аморфных поли-

меров определяется межмолекулярным взаимодействием [4, 5].

В отличие от термодинамического параметра Грюнайзена [10, 22]

$$\gamma_T = \frac{\beta KV}{C_V} \approx \text{const} \approx 0.5–1 \quad (6)$$

(β – коэффициент объемного теплового расширения, K – изотермический модуль объемного сжатия, V – мольный объем, C_V – мольная теплоемкость при постоянном объеме) решеточный параметр γ_L существенно зависит от условий испытаний. Например, при переходе от статических к ударным испытаниям аморфных полимеров величина γ_L резко возрастает. Также γ_L зависит от температуры [10, 21]. При высокоскоростном нагружении образца макромолекула не успевает изменять конфигурацию, что приводит к уменьшению относительного вклада внутрицепных мод колебаний и соответствующему росту вклада в ангармонизму межцепных колебательных мод. Иначе говоря, происходит смещение колебательного спектра от внутрицепных колебаний в сторону межцепных колебаний (усиление кинетической жесткости полимерной макромолекулы). Методы расчета решеточного параметра Грюнайзена по данным о величинах, зависящих от межмолекулярного взаимодействия (например, скорости звука, коэффициенте Пуассона), подробно изложены в работах [10, 21]. В частности, γ_L можно рассчитать по уравнению Грюнайзена (6), где вместо полного значения калориметрической теплоемкости C_V используется та часть C_{int} , которая соответствует межцепному (межмолекулярному) вкладу в C_V [24]. Для неорганических стекол также вводятся два параметра Грюнайзена (γ_T и γ_L) [10, 21].

Рассмотрим примеры, подтверждающие предположение (5).

В первом приближении допустим, что закон Гука остается справедливым при деформациях порядка $\varepsilon \approx \varepsilon_y$, и оценим ε_y как отношение предела текучести к модулю упругости E :

$$\varepsilon_y \approx \frac{\sigma_y}{E} \approx \frac{C}{\gamma_L}$$

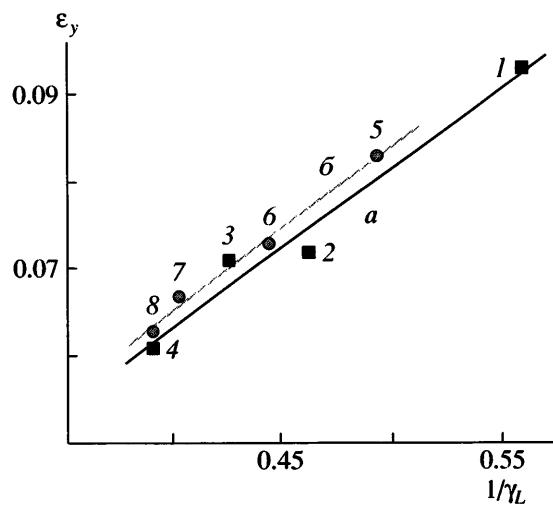


Рис. 3. Корреляция между пластической деформацией и обратной величиной решеточного параметра Грюнайзена натриевосиликатных (а) и натриевогерманатных (б) стекол. 1 – SiO_2 , 2 – $0.16\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.84\text{SiO}_2$, 3 – $0.2\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.8\text{SiO}_2$, 4 – $0.33\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.67\text{SiO}_2$; 5 – GeO_2 , 6 – $0.05\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.95\text{GeO}_2$, 7 – $0.2\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.8\text{GeO}_2$, 8 – $0.3\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.7\text{GeO}_2$.

Отсюда следует ожидать линейную корреляцию между σ_y и отношением E/γ_L

$$\sigma_y \approx C \frac{E}{\gamma_L}$$

В самом деле, такая корреляция наблюдается для различных стеклообразных полимеров [10, с. 127], что подтверждает предположение (5).

Для силикатных стекол за предел текучести можно принять их микротвердость по Виккерсу [21] $\sigma_y \approx H_V$ и оценить пластическую деформацию по отношению микротвердости к модулю упругости

$$\epsilon_y \approx \frac{\sigma_y}{E} \approx \frac{H_V}{E},$$

а решеточный параметр Грюнайзена – по данным о коэффициенте Пуассона μ [21, 25]

$$\gamma_L \approx 0.8 \left(\frac{1 + \mu}{1 - 2\mu} \right) \quad (7)$$

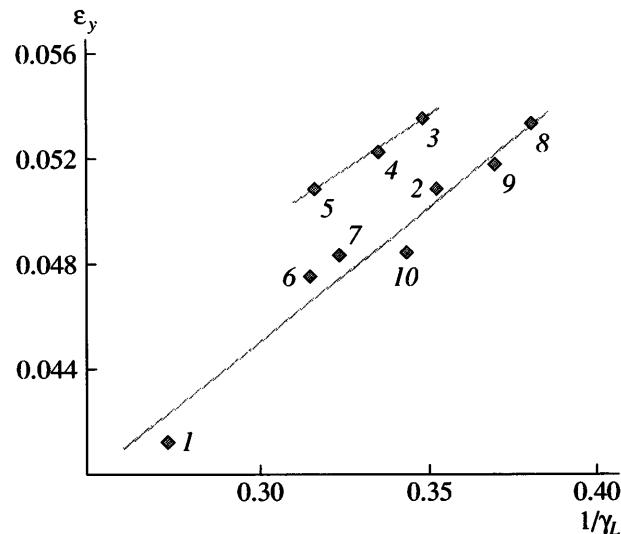


Рис. 4. Корреляция между пластической деформацией и обратной величиной решеточного параметра Грюнайзена сульфатнофосфатных стекол. 1 – $0.4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 0.6\text{ZnSO}_4$, 2 – $0.7\text{NaPO}_3 \cdot 0.3\text{NaSO}_4$, 3 – $0.8\text{NaPO}_3 \cdot 0.2\text{NaSO}_4$, 4 – $0.9\text{NaPO}_3 \cdot 0.1\text{NaSO}_4$, 5 – $0.7\text{NaPO}_3 \cdot 0.3\text{Li}_2\text{SO}_4$, 6 – $0.8\text{NaPO}_3 \cdot 0.2\text{Li}_2\text{SO}_4$, 7 – $0.9\text{NaPO}_3 \cdot 0.1\text{Li}_2\text{SO}_4$, 8 – $0.8\text{NaPO}_3 \cdot 0.2\text{ZnSO}_4$, 9 – $0.9\text{NaPO}_3 \cdot 0.1\text{ZnSO}_4$, 10 – NaPO_3 .

Недавно аналогичная связь между величинами γ_L и μ была установлена из других исходных посылок [26, 27].

Как и следовало ожидать, у многих неорганических стекол в соответствии с соотношением (5) зависимость пластической деформации ϵ_y от об-

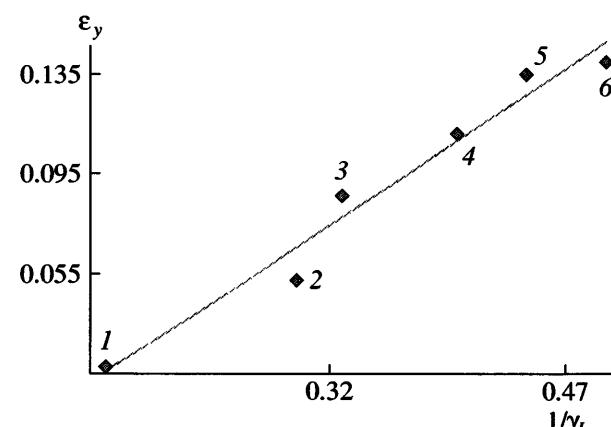


Рис. 5. Корреляция между пластической деформацией и обратной величиной решеточного параметра Грюнайзена халькогенидных стекол. 1 – $\text{As}_{10}\text{S}_{90}$, 2 – $\text{As}_{20}\text{S}_{80}$, 3 – $\text{As}_{28}\text{S}_{72}$, 4 – $\text{Ge}_{13}\text{As}_{24}\text{S}_{63}$, 5 – $\text{Ge}_{26}\text{Sb}_{8}\text{S}_{66}$, 6 – $\text{Ge}_{32}\text{As}_{2}\text{S}_{66}$.

ратной величины параметра Грюнайзена $1/\gamma_L$ оказывается линейной (рис. 3–6). Вместе с тем необходимо отметить, что для ряда стеклообразных систем обнаружены существенные отклонения от указанной корреляции. Это вполне естественно, ибо трудно представить, чтобы у всех стекол такая сложная характеристика, как ϵ_y , полностью определялась только решеточным параметром Грюнайзена. Тем не менее, наличие для большинства рассмотренных стекол линейной корреляции между величинами ϵ_y и $1/\gamma_L$ представляет интерес и требует дополнительных исследований. В дальнейшем важно выяснить причины невыполнения соотношения (5) для тех или иных аморфных полимеров и стекол.

К сожалению, не удалось найти необходимые данные о величинах ϵ_y и γ_L для стеклообразных органических полимеров. Однако по аналогии с неорганическими стеклами можно полагать, что для них должно выполняться соотношение (5). Между пластической деформацией аморфных полимеров и большой неупругой деформацией неорганических стекол обнаруживается много общего. Так, например, как и в случае полимеров, при нагревании пластически деформированных силикатных стекол при $T < T_g$ наблюдается восстановление их исходного недеформированного состояния [28, 29]. Вообще говоря, неорганические стекла в принципе можно отнести к неорганическим полимерам [28–31]. Кварцевое стекло состоит из непрерывной беспорядочной кремний–кислородной сетки, а щелочносиликатное стекло представляет собой фактически линейноразветвленный полимер, как и многокомпонентные фосфатные, боратные, германатные стекла. К линейным неорганическим полимерам относятся B_2O_3 , As_2O_3 , P_2O_5 , селен, сера и другие [30].

Рассмотрим обоснование взаимосвязи между пластической деформацией и решеточным параметром Грюнайзена в рамках существующих подходов к пластичности стеклообразных систем.

ТЕРМОФЛУКТУАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ ПЛАСТИЧНОСТИ

Известно, что описание пластической деформации полимерных стекол как механического размягчения (стеклования) приводит к вполне ра-

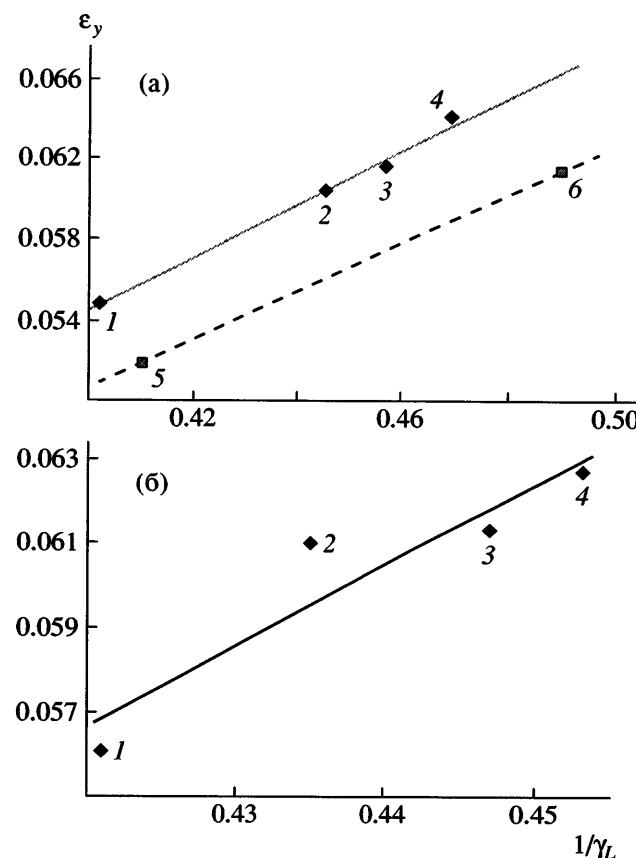


Рис. 6. Корреляция между ϵ_y и $1/\gamma_L$ для оптических свинцовосиликатных (а) и бариевосиликатных (б) стекол. а: 1 – ТФ7, 2 – ТФ1, 3 – Ф1, 4 – Ф13, 5 – ТФ10, 6 – ЛФ5; б: 1 – БФ8, 2 – БКБ, 3 – БК10, 4 – БФ4.

зумным результатам [32]. С этой точки зрения роль механического напряжения сводится к снижению начального потенциального барьера u_0 , сформированного в области стеклования, до уровня энергии активации вязкого течения u_η , которая практически совпадает с энергией активации

Таблица 1. Энергии активации процесса стеклования u_0 , вязкого течения u_η и пластической деформации u_y , отнесенные на мономерную единицу [34]

Аморфный полимер	u_0	u_η	u_y	$C = \frac{u_0 - u_\eta}{u_0}$
	кДж/моль			
ПВХ	12	6	9	0.5
ПС	18	12	12	0.3
ПММА	17	10	12	0.4
ПК	46	21	18	0.5

ции процесса пластической деформации $u_y \approx u_\eta$ (табл. 1). Величина u_0 определяется по известной теории Гиббса–ДиМарцио [33] как энергия активации процесса кооперативной перестройки кинетических единиц вблизи температуры стеклования. В табл. 1 для ряда аморфных полимеров приводятся значения u_0 , u_η и u_y , отнесенные к мономерной единице [10, 34].

Под действием деформирующей силы в полимерных стеклах происходит изменение параметра жесткости межмолекулярной связи и частоты ее колебаний [18, 35–37]:

$$\frac{\omega - \omega_0}{\omega_0} = -\gamma_L \epsilon, \quad (8)$$

где ϵ – деформация, γ_L – параметр Грюнайзена, ω и ω_0 – частота колебаний межатомных связей в деформированном и недеформированном состояниях полимера соответственно.

С привлечением данного соотношения (8) успешно описывается изменение модуля упругости аморфных полимеров в процессе деформации [38, 39]. Естественно полагать, что снижение потенциального барьера при деформировании полимерных стекол (по аналогии с изменением модуля упругости) обусловлено усилением ангармонизма колебаний межмолекулярных связей [10, 34].

$$\frac{u_\eta - u_0}{u_0} = -\gamma_L \epsilon_y$$

Выразив из этого уравнения ϵ_y , приходим к выводу о том, что пластическая деформация фактически обратно пропорциональна решеточному параметру Грюнайзена

$$\epsilon_y = \left(\frac{u_0 - u_\eta}{u_0} \right) \frac{1}{\gamma_L} = \frac{C}{\gamma_L}, \quad (9)$$

ибо коэффициент пропорциональности C слабо зависит от природы полимеров (табл. 1):

$$C = \left(\frac{u_0 - u_\eta}{u_0} \right) \approx \text{const} \approx 0.4 \quad (10)$$

Последний результат согласуется с соотношением (5).

Таким образом, с точки зрения термофлуктуационной теории пластичности [2, 4] эмпирическая константа C в равенстве (5) определяется относительным изменением потенциального барьера, который преодолевают кинетические единицы при пластической деформации.

ФОНОННАЯ КОНЦЕПЦИЯ ПЛАСТИЧНОСТИ

Скорость свободного пробега фона v_Φ при данной деформации ϵ выражается через скорость фона в недеформированном полимерном стекле v_Φ^0 следующим образом [35]:

$$v_\Phi = v_\Phi^0 (1 - 2\epsilon\gamma)^{1/2} \quad (11)$$

Полагая это соотношение применимым при деформациях порядка $\epsilon \approx \epsilon_y$, приходим к представлению о том, что пластическая деформация обратно пропорциональна параметру Грюнайзена ($\gamma = \gamma_L$):

$$\epsilon_y = \frac{1}{2} \left(\frac{(v_\Phi^0)^2 - v_\Phi^2(\epsilon_y)}{(v_\Phi^0)^2} \right) \frac{1}{\gamma_L}, \quad (12)$$

поскольку относительное изменение квадрата скорости свободного пробега фона при пластической деформации постоянно:

$$\frac{(v_\Phi^0)^2 - v_\Phi^2(\epsilon_y)}{(v_\Phi^0)^2} \approx \text{const}$$

В самом деле, согласно соотношениям (9) и (10), произведение пластической деформации на решеточный параметр Грюнайзена в первом приближении есть величина постоянная

$$\epsilon_y \gamma_L = C \approx 0.4 \quad (13)$$

Подставив формулу (13) в уравнение (11) при $\epsilon = \epsilon_y$ и $\gamma = \gamma_L$, легко убедиться, что величина $v_\Phi(\epsilon_y)$ отлична от нуля и составляет около 40% от скорости свободного пробега фона в недеформированном стекле:

$$\left(\frac{v_\Phi}{v_\Phi^0} \right)_{\epsilon = \epsilon_y} = (1 - 2C)^{1/2} \approx \text{const} \approx 0.4 \quad (14)$$

Этот результат качественно согласуется с экспериментальными данными, в соответствии с которыми в конечном итоге лишь часть объема полимерных стекол охватывается пластической деформацией.

Если в предельном случае допустить, что критерий пластичности сводится к поглощению фононов и к падению скорости свободного пробега фононов до нуля $v_\phi(\epsilon_y) = 0$, соотношение (12) переходит в равенство [10]

$$\epsilon_y \approx \frac{0.5}{\gamma_L},$$

совпадающее с выражением (5) при $C = 0.5$. Однако это значение C несколько завышено, что обусловлено принятием предельного значения $v_\phi(\epsilon_y) = 0$. На самом деле $v_\phi(\epsilon_y) \neq 0$ (см. уравнение (14)).

МОДЕЛЬ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ

Согласно этой модели, флуктуационный объем $v_h = \pi r^2 \Delta r_m$, необходимый для критического смещения атома (рис. 1), обусловлен изменением степени локального беспорядка структуры, иначе говоря, локальной флуктуацией конфигурационной энтропии [12, 13] (πr^2 – площадь эффективного сечения атома). Объемная доля суммарного флуктуационного объема $V_f = v_h N_h$ фактически определяется концентрацией возбужденных атомов N_h/N [12]:

$$f = \left(\frac{V_f}{V} \right) = \left(\frac{v_h}{v} \right) \frac{N_h}{N}, \quad (15)$$

где $v = V/N$ – объем, приходящийся на атом.

При охлаждении стеклающейся жидкости для флуктуационного объема уменьшается и при температуре стеклования $T = T_g$ достигает минимального значения $f = f_g$

$$f_g = \left(\frac{V_f}{V} \right)_{T=T_g} \equiv \text{const} \equiv 0.02–0.03 \quad (16)$$

Ниже этого порога (при $T \leq T_g$) замораживаются процессы образования, исчезновения и миграции возбужденных атомов. Оценку f_g можно получить несколькими независимыми способами [13], в частности по значениям вязкости при приближении к T_g .

Таблица 2. Коэффициент C и решеточный параметр Грюнайзена γ_L аморфных полимеров

Стекло	f_g	$C = \frac{1}{9} \ln \left(\frac{1}{f_g} \right)$	μ	γ_L по уравнению (7)
Полизопрен	0.024	0.42	0.310	3
ПБ	0.026	0.40	0.320	3
ПС	0.032	0.38	0.370	4
ПММА	0.035	0.37	0.380	5
ПВХ	0.036	0.37	0.380	5
ПВА	0.038	0.37	0.390	5
Полиакрилат	0.039	0.36	0.400	6

В рамках модели возбужденного состояния можно прийти к следующему приближенному уравнению пластической деформации стеклообразных систем [13, 40]:

$$\epsilon_y = \left[\frac{\ln(1/f_g)}{9} \right] \frac{1}{\gamma_L} \quad (17)$$

Как и следовало ожидать, пластическая деформация фактически обратно пропорциональна решеточному параметру Грюнайзена, где коэффициент пропорциональности C практически постоянен (табл. 2) и равен (10)

$$C = \frac{1}{9} \ln \left(\frac{1}{f_g} \right) \equiv \text{const} \equiv 0.4 \quad (18)$$

Один из недостатков уравнения (17), как и соотношения (5), состоит в том, что в нем до конца не проведен переход от микроскопической к макроскопической деформации.

Тангенс угла наклона прямых $\epsilon_y - 1/\gamma_L$ только для халькогенидных стекол с ковалентными межатомными связями (рис. 5) совпадает с оценками (10) и (18):

$$C = \frac{\Delta \epsilon_y}{\Delta(1/\gamma_L)} \approx 0.4$$

У остальных исследованных неорганических стекол (рис. 3, 4, 6) он ниже указанного значения (~0.1–0.2). С точки зрения термофлуктуационной теории, это означает, что относительное уменьшение потенциального барьера, преодолеваемого кинетическими единицами при пластической деформации (см. уравнение (10)), для халькоге-

нидных стекол составляет ~40%, а для других – 10–20%.

О ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ НЕКОТОРЫМИ ПОДХОДАМИ К ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ СТЕКОЛ

Сравнение равенств (14) и (18) позволяет установить взаимосвязь между параметрами модели возбужденного состояния и фононной концепции:

$$\ln\left(\frac{1}{f_g}\right) = 4.5 \left[1 - \left(\frac{v_\Phi^0}{v_\Phi} \right)^2 \right]_{\epsilon_y}$$

Из равенств (9) и (17) следует, что доля флюктуационного объема при температуре стеклования является однозначной функцией относительного приращения потенциального барьера в области стеклования:

$$\frac{1}{9} \ln\left(\frac{1}{f_g}\right) = \left(\frac{u_0 - u_\eta}{u_0} \right)$$

Поскольку постоянство f_g представляет собой условие стеклования (16), правую часть равенства в виде (10) можно трактовать как “энергетический” критерий стеклования.

В рамках рассматриваемого подхода условие стеклования (размягчения) (10) представляет собой одновременно и критерий процесса пластической деформации, которая с этой точки зрения обусловлена снижением потенциального барьера u_0 на 40% до уровня $u_y \approx u_\eta$ (табл. 1), где $u_y \approx U_y/z$ – энергия активации процесса пластической деформации на мономерную единицу, z – число мономерных единиц в активационном объеме пластической деформации V_y в уравнении Эйринга [4, 5].

Энергетический (10) и фононный (14) критерии пластической деформации связаны соотношением

$$\frac{u_0 - u_\eta}{u_0} = \frac{1}{2} \left(\frac{m(v_\Phi^0)^2 - m v_\Phi^2}{m(v_\Phi^0)^2} \right)_{\epsilon = \epsilon_y}$$

(m – масса фонона). Правая часть данного равенства характеризует относительное уменьшение энергии фонона при деформировании аморфного полимера от исходного недеформированного со-

стояния до состояния, соответствующего пределу текучести (точке пластиичности).

Таким образом, модель возбужденного состояния, фононная концепция и термофлуктуационная теория пластической деформации стекол оказываются определенным образом взаимосвязанными.

При выводах приведенных выше уравнений (9), (12) и (17), устанавливающих связь пластической деформации с решеточным параметром Грюнайзена, не делается никаких принципиальных ограничений относительно природы стеклообразных систем. Поэтому они применимы не только к аморфным полимерам, но и к другим стеклообразным твердым телам. Следует лишь учесть, что для разных классов стекол значение решеточного параметра Грюнайзена различно. Например, в отличие от аморфных полимеров у щелочносиликатных стекол решеточный параметр Грюнайзена отражает ангармонизм колебаний ионной подрешетки, образованной немостиковыми ионами кислорода и ионами щелочных металлов [10, 21].

В соответствии с тремя рассмотренными выше подходами в элементарном акте пластической деформации стеклообразных систем важную роль играет ангармонизм колебаний межатомных (межмолекулярных) связей, что экспериментально подтверждается для ряда классов неорганических стекол.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Анализ потенциальной энергии межатомного взаимодействия $U(r)$ и динамики решетки приводит к следующей формуле для коэффициента объемного теплового расширения твердого тела [15]:

$$\beta = \frac{bk}{2ar_0^2K},$$

где k – постоянная Больцмана, K – модуль объемного сжатия, r_0 – среднее межатомное расстояние, a и b – гармонический и ангармонический коэффициенты в разложении $U(r)$ в ряд Тейлора (см. уравнение (2)).

Полагая выполнение закона Дюлонга и Пти $C_v \approx 3R = 3N_A k$ и принимая $V \approx N_A r_0^3$, данное выражение можно представить в виде соотношения

$$\beta = \left(\frac{br_0}{6a} \right) \frac{3N_A k}{KN_A r_0^3} \cong \left(\frac{br_0}{6a} \right) \frac{C_v}{KV},$$

которое совпадает с термодинамическим уравнением Грюнайзена

$$\beta = \gamma \frac{C_v}{KV},$$

если параметр γ равен [10, 20]

$$\gamma = \frac{br_0}{6a}$$

Такую интерпретацию параметра Грюнайзена γ можно получить более строго на основе детального рассмотрения динамики решетки, включая квантовую область при низких температурах [16, 17].

Авторы выражают благодарность Э.Ф. Олейнику за обсуждение результатов и ценные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The Physics of Glassy Polymers / Ed. by Haward R.N., Yoeng B.Y. London; New York: Chapman and Hall, 1997.
2. Stachurski Z.H. // Prog. Polym. Sci. 1997. V. 22. P. 407.
3. Шеногин С.В., Hohne G.W.H., Саламатина О.В., Руднев С.Н., Олейник Э.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 1. С. 30.
4. Песчанская Н.Н., Берштейн В.А., Степанов В.А. // Физика твердого тела. 1978. Т. 20. № 11. С. 3371.
5. Синани А.Б., Степанов В.А. // Механика композитных материалов. 1981. № 1. С. 109.
6. Argon A.S. // Pure Appl. Chem. 1975. V. 43. № 1–2. P. 247.
7. Аржаков С.А., Бакеев Н.Ф., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 5. С. 1154.
8. Аржаков М.С., Луковкин Г.М., Аржаков С.А. // Докл. РАН. 1999. Т. 369. № 5. С. 629.
9. Шогенов В.Н., Козлов Г.В., Микитаев А.К. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1766.
10. Козлов Г.В., Сандитов Д.С. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. Новосибирск: Наука, 1994.
11. Структурные уровни пластической деформации и разрушения/Под. ред. Панина В.Е. Новосибирск: Наука, 1990.
12. Сандитов Д.С. // Докл. РАН. 2003. Т. 390. № 2. С. 209.
13. Сандитов Д.С. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 3. С. 478.
14. Сандитов Д.С. // Докл. РАН. 2005. Т. 403. № 4. С. 210.
15. Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. Л.; М.: Гостехиздат, 1948.
16. Бурштейн А.И. Молекулярная физика. Новосибирск: Наука, 1986.
17. Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М.; Л.: Физматгиз, 1963.
18. Петров В.А., Башкарев А.Я., Веттегрен В.И. Физические основы прогнозирования долговечности конструкционных материалов. СПб.: Политехника, 1993.
19. Журков С.Н., Петров В.А. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 239. № 6. С. 1316.
20. Сандитов Д.С., Маннатов В.В. // Физика и химия стекла. 1983. Т. 9. № 3. С. 287.
21. Сандитов Б.Д., Маннатов В.В. Нелинейность силы межмолекулярных взаимодействий в некристаллических твердых телах. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского гос. ун-та, 2001.
22. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982.
23. Warfield R.W. // Makromol. Chem. 1974. B. 175. № 11. S. 3285.
24. Wada Y., Itani A., Nishi T., Nagai S. // J. Polym. Sci. A-2. 1969. V. 7. № 1. P. 201.
25. Сандитов Д.С., Маннатов В.В. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 11. С. 869.
26. Беломестных В.Н., Теслева Е.П. // Журн. техн. физики. 2004. Т. 74. № 8. С. 140.
27. Сандитов Б.Д., Цыдыпов Ш.Б., Сандитов Д.С., Маннатов В.В. // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 7. С. 1198.

28. Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982.
29. Бартенев Г.М., Сандитов Д.С. // Докл. АН СССР. 1967. Т. 176. № 1. С. 66.
30. Бартенев Г.М. Строение и механические свойства неорганических стекол. М.: Стройиздат, 1966.
31. Тарасов В.В. Новые вопросы физики стекла. М.: Стройиздат, 1959.
32. Андрианова Г.П., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 1. С. 3.
33. Adam G., Gibbs J.H. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 1. P. 139.
34. Козлов Г.В., Сандитов Д.С. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 11. С. 67.
35. Абдульманов Р.Р., Веттегрень В.А., Воробьев В.М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 9. С. 1830.
36. Ziman J.M. Electrons and Phonons. London; Oxford: Univ. Press, 1963.
37. Займан Дж. Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1966.
38. Козлов Г.В., Шетов Р.А., Микитаев А.К. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 4. С. 885.
39. Бессонов М.И., Рудаков А.П. // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 7. С. 509.
40. Сандитов Д.С., Мантатов В.В. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 32. № 2. С. 119.
41. Немилов С.В. // Физика и химия стекла. 1978. Т. 4. № 6. С. 662.

Anharmonicity and the Elementary Event of Plastic Deformation of Amorphous Polymers and Glasses

B. D. Sanditov^a, V. V. Mantatov^a, and D. S. Sanditov^{a,b}

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

^b*Department of Physics Problems, Buryat Research Center, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Sakh'yanovoi 8, Ulan-Ude, 670047 Russia*

e-mail: sanditov@bsu.ru

Abstract—The critical displacement of an excited atom (group of atoms) corresponding to the maximum in the interatomic attraction force plays an important part in the elementary event of plastic deformation of glassy solids. As a result of considerable departure of the excited kinetic unit from the equilibrium position and the nonlinearity of the interatomic interaction force, the microdeformation in the elementary event turns out to be a function of the degree of anharmonicity (Grüneisen parameter).