

О роли делокализации атомов в процессах плавления кристаллов и размягчения стекол

© Д.С. Сандитов,^{1,2} С.Б. Мункуева,² Е.А. Булыгина¹

¹ Бурятский государственный университет,
670000 Улан-Удэ, Россия

² Отдел физических проблем Бурятского научного центра СО РАН,
670047 Улан-Удэ, Россия
e-mail: Sanditov@bsu.ru

(Поступило в Редакцию 10 февраля 2011 г.)

Обсуждена связь между делокализацией атомов при плавлении кристаллов и их возбуждением в процессе размягчения стекол. Доля возбужденных кинетических единиц (частиц, смещенных на критическое расстояние) при температуре размягчения по порядку величины близка к доле делокализованных атомов при температуре плавления. Энтропия квазифазового перехода стекло-жидкость практически совпадает с энтропией плавления кристаллов с „рыхлыми структурами“. Высказана мысль об общей природе элементарных актов плавления кристаллов и размягчения стекол.

Введение

Несмотря на многочисленные работы [1,2], природа фазового перехода кристалл-жидкость не выяснена до конца. То же самое можно сказать и о природе перехода стекло-жидкость [3,4].

Недавно предложен подход [5], согласно которому элементарным актом процесса плавления кристаллов является делокализация атома, а причиной плавления — резкая делокализация определенной доли атомов решетки.

Ранее было развито представление о том, то элементарный акт как плавления кристаллов, так и размягчения стекол сводится к критическому смещению частицы, которое трактуется как ее возбуждение [6,7]. По-видимому, процессы делокализации и возбуждения атома по физическому смыслу близки друг к другу.

В настоящей работе на основе сравнения этих двух подходов рассматривается процесс размягчения стеклообразных твердых тел. Обсуждается взаимность плавления кристаллов и размягчения стекол.

Критерий размягчения стекол

Элементарным актом размягчения стекол предельная упругая деформация межатомной (межмолекулярной) связи, соответствующая максимуму силы притяжения между частицами [6,7]. Такая деформация происходит под действием теплового давления, обусловленного тепловыми колебаниями решетки (квазирешетки) при температуре размягчения $T = T_g$. За критерий перехода стекло-жидкость можно принять отношение работы предельной деформации межатомной связи ΔH_e к средней энергии теплового движения частиц при температуре размягчения kT_g

$$g = \frac{\Delta H_e}{kT_g}, \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана. Величина ΔH_e имеет смысл энтальпии предельной деформации связи между атомами.

Ранее предполагалось [6], что под действием теплового давления происходит критическая деформация межатомной связи также и при температуре плавления кристалла. Недавно экспериментально установлено [8], что при температуре плавления полиэтилена межмолекулярные связи растянуты до предельной величины, что подтверждает указанную гипотезу.

Размягчение стекол в модели возбужденного состояния

В модели возбужденного состояния [9,10] предельная упругая деформация межатомной связи Δr_m интерпретируется по-другому как смещение частицы на критическое расстояние Δr_m , соответствующее максимуму силы притяжения между атомами (рис. 1). Кинетическая

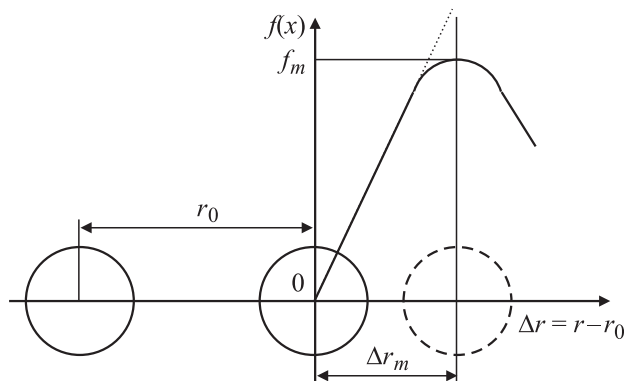


Рис. 1. Схема возбуждения атома (межатомной связи): r_0 — равновесное межатомное расстояние, f_m — максимум силы притяжения между атомами, соответствующий критическому смещению возбужденного атома Δr_m .

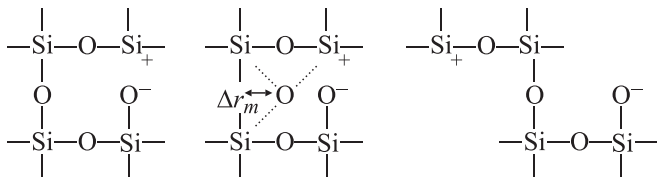


Рис. 2. Схема переключения мостиковых связей Si—O—Si в силикатных стеклах [12]. Δr_m — критическое смещение возбужденного мостикового атома кислорода перед переключением мостиковой связи.

единица (атом, группа атомов), способная к критическому смещению, называется возбужденным атомом, а сам подход — моделью возбужденного состояния. Рождение возбужденного атома обусловлено флуктуационной перегруппировкой соседних частиц и носит энтропийный характер [11]. В данной модели величина ΔH_e рассматривается как энтальпия возбуждения атома. В качестве возбужденного атома в силикатных стеклах и их расплавах выступает мостиковый атом кислорода в мостике Si—O—Si. Его флуктуационное критическое смещение перед переключением валентной связи [12] представляет собой „процесс возбуждения атома“, с которым тесно связана предельная упругая деформация участка кремнекислородной сетки (рис. 2). В полимерных стеклах роль „возбужденного атома“ выполняет соединительное звено основной цепи макромолекулы (типа группы атомов $-\text{CH}_2-$).

Доля флуктуационного объема $f = \Delta V_e/V$, образованного за счет критических смещений кинетических единиц из равновесных положений ($\Delta V_e = N_e \Delta v_e$), является функцией давления и температуры [7,9]

$$f = \left(\frac{\Delta v_e}{v} \right) \exp \left(- \frac{\delta \varepsilon_e + p \Delta v_e}{kT} \right), \quad (2)$$

где $\Delta v_e \approx c \Delta r_m$ — элементарный флуктуационный объем, необходимый для реализации предельной деформации межатомной связи (для возбуждения атома), $\delta \varepsilon_e$ — энергия возбуждения атома, $v = V/N$ — атомный объем, N_e — число возбужденных атомов, c — постоянная. Способы расчета $f_g = f(T_g)$, Δv_e и ΔH_e приведены в работе [9].

Доля флуктуационного объема определяется, главным образом, концентрацией возбужденных атомов (N_e/N)

$$f = \frac{\Delta V_e}{V} = \frac{N_e \Delta v_e}{Nv} = \left(\frac{\Delta v_e}{v} \right) \frac{N_e}{N},$$

ибо $(\Delta v_e/v) \approx \text{const}$, в частности, у силикатных стекол $\Delta v_e/v \approx 0.6-0.8$.

Полагая независимость параметров $\delta \varepsilon_e$, Δv_e и f_g от температуры T_g и давления p стеклования, из уравнения состояния (2) для зависимости T_g от давления p получаем выражение

$$\frac{dp}{dT_g} = \frac{k \ln(\Delta v_e/f_g v)}{\Delta v_e}. \quad (3)$$

Энтальпия процесса возбуждения атома ΔH_e равна работе, совершаемой против максимального внутреннего p_i и внешнего p давлений ($\Delta \varepsilon_e = p_i \Delta v_e$),

$$\Delta H_e = (p_i + p) \Delta v_e = \Delta \varepsilon_e + p \Delta v_e. \quad (4)$$

Разрешив уравнение (2) относительно ΔH_e с учетом (4), при $T = T_g$ имеем $\Delta H_e = kT_g \ln(\Delta v_e/f_g v)$. Принимая во внимание данное выражение, равенство (3) окончательно можно представить в виде

$$\frac{dp}{dT_g} = \frac{\Delta H_e}{T_g \Delta v_e}. \quad (5)$$

Эта формула по внешнему виду совпадает с известным уравнением Клапейрона—Клаузиуса для фазовых переходов

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta q}{T \Delta v}, \quad (6)$$

в котором отношение скрытой теплоты фазового перехода Δq к температуре перехода T равно энтропии фазового перехода $\Delta S = \Delta q/T$. По аналогии отношение

$$\Delta S_e = \frac{\Delta H_e}{T_g} \quad (7)$$

в равенстве (5) назвали энтропией квазифазового перехода стекло-жидкость. Из сравнения соотношений (1) и (7) критерий размягчения стекла (1) приобретает смысл относительной энтропии квазифазового перехода

$$g = \frac{\Delta S_e}{k}. \quad (8)$$

Величину g можно выразить в виде следующего равенства:

$$g = \frac{\Delta H_e}{kT_g} = \frac{kT_g \ln(\Delta v_e/f_g v)}{kT_g} = \ln \left[\frac{1}{f_g} \left(\frac{\Delta v_e}{v} \right) \right].$$

Отношение объемов $\Delta v_e/v$ связано с параметрами потенциала Му ($U = -ar^{-m} + Br^{-n}$) [13]: $\Delta v_e/v \approx 9/mn$, где произведение mn оказывается однозначной функцией коэффициента Пуассона μ [14]. С учетом этих соображений для оценки g приходим окончательно к формуле

$$g = \ln \left[\frac{3(1-2\mu)}{2f_g(1+\mu)} \right], \quad (9)$$

где полагаем, что $\mu < 0.5$.

У стеклообразных систем различной химической природы значения g колеблются в узких пределах около $g \approx 3$:

$$g = \frac{\Delta S_e}{k} \approx \text{const} \approx 2.5-3.5. \quad (10)$$

У стекол определенной группы величина g оказывается постоянной. В качестве примеров в табл. 1 и 2 приводятся результаты расчета g по формуле (9) для сульфатно-фосфатных ($g \approx 3.4$) и калиево-обратных

Таблица 1. Доля флуктуационного объема f_g , коэффициент Пуассона μ и параметр g для сульфатно-фосфатных стекол $\text{NaPO}_3\text{-RSO}_4$ ($R = \text{Zn, Li, Na, K}$)

RSO_4 , mol.%	T_g , К	f_g	μ	Δv_e , \AA^3	ΔH_e , kJ/mol	g
NaPO_3	523	0.016	0.294	16	15	3.4
ZnSO_4						
10	493	0.018	0.288	12	13	3.3
20	505	0.019	0.284	12	14	3.3
30	510	0.020	0.273	11	14	3.3
40	515	0.020	0.259	10	14	3.3
LiSO_4						
10	451	0.014	0.300	13	13	3.5
20	447	0.013	0.303	14	13	3.5
30	429	0.014	0.304	12	12	3.5
Na_2SO_4						
10	496	0.016	0.299	14	14	3.4
20	493	0.016	0.292	15	14	3.4
30	490	0.015	0.288	17	14	3.5
K_2SO_4						
10	444	0.013	0.316	16	13	3.5
20	453	0.014	0.316	15	13	3.4

Таблица 2. Параметры модели возбужденного состояния для калиево-обратных стекол $\text{K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$

K_2O , mol.%	T_g , К	μ	f_g	Δv_e , \AA^3	ΔH_e , kJ/mol	g
0	578	0.262	0.034	20	13	2.8
1.1	582	0.292	0.034	16	13	2.6
2.5	588	0.293	0.0333	15	13	2.7
3.9	597	0.293	0.032	14	13	2.7
8.5	623	0.293	0.030	13	14	2.8
13.0	658	0.295	0.030	13	15	2.8
18.0	685	0.301	0.029	13	16	2.8
22.8	711	0.295	0.028	13	16	2.8
28.2	723	0.288	0.027	12	17	2.9
33.5	706	0.303	0.026	11	17	2.9

($g \approx 2.8$) стекол. Для щелочно-силикатных стекол величина g равна $g \approx 3$, для халькогенидных стекол As-S при разных содержаниях As и S имеем $g \approx 2.8-3.3$, а у металлических стекол $g \approx 3.0-3.2$. У органических аморфных полимеров значение g заметно ниже среднего значения $g \approx 2.5$.

Если выше температуры Дебая среднюю энергию тепловых колебаний решетки, отнесенную на атом, принять равной $3kT$, приведенный выше результат можно сформулировать следующим образом: стекло размягчается, когда средняя энергия теплового движения решетки $3kT_g$ становится равной или больше работы предельной упругой деформации межатомной связи $3kT_g \geq \Delta H_e$.

Сравнение процессов плавления и размягчения твердых тел

Оказывается, что при плавлении изменение энтропии практически постоянно для определенных групп веществ [5,15]. Для кристаллов с „рыхлыми структурами“, у которых коэффициент упаковки атомов не превышает $\kappa_p \approx 0.6$, изменение энтропии при плавлении составляет [5]

$$\frac{\Delta S_m}{k} \approx \text{const} \approx 3.5, \quad (11)$$

что практически совпадает с изменением энтропии при квазифазовом переходе стекло-жидкость (10).

Доля делокализованных атомов при температуре плавления T_m также постоянна и составляет около [5]

$$\left(\frac{N_m}{N}\right)_{T_m} \approx \text{const} \approx 0.01. \quad (12)$$

Она по порядку величины близка к доле возбужденных атомов, размороженных при температуре размягчения стекол [10]

$$\left(\frac{N_e}{N}\right)_{T_g} \approx \text{const} \approx 0.02-0.03. \quad (13)$$

Как отмечалось выше, процесс делокализации атома [5] по физическому смыслу фактически совпадает с возбуждением атома — с процессом его критического смещения из равновесного положения [7,9,10]. В свою очередь, возбуждение атома означает возбуждение межатомной связи — ее предельную упругую деформацию, соответствующую максимуму силы притяжения между атомами.

Заключение

Таким образом, приведенные выше данные можно рассматривать как дополнительные аргументы в пользу развиваемой идеи о том, что размягчение стекла обусловлено плавлением локальных микрообластей структуры — ближнего порядка; элементарные акты переходов кристалл-жидкость и стекло-жидкость в первом приближении имеют общую природу [6,7,16]. Они обусловлены делокализацией (возбуждением) определенной доли кинетических единиц решетки — в кристаллах, квазирешетки — в стеклах (рис. 2).

Список литературы

- [1] Убелюде А.Р. Расплавленное состояние вещества. М.: Металлургия, 1982. 376 с.
- [2] Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984. 232 с.
- [3] Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982. 269 с.

- [4] *Ojovan M.I.* // *Advances in Condensed Matter Physics*. 2008. Article ID 817829. P. 23.
- [5] *Магомедов М.Н.* // *Письма в ЖТФ*. 2009. Т. 35. Т. 14. С. 67–75.
- [6] *Сандитов Б.Д., Дармаев М.В., Сандитов Д.С., Мантатов В.В.* // *Журн. физ. химии*. 2008. Т. 82. № 7. С. 812–813.
- [7] *Сандитов Д.С.* // *ДАН*. 2003. Т. 390. № 2. С. 209–213.
- [8] *Веттегрень В.И., Слуцкер А.И., Кулик В.Б.* // *ФТТ*. 2009. Т. 51. Вып. 1. С. 198–205.
- [9] *Сандитов Д.С.* // *ЖЭТФ*. 2009. Т. 135. Вып. 1. С. 108–121.
- [10] *Сандитов Д.С.* // *ЖЭТФ*. 2010. Т. 138. Вып. (5)11. С. 850–861.
- [11] *Сандитов Д.С.* // *ДАН*. 2005. Т. 403. № 4. С. 498–501.
- [12] *Немилов С.В.* // *ФХС*. 1978. Т. 4. № 6. С. 662–674.
- [13] *Сандитов Д.С., Бартенев Г.М.* // *Журн. физ. химии*. 1973. Т. 47. № 9. С. 2231–2235.
- [14] *Немилов С.В.* // *ДАН*. 1968. Т. 181. № 6. С. 1427–1429.
- [15] *Регель А.Р., Глазов В.М.* *Периодический закон и физические свойства электронных расплавов*. М.: Наука, 1978. 342 с.
- [16] *Убеллоде А.Р.* *Плавление и кристаллическая структура*. М.: Мир, 1969. 316 с.