

# 05 Аналог критерия плавления Линдемана в процессе размягчения стеклообразных твердых тел

© Д.С. Сандитов<sup>1,2</sup> Б.С. Сыдыков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Бурятский государственный университет,  
670000 Улан-Удэ, Россия

<sup>2</sup> Институт физического материаловедения СО РАН,  
670047 Улан-Удэ, Россия  
e-mail: sanditov@bsu.ru, sbulats@gmail.com

(Поступило в Редакцию 16 сентября 2013 г.)

Предложено условие перехода стекло—жидкость, аналогичное критерию плавления Линдемана.

## Введение

Природе размягчения стекла — процесса, обратного стеклованию жидкости, посвящено довольно много работ. Тем не менее данная задача не решена до конца [1–4].

В настоящей работе рассмотрено условие перехода стекло—жидкость, основанное на концепции, заложенной в критерии плавления Линдемана.

Согласно этому критерию, при температуре плавления кристалла  $T_j$  среднеквадратичная амплитуда тепловых колебаний атомов достигает некоторой критической величины  $\langle \Delta r_m^2 \rangle^{1/2}$ , составляющей определенную постоянную долю  $\delta_L$  характерного межатомного расстояния  $r_C$  у различных кристаллов [5]

$$\delta_L = \left( \frac{\langle \Delta r_m^2 \rangle}{r_C^2} \right)_{T=T_j}^{1/2} \approx \text{const}, \quad (1)$$

где  $\delta_L$  — параметр Линдемана, значение которого колеблется в небольших пределах у разных кристаллов

$$\delta_L \approx \text{const} \approx 0.15\text{--}0.20. \quad (2)$$

Постоянство  $\delta_L$  выполняется лучше у кристаллов одного класса.

Поскольку в стеклах ближний порядок примерно такой же, как и в соответствующих кристаллах, естественно предположить, что нечто подобное критерию Линдемана должно иметь место и в случае стеклообразных твердых тел.

Будем полагать, что как при температуре плавления кристалла [6,7], так и при температуре размягчения стекла [8,9] происходит делокализация группы возбужденных атомов решетки, приводящая к ее неустойчивости [7]. Под делокализацией атома в стеклах подразумевается его критическое смещение из равновесного положения  $\Delta r_m$ , соответствующее перегибу кривой потенциала  $U(r)$  (см. рисунок) [10]. В качестве кинетической единицы, подвергающейся делокализации, выступает мостиковый атом типа атома кислорода в мостике Si—O—Si у силикатных стекол [10,11], ответственный за переключение валентной мостиковой связи — элементарного акта

процесса вязкого течения стеклообразующих расплавов и стекол [12].

В приближении модели гармонического осциллятора при температуре размягчения  $T = T_g$  энергия теплового движения возбужденного атома  $(1/2)kT_g$  становится равной работе его критического смещения  $\Delta r_m$ , которая запасается в виде потенциальной энергии предельной упругой деформации межатомной связи  $(1/2)a\langle \Delta r_m^2 \rangle$ ,

$$\frac{1}{2} a \langle \Delta r_m^2 \rangle = \frac{1}{2} k T_g, \quad (3)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $a$  — коэффициент упругости (коэффициент жесткости связи). Отсюда квадрат среднеквадратичного смещения возбужденного атома выражается формулой

$$\langle \Delta r_m^2 \rangle = \frac{k T_g}{a}. \quad (4)$$

Если принять во внимание связь  $a$  с модулем упругости при одноосной деформации  $E = a/r_0$ , равенство (4)

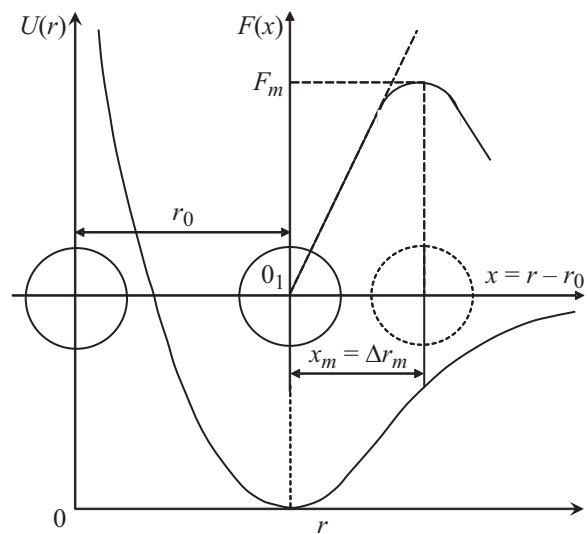


Схема делокализации атома:  $\Delta r_m$  — критическое смещение (делокализация) атома, соответствующее перегибу кривой потенциала  $U(r)$ , иначе максимуму силы межатомного взаимодействия  $F_m$ .

записывается в виде ( $r_0$  — среднее межатомное расстояние)

$$\langle \Delta r_m^2 \rangle = \frac{kT_g}{Er_0}. \quad (5)$$

В модели делокализованных атомов аморфных веществ [10] вводится элементарный флуктуационный объем  $\Delta v_e = \pi d^2 \Delta r_m$ , необходимый для делокализации атома,

$$\Delta v_e = \frac{3(1-2\mu)kT_g}{f_g E}, \quad (6)$$

где  $\mu$  — коэффициент Пуассона,  $f_g = (\Delta V_e/V)_{T=T_g}$  — доля флуктуационного объема системы, замороженная при температуре стеклования,  $\Delta V_e = N_e \Delta v_e$ ,  $N_e$  — число делокализованных атомов.

Разделив обе части равенства (5) на  $r_0^2$  и подставив в него  $kT_g/E$  из соотношения (6), приходим к следующей формуле:

$$\left( \frac{\langle \Delta r_m^2 \rangle}{r_0^2} \right)_{T=T_g} = \frac{f_g}{3(1-2\mu)} \left( \frac{\Delta v_e}{r_0^3} \right). \quad (7)$$

Объем делокализации атома  $\Delta v_e$  должен быть близок к атомному объему  $v \sim r_0^3$  ( $v = V/N$ ), ибо его можно рассматривать как „объем флуктуационной дырки“  $v_h$ , куда смещается возбужденный атом [11]. Можно показать [13], что  $\Delta v_e$  составляет около 80% от  $r_0^3$ :

$$\Delta v_e \approx 0.8r_0^3. \quad (8)$$

Равенство (7) с учетом (8) принимает вид

$$\left( \frac{\langle \Delta r_m^2 \rangle}{r_0^2} \right) \cong 0.27 \left( \frac{f_g}{(1-2\mu)} \right). \quad (9)$$

По аналогии с параметром плавления Линдемана  $\delta_L$  введем „параметр размягчения“  $\delta$

$$\delta = \left( \frac{\langle \Delta r_m^2 \rangle}{r_0^2} \right)^{1/2} \cong \left( \frac{0.27f_g}{(1-2\mu)} \right)^{1/2}. \quad (10)$$

### Сравнение с экспериментом и обсуждение результатов

Величина  $f_g$  в соотношении (10) определяется по экспериментальным данным об „универсальной“ постоянной  $C_1$  уравнения Вильямса–Ландела–Ферри, описывающего температурную зависимость вязкости (времени релаксации) в области стеклования [10],

$$f_g \approx \frac{1}{C_1} \approx 0.020-0.030. \quad (11)$$

Коэффициент Пуассона меняется в узких пределах, у стекол одного класса  $\mu \sim \text{const}$ . Поэтому следует ожидать, что параметр стеклования (10) будет фактически универсальным у различных стекол.

В самом деле, как видно из табл. 1–3, у ряда неорганических стекол он в первом приближении оказывается универсальной константой

$$\delta = \left( \frac{\langle \Delta r_m^2 \rangle}{r_0^2} \right)^{1/2} \approx \text{const} \approx 0.11-0.14. \quad (12)$$

Постоянство  $\delta$  лучше выполняется у стекол одного структурного типа. Например, у калиево-боратных стекол

Таблица 1. Калиево-боратные стекла

Стекло	$\mu$	$f_g$	$\delta$	$\Delta r_m/r_0$
K <sub>2</sub> O–B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> K <sub>2</sub> O, mol.%				
1.1	0.292	0.034	0.15	0.10
2.5	0.293	0.033	0.14	0.10
3.9	0.293	0.032	0.14	0.10
8.5	0.293	0.030	0.14	0.10
13.0	0.295	0.030	0.14	0.10
18.0	0.301	0.029	0.14	0.09
22.8	0.295	0.028	0.14	0.10
28.2	0.288	0.027	0.14	0.10
33.5	0.303	0.026	0.14	0.09

Таблица 2. Сульфатно-фосфатные стекла

Стекло	$\mu$	$f_g$	$\delta$	$\Delta r_m/r_0$
NaPO <sub>3</sub>	0.294	0.016	0.10	0.10
NaPO <sub>3</sub> –Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , mol.%				
10	0.299	0.016	0.11	0.09
20	0.292	0.016	0.10	0.10
30	0.288	0.015	0.10	0.10
NaPO <sub>3</sub> –K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , mol.%				
10	0.316	0.013	0.10	0.09
20	0.316	0.014	0.10	0.09
30	0.313	0.014	0.10	0.09

Таблица 3. Щелочно-силикатные стекла

Стекло	$\mu$	$f_g$	$\delta$	$\Delta r_m/r_0$
Na <sub>2</sub> O–SiO <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O, mol.%				
19.6	0.234	0.029	0.12	0.12
29.45	0.254	0.028	0.13	0.11
30.1	0.255	0.028	0.13	0.11
32.9	0.255	0.028	0.13	0.11
36.3	0.255	0.029	0.13	0.11
K <sub>2</sub> O–SiO <sub>2</sub> K <sub>2</sub> O, mol.%				
16.7	0.236	0.030	0.13	0.12
18.8	0.244	0.029	0.13	0.11
21.4	0.254	0.029	0.13	0.11
26.9	0.275	0.028	0.13	0.10
28.7	0.281	0.028	0.14	0.10
33.0	0.295	0.027	0.14	0.10

кол имеем  $\delta = 0.14$  (табл. 1), а у сульфатно-фосфатных стекол —  $\delta = 0.10$  (табл. 2). У щелочно-силикатных стекол наблюдается слабый рост  $\delta$  с увеличением размеров ионов щелочных металлов:  $\delta \sim 0.13-0.14$  (табл. 3).

Необходимые экспериментальные данные взяты из справочника [14] и других источников [10,11].

Соотношение (12) представляет собой полуэмпирический критерий элементарного акта процесса размягчения стекол, который по аналогии с правилом Линдемана можно сформулировать следующим образом: когда среднеквадратичная амплитуда тепловых колебаний атома  $\langle \Delta r_m^2 \rangle^{1/2}$  достигает определенной доли среднего межатомного расстояния  $r_0$  (около 10–15% от  $r_0$ ), атом возбуждается, теряет устойчивость и начинается переход стекло–жидкость.

С этой точки зрения размягчение стекла обусловлено так же, как и в случае плавления кристаллов, возникновением колебательной неустойчивости атомов в узлах решетки. По-видимому, элементарные акты переходов кристалл–жидкость и стекло–жидкость в первом приближении имеют общую природу. Критическое смещение атома из равновесного положения сопровождается перегруппировкой соседних частиц и носит энтропийный характер [8].

В связи с изложенным выше представляет интерес формула для относительного критического смещения атома из равновесного положения, следующая из динамики решетки [4,15],

$$\frac{\Delta r_m}{r_0} = \frac{1}{6\gamma_D}, \quad (13)$$

где  $\gamma_D$  — параметр Грюнайзена, характеризующий ангармонизм колебаний решетки, можно рассчитать по данным о коэффициенте Пуассона  $\mu$  [16]

$$\gamma_D = \frac{3}{2} \left( \frac{1 + \mu}{2 - 3\mu} \right), \quad (14)$$

что находится в согласии с результатами расчета  $\gamma_D$  по известному уравнению Грюнайзена [16,17].

Легко убедиться, что у рассмотренных выше стекол отношение критического смещения атома  $\Delta r_m$  к среднему межатомному расстоянию  $r_0$  так же, как и параметры  $\delta_L$  и  $\delta$ , является приблизительно универсальной константой (табл. 1–3)

$$\frac{\Delta r_m}{r_0} \approx \text{const} \approx 0.09-0.11, \quad (15)$$

по порядку величины близкой к параметру Линдемана (2) и параметру стеклования (12).

## Заключение

При температуре размягчения отношение среднеквадратичной амплитуды тепловых колебаний атомов к среднему межатомному расстоянию является практически

универсальной постоянной, которая по порядку величины совпадает с параметром Линдемана. Предполагается, что переход стекло–жидкость обусловлен делокализацией возбужденных атомов, приводящей к колебательной неустойчивости решетки.

## Список литературы

- [1] *Ojovan M.I.* // Adv. Cond. Mat. Phys. 2008. Article ID 817829. 23 p.
- [2] *Stanzione J.F., Strawhecker K.E., Wool R.P.* // J. Non-Cryst. Sol. 2011. Vol. 357. P. 311–319.
- [3] *Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А.* // Стеклование полимеров. Л.: Наука, 1986. 158 с.
- [4] *Сандитов Д.С., Бартнев Г.М.* Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1986. 259 с.
- [5] *Lindemann F.A.* // Phys. Z. 1911. Vol. 11. P. 609–619.
- [6] *Магомедов М.Н.* // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. Вып. 14. С. 67–72.
- [7] *Магомедов М.Н.* Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит, 2010. 544 с.
- [8] *Сандитов Д.С., Мункуева С.Б., Булыгина Е.А.* // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 10. С. 40–45.
- [9] *Сандитов Б.Д., Дармаев М.В., Сандитов Д.С., Мантатов В.В.* // ЖФХ. 2008. Т. 82. № 7. С. 812–813.
- [10] *Сандитов Д.С.* // ЖЭТФ. 2012. Т. 142. Вып. 1. С. 123–137.
- [11] *Сандитов Д.С.* // ЖЭТФ. 2009. Т. 135. Вып. 1. С. 108–121.
- [12] *Nemilov S.V.* Thermodynamic and Kinetic Aspects of the Vitreous State. Roca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo: CRC Press, 1995. 213 p.
- [13] *Сандитов Д.С., Бартнев Г.М.* // ЖФХ. 1973. Т. 47. № 9. С. 2231–2235.
- [14] Glass property information system SciGlass-6.6. 2006. Institute of Theoretical Chemistry, Strensbury MA ([www.sciglass.info](http://www.sciglass.info)).
- [15] *Буриштейн А.И.* Молекулярная физика. Новосибирск: Наука, 1986. 288 с.
- [16] *Беломестных В.Н., Теслева Е.П.* // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 8. С. 140–142.
- [17] *Сандитов Д.С., Беломестных В.Н.* // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 11. С. 77–83.