

01;03;05

Энтропия стеклования и полиморфизм

© М.Д. Бальмаков, Л.Н. Блинов, Н.С. Почепцова

С.-Петербургский государственный технический университет

Поступило в Редакцию 22 мая 1997 г.

Рассматривается вопрос об изменении энтропии в процессе стеклования. Показано, что величина энтропии стеклования, хотя и меньше энтропии плавления, но не более чем на два порядка. Основные результаты получены без использования условий локального равновесия, которые не выполняются для стеклообразного состояния.

Теория неупорядоченных систем еще далека от своего завершения. Многие ее проблемы не решены до конца. Так, дискуссионным является вопрос об изменении при охлаждении жидкости энтропии в точке стеклования [1]. Меняется ли энтропия $S(T)$ при температуре стеклования T_g скачкообразно (рис. 1, *a*) или непрерывно (рис. 1, *b*)?

В первом случае можно говорить об энтропии стеклования ΔS_g [2], которая равна разности ординат точек B и A (рис. 1, *a*), задающих границы интервала стеклования. Точка A является граничной точкой кривой g , описывающей энтропию $S(T)$ стекла, аналогично B — граничная точка кривой l , соответствующей метастабильной жидкости (рис. 1). Очевидно, что при решении вопроса о природе стеклообразного состояния [3] трудно обойтись без энтропии стеклования ΔS_g . Важность величины ΔS_g определяется не только этим. Она, как будет показано далее, связана с рядом еще не решенных проблем физики и химии.

Во втором случае (рис. 1, *b*), который является единственной альтернативой первому (рис. 1, *a*), энтропии стеклования нет ($\Delta S_g = 0$), так как точки A и B совпадают друг с другом. Это означает, что переход из жидкого состояния в стеклообразное и обратно является равновесным. Многочисленные экспериментальные и теоретические данные [3] свидетельствуют об обратном: стеклование является неравновесным процессом. Поэтому данную альтернативу (рис. 1, *b*) следует исключить из рассмотрения.

В пользу этого свидетельствуют и другие факты [2]. Так, для жидкости в отличие от стекла характерна текучесть. Для ее реализации

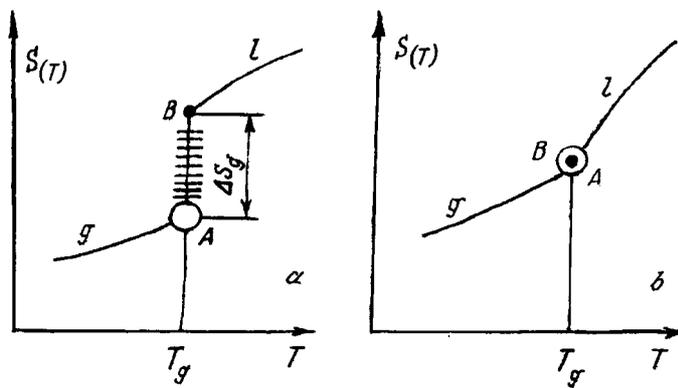


Рис. 1. Температурные зависимости энтропии $S(T)$.

требуется гораздо большее число G допустимых [4] квантовых состояний по сравнению с аналогичной величиной для твердого тела. Поэтому справедливо неравенство

$$G_l > G_g, \quad (1)$$

здесь G_l — число допустимых квантовых состояний, отвечающих жидкости, G_g — аналогичная величина для стекла. Учитывая, что выраженная в абсолютных единицах энтропия S определяется равенством [4]

$$S = \ln G, \quad (2)$$

получаем для энтропии стеклования ΔS_g соотношения

$$\Delta S_g = \ln \frac{G_l}{G_g} > 0, \quad (3)$$

где G_l и G_g равны числу допустимых квантовых состояний соответственно жидкости и стекла при температурах, близких к температуре стеклования T_g . Дело в том, что абсциссы точек A и B (рис. 1, a) совпадают друг с другом и равны T_g лишь в предельном случае, когда происходит бесконечно медленное охлаждение жидкости до T_g , затем мгновенная ее закалка. Эти абсциссы несколько отличаются друг от друга по данным каждого конкретного эксперимента.

Найти численное значение величины ΔS_g (3) не так просто. Во-первых, "даже само определение энтропии неравновесного состояния выходит за рамки макроскопической термодинамики" [5, с. 29]. "Для равновесных систем определение энтропии было дано Гиббсом, для неравновесных оно неизвестно и до сих пор" [6, с. 1907]. Напомним, что стеклование — это неравновесный процесс. Подобного рода процессы в силу их неопределенности принято обозначать черточками (рис. 1, *a*). Само стеклообразное состояние также неравновесно [3]. Поэтому прежде чем применять к нему методы линейной неравновесной термодинамики, надо доказать, что для стеклообразного состояния выполняются условия локального равновесия [5]. Это до сих пор не было сделано.

Во-вторых, нельзя непосредственно измерить энтропию, подобно температуре или объему; энтропиометров не существует. Косвенные же методы расчета энтропии далеко не всегда корректны [2]. Особенно это касается неравновесных процессов, так как в этом случае в принципе нельзя использовать расчетные методы, основанные на известном соотношении [4]

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (4)$$

с помощью которого можно найти дифференциал энтропии dS по тепловому эффекту δQ элементарного равновесного процесса. Поэтому, исходя только из данных калориметрии, нельзя рассчитать изменение ΔS_g энтропии в интервале стеклования. Приходится использовать иные подходы [2].

Они основаны на определении энтропии S по Больцману [4]

$$S = - \sum_i P_i \ln P_i; \quad (5)$$

здесь суммирование ведется по всем стационарным квантовым состояниям, вероятности реализации которых равны P_i . Конечно, определение (5) не решает всех проблем энтропии неравновесных систем [5,6]. В этом плане также отметим парадокс отрицательного производства энтропии [7].

Для температур, существенно больших 0 К, энтропия S (5) конденсированной системы может быть аппроксимирована суммой [2]

$$S \approx S^{(c)} + S^{(ph)} \quad (6)$$

конфигурационной энтропии $S^{(c)}$ и энтропии $S^{(ph)}$, обусловленной кинетической энергией атомных ядер,

$$S^{(ph)} = \sum_k P_k S_{k\parallel}^{(ph)}. \quad (7)$$

Здесь P_k — вероятность реализации k -й конфигурации, которой отвечает k -й минимум \mathbf{R}_k адиабатического электронного термина $U_m(\mathbf{R})$ [3,8], $S_k^{(ph)}$ — энтропия фононной подсистемы в случае локализации атомных ядер вблизи минимума \mathbf{R}_k .

Суть стеклования заключается в "замораживании" ряда конфигурационных степеней свободы. Поэтому главный вклад в величину энтропии стеклования ΔS_g (рис. 1, *a*) вносит изменение конфигурационной энтропии $S^{(c)}$ (6). Если пренебречь изменением при стекловании величины S^{ph} (7), то имеем следующую оценку для энтропии стеклования (3):

$$\Delta S_g \approx S_l^{(c)} - S_g^{(c)}, \quad (8)$$

где $S_l^{(c)}$ и $S_g^{(c)}$ — соответственно конфигурационные энтропии жидкости и стекла при температурах, близких к температуре T_g (рис. 1).

Соотношение (8) удобно использовать в рамках теоремы о разбиении [3], согласно которой любую неупорядоченную систему можно представить в виде совокупности фрагментов, содержащих по m атомов. Выберем фрагмент достаточно малым (рис. 2), чтобы в нем мог реализоваться только какой-либо один ближний порядок при фиксированном положении большинства внешних по отношению к рассматриваемому фрагменту атомных ядер. Подобная фиксация фактически осуществляется в стеклах, атомные ядра которые совершают в большинстве случаев лишь малые колебания вблизи положений равновесия.

Напротив, для жидкостей характерно как колебательное, так и трансляционное движение атомных ядер. Данная подвижность позволяет в случае жидкостей реализоваться внутри рассматриваемого фрагмента (рис. 2), вообще говоря, разным ближним порядкам. Им отвечают различные полиморфные формы [9], число которых обозначим через j . Тогда соотношение (8) можно представить в виде

$$\Delta S_g \approx \ln j C_l - \ln C_g, \quad C_l > C_g \geq 1, \quad (9)$$

здесь множители C_l и C_g учитывают возможность реализации соответственно во фрагменте (рис. 2) жидкости и стекла различных структур,

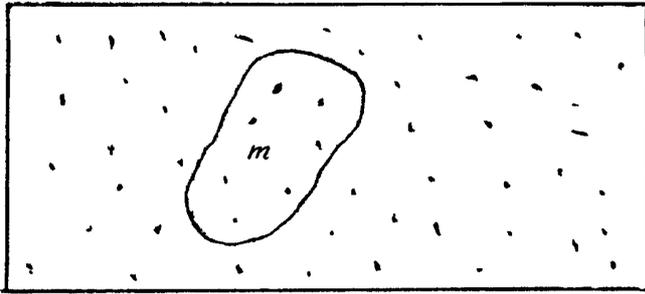


Рис. 2. Один из фрагментов, содержащий m атомов. Точками отмечены центры областей локализации атомных ядер.

имеющих один и тот же ближний порядок. Напомним, что одному и тому же ближнему порядку, как правило, отвечает большое число различных структур (минимум потенциала $U_m(\mathbf{R})$) [3].

Соотношение (9) позволяет оценить отношение энтропии стеклования ΔS_g к энтропии плавления ΔS_m . Действительно, выраженная в абсолютных единицах [4] и отнесенная к одному атому энтропия плавления ΔS_m заключена в сравнительно узких пределах 0.8–1.7 [10]. Поэтому справедлива оценка $\Delta S_m \approx 1.2m$.

Тогда из [9] при $j \geq 2$ имеем

$$\frac{\Delta S_g}{\Delta S_m} \approx \frac{\ln j \frac{C_i}{C_g}}{1.2m} > \frac{\ln 2}{1.2m}. \quad (10)$$

Поскольку рассматриваемый фрагмент (рис. 2) достаточно мал ($m < 50$), то из (10) получаем

$$\frac{\Delta S_g}{\Delta S_m} > 0.01. \quad (11)$$

Неравенство (11) полностью согласуется со сформулированной в [2] гипотезой, согласно которой величина энтропии стеклования ΔS_g хотя и меньше энтропии плавления ΔS_m , но не более, чем в сто раз. Указанный подход может оказаться полезным при оценке возможности создания новых неупорядоченных материалов, в частности на основе фуллеренов, а также для понимания роли полиморфных модификаций при стеклообразовании [9,11].

Список литературы

- [1] *Стишов С.М.* // УФН. 1988. Т. 154. В. 1. С. 93–122.
- [2] *Val'takov M.D.* // Glass physics and chemistry. 1996. V. 22. N 4. P. 344–355.
- [3] *Бальмаков М.Д.* Стеклообразное состояние вещества. СПб.: ГУ, 1996. 184 с.
- [4] *Киттель Ч.* Статистическая термодинамика. М.: Наука, 1977. 336 с.
- [5] *Гленсдорф П., Пригожин И.* Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973. 280 с.
- [6] *Мартынов Г.А.* // ЖЭТФ. 1995. Т. 107. В. 6. С. 1907–1920.
- [7] *Бальмаков М.Д.* // Вестн. СПбГУ. Сер. 4. 1996. В. 1 (№ 4). С. 133–136.
- [8] *Блинов Л.Н., Бальмаков М.Д., Почепцова Н.С.* // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 21. С. 69–73.
- [9] *Блинов Л.Н., Бальмаков М.Д., Почепцова Н.С.* // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. В. 1. С. 86–89.
- [10] *Займан Дж.* Модели беспорядка. М.: Мир, 1982. 592 с.
- [11] *Блинов Л.Н.* // Стеклообразные полупроводники. Л.: Наука, 1985. С. 176–177.