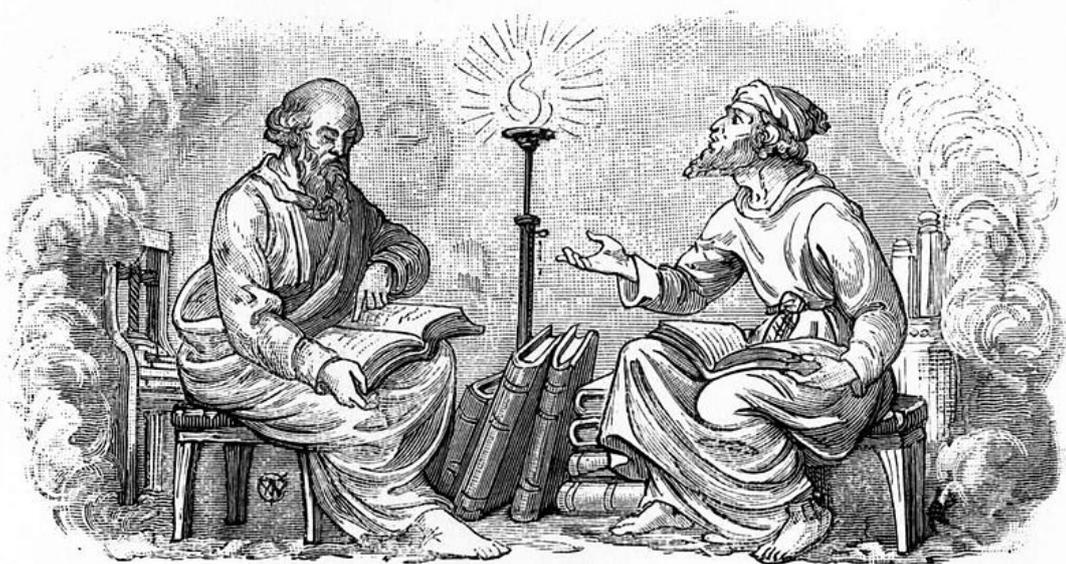


**С.В. Немилов**

**ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ:  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ  
И  
РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА  
СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ РАСПЛАВОВ И СТЕКОЛ**



**Санкт-Петербург**

**2014**

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, МЕХАНИКИ И ОПТИКИ**

**С.В. Немилов**

# **ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ:**

**термодинамические  
и  
релаксационные свойства  
стеклообразующих расплавов и стекол**

**Учебное пособие**



**Санкт-Петербург**

**2014**

С.В.Немилов. «Оптическое материаловедение: Термодинамические и релаксационные свойства стеклообразующих расплавов и стекол». Учебное пособие. СПб НИУ ИТМО, 2014 г. - 120 с.

Строго, но в доступной форме изложены современные теоретические представления о явлении стеклования, о термодинамике стеклообразных веществ и о природе релаксационных процессов. Дан анализ совокупности релаксационных явлений в стеклах и стеклообразующих жидкостях, составляющих специфику стеклообразного состояния. Показана их взаимная связь на основании релаксационных уравнений Максвелла, предложенных им для описания свойств жидкостей и диэлектриков. Рассмотрены молекулярные механизмы ионной электропроводности, вязкого течения, структурной и механической релаксации. Показаны самые важные соотношения между этими свойствами и структурой вещества. На примерах показано использование теории в современной экспериментальной практике, связанной с созданием новых материалов для оптики, оптоэлектроники и др. приложений на основе стекла.

Учебное пособие предназначено для аспирантов и студентов, обучающихся по магистерскому направлению 200700 «Фотоника и оптоинформатика» при изучении дисциплин «Оптическое материаловедение».

Рекомендовано Учебно-методическим объединением вузов Российской Федерации по образованию в области приборостроения и оптоэлектроники для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки магистратуры 12.04.03 (200700) «Фотоника и оптоинформатика» (Решение № 605 от 09 апреля 2014 г.).



В 2009 году Университет стал победителем многоэтапного конкурса, в результате которого определены 12 ведущих университетов России, которым присвоена категория «Национальный исследовательский университет». Министерством образования и науки Российской Федерации была утверждена программа его развития на 2009–2018 годы. В 2011 году Университет получил наименование «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики»

На обложке: «Диспут», гравюра. Автор неизвестен.

© Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 2014

© С.В.Немилов. 2014

## ВВОДНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Предлагаемое учебное пособие представляет краткое изложение курса «Оптическое материаловедение: Специальные разделы оптического материаловедения», читаемого автором студентам 5 курса Санкт-Петербургского Государственного университета информационных технологий, механики и оптики» в 2012-14 гг. Курс рассчитан на подготовку студентов и аспирантов и др. специалистов нехимического профиля, работающих в области оптических материалов.

Специальные разделы оптического материаловедения могут включать самые разные вопросы: теорию оптических констант, спектроскопию материалов, методы структурных исследований (теория и практика рассеяния рентгеновских лучей, теория и практика дифференциальной сканирующей калориметрии), и многие другие. Материалом для создания этого курса стали оригинальные научные статьи, опубликованные в отечественной и зарубежной научной литературе, содержащие наиболее строгое освещение кинетических и термодинамических аспектов стеклообразного состояния.

*Строение* материала, его структура - это главный фактор, определяющий его *свойства*. Поэтому понять функциональную специфику материала можно только после того, как становится понятной природа процессов, приводящих к формированию его структуры. Эта сторона материаловедения стеклообразных веществ и составляет содержание предлагаемого руководства. Структура всегда определена энергетическими соотношениями; такой подход основывается на законах *термодинамики*, которая является основой современного понимания природы окружающего нас мира. Термодинамика определяет что возможно, а что запрещено с точки зрения энергетических законов физики.

*Процессы*, приводящие к образованию структуры материала, определены как термодинамикой, которая задаёт движущую силу этих процессов (то есть объясняет, почему идёт процесс), так и самой структурой, которая может формироваться только с определенной скоростью. Это – *кинетический* аспект проблемы.

Особенность стеклообразного состояния в том, что оно по термодинамической природе является неустойчивым состоянием жидкости, хотя и обладает механическими свойствами твердого тела. Специфика теории стеклообразного состояния состоит в сочетании кинетического описания с термодинамическим (неравновесная термодинамика, термодинамика неравновесных состояний). Для пояснения этой специфики необходимо привлекать и представления о природе взаимодействия частиц.

Природу стеклообразного состояния можно понять с разной степенью приближения. Это диктуется тем, в какой мере это необходимо для

практической работы и студента-дипломанта, и научного сотрудника, занятого созданием новых материалов с нужными свойствами, или практика, задачей которого является организация производства или эксплуатации таких материалов.

Автор стремился дать более или менее единое (общее) приближение к проблеме стеклообразного состояния в той мере, в какой это позволил его собственный опыт и современное состояние науки. При этом он стремился сделать изложение наиболее простым и наглядным, с минимальным использованием математического формализма.

В предлагаемом курсе автор ставил целью наиболее полно и в то же время наиболее просто изложить проблему образования структуры стекла в рамках неравновесной термодинамики стеклообразного состояния. Последняя была основана трудами Нобелевского лауреата И.Пригожина, Девиса и Джонса, Майкснера и др.<sup>1</sup>. Конспективный характер изложения может быть дополнен изучением оригинальных работ, ссылки на которые можно найти в конце каждой главы.

По своему существу руководство является продолжением курса: *С.В.Немилов*, Оптическое материаловедение: Физическая химия стекла. Изд-во СПб ГУ ИТМО. Санкт-Петербург, 2009. В нём, однако, давались только основные понятия в весьма упрощенной форме, поскольку предшествующая этому курсу учебная подготовка студентов не могла обеспечить их глубокого восприятия. Цель предлагаемого курса – дать углубленное понимание главных моментов «стекольного» материаловедения для того, чтобы позволить специалисту разобраться в весьма тонких эффектах, регистрируемых современными методами исследования (например, дифференциальной сканирующей калориметрией, ДТА и др.), с которыми приходится сталкиваться ежедневно. В каждой главе кратко повторяется суть основных положений, изложенных в упомянутом руководстве. Предлагается более глубокое понимание важных закономерностей, частично затронутых в другом общем курсе: *С.В.Немилов*, Оптическое материаловедение: Оптические стекла. Изд-во СПб ГУ ИТМО. Санкт-Петербург, 2011. Они имеют непосредственное значение именно в практической работе.

Профессор                      С.В. Немилов

С.-Петербург,  
январь 2014 г.

---

<sup>1</sup> Автор этого курса за его работы в области термодинамики стеклообразного состояния был удостоен Премии им. И.В.Гребенщикова Президиума РАН (1997).

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И СООТНОШЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ.....	8
1.1 ПРЕДМЕТ ТЕРМОДИНАМИКИ.....	8
1.2 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА, ВИДЫ СИСТЕМ.....	8
1.3 ПАРАМЕТРЫ СОСТОЯНИЯ, ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССОВ.....	9
1.4 ФУНКЦИИ И ФУНКЦИОНАЛЫ СОСТОЯНИЯ.....	9
1.5 ВИДЫ ПРОЦЕССОВ.....	10
1.6 ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ, ТЕПЛОТА И РАБОТА.....	10
1.7 МАКСИМАЛЬНАЯ РАБОТА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССАХ.....	11
1.8 ЗАКОНЫ (НАЧАЛА) ТЕРМОДИНАМИКИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ.....	12
1.8.1 I закон термодинамики.....	12
1.8.2 II закон термодинамики; энтропия как функция состояния.....	12
1.8.3 Термодинамические функции, важные для материаловедения....	14
1.8.4 Соотношения, важные для практических расчётов.....	15
1.8.5 III закон термодинамики (тепловая теорема Нернста).....	16
1.8.6 Статистический смысл отличной от нуля энтропии при абсолютном нуле.....	17
1.9 ПРОИЗВОДНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ.....	18
1.9.1 Первые производные термодинамических потенциалов, их физический смысл.....	18
1.9.2 Вторые производные термодинамических потенциалов (соотношения Максвелла), их физический смысл.....	19
1.9.3 Фазовые переходы I и II рода.....	19
ЛИТЕРАТУРА К РАЗДЕЛУ 1.....	21
2. КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СТЕКЛОВАНИЯ.....	21
2.1 ОСНОВЫ КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ СТЕКЛОВАНИЯ.....	21
2.1.1 Некоторые особенности структуры жидкостей.....	21
2.1.2 Проявление стеклования на свойствах.....	24
2.1.3 Теория стеклования Волькенштейна-Птицына.....	26
2.1.4 Релаксационная теория Леонтовича-Мандельштама.....	30
2.2 ВЯЗКОСТЬ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ СТЕКЛОВАНИЯ.....	35
2.2.1 Общий вид кинетического критерия стеклования, найденный с использованием уравнения Максвелла.....	35
2.2.2 Нахождение $\delta T_g$ и связь этого параметра со структурой стеклообразующей жидкости.....	35
2.2.3 Проверка справедливости полученного соотношения.....	37
ЛИТЕРАТУРА К РАЗДЕЛУ 2.....	39
3. ТЕРМОДИНАМИКА СТЕКЛООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ.....	40

3.1	Термодинамические переменные, используемые при математическом описании стеклования.....	40
3.2	Математическое описание избыточной свободной энергии лабильной системы.....	44
3.2.1	<i>Поверхности свободной энергии стекла и метастабильной жидкости.....</i>	44
3.2.2	<i>Математическое условие, налагаемое на изменения вторых производных термодинамического потенциала в точке стеклования.....</i>	45
3.2.3	<i>Соотношение Пригожина-Дефея и его экспериментальная проверка .....</i>	47
3.2.4	<i>Термодинамический инвариант стеклообразного состояния .....</i>	50
3.2.5	<i>Сравнение вкладов в полную энергию вещества энергии химических связей и энергии, обусловленной упорядочением или разупорядочением (масштабы величин).....</i>	58
3.2.6	<i>Следствия, вытекающие из соотношений термодинамики стеклообразного состояния .....</i>	61
	ЛИТЕРАТУРА К РАЗДЕЛУ 3.....	68
4.	СДВИГОВАЯ ВЯЗКОСТЬ В ЖИДКОСТЯХ И СТЕКЛАХ	69
4.1	ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРУКТУРНОЙ И СДВИГОВОЙ ВИДАХ РЕЛАКСАЦИИ.....	69
4.2	РЕЛАКСАЦИОННОЕ УРАВНЕНИЕ МАКСВЕЛЛА.....	70
4.3	МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ СТЕКОЛ .....	72
4.4	РАСЧЁТ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ .....	75
4.5	СВЯЗЬ АКТИВАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ СО СТРУКТУРОЙ.....	76
4.5.1	<i>Энтропия активации и теплота активации; способ их экспериментального определения .....</i>	76
4.5.2	<i>Объем атомов, преодолевающих потенциальный барьер при вязком течении неорганических стекол.....</i>	77
4.5.3	<i>Практически полезные корреляции, их физический смысл.....</i>	80
	ЛИТЕРАТУРА К РАЗДЕЛУ 4.....	85
5.	СИСТЕМА РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ЖИДКОСТЯХ И СТЕКЛАХ; ИХ ВЗАИМНАЯ СВЯЗЬ	86
5.1	ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ. ОСНОВНЫЕ ВИДЫ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В СТЕКЛАХ.....	86
5.2	РАСЧЁТ ТЕМПЕРАТУР МАКСИМУМА $\alpha$ -РЕЛАКСАЦИИ НА ОСНОВАНИИ УРАВНЕНИЯ МАКСВЕЛЛА. ЭМПИРИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ПОТЕНЦИАЛЬНЫМИ БАРЬЕРАМИ ИОННОЙ, $\beta$ - И $\alpha$ - РЕЛАКСАЦИИ .....	89
5.3	ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И ИОННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ .....	91
5.3.1	<i>Природа ионной проводимости и диффузии в стеклах.....</i>	92
5.3.2	<i>Соотношение Максвелла для проводимости диэлектриков.....</i>	95

5.3.3 Соотношение Максвелла как основа связи внутреннего трения и проводимости .....	97
5.3.4 Интерпретация ионной проводимости стекол как релаксационного процесса.....	100
5.4 РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В СТЕКЛАХ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ; РОЛЬ НЕМОСТИКОВЫХ АТОМОВ.....	101
5.4.1 Физическое старение стекол при комнатной температуре: факты.....	101
5.4.2 Обобщенное описание всей совокупности данных по старению оксидных стекол.....	102
5.4.3 Расчёт изменения показателя преломления стекол за длительные периоды времени.....	104
5.4.4 Соответствие релаксационных каналов старения спектрам внутреннего трения.....	105
5.5 ВЗАИМНАЯ СВЯЗЬ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ ОКСИДНЫХ СТЕКОЛ И ВЯЗКОСТИ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР .....	106
5.5.1 Возможность моделирования ионной проводимости в терминах теории упругости.....	106
5.5.2 Условие выполнения соотношения Литтлтона.....	108
ЛИТЕРАТУРА К РАЗДЕЛУ 5.....	109
6. ПРОЯВЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СПЕЦИФИКИ СТЕКЛООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ НА КИНЕТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ .....	110
6.1 ОБЩАЯ ОСОБЕННОСТЬ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В СТЕКЛАХ .....	110
6.1.1 Изотермическая релаксация структуры .....	111
6.1.2 Релаксация структуры при возвратном изменении температуры («кроссовер» эффект) .....	113
6.2 РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ПЕРЕХОДЕ ЧЕРЕЗ ТЕМПЕРАТУРУ СТЕКЛОВАНИЯ.....	115
6.2.1 Изменение свойств при охлаждении и при нагревании в области стеклования .....	115
6.2.2 Общие принципы расчёта изменения свойств при изменении температуры на основании моделей.....	117
Литература к разделу 6 .....	120
7. КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ СТЕКОЛ В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ.....	120
ЛИТЕРАТУРА К РАЗДЕЛУ 7.....	128

# 1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И СООТНОШЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ<sup>2</sup>

## 1.1 Предмет термодинамики

Термодинамика – раздел теоретической физики, который рассматривает законы природы в рамках энергии и связанных с энергией понятий.

Термодинамика – научная дисциплина, которая изучает:

- переходы энергии из одной формы в другую, от одной части системы к другой,
- энергетические эффекты, сопровождающие различные физические или химические процессы, зависимость их от условий протекания,
- возможность, направление и пределы самопроизвольного (то есть без затраты работы извне) течения процессов.

Термодинамика – наука, основанная на математическом описании. Законы термодинамики столь же строгие, как принципы в математике. Во многих случаях они имеют гораздо более широкий смысл, чем те элементарные пояснения, которые им можно дать в рамках существующего формализма.

Здесь мы только напомним некоторые положения, которые будут необходимы для понимания последующего материала.

## 1.2 Термодинамическая система, виды систем

**Система** – это тело или группа тел, находящихся во взаимосвязи и мысленно (или реально) обособляемая от окружающей среды.

*Виды систем в отношении их однородности*

**Гомогенная система** – система, внутри которой нет поверхностей раздела, отделяющих части системы, различающиеся по свойствам.

**Гетерогенная система** – система, внутри которой существуют поверхности раздела, разделяющие части системы, различающиеся по свойствам.

**Фаза** – однородная (гомогенная) часть гетерогенной системы, обладающая во всех своих точках одинаковым химическим составом и одинаковыми термодинамическими свойствами и отделенная от других фаз поверхностью раздела.

При определении одинаковости свойств во всех точках исключается поверхность, которая может обладать свойствами, отличными от объемных свойств.

---

<sup>2</sup> Общие положения термодинамики изложены во всех доступных учебниках по Физической химии, см., например, [1.1].

*Виды систем по отношению к окружению*

**Изолированные системы** – те, которые не имеют возможности обмениваться веществом и энергией с окружением и имеющие постоянный объем.

**Закрытые системы** – те, которые не обмениваются веществом с окружением, но могут обмениваться с ним энергией и у которых может меняться объем (может совершаться работа).

Это – самый распространенный во всех отношениях случай, поскольку чаще всего гораздо легче не допустить обмена веществом, чем изолировать систему в отношении обмена энергией. Дальше мы будем иметь дело в основном только с такими системами.

**Открытые системы** – те, в отношении которых отсутствуют перечисленные выше запреты.

Все живые системы, которые обмениваются и веществом и энергией и которые совершают работу, относятся к открытым системам.

### 1.3 Параметры состояния, параметры процессов

**Термодинамический параметр состояния** – любая из величин, служащая для характеристики *состояния* термодинамической системы (объем, внутренняя энергия, концентрация, давление и т.д.).

**Термодинамический параметр процесса** – любая величина, служащая для характеристики процесса по её *изменению* (изменения энтропии, энергии, состава и пр.).

### 1.4 Функции и функционалы состояния

Термодинамические параметры состояния являются *функциями* состояния, если они *не зависят от пути перехода в это состояние* (они должны обладать свойствами полного дифференциала).

Состояния, термодинамические функции которых являются функциями состояния, – это состояния большинства кристаллов, жидкостей и газов в области их устойчивости. Эти состояния способны *обратно* переходить одно в другое при изменении температуры, давления и других параметров состояния (см. ниже понятие обратимых процессов).

Если свободная энергия и другие термодинамические величины *зависят от пути (способа) получения этого состояния*, то они называются *функционалами*.

Последнее обстоятельство чрезвычайно важно. Как мы увидим, это позволяет понять, почему энтропия равновесного состояния является функцией состояния, а энтропия стекла – нет, хотя расчет её производится по схожим формулам. Энтропия стекла является *функционалом* состояния,

так как зависит от способа получения стеклообразного состояния. Стекло может быть получено при различающихся скоростях охлаждения жидкости, конденсации пара на охлаждаемую подложку, в процессах электролиза и др.

### 1.5 Виды процессов

*Изобарные* процессы – процессы, происходящие при постоянстве давления ( $p = \text{const}$ ).

*Изохорные* процессы – процессы, происходящие при постоянном объеме ( $V = \text{const}$ ).

*Изотермические* процессы – те, которые происходят при постоянной температуре ( $T = \text{const}$ ).

*Адиабатические* процессы происходят без обмена теплом с окружением ( $\Delta Q = 0$ ).

**Обратимые** процессы – те, которые происходят так, что имеется возможность возвращения системы в первоначальное состояние без того, чтобы в окружающей среде остались какие-либо изменения (например, трение в таких процессах всегда отсутствует). «Термодинамика – это теория систем, лишенных трения» (П. Дюгем, [1.2]).

**Необратимые** процессы – те, после протекания которых в окружающей среде остаются изменения. Например, наличие трения приводят к теплоте, рассеиваемой в окружение.

Последовательность обратимых процессов соответствует термину «**равновесный процесс**».

**Стационарные** процессы – те, развитие, протекание которых происходит в результате неизменности причин, вызывающих этот процесс (стационарный  $\equiv$  устоявшийся). Скорость процесса при этом может меняться со временем.

### 1.6 Внутренняя энергия, теплота и работа

*Внутренняя энергия*  $U$  соответствует полному запасу энергии системы, без различий потенциальной и кинетической видов энергии.  $U$  есть функция состояния.

*Работа*  $A$  соответствует величине энергии, передаваемой системой (системе) посредством изменения её внешних параметров. Например, если система характеризуется изменяемым параметром - объемом  $V$ , то совершенная работа равна произведению изменения объема на давление:

$$\Delta A = p \cdot \Delta V. \quad (1.1)$$

Вообще говоря, работа всегда равна произведению фактора интенсивности (силы, давления, электрического напряжения и пр.) на фактор ёмкости (путь, объем, сила тока, время и пр.).

*Количество теплоты*  $\Delta Q$  соответствует количеству энергии, передаваемой системе (или получаемой ею) *без изменения внешних параметров* этой системы (без совершения работы). Если в результате процесса тепло выделяется,  $\Delta Q$  имеет отрицательный знак, если поглощается, - положительный. Если работа производится системой, то  $\Delta A$  считается отрицательной величиной, если окружение совершает работу над системой, то - положительной. Работа и теплота не являются функциями состояния, они зависят от пути процесса.

Работа и теплота сами по себе не являются видами энергии, они представляют собой два различных *способа* передачи энергии, они характеризуют процесс энергообмена между системами и имеют размерность энергии [1.3].

### 1.7 Максимальная работа при различных процессах

Понятие максимально полезной работы определяет работу  $A_m$ , при совершении которой диссипативные процессы (например, потери энергии на трение) отсутствуют.

Например, если для моля идеального газа справедливо уравнение состояния  $pV = RT$  (один моль газа), то

а) при *изобарном* процессе ( $p = \text{const}$ )

$$A_m = p(V_2 - V_1) \quad (1.2)$$

или

$$A_m = R(T_2 - T_1). \quad (1.3)$$

б) При *изотермическом* процессе ( $T = \text{const}$ )

$$A_m = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) = RT \ln \left( \frac{p_1}{p_2} \right), \quad (1.4)$$

где подстрочные индексы 1 и 2 соответствуют начальным и конечным величинам объема, температуры или давления.

в) При *адиабатическом* процессе тепло не подводится и не отнимается, работа совершается только за счёт изменения внутренней энергии:

$$A_m = C_v(T_1 - T_2). \quad (1.5)$$

Здесь в выражение входит *теплоемкость при постоянном объеме*, и газ при свободном расширении (увеличение объема) обычно *охлаждается*, внутренняя энергия его уменьшается.

г) При *изохорном* процессе работа не совершается (внешний параметр системы не изменяется),

$$A_m = 0. \quad (1.6)$$

## 1.8 Законы (начала) термодинамики и термодинамические функции

### 1.8.1 I закон термодинамики

I закон – это закон сохранения энергии:

*Разные формы энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных отношениях, или*

*В любой изолированной системе общий запас энергии остаётся постоянным.*

В терминах внутренней энергии, теплоты и работы эти утверждения выглядят так:

$$dU = \delta Q - \delta A, \quad (1.7)$$

что соответствует  $U = Q - A$ .

Изменение внутренней энергии есть полный дифференциал, так как  $U$  – функция состояния.  $dU$  складывается из сообщенной системе теплоты  $\delta Q$  и работы  $\delta A$ , совершенной системой над окружением.  $dU$  есть полный дифференциал, а  $\delta Q$  и  $\delta A$  – вообще говоря, только изменения.

В термодинамике вводится **функция состояния**, называемая энтальпией (теплосодержанием), которая определена соотношением

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V, \quad (1.8)$$

(что соответствует  $H = U + pV$ ). Величина  $\Delta H$  соответствует *обратимому* восприятию или отдаче тепла системой ( $\Delta H = \Delta Q$ ). По I закону

$$\Delta U = \Delta H - \Delta A. \quad (1.9)$$

Для обратимых процессов (когда сил трения нет) максимально полезная работа определена как

$$A_m = \Delta A = p\Delta V. \quad (1.10)$$

В термодинамике водится теплоемкость при постоянном давлении как  $C_p = dH/dT$ , которая должна измеряться в условиях, соответствующих обратимому восприятию телом тепла ( $dH=dQ$ ). Аналогично при постоянном объеме  $C_v = dU/dT$ .

### 1.8.2 II закон термодинамики; энтропия как функция состояния

Этот закон определяет *направление* самопроизвольных процессов, он оказывается наиболее важным для целей нашего курса.

Тело падает в соответствии с законом тяготения, жидкость при охлаждении кристаллизуется, при перегреве выше точки кипения она вскипает, электрический источник тока при разрядке производит определенную работу и т.д. Представляется вероятным, что направление процессов предопределено уменьшением потенциальной энергии системы.

Возможность, направление и предел самопроизвольного протекания процесса зависят от величин и изменений *факторов интенсивности*, когда *неравновесное* состояние переходит в *равновесное*.

Формулировка II закона может быть дана в различных редакциях. Например,

***Теплота не может переходить сама собой от холодного тела к тёплому,***

или

***Невозможен процесс, единственным результатом которого было бы превращение тепла в работу,*** и т.д.

Появлением этого закона мы прежде всего обязаны Карно, который в 1828 г. заложил основы теории тепловых машин, из которых позже выросла термодинамика. Коэффициент полезного действия определен отношением разности количества тепла, сообщенного тепловой машине ( $Q_1$ ) и отданного ею в окружение ( $Q_2$ ), к сообщенному количеству тепла

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (1.11)$$

Если в системе отсутствует трение, всё потребленное тепло должно превратиться в работу  $A$ . Оказалось, что в этих условиях  $\eta$  не может быть равным 1, поскольку теоретически

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (1.12)$$

где индексы 1 и 2 относятся к температуре газа, вводимого в систему для совершения работы (1) и к температуре окружающей среды (2). Последняя всегда больше нуля, что и приводит к необходимости  $\eta < 1$ .

Из этого соотношения возникла идея ввести новую функцию состояния, энтропию ( $S$ ), которая обладает свойствами полного дифференциала и при отсутствии потерь тепла при прямых и обратных изменениях состояния тела однозначно соответствует исходному рассматриваемому состоянию (здесь – это исходное состояние газа, который совершает работу)

$$\sum \frac{\delta Q}{T} = \int \frac{dQ}{T} = 0; \quad (1.13)$$

$$\frac{\delta Q}{T} = \Delta S. \quad (1.14)$$

Именно Клаузиус (1868) [1.4] ввел понятие энтропии и указал, что изменение состояния системы, вообще говоря, может соответствовать сумме обратимого изменения энтропии  $\Delta S_{\text{обр}}$  (о котором только что упоминалось) и тому, которое «потерялось» из-за рассеяния тепла в окружение  $\Delta S_{\text{необр}}$  (оно необратимо):

$$\Delta S > \frac{\delta q}{T}, \quad \Delta S = \Delta S_{\text{обр}} + \Delta S_{\text{необр}}. \quad (1.15)$$

В *адиабатических* процессах энтропия не изменяется (процессы изоэнтропийны), так как  $\delta Q = 0$ .

Системы с *постоянной внутренней энергией* и *постоянным объемом* стремятся к устойчивому состоянию с *максимумом* энтропии ( $dS = 0$ ,  $d^2S < 0$ ).

Теплоёмкость при постоянном давлении, соответствующая температуре  $T$ , определена как

$$C_p = \frac{dQ}{dT}, \quad (1.16)$$

где  $dQ$  - обратимо воспринимаемое тепло, которое можно приравнять к  $\delta Q$  в соотношении (1.14), если рассматривать бесконечно малое приращение энтропии  $dS$ .

### ***1.8.3 Термодинамические функции, важные для материаловедения***

В химической термодинамике используются следующие термодинамические функции, которые соответствуют объединению I и II начал.

*Свободная энергия Гиббса*  $G$  определяет набор функций, описывающих обратимые изменения состояния при  $p = \text{const.}$ :

$$G = H - TS. \quad (1.17)$$

Здесь  $H$  энтальпия (теплосодержание), её смысл был пояснен выше соотношением (1.8),  $S$  – энтропия,  $T$  – температура.

Изменение свободной энергии Гиббса  $\Delta G$  **есть мера максимально полезной работы**, которая может совершиться при изотермическом процессе. Соответственно, соотношение

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.18)$$

показывает, что изменение теплосодержания  $\Delta H$  системы не может быть полностью превращено в полезную работу. Произведение  $T\Delta S$  называют **связанной энергией**, поскольку она ни при каких условиях не переходит в работу.

Несложными преобразованиями на основании введенных соотношений (см. [1.5]) доказывается, что *при постоянном давлении*

$$dG/dT = -S. \quad (1.19)$$

Аналогичным образом *свободная энергия Гельмгольца*  $F$  определяет набор функций, описывающие обратимые изменения состояния при  $V = \text{const.}$ :

$$F = U - TS. \quad (1.20)$$

Здесь  $U$  – внутренняя энергия,  $S$  – энтропия,  $T$  – температура. Соответственно,

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S. \quad (1.21)$$

Аналогично уравнению (1.18) *при постоянном объеме* имеем

$$dF/dT = -S \quad (1.22)$$

Условие постоянства объёма для нас представляет незначительный интерес, поскольку практически всегда постоянно давление, но не объём.

#### 1.8.4 Соотношения, важные для практических расчётов

Дальше мы будем рассматривать только термодинамические функции и функционалы при постоянном давлении. Для этого необходимо привести вид расчётных формул. Исходной величиной всегда будет служить теплоемкость  $C_p$ , характеризующая это свойство при определенной температуре. Величины  $C_p$  и функция температурной зависимости теплоемкости,  $C_p(T)$ , находятся из калориметрических экспериментов. Из них же находятся и теплоты обратимых фазовых переходов  $\Delta Q_{\text{ф.п.}}$  при соответствующих температурах  $T_{\text{ф.п.}}$ .

Используя соотношения (1.14) и (1.16), получаем для величины энтропии тела при температуре  $T$

$$S_T = S_0 + \int_0^T \frac{C_p(T)}{T} dT + \sum_i \Delta S_{i \text{ ф.п.}}, \quad (1.23)$$

в котором сумма соответствует сумме энтропий всех фазовых переходов числом  $i$ , находящихся по температуре между 0 и  $T$ , включая  $T$ . Энтропии переходов находятся как отношения теплоты каждого перехода к его температуре.

Постоянная интегрирования  $S_0$  есть энтропия тела при абсолютном нуле. На основании соотношения (1.23) и уравнения (1.19) имеем уравнение для расчёта свободной энергии тела при температуре  $T$  (давление постоянно)

$$G_T = - \int_0^T S_T dT = G_0 - S_0 T - \int_0^T dT' \int_0^{T'} \frac{C_p(T)}{T'} dT'' - \sum_i \Delta S_i \Delta T_i, \quad (1.24)$$

где  $\Delta S_i$  – энтропия  $i$ -го фазового перехода, рассчитываемая как отношение теплоты каждого перехода к температуре перехода, а  $\Delta T_i$  – интервал температур, разделяющий температуру  $T$ , для которой производится

расчёт, и температуру  $i$ -го фазового перехода (т.е.  $T-T_i$ ). Функция  $C_p(T)$  соответствует кривой теплоемкости на всех интервалах от 0 до  $T$ , где могут существовать фазы, связанные фазовыми переходами.  $G_0$  - свободная энергия тела при 0К, или постоянная интегрирования.

Математически уравнение (1.24) определяет непрерывное интегрирование функции энтропии соответственно её текущему значению, интегрирование определяется текущим значением возрастающей теплоемкости, но никак не как обычный двойной интеграл. Увеличение энтропии при фазовом переходе «тянет» за собой изменение  $G$  (вплоть до температуры расчёта  $T$ ) на величину  $-(T - T_{ф.п.}) \cdot \Delta S_{ф.п.}$ .

Именно такие расчёты стали необходимыми в конце 19-го, в начале 20-го веков. Это было связано с необходимостью нахождения изменения свободной энергии Гиббса при химических реакциях; последняя величина определяла значения констант химического равновесия, без знания которых было невозможно осуществлять технологические процессы в химических производствах. Совершенно ясно, что даже при известных величинах, определяемых из калориметрических экспериментов, остаётся неясной величина постоянной интегрирования  $S_0$ . Эта проблема породила формулировки III закона термодинамики.

### ***1.8.5 III закон термодинамики (тепловая теорема Нернста)***

Постоянную интегрирования Нернст положил равной нулю,  $S_0 = 0$  (тепловая теорема Нернста, 1906). Этот вопрос позднее был существенно разработан в работах Планка и многих других исследователей. Было показано, что определение нулевой энтропии имеет фундаментальный характер и ему придавали значение III закона термодинамики. Сегодня есть несколько формулировок этого закона. Вот одна из них:

***«По мере приближения температуры к 0 К энтропия всякой равновесной системы при изотермических процессах перестаёт зависеть от каких-либо термодинамических параметров состояния и в пределе ( $T = 0$ ) принимает одну и ту же для всех систем постоянную величину, которую можно принять равной нулю» [1.3].***

Для нас этот закон важен потому, что *стекло не является равновесной системой*, поскольку его структура *заморожена* и соответствует структуре жидкости при температуре стеклования. Стеклование – не равновесный переход, а переход, в котором нарушаются условия обратимости процесса. Поэтому при условиях действия III закона ( $T \rightarrow 0$ ) энтропия стекла *стремится не к нулю, а к конечному положительному значению*. Это соответствует тому, что в структуре стекла (при его определенной энергии) существует суперпозиция *различающихся* структурных состояний, и состояние стекла не является внутренне равновесным.

Однако не всякая система, сохраняющая структуру, соответствующую высокой температуре, является неравновесной в упомянутом смысле. Метастабильное состояние кристалла, избежавшего превращения в стабильное состояние, должно иметь нулевую энтропию, равную нулю. Метастабильное состояние, в отличие от стеклообразного состояния, *внутренне равновесно* и его энтропия должна следовать III закону. Действительно, энтропия метастабильного белого олова, которое ниже 13.2 °С должно было бы превратиться в серое, устойчивое при низких температурах, при  $T \rightarrow 0$  также стремится к нулю. Дело в том, что структура и серого олова и белого олова при  $T \rightarrow 0$  является единственной, другие структуры здесь не существуют.

В термодинамике рассматривают также одно из *следствий* II начала, а именно Принцип недостижимости абсолютного нуля («абсолютный нуль недостижим») как эквивалент III закона. По-видимому, это верное определение, но его обсуждение выходит за рамки нашего курса.

### **1.8.6 Статистический смысл отличной от нуля энтропии при абсолютном нуле**

Статистическая природа второго закона была показана Больцманом (1896). Она основывается на понятии *термодинамической вероятности*. Термодинамическая вероятность  $W$  отличается от математической [1.6]. Термодинамическая вероятность не может быть меньше единицы и определяется следующим образом. Если система образована частицами, общее число которых есть  $N$ , то общее число перестановок в системе равно  $N!$ . Однако сами частицы могут подразделяться по определенным признакам в группы. В каждую группу может входить некоторое число частиц  $N_i$ .

Внутри каждой группы также возможны перестановки, их число в каждой группе есть  $N_i!$ . Термодинамическая вероятность определена как

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots} = \frac{N!}{\prod_i N_i!}.$$

С другой стороны, энтропия системы  $S$  есть сумма энтропий составляющих её частей:  $S = \sum S_i$ . Поэтому единственный вид функциональной зависимости энтропии  $S$  от  $W$  должен иметь вид  $S = k \ln W$ . Отдельно доказывается, что  $k$  есть постоянная Больцмана  $k_B$ .

Раздел теоретической физики, занимающийся моделированием термодинамических функций веществ на основе статистической физики, называется статистической термодинамикой.

Существуют три теоретических подхода. Классическая статистическая физика рассматривает состояния, для которых вид квантового состояния

составляющих её частей несуществен. Два других варианта (статистика Бозе-Эйнштейна и статистика Ферми-Дирака) предполагают различия квантовых состояний. Первый вид статистики оперирует системами атомного характера, вторая – электронами, для которых могут быть различающиеся спиновые состояния. Ландау и Лифшиц [1.7] рассмотрели вопрос о возможностях статистической физики в отношении III закона термодинамики. Классическая статистическая физика не в состоянии решить эту проблему, такова её аксиоматика. Только квантовые статистики (здесь - именно статистика Бозе-Эйнштейна) могут объяснить *отличную от нуля энтропию* при  $T \rightarrow 0$ . Но для этого совершенно необходимо, чтобы *все микрообласти* системы имели *различающуюся энергию*, а это возможно лишь при различной структуре. Таким образом, если энтропия системы оказывается больше нуля, это значит, что при данной полной энергии системы различные её части имеют различающиеся *структуры*, существующие одновременно, но необязательно переходящие друг в друга за время наблюдения. Энтропия, равная нулю, соответствует полной одинаковости структуры различных областей системы, и энергии, связанной с этими областями. Такое возможно только для абсолютно правильных кристаллов или для квантовой жидкости (сверхтекучий гелий II), где все частицы находятся в единственном квантовом состоянии.

## 1.9 Производные термодинамических потенциалов и фазовые переходы

### 1.9.1 Первые производные термодинамических потенциалов, их физический смысл

Из приведенных выше соотношений следует [1.5], что

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p &= -S & \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V &= -S \\ \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T &= V & \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T &= -p \\ \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p &= T & \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V &= T. \end{aligned}$$

Эти производные могут рассматриваться как *независимые* определения параметров состояния. Соотношения являются основными для ряда расчетов, связанных с нахождением приращений свободной энергии в определенном интервале температур по теплоемкости (см. выше), приращений объема и др. Они не зависят ни от агрегатного состояния, ни

от равновесности системы, важно лишь, чтобы измерения указанных производных производились в условиях обратимости.

### 1.9.2 Вторые производные термодинамических потенциалов (соотношения Максвелла), их физический смысл

Здесь без вывода приводятся уравнения для некоторых вторых производных, имеющих большое практическое значение.

$$-\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right) = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T};$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\kappa_T \cdot V, \text{ где } \kappa_T \text{ – изотермическая сжимаемость};$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}\right) = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha \cdot V, \text{ где } \alpha \text{ – коэффициент объёмного}$$

термического расширения.

Последнее соотношение известно как одно из соотношений Максвелла.

Вторые производные других термодинамических потенциалов пока практического интереса не представляют.

В отличие от первых производных, вторые производные определяют *реальные свойства*, измеряемые в *независимых* экспериментах (их называют термодинамическими *коэффициентами*). Теплоёмкость измеряется в калориметрах различной конструкции, упругость (сжимаемость) рассчитывается из упругих постоянных, находимых, к примеру, по измерениям скоростей звука, а коэффициент термического расширения находится дилатометрически. Естественно, что они чрезвычайно важны для материаловедения.

### 1.9.3 Фазовые переходы I и II рода

Фазовые переходы (ф.п.) **I рода** соответствуют *фазовым равновесиям*, при которых одна фаза переходит в другую при скачкообразном изменении и объема и энтропии – первых производных свободной энергии, - а также - теплосодержания. Условие равновесия соответствует тому, что обе фазы при заданных параметрах равновесия (например, давлении и температуре) могут сосуществовать одновременно сколь угодно долго. Например, кристалл сосуществует с жидкостью при температуре плавления, но плотность кристалла другая, чем плотность жидкости. Свободные энергии сосуществующих фаз равны, однако кривые, определяющие ход свободных энергий, *пересекаются* в точке перехода.

Обе фазы имеют структуры, которые не могут *постепенно* переходить одна в другую. При ф.п. I рода непременно претерпевают скачкообразные изменения именно *первые* производные термодинамического потенциала.

Величины теплот ф.п. I рода обычно невелики. Например, для плавления кристобалита ( $\text{SiO}_2$ ) при 2000K это всего 8 кДж/моль. Энергия разрыва химических связей в моле  $\text{SiO}_2$  составляет 1800 кДж/моль. Поэтому неправильно объяснять эффект плавления разрывом связей. Теплота идёт на *изменение конфигурации* в расположении атомов (изменяется структура), причем даже это изменение незначительно, так как сама энтропия плавления тоже невелика ( $\Delta S_{\text{пл.}} = 8000 \text{ Дж/моль}/2000\text{K} = 4 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$ ). Возможно, при плавлении и происходит разрыв связей, что определит скорость разрушения кристалла, но эти связи тут же восстанавливаются в новой структурной конфигурации.

Фазовые переходы **II** рода *не соответствуют равновесию* между фазами, хотя свободные энергии фаз одинаковы. Одна фаза (обычно характеризующаяся более низкой симметрией структуры) при понижении температуры *постепенно* изменяет параметры, характеризующие эту симметрию, и в некоторой точке эти параметры становятся соответствующими другой кристаллической структуре. Типы решеток должны соответствовать такой возможности. Области ниже точки ф.п. и выше неё отличаются *разными* свойствами, которым соответствуют разные величины термодинамических коэффициентов (теплоемкостью, сжимаемостью и коэффициентом термического расширения). Поэтому в точке фазовых переходов II рода непременно происходит *скачкообразное изменение вторых производных* термодинамических потенциалов, а первые производные (объем, энтропия) изменяются непрерывно. В точке ф.п. II рода кривые свободных энергии обеих фаз *касаются* друг друга (их энтропии одинаковы). При более низкой температуре устойчива одна фаза, при более высокой она имела бы более высокую свободную энергию или обе кривые сливались бы. Термодинамическая теория таких переходов была сформулирована П.Эренфестом в 1933 г. [1.8].

Стеклование напоминает ф.п. II рода. Однако это сходство внешнее. При стекловании температура стеклования может быть в принципе любой, она зависит от соотношения скорости охлаждения стеклообразующего расплава и времени релаксации структуры (или температурной зависимости вязкости). В стекле замораживается та структура жидкости, которая в процессе охлаждения не успела измениться и тело поэтому приобрело признаки твердого состояния. При ф.п. II рода температура обратимого перехода фиксирована для данного давления и сами состояния являются абсолютно устойчивыми, каждое в своей области температуры и давления.

Студентам рекомендуется более подробно ознакомиться с этими вопросами во вводном курсе [1.9].

## Литература к разделу 1

- 1.1 В.А.Киреев, Курс физической химии, 3-е изд., перераб. и доп. , М., Химия, 1975.
- 1.2 P.Duhem, Théorie thermodynamique de la viscosité, du frottement et des aux équilibres chimiques, Paris, A. Hermann, 1882.
- 1.3 И.П.Базаров, Термодинамика, Высшая школа, М. 1983.
- 1.4 R.Clausius, Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie, Abt. II, Braunschweig, F. Vieweg, 1867.
- 1.5 Э.А.Мелвин-Хьюз, Физическая химия. Книга 1. Изд. иностранной литературы, М. 1962.
- 1.6 С.Глестон, Теоретическая химия. Изд. иностранной литературы, М. 1950.
- 1.7 Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, Теоретическая физика. Статистическая физика. Часть I, 3-е изд., испр., М.: Наука., 1976.
- 1.8 P.Ehrenfest, Proc. Acad. Amsterdam, 1933, v. 36, № 2, 153.
- 1.9 С.В.Немилов, Оптическое материаловедение: Физическая химия стекла. Изд-во СПб ГУ ИТМО. Санкт-Петербург, 2009.

## 2. КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СТЕКЛОВАНИЯ

### 2.1 Основы кинетической теории стеклования

#### 2.1.1 Некоторые особенности структуры жидкостей

Жидкость характеризуется обычно способностью принимать форму сосуда, в которую она помещена, обычно она имеет меньшую плотность, чем кристалл того же состава. Подвижность частиц жидкости связывается с небольшой вязкостью. Эти «органолептические», чувственные признаки неточны. В предыдущем курсе [1.9] мы определили стеклообразное состояние в рамках термодинамики как *неравновесное состояние переохлажденной жидкости, характеризующееся (за период наблюдений) механическими свойствами твердого тела.*

Трудность создания теории возникновения стеклообразного состояния всегда объяснялась недостатком сведений о структуре жидкости, которая при охлаждении образует стекло. В разные исторические периоды эту способность относили к самым разным обстоятельствам - либо к наличию направленных ковалентных связей, либо к образованием сложных молекулярных комплексов, кластерных структур. Существовали теории, сводящие стеклование к критическому уменьшению удельного объема при охлаждении, к наличию определенного числа валентных электронов на

атомах, образующих систему, с особенностями дефектов химических связей и т.д.

Естественно, что всегда было заманчиво воспользоваться наиболее общими чертами структуры жидкости для того, чтобы создать наиболее простую теорию. Молекулярная физика жидкого состояния чрезвычайно сложна [2.1], однако можно выделить некоторые самые важные моменты, чтобы определить специфику структуры жидкости самыми простыми образами и терминами. Тем самым мы делаем возможным сформулировать весьма простой математический аппарат и найти следующие из такого описания соотношения, проверяемые экспериментом и справедливые в подавляющем большинстве случаев, если не всегда. Естественно, сказанное относится только к явлениям стеклования, мы не ставим задачу столь же просто описать все свойства жидкого состояния. Обобщая сказанное в предыдущем курсе, такими общими чертами строения жидкостей являются следующие моменты.

- Характер химического взаимодействия в жидкостях может быть любым. Между частицами могут существовать ионные, ионно-ковалентные, водородные, металлические, ван-дер-ваальсовы связи, характеризующиеся самыми разными силовыми постоянными, энергиями и характером пространственной направленности. Такие же связи могут существовать и в кристаллах. Однако принципиальная разница структуры кристаллов и жидкостей состоит в наличии периодической структуры (в кристаллах) и в отсутствии таковой (дальнего порядка) - в жидкостях.
- Таким образом, при описании структуры жидкости мы должны вводить в рассмотрение некоторый *параметр порядка* ( $\xi$ ), он может иметь разный физический смысл для каждой конкретной системы, но в отличие от кристалла, он может меняться с температурой, давлением, со временем, при действии различных полей и других причин. Именно такой «изменяемый» параметр отличает структуру жидкости от структуры кристалла.
- *Изменчивость параметра порядка* может отражаться в *непостоянстве молекулярных координат во времени*. Причина такого непостоянства состоит в перескоках частиц из одного положения в другие за время наблюдения, что объясняет явление *диффузии*. Движущими силами диффузии могут быть созданные извне причины – разность концентраций, давления, и пр. Диффузия может иметь причиной и локальные флуктуации температуры, давления, параметров порядка, быть спонтанным процессом. Если частицы имеют несимметричную форму, они могут менять взаимную *ориентацию*, это тоже структурное изменение (с ним связан процесс *ориентационной диффузии*).

- Непостоянство координат может происходить из-за *образования ассоциатов* молекул (структурных групп), кластеров, которые при изменении параметров состояния системы и времени могут иметь не диффузионную природу, а регулироваться некоторыми константами равновесия, как, например, гидратные оболочки вокруг ионов в растворе и др..
- Структура жидкости отличается от структуры кристалла существованием *пустот структуры*, незанятых (свободных) положений, «дырок». Сам этот факт не подлежит сомнению, поскольку в подавляющем большинстве случаев (за исключением, например, воды), плотность жидкости ниже таковой кристалла. Дырки могут исчезать и возникать, они подвижны и очень существенны в процессах вязкого течения и диффузии, облегчая их. Таким образом, дырки составляют элемент структуры, специфичный для жидкого состояния (в кристаллах тоже есть дефекты, дислокации, но их природа и роль в свойствах несколько иная).
- В жидкостях, как и в кристаллах, перескок любой частицы (атома, молекулы) из одного положения в другое требует преодоления потенциального барьера  $\Delta g^\ddagger$ , называемого свободной энергией активации, поскольку величина барьера соответствует работе, которую нужно совершить частице, чтобы взобраться на вершину потенциального барьера. При этом частица преодолевает сопротивление окружающей среды, чтобы разорвать связи с непосредственными «старыми» соседями и установить новые (такие же связи) с «новыми» соседями. При этом происходит смещение частицы и структура изменяется. Поскольку вероятность такого события за единицу времени пропорциональна  $\exp(-\Delta g^\ddagger/k_B T)$ , с понижением температуры такие перестройки структуры становятся всё реже и реже, что может, наконец, сделать их вообще не замечаемыми в течение наблюдения. Величина барьера  $\Delta g^\ddagger$  зависит от самой структуры вещества, от характера химических связей, от реально действующего вида потенциала взаимодействия между частицами. Поэтому все перечисленные выше *изменения структуры*, происходящие из-за изменения температуры или давления, и специфичные для жидкого состояния, могут оказывать влияние на величину  $\Delta g^\ddagger$  и на скорость изменения структуры. *Таким образом, все структурные изменения в жидкостях имеют активационную природу и развиваются во времени.*

Сказанное выше – только общая характеристика возможных в принципе изменений структуры в жидком состоянии. В подавляющем большинстве случаев природа конкретных изменений структуры остаётся неизвестной. Поэтому теория жидкостей, которая используется при построении теории образования стекла (теория стеклования), вводит

*обобщенный параметр структуры.* Если на самом деле существует несколько структурных параметров, то их можно разделить на две группы. В первую группу входят те структурные изменения, результирующее проявление которых на нескольких свойствах можно связать однозначными математическими зависимостями. Это эквивалентно *единственному* структурному параметру. Если происходят изменения структуры, приводящие к некоррелирующим изменениям свойств, то говорят о *множественности* структурных параметров (их может быть два или более). Позднее этим понятиям будет дано математическое определение (уравнение (3.26)).

### 2.1.2 Проявление стеклования на свойствах

Экспериментально температура стеклования  $T_g$  находится как координата точки пересечения экстраполированных температурных зависимостей свойств (теплосодержания, объема и др.) стекла и стеклообразующей

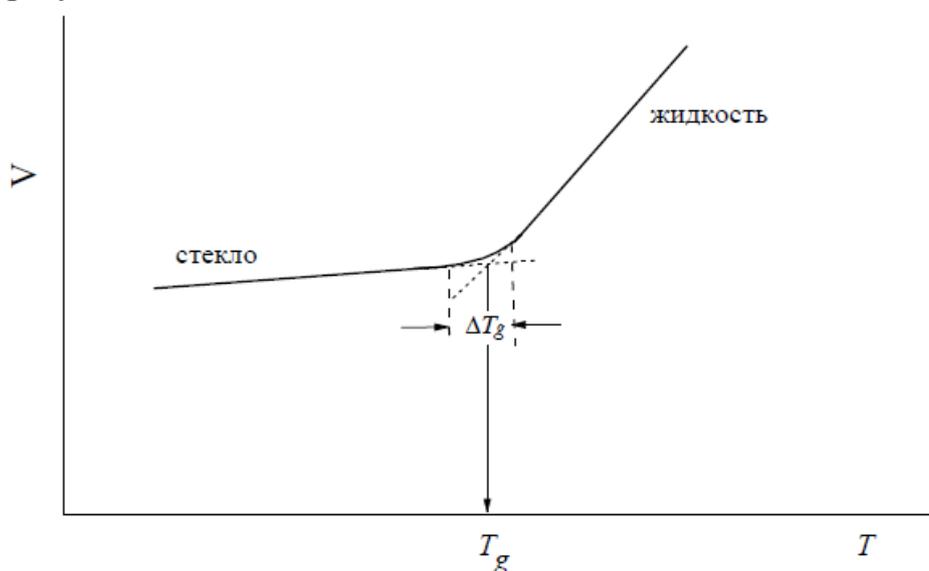


Рис. 2.1 Изменение объема при переходе жидкость – стекло в процессе охлаждения.

жидкости (рис. 2.2); с уменьшением скорости охлаждения  $q$  значение  $T_g$  смещается в сторону меньших температур (см. курс [1.9]), рис. 2.2.

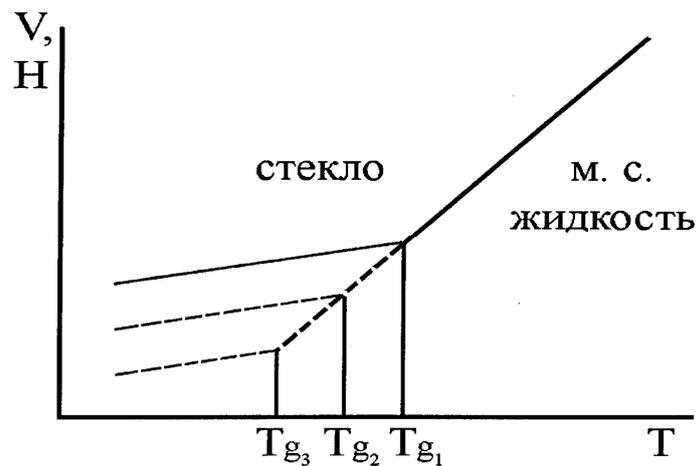


Рис. 2.2 Последовательность температур стеклования  $T_{g1} > T_{g2} > T_{g3}$  соответствует последовательности уменьшения скоростей охлаждения метастабильной жидкости ( $q_1 > q_2 > q_3$ ).

Реально линии изменения свойств при переходе от жидкости к стеклу и от стекла к жидкости (после нагревания стекла) являются плавными и не совпадают (рис. 2.3).

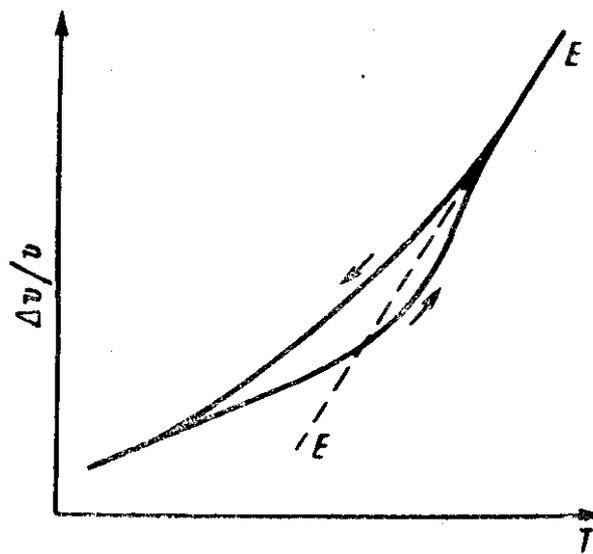


Рис. 2.3 Изменение относительного объема в области стеклования при охлаждении и нагревании.  $EE'$  - равновесная температурная зависимость объема жидкости [2.2]

Появление состояния стекла Саймоном [2.3] объяснялось замораживанием структуры расплава в очень узкой области температур  $\Delta T_g$ , включающей  $T_g$ . Выше окрестности  $T_g$  температурная зависимость свойств существенно определяется температурной зависимостью исходной

структуры расплава, ниже неё структура заморожена и структурный вклад в величину коэффициента термического расширения и других свойств исчезает. Такого типа зависимости характерны и для других, в том числе и кинетических свойств – вязкости, электропроводности и др. [2.4; 2.5].

Саймон по существу использовал понятие структурного порядка жидкости, который при её охлаждении непрерывно увеличивается и затем замерзает. Изменения свойств *внутри* интервала стеклования, включающем  $T_g$ , не могут рассматриваться как характеризующие ни структуру стеклообразующей жидкости, ни стекла, поскольку это – область *переходных* состояний, и она не даёт характерных значений свойств ни для исходной жидкости, ни для стекла. Стеклование в точке  $T_g$  представляет лишь удобную идеализацию для решения ряда теоретических и экспериментальных вопросов.

Значение вязкости при температуре стеклования принято оценивать исходя из известного соотношения Максвелла [2.6]

$$\eta = F_{\infty} \cdot \tau. \quad (2.1)$$

Оно было введено Максвеллом как *постулат*, вводящий экспоненциальный закон релаксации упругих напряжений, создаваемых в теле, и проявлению его текучести (ньютоновской вязкости). В нём величина мгновенного модуля сдвига  $F_{\infty}$  мало изменяется с температурой, и, в соответствии с современными данными, для оксидных стекол при температуре стеклования он всего на 3-5% меньше, чем при комнатной температуре. Время структурной релаксации обычно считают совпадающим со временем релаксации в уравнении (2.1).

На уровне качественных оценок при  $T_g$  обычно соотносят вязкость  $\eta \approx 10^{12}$  Па·с. Это понятно, поскольку для наиболее распространенных в практике оксидных стекол  $F_{\infty} \approx 25$  ГПа, а значения  $\tau$  в этой области температур примерно равны  $10^2$  с. Такие оценки сейчас весьма распространены и, очевидно, качественно оправданы.

Теория образования стекла (теория стеклования) исходит из релаксационного механизма изменения структуры жидкости и взаимоотношения величин скорости изменения структуры и скорости охлаждения. Существует два основных варианта кинетической теории стеклования.

### **2.1.3 Теория стеклования Волькенштейна-Птицына**

Волькенштейн и Птицын [2.7; 2.8] разработали молекулярно-кинетическую теорию стеклования исходя из модели двух состояний. Она явилась основой всех последующих теорий стеклования, которые ставили целью количественное описание изменения свойств при охлаждении системы ниже  $T_g$  и при последующем нагревании. Поэтому основные

черты этой теории и математические приёмы введения переменных в более поздних теориях такого рода неоднократно повторялись. Теория использует также основные положения термодинамического приближения к описанию неравновесных состояний Де Донде [2.9].

Релаксационные процессы в стеклующихся жидкостях рассматриваются в теории [2.8] на основании уравнений, описывающих переходы единиц структуры из одного энергетического состояния в другое. Возможность таких процессов, конкретное существо которых не уточнялось, по мнению авторов теории, может служить признаком структуры жидкого состояния. Выше мы обсуждали правомерность такого допущения.

Возбужденные состояния возникают и исчезают по механизму реакций 1-го порядка (экспоненциальный «дебаевский» релаксационный закон). Их число  $\nu$  в равновесной жидкости обозначено как  $\nu_e$ . Число возбужденных состояний является по существу параметром порядка стеклообразующей системы  $\xi$ . Такое определение было использовано Пригожиным и Дефеем при термодинамическом анализе возникновения стекла как неравновесного состояния жидкости [2.10], см. ниже раздел 3.1. Если изменяется температура системы и структура жидкости ещё не равновесна, но стремится к равновесной, мгновенное значение числа возбужденных состояний определено результатом предшествующей суперпозиции процессов их возникновения и аннигиляции. Разность числа равновесных возбужденных состояний ( $\nu_e$ ) и возбужденных состояний, существующих в каждый момент времени для неравновесного состояния ( $\nu$ ) определяет скорость их изменения в соответствии с соотношением

$$\frac{\partial \nu}{\partial t} = -\frac{1}{\tau_{\text{ср}}} (\nu - \nu_e). \quad (2.2)$$

Скорости обоих процессов, будучи экспоненциально зависящими от температуры, имеют немного отличающиеся величины потенциальных барьеров. Отклонение концентраций  $\nu$  от равновесного значения определяет и меру термодинамического сродства системы к равновесию<sup>3</sup>. При изменении температуры происходит изменение баланса частиц в активном и в замороженном (не успевшем перейти к равновесию) состояниях. Поэтому далее авторы вводят скорость изменения температуры как  $|dT/dt| = q$ . Описание баланса активных («жидкостных») и неактивных («замороженных») частиц производится на основании именно этого определения, но переменная  $t$  при этом рассматривается как функция температуры и производная  $\nu$  по времени заменяется производной по температуре:

$$\frac{\partial \nu}{\partial T} = -\frac{1}{q\tau_{\text{ср}}} (\nu - \nu_e). \quad (2.3)$$

<sup>3</sup> В более поздних работах этому параметру давали другое буквенное обозначение, но это не меняло физического существа.

В результате весьма трудоемкого математического анализа оказалось, что равновесный баланс частиц существенно изменяется только в довольно узком интервале (в полосе) температур. Это проявляется в том, что при охлаждении в его пределах скорости аннигиляции активных частиц проходят через максимум и исчезают по ходу времени. Положение максимума скорости «замерзания» структуры и быстрого прекращения этого процесса находится чуть ниже  $T_g$ , определенной по Саймону, но в полосе  $\Delta T_g$  (рис. 2.1). Напротив, скорости восстановления числа активных частиц при нагревании постепенно возрастают от бесконечно малых значений в замороженном состоянии до полного завершения этого процесса в состоянии, соответствующем жидкости. Критерием стеклования в процессе охлаждения служит соотношение, полученное на основании математического решения задачи отыскания максимума функции, описывающей скорость замерзания структуры,

$$|q| \cdot \tau_{cnp} = \frac{1}{\psi(T_g)}. \quad (2.4)$$

Здесь  $\frac{1}{\psi(T_g)}$  определено авторами как *полоса* температур, характеризующая интервал перехода от жидкости к стеклу в процессе охлаждения. Для процесса нагревания получается аналогичное соотношение с аналогичным смыслом входящих в него величин. По существу правая часть уравнения (2.4) – это *масштабный фактор*, который вводит величину изменения температуры, которой соответствует определенное изменение времени релаксации, необходимое для появления стекла. Авторы впервые теоретически получили, что этот фактор мало зависит от температуры стеклования и равен отношению  $k_B \cdot T_g^2 / u$ . Здесь  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $u$  – энергия активации процесса структурной релаксации;  $\frac{1}{\psi(T_g)}$  составляет несколько градусов. Волькенштейн и Птицын полагали также, что структура стекла определена замораживанием *нескольких независимых структурных* параметров и возможно раздельное замораживание каждого из них. Соотношение (2.4) - наиболее важный момент этой теории.

Теория [2.8] количественно адекватна эксперименту, так как описывает *гистерезис* изменений свойств при нагревании и при охлаждении при подборе постоянных.

Примеры экспериментальных кривых и результатов таких расчётов приведен на рис. 2.4, 2.5 и 2.6. На рис 2.5 приведены значения структурного параметра  $v$ . Объем пропорционален этому параметру. На рис.2.6 приведены температурные зависимости этого параметра в зависимости от скоростей нагревания. Касательные к этим кривым соответствуют коэффициенту объемного термического расширения. Легко

убедиться, что изменения коэффициента расширения соответствуют типу кривых рисунка 2.4.

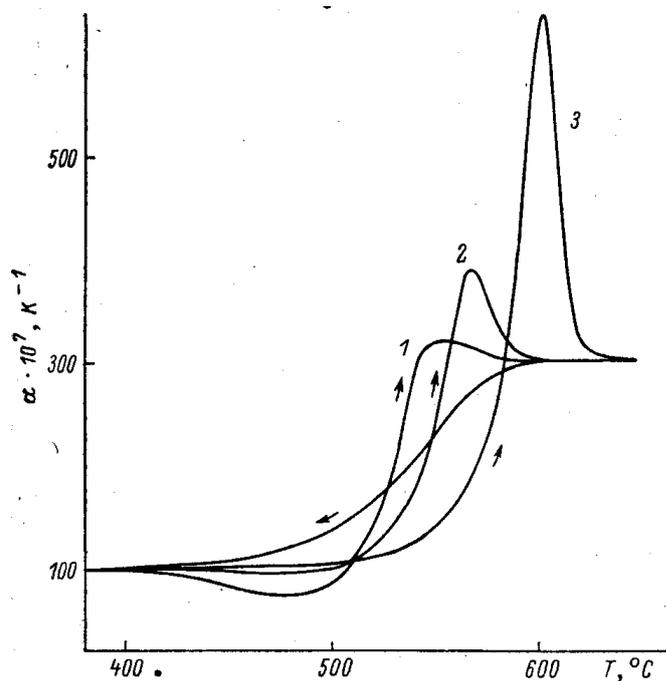


Рис. 2.4 Реальное изменение коэффициента термического расширения в области стеклования, если стекло получали при скорости охлаждения 3 К/мин, а нагревали со скоростями (К/мин) 0.15; 3 и 60 (обозначения 1, 2 и 3), см.[2.2].

Очень существенно, что согласно этой теории наиболее сопоставимые результаты изучения стеклования как в режиме охлаждения расплава, так и нагревания стекла получаются при равенстве абсолютных значений

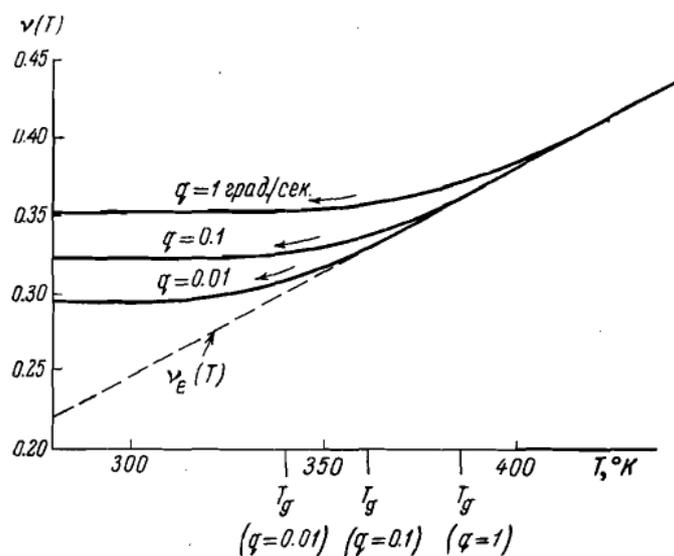


Рис. 2.5 Рассчитанные значения структурного параметра (объем пропорционален ему) для различных скоростей охлаждения [2.8]. Стрелка внизу показывает равновесное изменение параметра для жидкого состояния.

скоростей охлаждения и нагревания и при отсутствии промежуточного термостатирования стекла перед его нагреванием. Обычно значения  $T_g$ , полученные в режиме охлаждения, ниже значений, полученных при нагревании.

Справедливо отметить, что соотношение вида (2.4) было предложено ещё в 1951 г. Бартневым на основании собственного эксперимента как *эмпирическое* [2.11].

Релаксационная модель стеклования полностью соответствуют качественному подходу к проблеме стеклования, предложенному Саймоном [2.3], и составляет основу современной кинетической теории стеклования.

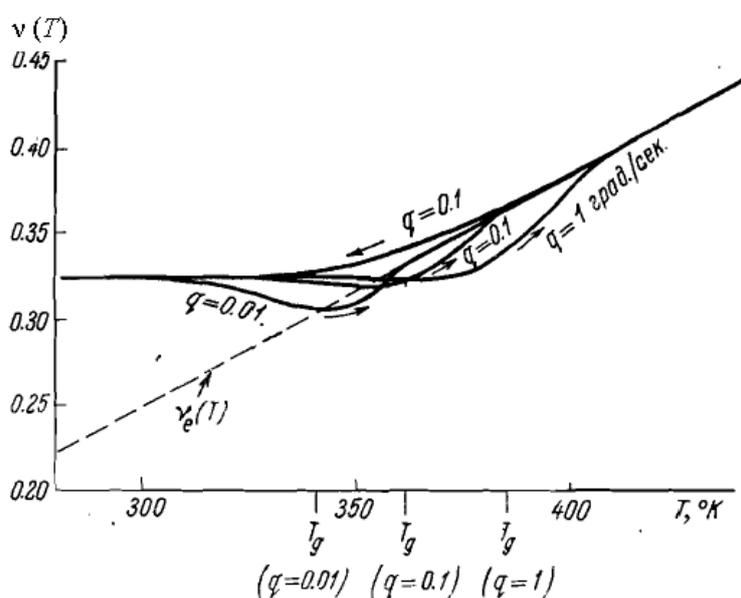


Рис. 2.6 Рассчитанные в [2.8] кривые изменения структурного параметра при нагревании с различными скоростями стекла, полученного при скорости охлаждения  $q = 0.1$ .

#### 2.1.4 Релаксационная теория Леонтовича-Мандельштама

Теория Леонтовича и Мандельштама с первого взгляда не имеет отношения к проблеме стеклования жидкостей. Спецификой оригинальных работ этих авторов [2.12; 2.13], которые предшествовали появлению теории Волькенштейна и Птицына, является рассмотрение периодического (синусоидального) механического воздействия на *равновесную* жидкость, которое создаётся звуковой волной с частотой  $\omega$ . Это воздействие создаёт области локального уплотнения и разряжения, характеризуемые отклонениями плотности ( $\Delta\rho$ ) от средней по системе, отклонениями температуры ( $\Delta T$ ) и структурного параметра ( $\Delta\xi$ ) от их

равновесных значений. Соответствующие этим отклонениям увеличения свободной энергии относительно равновесного состояния выражаются обычным способом с использованием разложения избыточной свободной энергии в ряд Тейлора и вторых производных свободной энергии (включая и смешанные) по температуре, давлению, структурному параметру. Скорость релаксации при возвращении в равновесное состояние регулируется величиной избыточной свободной энергии (сродства) или величиной отличия структурного параметра от его равновесного значения. Скорость релаксации обратно пропорциональна времени релаксации, последнее является структурно-чувствительным параметром. Время релаксации в свою очередь зависит от второй производной свободной энергии системы по структурному параметру. В этой теории также как и в более поздней теории Волькенштейна-Птицына, релаксация описывается законом Дебая.

В обобщенном виде соотношение теории Леонтовича-Мандельштама, описывающей возникновение твердоподобного состояния жидкости, имеет следующий вид [2.14; 2.15; 2.16]:

$$P = P_{\infty} \pm \frac{\Delta P}{1 + \tau_{cmp} \cdot \partial/\partial t} \quad (2.5)$$

Здесь  $P_{\infty}$  - значение свойства, соответствующее твёрдоподобному поведению жидкости,  $\partial/\partial t$  - оператор, определяющий временной режим воздействия на систему, Величину  $P_{\infty}$  наблюдают в случае мгновенного (или близкого к мгновенному воздействию на систему (скорость изменения давления или температуры  $\partial/\partial t$  очень велика и произведение  $\tau_{cmp} \cdot \partial/\partial t \gg 1$ ).  $\Delta P$  - вклад в величину свойства, вносимый структурными изменениями, имеющими релаксационный характер (релаксационный вклад). Этот вклад реализуется, когда скорость изменения параметра состояния  $\partial/\partial t$  мала и время релаксации сравнительно невелико, и произведение  $\tau_{cmp} \cdot \partial/\partial t \ll 1$ . Поскольку твердоподобное состояние жидкости в современных представлениях соответствует стеклообразному состоянию, эта теория справедлива и для описания стеклообразного состояния. Очевидно, что температура стеклования зависит от соотношения времени релаксации (оно более быстро, чем экспоненциально, увеличивается с понижением температуры) и от скорости (частоты) воздействия на жидкость. Условием появления стеклообразного состояния в этом варианте кинетической теории стеклования по Немилову [2.14] является соотношение  $\tau_{cmp} \cdot \partial/\partial t \approx 1$  или, более определенно,

$$\tau_{cmp} \cdot \partial/\partial t = 1 \quad (2.6)$$

Если оператор  $\partial/\partial t$  соответствует частоте  $\omega$  внешнего (например, температурного, механического) гармонического воздействия на систему, то условие стеклования записывается как

$$\omega \cdot \tau_{cmp} = 1 \quad (2.7)$$

Очевидно, что быстрота изменения времени релаксации с температурой для состояний метастабильной жидкости намного выше температуры стеклования значения не имеет, поскольку в жидкости структура однозначно следует изменению температуры. При понижении температуры время релаксации возрастает и, как только наступает примерное равенство  $\tau_{cmp} \cdot \partial/\partial t \approx 1$ , при дальнейшем понижении термодинамической температуры становится возможным полное замораживание структуры. Таким образом, в соответствии с соотношением (2.5), аналогичному дисперсионному соотношению в описании частотной зависимости механических потерь, переход от равновесной жидкости к стеклу реализуется не в точке  $T_g$ , а внутри некоторого интервала температур. Соотношения (2.5)-(2.7) весьма наглядны и потому удобны для понимания физической сущности появления замороженного состояния.

В теории Леонтовича - Мандельштама оператор  $\partial/\partial t$  соответствует некоторой частоте внешнего воздействия на систему. Он совпадает с частотой  $\omega$ , если воздействие может быть представлено синусоидальным (колебательным) процессом. Таким является воздействие акустических колебаний; именно такому воздействию и посвящены оригинальные статьи авторов теории [2.12; 2.13]. В работе Немилова [2.17] показано, что явление стеклования в рамках обеих теорий (Волькенштейна и Птицына и Леонтовича-Мандельштама) описывается одинаково.

Поскольку скорость охлаждения  $q$  имеет размерность, схожую с размерностью частоты, но периодическим процессом не является, возможность сведения линейной скорости охлаждения к гармоническому воздействию требует пояснений. Предположим, что имеет место периодическое изменение температуры в соответствии с синусоидальным законом

$$T = \Delta T_0 \sin(\omega t), \quad (2.8)$$

рис. 2.7. Часть синусоиды на весьма широком отрезке  $t$ , соответствующем  $\frac{3}{4}\pi \leq \omega t \leq \frac{5}{4}\pi$  (и на аналогичных ему), с большой точностью может рассматриваться как линейная зависимость  $T$  от времени. На этом отрезке изменение температуры составляет примерно  $\Delta T_0$ . Именно такой вариант предполагался ранее Немиловым [2.14; 2.18].

Действительно, скорость изменения температуры выражается элементарно просто после дифференцирования соотношения (2.8) при  $\omega = \text{const}$  как  $dT/dt = \Delta T_0 \cdot \omega \cdot \cos(\omega t)$ .

Тогда для,  $\omega t$ , кратных  $\pi$ , (внутри указанных пределов изменений  $\omega t$ )  $|\cos(\omega t)| = 1$  и

$$\omega = (\Delta T_0)^{-1} \cdot |dT/dt|. \quad (2.9)$$

Если обозначить  $|dT/dt| = q$ , а  $\omega$  - как оператор  $\partial/\partial t$  в теории Леонтовича-Мандельштама, то в рамках сделанного приближения

$$q = \omega \cdot \Delta T_0. \quad (2.10)$$

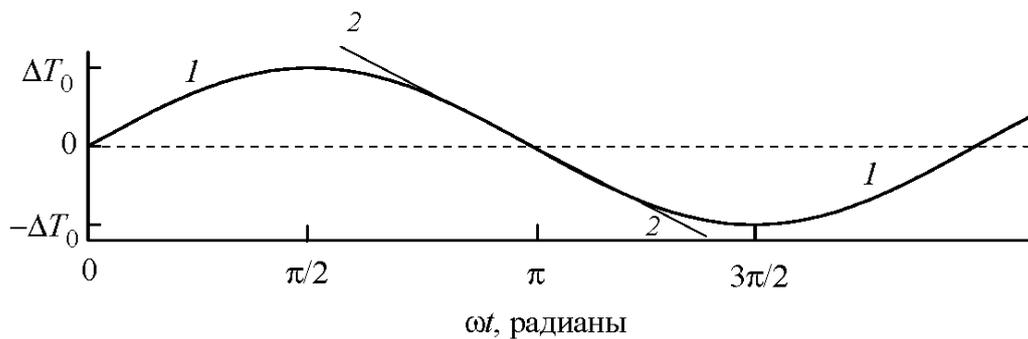


Рис. 2.7 К объяснению взаимосвязи между периодическим изменением температуры и его приближением в виде линейной функции на определенных отрезках. 1- синусоида, уравнение (2.8); 2- линейные части кривой как соответствующие приближению  $dT/dt = \Delta T_0 \cdot \omega \cdot \cos(\omega t)$ , см. текст.

Выражение для связи скорости охлаждения расплава  $q$  и величины времени релаксации структуры  $\tau_{cmp}$  при температуре стеклования  $T_g$  при подстановке в уравнение (2.7) выражения для  $\omega$  из уравнения (2.10) выглядит как

$$|q| \cdot \tau_{cmp} = \Delta T_0. \quad (2.11)$$

Это соотношение совпадает с уравнением теории Волькенштейна и Птицына (уравнение (2.4)). Здесь  $\Delta T_0$  есть *масштабный фактор*, который позволяет приближенно рассматривать линейное снижение температуры в полосе  $\Delta T_0$  как часть растянутого периодического процесса с частотой  $\omega$ . Поскольку за пределами интервала стеклования  $\Delta T_g$  внешнее воздействие на систему с частотой  $\omega$  никаких изменений в системе не оставляет,  $\Delta T_0$  имеет смысл величины *полосы* температур, в которой реально происходит стеклование. Действительно, при высоких температурах системы, когда периодические изменения  $\Delta T_0$  не попадают в условие (2.9), жидкость находится в метастабильном состоянии и все локальные изменения  $T$  никак не проявляются на её свойствах, так как замораживания состояния не происходит, все области системы возвращаются к равновесному состоянию (условие  $\tau_{cmp} \cdot \omega \ll 1$ ). При низких температурах выполняется условие  $\tau_{cmp} \cdot \omega \gg 1$  и периодические изменения  $\Delta T_0$  не возвращают систему в состояние метастабильной жидкости. В промежуточном интервале температур, когда термодинамическая температура системы снижается и соответствует приближению к условию  $\tau_{cmp} \cdot \omega = 1$ , система захватывается в частично замороженное состояние, которое с понижением термодинамической температуры совсем не возвращается в состояние метастабильной жидкости. Эти изменения качественно поясняет рис. 2.7.

Очевидно, что полностью замороженное состояние появляется при температурах чуть ниже соответствующих условию  $\omega \cdot \tau_{cmp} = 1$  и  $T_g$  в

принятом определении (рис. 2.1). Это согласуется с теорией Волькенштейна-Птицына.

При прохождении звуковой волны действительные локальные изменения существенно сложнее. Происходит изменение скорости распространения колебаний, увеличивается их поглощение, различные компоненты локальной деформации (сдвиговые, продольные, объемные) изменяются в своём соотношении, в результате свойство, которое измеряют, изменяется существенно (по соотношению (2.5) на величину  $\Delta P$ ).

Воздействие на систему, естественно, может и не быть синусоидальным, но оно должно быть периодическим и непрерывным. Например, это может быть периодическое воздействие с переменным знаком функции на чередующихся отрезках линейной зависимости (типа «пилы»).

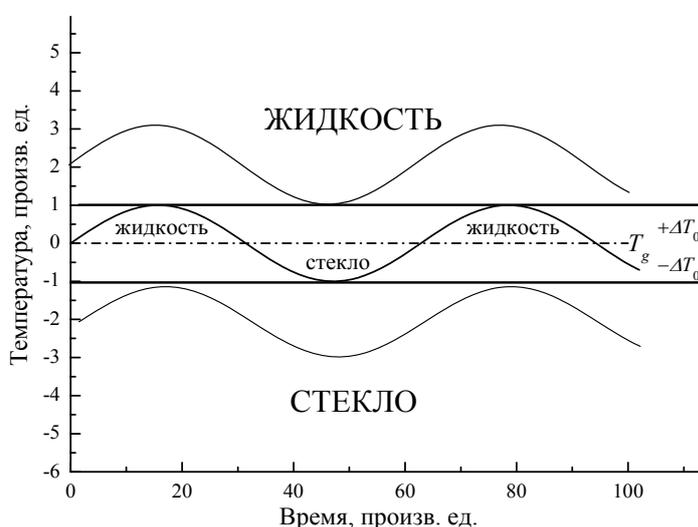


Рис. 2.7 Иллюстрация возникновения и исчезновения стеклообразного состояния при периодическом изменении температуры жидкости.

Условия:  $\omega\tau_{стр} \ll 1$  (наверху, высокая температура, состояние жидкости не меняется);  $\omega\tau_{стр} = 1$  (в середине рисунка, температура соответствует  $T_g$ ; метастабильная жидкость переходит в состояние стекла, но затем возвращается в исходное);  $\omega\tau_{стр} \gg 1$  (внизу, состояние стекла не меняется). Во всех случаях частота  $\omega$  не изменяется, с понижением температуры возрастает только  $\tau_{стр}$ .

Согласно Леонтовичу и Мандельштаму, природа возникновения твердоподобного состояния должна описываться в системе нескольких переменных, термодинамических — температуры и давления, и структурных, последних также может быть несколько.

## 2.2 Вязкость при температуре стеклования

### 2.2.1 Общий вид кинетического критерия стеклования, найденный с использованием уравнения Максвелла

Величина вязкости при температуре стеклования до недавнего времени оценивалась на основании эмпирического соотношения [2.19]

$$\lg \eta = a - \lg q, \quad (2.12)$$

где  $a$  для каждого стекла постоянная величина и зависит от изучаемого свойства, а  $\eta$  – равновесная вязкость стеклообразующей жидкости, соответствующая  $T_g$ . Считалось, что при скорости охлаждения 3 К/мин вязкость при стекловании соответствует  $10^{12}$  Пас. Однако экспериментальных доказательств для этого утверждения не хватало и высказывалось мнение, что этому значению вязкости должна соответствовать скорость охлаждения около 20 К/мин [2.20].

Совершенно очевидно, что условие стеклования в теории Волькенштейна-Птицына (уравнение (2.4)) полностью соответствует условию стеклования в теории Леонтовича-Мандельштама (уравнение (2.11)) и результат обеих теорий имеет один физический смысл.

Поэтому можно ввести их единое обозначение и взаимосвязь скорости охлаждения  $q$  и  $\tau_{cmp}$  выразить общим соотношением

$$q \cdot \tau_{cmp} = \delta T_g. \quad (2.13)$$

Если мы примем соотношение Максвелла (2.1) и отождествим характеристическое время упруго-вязкой релаксации  $\tau$  с  $\tau_{cmp}$ , то соотношение между вязкостью при температуре стеклования и скоростью охлаждения  $q = |dT/dt|$  с использованием уравнения (2.12) принимает вид [2.17]

$$\eta = \frac{F_\infty \cdot \delta T_g}{q}, \quad (2.14)$$

что после логарифмирования соответствует

$$\lg \eta = \lg F_\infty + \lg \delta T_g - \lg q. \quad (2.15)$$

Таким образом, постоянная  $a$  в уравнении (2.12) равна  $\lg F_\infty + \lg \delta T_g$ . Она действительно зависит от структуры, потому что от неё зависит мгновенный модуль сдвига  $F_\infty$ . Зависимость  $\delta T_g$  от вида стеклообразующей жидкости будет пояснена ниже.

### 2.2.2 Нахождение $\delta T_g$ и связь этого параметра со структурой стеклообразующей жидкости

Волькенштейн и Птицын показали, что величина  $(\Psi(T_g))^{-1}$  в уравнении (2.4) пропорциональна отношению квадрата температуры стеклования к энергии активации  $u$ , а именно равна  $k_B \cdot T_g^2 / u$ . В то же время

авторы нашли, что  $u = -k_B T^2 (\partial \ln \tau / \partial T)$ . При этом энергия активации, как обычно, определяет зависимость времени релаксации от температуры по соотношению  $\tau = \tau_0 \cdot \exp(u/k_B T)$ . Параметр  $\delta T_g$ , должен быть на самом деле *пропорционален* коэффициенту  $-(\partial T / \partial \ln \tau)$  или  $-(\partial T / \partial \ln \eta)$  при  $T_g$ , то есть

$$\delta T_g \propto -(\partial T / \partial \ln \tau) = -(\partial T / \partial \ln \eta), \quad (2.16)$$

поскольку в теории рассматривался не спектр времен релаксации (а он существует всегда хотя бы потому, что происходит релаксация нескольких параметров структуры), а лишь единственное время. Величина  $\delta T_g$  должна соответствовать величине интервала температур, в котором *с охлаждением* время релаксации или вязкость увеличивается в определенное число раз и происходит образование стекла. Коэффициент пропорциональности должен быть универсальным для разных веществ; ниже мы полагаем его равным  $\ln 10$ , то есть масштабный фактор, характеризующий, во сколько раз изменяется время релаксации при переходе от жидкости к стеклу, равен 10.

В наших последующих расчётах величина  $\delta T_g$ , входящая в уравнение (2.14), считалась равной значению интервала температур, в котором вязкость изменяется на порядок, то есть от  $10^{13}$  до  $10^{12}$  Пас. Это соответствует коэффициенту пропорциональности в соотношении (2.16) равному  $\ln 10$ . Такой способ нахождения  $\delta T_g$  очень удобен для практических расчётов. В любом случае интервал  $\delta T_g$  должен соответствовать тому интервалу значений вязкости, в котором ожидается стеклование.

Величина производной  $-(\partial T / \partial \ln \eta)$  в уравнении (2.16) сопряжена с такой фундаментальной характеристикой температурной зависимости вязкости, как «длина» стеклообразующего расплава, или его «фрагильность». «Длина» характеризует величину температурного интервала, соответствующего определенному изменению вязкости, деленную на  $T_g$ , «фрагильность» по отношению к ней – обратная функция. Как было показано ещё в 1964 г. Немиловым, это свойство предопределено *структурой расплава* (см. обзор [2.21]). Поэтому температурные интервалы  $\delta T_g$ , необходимые для изменения вязкости на определенную величину («короткие» или «фрагильные» расплавы), будут характерны для цепочечных, молекулярных структур или структур с ионным (ненаправленным) взаимодействием. Они, как правило, характерны низкими температурами стеклования. Наибольшие значения  $\delta T_g$  должны быть у структур, образованных сеткой пространственно разветвленных химических связей [2.14; 2.21]. Эти структуры, как правило, характерны высокими  $T_g$ .

### 2.2.3 Проверка справедливости полученного соотношения

С учётом упоминавшихся возможных причин неточности экспериментально находимых значений  $T_g$  для проверки уравнения (2.14) необходимо соблюдать следующие требования к экспериментальным данным:

- температура стеклования должна находиться из экспериментов по изучению одного и того же свойства;
- вязкость образцов, которая сопоставляется с  $T_g$ , должна быть измерена на тех же образцах, на которых определяли эту температуру;
- величины  $T_g$  должны быть получены в режиме охлаждения; скорость охлаждения образцов при определении  $T_g$  должна соблюдаться с максимальной точностью.

Выбор режима охлаждения понятен, поскольку при *нагревании* после охлаждения происходят релаксационные процессы, приводящие к гистерезису свойств; в результате появляется несовпадение кривых свойств, измеренных при охлаждении и при нагревании [2.2; 2.8]. Их существенная зависимость от неизбежного термостатирования перед нагреванием не позволяет рассматривать такие значения  $T_g$  как строго соответствующие условию стеклования.

Эти условия были соблюдены в работах, выполненных в 70-80-х годах в Институте химии силикатов АН СССР (лаборатория О.В.Мазурина) специально для изучения стеклования силикатных, боросиликатных, боратных стёкол различного состава при постоянной скорости охлаждения равной  $3 \pm 0.2$  К/мин. Измеряли коэффициент термического расширения (по изменению длины образцов), равновесную вязкость, а также и некоторые другие свойства (библ. см. в [2.17]).

Проверка соотношения (2.14) привела к следующим выводам [2.17]. Среднее экспериментальных значений  $\lg(\eta, \text{Па}\cdot\text{с})$  при  $T_g$  для всей совокупности оксидных стёкол составило  $12.72 \pm 0.36$ . Расхождение значений  $\lg \eta$ , вычисленных по уравнению, и экспериментально найденных, составило  $+0.04 \pm 0.31$  или, округляя,  $0 \pm 0.3$  (рис. 2.8).

Совпадение расчёта и эксперимента практически полное. Расхождения логарифма вязкости в 0.3 соответствуют расхождению в температурах примерно в 5-7 К, что соответствует погрешности эксперимента по определению  $T_g$  в опытах этой лаборатории. Кроме того, действительно, скорость охлаждения 3 К/мин приводит к значениям вязкости, существенно большим, чем  $10^{12}$  Пас.

Расчётами на основании тех же экспериментальных данных было показано, что вязкости  $10^{12}$  Пас соответствует для этих стекол скорость охлаждения 20 К/мин. Такие значения рекомендуют современные Международные стандарты [2.22; 2.23].

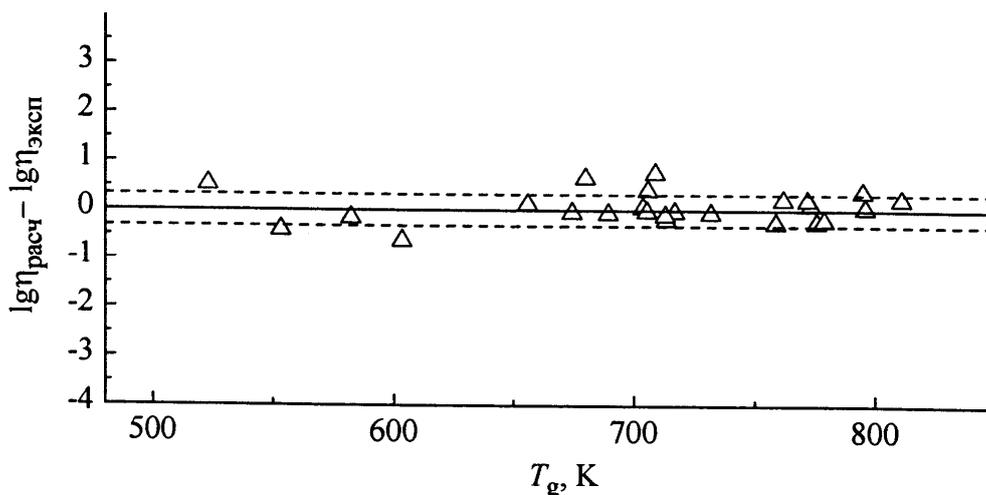


Рис. 2.8 Разница рассчитанных по ур. (2.16) и экспериментальных значений вязкости при стекловании для оксидных стекол как функция экспериментальных значений  $T_g$ . Скорость охлаждения 3 К/мин;  $\delta T_g = T_{12} - T_{13}$ ;  $\lg \eta_{\text{расч}} - \lg \eta_{\text{эксп}} = +0.04 \pm 0.31$ , [2.17].

Теория предсказывает зависимость величины вязкости при температуре стеклования от величины этой температуры. Это связано с тем, что упрочнение химических связей приводит к увеличению модуля сдвига и значений  $T_g$  (см. курс [1.9]). Ожидаемая зависимость для оксидных стекол приведена на рис. 2.9.

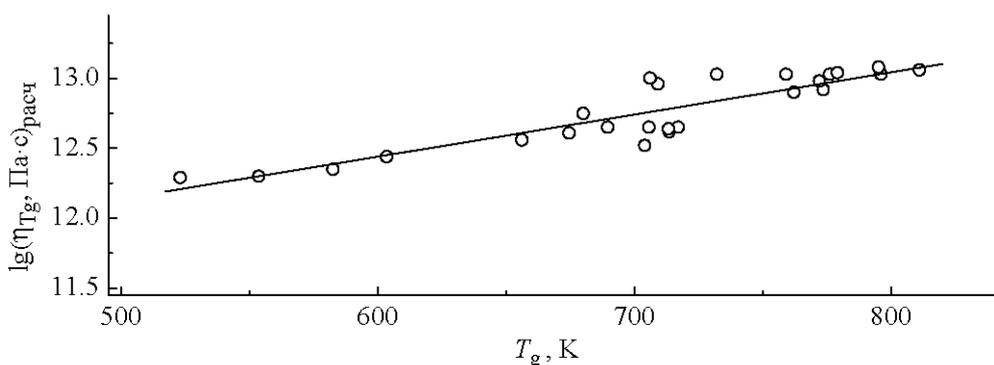


Рис. 2.9 Зависимость рассчитанных значений вязкости (уравнение (2.14)) для скорости охлаждения 3 К/мин от экспериментальных значений  $T_g$ .  $\lg \eta_{\text{расч}} = 10.58 + 0.003 T_g$ .

Если для стекла известна температурная зависимость вязкости, кинетическая теория стеклования позволяет найти и температуру стеклования, если известны модуль сдвига стекла при комнатной температуре и скорость охлаждения. Легко убедиться, что конкретное численное значение параметра  $\delta T_g$  несущественно влияет на результат. Согласно эмпирическому обобщению Бартенева, величина  $\delta T_g$  находится в пределах от 10 до 20 К [2.11].

Можно ожидать, что у полимеров или у веществ с молекулярной структурой из-за низких модулей сдвига вязкость при стекловании при одной и той же скорости охлаждения окажется ниже той, которая получается для оксидных стекол, однако здесь необходимы надёжные экспериментальные данные.

## Литература к разделу 2.

- 2.1 *Дж.Гирифельдер, Ч.Кертисс, Р.Берд*, Молекулярная теория газов и жидкостей. Ин. лит. издат., М., 1961.
- 2.2 *О.В.Мазурин, М.М. Шульц*, Современные представления о строении стекол и их свойствах. Наука, Л. 1988.
- 2.3 *F.Simon*, *Zs. anorg. allg. Chem.*, 1931. Bd. 203, № 1-2, 219.
- 2.4 *R.O.Davies, G.O.Jones*, *Adv. Phys.*, 1953, v. 2, №7, 370.
- 2.5 *О.В.Мазурин*, Стеклование. Изд. Наука, Ленинградское отделение, Л. 1986.
- 2.6 *J.C.Maxwell*, *Philos. Trans.*, 1867, v.157, 49.
- 2.7 *М.В.Волькенштейн, О.Б.Птицын*, ДАН СССР, 1955, т. 103. № 5, 795.
- 2.8 *М.В.Волькенштейн, О.Б.Птицын*, ЖТФ 1956, т. 26, № 10, 2204.
- 2.9 *Th. De Donder, L'Affinite*, M. Lamertin: Bruxelles. 1927.
- 2.10 *I.Prigogin, R.Defay*, *Chemical Thermodynamics*. London-New York-Toronto: Longmans Green and Co.1950. (см. перевод *И. Пригожин, Р. Дефэй*, Химическая термодинамика. Перевод. с англ., изд. Наука, Сибирское отделение, Новосибирск, 1966).
- 2.11 *Г.М.Бартенев* Строение и механические свойства неорганических стекол, Стройиздат, М.. 1966.
- 2.12 *М.А.Леонтович*, ЖЭТФ, 1936, т.6, № 6, 561.
- 2.13 *Л.И.Мандельштам, М.А.Леонтович*, ЖЭТФ, 1937, т.7, № 3, 438.
- 2.14 *S.V. Nemilov*, *Thermodynamic and Kinetic Aspects of the Vitreous State*. Boca Raton-Ann Arbor-London-Tokyo, CRC Press. 1995.
- 2.15 *В.А.Соловьёв*, Термодинамическая теория релаксации, в кн. «Релаксационные явления в полимерах». Ред. Г.М.Бартенев и Ю.В.Зеленев. Химия: Ленингр. отд. Ленинград. 1972. 370 с; стр. 129-139.
- 2.16 *И.Г.Михайлов, В.А.Соловьёв и Ю.П.Сырников*, Основы молекулярной акустики, изд. Наука, М. 1964.
- 2.17 *С.В.Немилов*, Физика и химия стекла, 2013, т. 39, № 6, 857.
- 2.18 *С.В.Немилов*, Физика и химия стекла, 1992, т. 18. № 5, 1.
- 2.19 *G.W.Scherer*, *J. Amer. Ceram Soc.*, 1984, v. 67, № 7, 504.
- 2.20 *О.В.Мазурин*, Физика и химия стекла, 2007, т. 33, № 1, 34.
- 2.21 *S.V.Nemilov*, *J. Non-Cryst. Solids* 2007, v. 353, № 52-54, 4613.

- 2.22 ISO 11357-2: 1999. Plastics - Differential scanning calorimetry (DSC) – Part 2: Determination of glass transition temperature.
- 2.23 IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2 nd Edition (1997).

### 3. ТЕРМОДИНАМИКА СТЕКЛООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ

#### 3.1 Термодинамические переменные, используемые при математическом описании стеклования

В термодинамике *устойчивое* состояние обычной химической системы характеризуется критериями устойчивости:

$(dT/dS) > 0$ ;  $(dp/dV) < 0$ ;  $(d\mu_i/dm_i) > 0$ . В дополнение к предыдущим обозначениям здесь  $\mu_i$  – химический потенциал  $i$ -го компонента,  $dm_i$  – его масса. Это состояние может соответствовать как состоянию стабильного, так и метастабильного равновесия. Более того, если при изменении температуры и давления за время наблюдения структура вещества остается постоянной (она заморожена, как в стекле), то справедливы те же неравенства.

Смысл приведенных неравенств весьма прост. Энтропия при увеличении температуры может только возрастать, в противном случае наступило бы противоречие со II Началом термодинамики, так как пришлось бы рассматривать отрицательное значение теплоемкости. Объем тела при увеличении давления может только уменьшаться (если было не так, работа по расширению стала бы отрицательной). Химический потенциал компонента с ростом массы этого компонента в составе фазы может только увеличиваться.

*Лабильное, абсолютно неустойчивое состояние* соответствует общим критериям

$$(\Delta S)_{U,V,m_i} > 0, (\Delta U)_{S,V,m_i} < 0, \quad (3.1)$$

согласно которым *энтропия* системы *при выходе из этого состояния* всегда возрастает (*при постоянстве внутренней энергии, объема и масс  $i$ -го числа компонентов*)<sup>4</sup>, а *внутренняя энергия* всегда убывает (*при постоянстве энтропии, объема и масс компонентов*).

В отношении стеклообразного состояния это определение справедливо. Однако его справедливость может быть выявлена только при больших продолжительностях наблюдения. Например, физическое старение стекла при комнатной температуре, как мы видели [1.9], становится наблюдаемым только за месяцы или годы. В классической термодинамике отсутствует фактор времени, а способ, благодаря которому возникает возможность

<sup>4</sup> Энтропия в равновесном состоянии достигает максимума. Внутренняя энергия остаётся постоянной, число частиц в системе не изменяется (см. раздел 1).

неустойчивого состояния, не раскрывается. Неравновесная термодинамика вводит в описание фактор времени и восполняет этот недостаток.

Ради простоты рассмотрим случай гомогенной системы, то есть последний критерий условия устойчивости, связанный с изменением состава (химического потенциала), не рассматривается.

Предлагаемое изложение материала по термодинамике стеклообразного состояния исходит из существующих подходов к явлению стеклования предшествующих авторов. В основу всех теорий такого рода ставится термодинамический метод Де Донде (см. из наиболее современных руководств по этому вопросу [3.1]). Этот метод впервые был использован Л.И.Мандельштамом и М.А.Леонтовичем при описании возникновения неравновесных состояний при взаимодействии звуковой волны с жидкостью<sup>5</sup> (см. главу 2). Для соблюдения общности термодинамического рассмотрения этот раздел изложен здесь в терминах теории детерминантов. Этот же принцип анализа условий устойчивости систем использовался ещё Гиббсом; им уже давно пользуются для описания стеклования (см., например, [3.2]).

#### *1) основные определения и допущения модели термодинамического плана*

*Параметры состояния.* Наряду с внешними, задаваемыми параметрами системы существует внутренний структурный параметр или несколько таких параметров. Пока мы ограничимся единственным структурным параметром. Обозначим его как и выше, через  $\xi$ , значение  $\xi$  может изменяться от 0 до 1. Смысл этого параметра для структуры жидкости нами уже пояснялся.

*Стеклообразное состояние* соответствует частному случаю, когда  $\xi = \text{const}$ . Тогда при совокупности задаваемых переменных  $(T, p)$  точку стеклования для заданного  $\xi$  определим как  $(T_g, p_g)$ . Далее мы ограничимся только этими переменными. В окрестности некоторой точки существует равновесное состояние ( $\xi$  равновесно). Может существовать и неравновесное состояние ( $\xi = \text{const}$ ). Под понятием «окрестности» точки понимаем малые изменения температуры  $\delta T = T - T_r$ ,  $\delta p = p - p_r$ ,  $\delta \xi = \xi - \xi_r$ , где индекс  $r$  реперной точки в частном случае совпадает с индексом  $g$ . Под термином «*неравновесное состояние*» понимается состояние, имеющее **более высокий термодинамический потенциал**, чем равновесное состояние. Нас пока не интересует дальнейшая судьба этого неравновесного состояния (сохраняется ли оно или постепенно исчезает). Важно найти условия, при которых оно возникает.

*Возможность полного описания рассматриваемых состояний.* Оба состояния в рамках продолжительности наблюдения  $t$  (и описания,

---

<sup>5</sup> Наиболее полное изложение этого подхода дал В.А.Соловьев [2.15; 2.16]. Работы В.А. Соловьева придают самый чёткий физический смысл теории, привязанный к наиболее простой математике.

соответствующего этому условию) способны обратимо воспринимать и отдавать тепло, то есть к ним применимы условия обратимости. Если  $\tau$  – время релаксации процесса установления равновесия, то для наблюдения равновесных систем необходимо  $\tau \ll t$ , а неравновесных  $t \ll \tau$ .

Свободная энергия Гиббса  $G$  для **равновесного** состояния всегда является однозначной функцией температуры и давления:

$$G = G(T, p), \quad (3.2)$$

поскольку параметр структуры  $\xi$  однозначно следует за изменениями этих переменных.

Для **неравновесного состояния** свободная энергия Гиббса всегда зависит и от структуры (параметр  $\xi$ ), которая не следует однозначно за изменениями  $T$  и  $p$ :

$$G = G(T, p, \xi). \quad (3.3)$$

Таким образом, в окрестности точки стеклования возникает замороженное состояние структуры и  $\xi$  далее не изменяется.

*Обозначения свойств термодинамических функций рассматриваемых состояний.* Введём следующие обозначения:

$$G_T = (\partial G / \partial T)_{p, \xi}, \quad G_{TT} = (\partial^2 G / \partial T^2)_{p, \xi}, \quad (3.4)$$

и т.д., в том числе

$$G_\xi = -A, \quad (3.5)$$

$A$  - сродство процесса структурного изменения, которое показывает изменение свободной энергии при полном изменении структурного параметра  $\xi$  от 1 до 0.

Очевидно, что

$$G_T = -S, \quad (3.6)$$

$$G_p = V, \quad (3.7)$$

Вторые производные имеют следующий смысл.

$$G_{\xi\xi} = (\partial^2 G / \partial \xi^2)_{p, T} \quad (3.8)$$

– это изменение сродства за полное структурное превращение.

Аналогично предыдущему определяются  $G_{\xi p}$  как изменение объема системы  $\Delta V$  за полное структурное превращение:

$$G_{\xi p} = -\Delta V / (\partial V / \partial \xi), \quad (3.9)$$

и  $G_{\xi T}$  как теплота превращения  $\Delta Q$ , рассчитанная на полное превращение:

$$-T \cdot G_{\xi T} = T(\partial S / \partial \xi) = \Delta Q. \quad (3.10)$$

Производные  $G_{\xi p}$  и  $G_{\xi T}$  определены *свойствами* жидкости, так как время релаксации в эти соотношения не входит.

Производные (3.11) – (3.13) не рассматривают изменение параметра порядка и аналогичны по смыслу производным, рассмотренным выше, в разделе 1.

$$- T \cdot G_{TT} = T(\partial S/\partial T) = C_p, \quad (3.11)$$

где  $C_p$  изобарная теплоемкость системы.

$$- G_{pp}/V = - (\partial V/\partial p)/V = \kappa_T, \quad (3.12)$$

где  $\kappa_T$  - изотермическая сжимаемость системы.

$$G_{Tp}/V = (\partial V/\partial T)/V = \alpha \quad (3.13)$$

- коэффициент объемного термического расширения системы.

## 2) допущения кинетического плана

Стремление системы к равновесию при изменении  $\xi$  до равновесного состояния происходит при соблюдении следующих условий (вводимые допущения):

*единственной причиной изменения  $\xi$  является наличие сродства  $G_\xi$  (избыток свободной энергии есть движущая сила процесса), которое должно убывать в процессе релаксации;*

*закон релаксации линеен по времени, то есть*

$$d\xi/dt = - \gamma \cdot G_\xi, \quad (3.14)$$

где некоторый кинетический коэффициент (вроде текучести), обратный вязкости;

*скорость релаксации определена релаксационным законом простой экспоненты (закон Дебая), который в дифференциальной форме можно записать как*

$$d\xi/dt = \delta\xi/\tau, \quad (3.15)$$

где  $1/\tau$  - это константа скорости процесса, а  $\tau$  есть время релаксации. Разность  $\delta\xi = \xi - \xi^e$  здесь – величина структурного параметра, которая *ещё не отрелаксировала, и параметр  $\xi$  не достиг своего равновесного значения  $\xi^e$* . С такой формой приближения мы уже сталкивались при изложении теории релаксации свойств (см. курс [1.9]).

Кроме того, если разница  $\xi - \xi^e = \delta\xi$  мала, то есть мы недалеко отошли от состояния равновесия, то и  $G_\xi = \delta G_\xi$  мало, поэтому

$$G_{\xi\xi} = \partial G_\xi / \partial \xi = \delta G_\xi / \delta \xi. \quad (3.16)$$

Из (3.14), (3.15) и (3.16) получаем, что

$$\tau = - (\gamma \cdot G_{\xi\xi})^{-1}. \quad (3.17)$$

Последнее соотношение весьма примечательно. Поскольку систем, лишенных вязкости ( $\gamma$  конечно), не существует (за исключением квантовой жидкости – жидкого гелия), время релаксации всегда отлично от бесконечности и от нуля. При бесконечном времени релаксации мы никогда не увидели бы, что система релаксирует, при нулевом времени релаксации мы никогда не смогли бы получить стекла как состояния с замороженной структурой. Но для этого необходимо, чтобы  $- G_{\xi\xi}$  всегда было положительно. Это условие мы получим в следующем разделе как необходимое.

## 3.2 Математическое описание избыточной свободной энергии лабильной системы<sup>6</sup>

### 3.2.1 Поверхности свободной энергии стекла и метастабильной жидкости

Свободная энергия *любой* системы в окрестности точки (Т,р), в которой свободная энергия есть  $G^0$ , записывается при использовании разложения в ряд Тейлора при ограничении только квадратичными членами следующим образом:

$$G = G^0 + G_p \delta p + G_T \delta T + G_\xi \delta \xi + \frac{1}{2}(G_{pp} \delta p^2 + 2G_{Tp} \delta p \delta T + G_{TT} \delta T^2 + G_{\xi\xi} \delta \xi^2 + 2G_{p\xi} \delta \xi \delta p + 2G_{\xi T} \delta \xi \delta T). \quad (3.18)$$

Все изменения « $\delta$ » могут быть сколь угодно малыми.

Из принятых определений следует, что во всех точках этой области, кроме точки (Т<sub>g</sub>,р<sub>g</sub>)

$$\Delta G = G_{d\xi=0} - G_{A=0} > 0. \quad (3.19)$$

Это соответствует тому, что поверхность свободной энергии, соответствующая состоянию с постоянной структурой (т.е. стеклу,  $d\xi=0$ ), касается *по крайней мере в одной точке* поверхности свободной энергии равновесного состояния, то есть поверхности метастабильной жидкости (A=0). Поверхность «стекла» находится выше поверхности равновесного состояния. Этот случай показан на рис. 3.1.

При температуре стеклования, рассматриваемой как точка, энтропия, свободная энергия и энтальпия обоих состояний совпадают. Только в окрестности этой точки, в которой возникает состояние стекла, они могут различаться. *Причиной* этого различия (причина возникновения «зазора», показанного на рис. 3.1) становится *различие вторых производных* термодинамического потенциала для стекла и для жидкости. Именно вторые производные будут направлять поверхности свободных энергий стекла и метастабильной жидкости ниже или выше Т<sub>g</sub>.

Таким образом, величина зазора между этими поверхностями (избыток свободной энергии стекла по сравнению с метастабильной жидкостью при той же температуре) функционально определена только слагаемыми в записи свободной энергии, в которые входят *вторые производные* свободной энергии стекла и жидкости.

---

<sup>6</sup> При изложении этих разделов опущены некоторые математические выкладки. Детальное описание математических процедур см. в книге Немилова [2.14] и в его статьях.

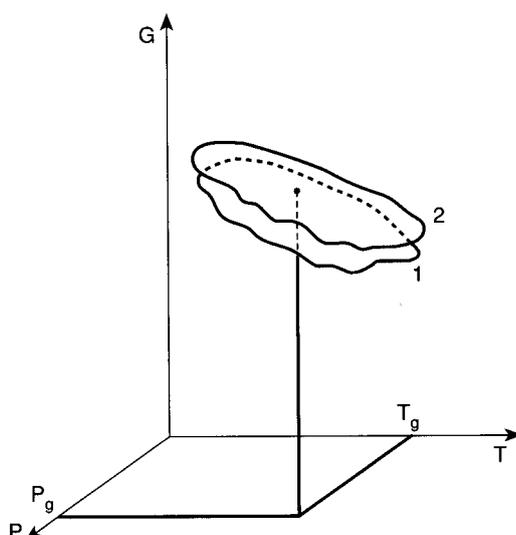


Рис. 3.1 Соприкосновение поверхностей свободной энергии стеклообразующей жидкости (1) и стекла(2) в точке стеклования.

Выше мы упоминали, что состояние стекла определено условием  $d\xi=0$ . На рис. 3.1 зазор между поверхностями стекла и жидкости распространяется во все стороны относительно точки касания. Это пока необходимо делать, поскольку в рамках сосуществования трёх переменных состояния ( $p$ ,  $T$  и  $\xi$ ) мы не произвели ещё полного анализа условий возникновения стекла.

### 3.2.2 Математическое условие, налагаемое на изменения вторых производных термодинамического потенциала в точке стеклования

Опуская математические детали рассмотрения, приведем *первый* вывод, касающийся того, как влияет структура жидкости на температуру стеклования [2.14]:

$$\frac{\delta T_g}{\delta p_g} = - \frac{G_{\xi p}}{G_{\xi T}} \quad (3.18)$$

Изменение давления стеклования при изменении температуры стеклования зависит только от свойств *равновесной* жидкости в точке стеклования, поскольку и  $G_{\xi p}$  и  $G_{\xi T}$  определены только свойствами стеклообразующей жидкости. Это обозначает, что стеклование не является фазовым переходом ни I, ни II рода, оно может быть только *кинетическим явлением*.

Поверхность свободной энергии, соответствующая стеклу, «рождается» из хотя бы одной точки соприкосновения её с поверхностью свободной энергии жидкости за счёт *различия вторых производных*. Эта точка

соприкосновения (касания) принадлежит жидкости, когда параметр порядка есть однозначная функция температуры и давления (средство  $A=0$ ). В бесконечно малой области около точки касания находится и состояние стекла (когда параметр структуры  $\xi$  заморожен). Величина избыточного сродства определена тем, насколько изменение  $\xi$  отстало от того значения, которое было бы равновесным<sup>7</sup>. Отсюда в величинах избыточных вторых производных с неизбежностью появляются множители  $(\partial\xi/\partial T)_{p,A=0}$  и  $(\partial\xi/\partial p)_{T,A=0}$ .

Различие вторых производных в точке стеклования – *первый* важный вывод при описании стеклования в рамках неравновесной термодинамики.

*Второй* важный вывод определяет *знаки* изменения термодинамических коэффициентов при стекловании. Поскольку обе поверхности касаются друг друга *по крайней мере* в одной точке  $(T_g, p_g)$ , математическое условие такого случая сформулировано в теории детерминантов. Это условие состоит в обязательной *положительности диагональных членов* определителя (матрицы или якобиана), построенной на вторых производных анализируемой функции в точке стеклования, когда  $A = 0$ .

В нашем случае эта матрица выглядит так:

$$J = \begin{vmatrix} \partial^2(\Delta G)/\partial T^2 & \partial^2(\Delta G)/\partial T\partial p & \partial^2(\Delta G)/\partial T\partial\xi \\ \partial^2(\Delta G)/\partial p\partial T & \partial^2(\Delta G)/\partial p^2 & \partial^2(\Delta G)/\partial p\partial\xi \\ \partial^2(\Delta G)/\partial\xi\partial T & \partial^2(\Delta G)/\partial\xi\partial p & \partial^2(\Delta G)/\partial\xi^2 \end{vmatrix} > 0, \quad (3.19)$$

или

$$J = \begin{vmatrix} -G_{\xi T} (\partial\xi/\partial T)_{p,A=0} & -G_{\xi T} (\partial\xi/\partial p)_{T,A=0} & -G_{\xi T} \\ -G_{\xi p} (\partial\xi/\partial T)_{T,A=0} & -G_{\xi p} (\partial\xi/\partial p)_{T,A=0} & -G_{\xi p} \\ -G_{\xi T} & -G_{\xi p} & -G_{\xi\xi} \end{vmatrix} > 0. \quad (3.20)$$

Вторые производные  $\Delta G$  в (3.19) дают разницу термодинамических коэффициентов стекла и жидкости. Раскрывая смысл вторых производных, получаем для условия обязательной положительности диагональных членов соотношения

$$-G_{\xi T} (\partial\xi/\partial T)_{p,A=0} = \Delta C_p/T > 0, \quad (3.21)$$

$$-G_{\xi p} (\partial\xi/\partial p)_{T,A=0} = V \cdot \Delta \kappa_T > 0. \quad (3.22)$$

Соответственно сделанному выше пояснению,  $-T \cdot G_{\xi T} \cdot (\partial\xi/\partial T)_{p,A=0}$  есть вклад в избыточную теплоемкость метастабильной жидкости от размораживания (температурного изменения) параметра порядка  $\xi$  (уравнения (3.11), (3.21). Аналогично,  $-V^{-1} \cdot G_{\xi p} (\partial\xi/\partial p)_{T,A=0}$  есть вклад в

<sup>7</sup> В точке стеклования (рассматриваемой как математическая точка касания поверхностей на рис.3.1) объем, свободная энергия, энтальпия и энтропия стекла и метастабильной жидкости неразличимы

изотермическую сжимаемость, даваемый размораживанием выше  $T_g$  параметра порядка.

Знаки определены здесь тем, что состояние стекла, возникающее в результате фиксации  $\xi$  (в примыкающей окрестности точки  $(T_g, p_g)$ ) неустойчиво, лабильно ( $A > 0$ ), а состояние метастабильной жидкости устойчиво.

Знак  $-G_{\xi T}(\partial\xi/\partial p)_{T, A=0} = \Delta\alpha$  может быть любым, поскольку этот коэффициент не является диагональным коэффициентом матрицы. Стеклование возможно как при уменьшении, так и при увеличении коэффициента объемного термического расширения<sup>8</sup>. Положительность коэффициента  $-G_{\xi\xi}$  соответствует тому, что *стеклование возможно только в вязких жидкостях* (см. уравнение (3.17)).

### 3.2.3 Соотношение Пригожина-Дефея и его экспериментальная проверка

Рассмотренные определители положительны, если предлагаемая система уравнений описывает условие минимума функции  $\Delta G$  в точке стеклования  $(T_g, p_g)$ . Однако между *величинами* (значениями) самих вторых производных обязательны математически требуемые соотношения, определяемые тем, существует единственный параметр порядка  $\xi$  (если их несколько, они могут выражаться каждый через другие), или их несколько  $\xi_k$  (изменения свойств по-разному зависят от каждого из них, каждый параметр порядка не представим через остальные).

Если все переменные *зависят друг от друга* (объем системы, её теплоемкость и сжимаемость определяются только структурой, которая может быть представлена *единственным* параметром  $\xi$ ), то уже определитель, построенный на вторых производных, равен нулю:

$$J = \begin{vmatrix} -G_{\xi T}(\partial\xi/\partial T)_{p, A=0} & -G_{\xi T}(\partial\xi/\partial p)_{T, A=0} \\ -G_{\xi p}(\partial\xi/\partial T)_{T, A=0} & -G_{\xi p}(\partial\xi/\partial p)_{T, A=0} \end{vmatrix} = 0. \quad (3.23)$$

а перекрестные произведения элементов определителя равны друг другу:

$$G_{\xi T}(\partial\xi/\partial T)_{p, A=0} \cdot G_{\xi p}(\partial\xi/\partial p)_{T, A=0} = G_{\xi T}(\partial\xi/\partial p)_{T, A=0} \cdot G_{\xi p}(\partial\xi/\partial T)_{T, A=0}. \quad (3.24)$$

Раскрывая обозначения, получаем, что при температуре стеклования  $T_g$  система, имеющая объем  $V_g$ , должна соответствовать соотношению между величинами приращений термодинамических коэффициентов равному 1:

<sup>8</sup> С этим случаем мы сталкивались уже при рассмотрении специфики стеклования кремнезёма (см. курс [3.3]).

$$\Pi = \frac{\Delta C_p \Delta \kappa_T}{T_g V_g (\Delta \alpha)^2} = 1. \quad (3.25)$$

Это соотношение было впервые получено Пригожиным и Дефеем [2.10] и носит название соотношения Пригожина-Дефея<sup>9</sup>.

Если структурные параметры по-разному влияют на изменение объема и энтропии, то есть имеется несколько (*k*) независимых структурных параметров, то  $\Pi > 1$ . Условие независимости этих параметров выражается системой неравенств:

$$(\partial V / \partial \xi_1) / (\partial S / \partial \xi_1) \neq (\partial V / \partial \xi_2) / (\partial S / \partial \xi_2) \neq \dots \neq (\partial V / \partial \xi_k) / (\partial S / \partial \xi_k). \quad (3.26)$$

Условие появления соотношения  $\Pi > 1$  и, следовательно, само соотношение, являются чисто математическим следствием теоремы Коши-Шварца. Впервые строгий анализ этого соотношения в предложенном здесь варианте дал Майкснер (1952) [3.4], позднее это доказательство было принято в научной литературе (см. обзор в книге [2.14])<sup>10</sup>.

Соотношение Пригожина-Дефея неоднократно проверялось экспериментально. Практические стекла, типа оптических, оконное стекло, борный ангидрид, молекулярные вещества, полимеры и др. всегда характеризуются большими значениями  $\Pi$ , от  $\sim 5$  до 15. Для стеклообразного кремнезёма  $\Pi$  составляет примерно  $10^3 - 10^4$ , что несомненно связано с множеством структурных параметров.

Немиловым, Богдановым и др. [3.5] были подробно проанализированы все имевшиеся данные по свойствам и рассчитаны значения  $\Pi$  для щелочно-силикатных расплавов – рис. 3.2. Очевидно, что с ростом содержания щелочного оксида значения  $\Pi$  уменьшаются и приближаются к 1. В этих составах преобладает ионное взаимодействие, которому должен соответствовать практически единственный вид зависимости энергии от межатомного расстояния. Видимо, поэтому здесь  $\Pi$  приближается к 1. Анализ этой проблемы в рамках упрощенных моделей (например, в рамках сдвига химического равновесия из-за изменения концентрации дырок) в принципе не может объяснить значения  $\Pi > 1$ , поскольку структурный параметр здесь единственный по определению.

<sup>9</sup> Илья Пригожин – лауреат Нобелевской премии (1977), присужденной за работы по неравновесной термодинамике, термодинамике необратимых процессов, за теорию диссипативных структур.

<sup>10</sup> В ней можно найти и родственные соотношения, когда стеклование происходит в других потенциальных полях (например, в электромагнитном).

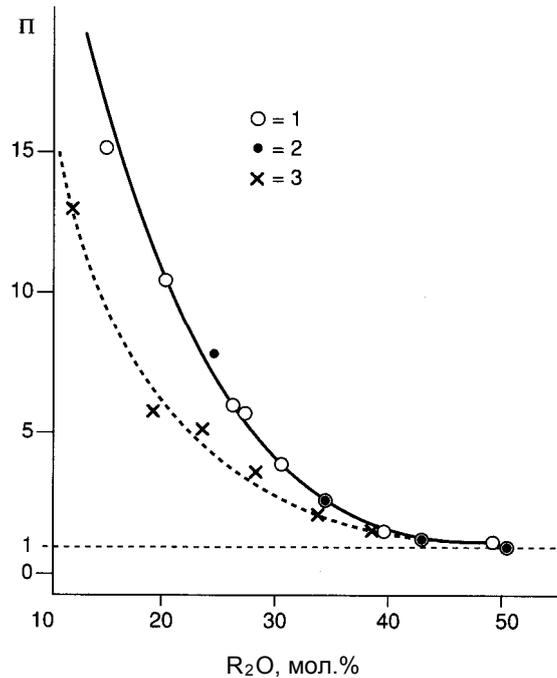


Рис. 3.2 Зависимость отношения Пригожина-Дефея от содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  в щелочно-силикатных системах  $\text{R}_2\text{O-SiO}_2$ .  
1, 2 -  $\text{Na}_2\text{O}$ , результаты различных авторов;  
3 -  $\text{K}_2\text{O}$ .

Подробный анализ других попыток объяснения содержится в книге [2.14]. Структурную интерпретацию появления значений  $\Pi > 1$  нельзя, однако, считать выясненной до конца, поэтому этот вопрос чрезвычайно интересен.

Мойниханом и др. [3.6; 3.7] была предложена строгая теория, ставящая в соответствие отношению Пригожина-Дефея отношение *релаксационных функций*, определяющих кинетику релаксации свойств стекла в процессе перехода стекла в состояние метастабильной жидкости. Оставляя в стороне анализ математической стороны, рассмотрим результат наших исследования ширины спектра структурной релаксации в расплавах систем  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  и  $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$  (при 1173 К) методом акустической спектроскопии [3.8], рис. 3.3. Совершенно очевидно, что с ростом содержания щелочного оксида спектр времен релаксации упрощается, становится узким. Это, несомненно, есть результат *упрощения* самой *структуры* и появления возможности описания структурных изменений в рамках единственного (возможно, простейшего – кулоновского) потенциала. Эта интерпретация согласуется с объяснением концентрационных изменений величин отношения Пригожина-Дефея (см. выше).

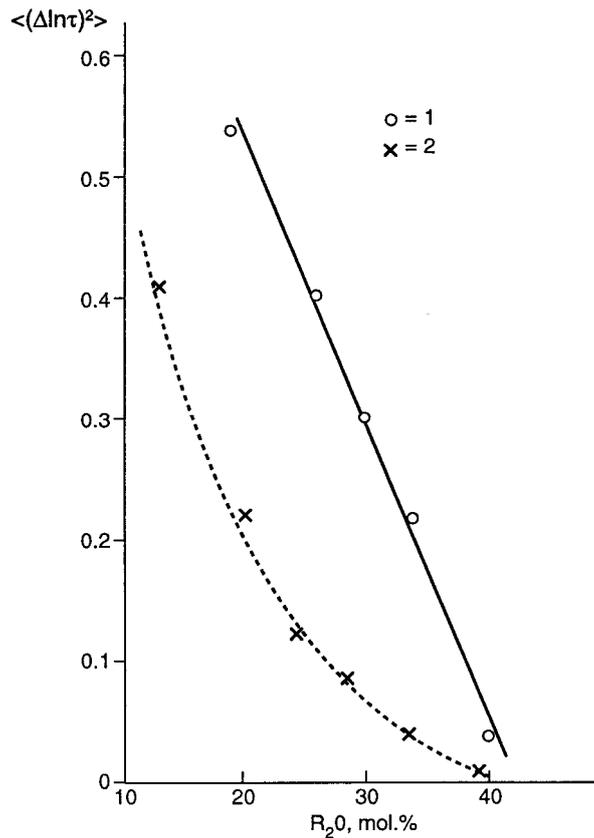


Рис. 3.3 Изменение ширины спектра времен структурной релаксации в расплавах систем Na<sub>2</sub>O (1) и K<sub>2</sub>O (2) при 1173 К.

### 3.2.4 Термодинамический инвариант стеклообразного состояния

Состояние стекла предопределено тем путём, которым это стекло было получено. Последнее обстоятельство задаёт значения всех термодинамических функций, которые отличают стекло от кристалла, если выбрать определенные условия их сравнения. Если выбрать такими условиями температуру абсолютного нуля (0К) и нормальное давление, то этими унифицированными значениями, которые мы будем сравнивать, окажутся разницы энтропии, свободной энергии и энтальпии стекла и кристалла.

Оказывается, между этими значениями при абсолютном нуле (с одной стороны), и приращениями термодинамических функций (функционалов) кристалла и стекла (в области ниже  $T_g$ ) и, затем – приращениями тех же функций для метастабильной жидкости и кристалла (в области выше  $T_g$ ), которые соответствуют *пути* получения стеклообразного состояния при 0К, существует *универсальная математическая связь*. Сущность этой

связи может быть интерпретирована в рамках статистической физики, а именно – теории фазового пространства Гиббса.

Ниже будет рассмотрен способ получения этого универсального соотношения, и будет показан его физический смысл.

### 1) смысл анализируемых величин и их обозначения

Далее будет рассматриваться разность энтропии стекла и кристалла одного и того же химического состава при абсолютном нуле ( $\Delta S_0$ ). Таким образом, мы полагаем определенными значения энтропии любого состояния при 0 К.

Тепловая теорема Нернста применима к фазам, находящимся в состоянии внутреннего равновесия. Для кристаллических фаз (как стабильных, так и метастабильных), для жидкостей (если они могут существовать вблизи 0 К, как  $^4\text{He}$ ) энтропии при  $T \rightarrow 0$  совпадают и им может быть соотнесено нулевое значение. Однако свободные энергии всех метастабильных фаз при  $T \rightarrow 0$  всегда выше таковых у абсолютно стабильных фаз ( $\Delta G > 0$ ).

**Ключом к пониманию** последующих рассуждений и расчетов является то, что и избыточная энтропия и избыточная свободная энергия стекла по отношению к кристаллу того же состава могут быть рассчитаны в принципе предельно просто. Действительно, при любой температуре, выше температуры стеклования все термодинамические функции являются функциями состояния, их значения не зависят от того, каким образом это состояние получено. В частности, состояние жидкости при температуре плавления может быть достигнуто как нагреванием стекла от 0 К, так и нагреванием кристалла от 0К, только в последнем случае кристалл необходимо расплавить, а стекло должно пройти интервал стеклования.

Энтропия как термодинамическая функция вводится при условии *обратимости* восприятия и отдачи телом тепла. Это существеннейшее обстоятельство позволяет говорить о величинах энтропии только тогда, когда они получены в этих условиях обратимости. В калориметрии это позволяют осуществить адиабатические калориметры.

Выше температуры стеклования  $T_g$  теплоемкость метастабильной жидкости легко может быть измерена, соответствующие изменения энтропии обратимы. Стёкла представляют собой фазы с *замороженной* структурой. Ниже  $T_g$  теплоемкость стекла обычно измеряется так, что продолжительность эксперимента гарантирует структуру стекла неизменной, то есть релаксационные процессы структуры должны исключаться выбором достаточной скорости измерений теплоемкости. Поэтому практически всегда экспериментатор обеспечивает условие *обратимости* восприятия и отдачи тепла измеряемым образцом стекла. Поэтому *приращення* энтропии стекла, свободной энергии и энтальпии реально могут быть рассчитаны для интересующих нас температурных интервалов. Таким образом, во всем интервале от  $T_l$  (наиболее близкой к 0

К) до температуры плавления  $T_{пл}$ . могут быть рассчитаны и приращения энтропии стекла и стеклообразующей жидкости. Уравнения расчёта энтропии и свободной энергии Гиббса здесь обычны (см. уравнения (1.23) и (1.24)).

Описанная процедура заставляет считать единственную *точку* - температуру стеклования  $T_g$  - (до которой мы в расчётах операционно сузили *интервал* температур стеклования) *изъятую* из рассмотрения (выколотой). В этой точке невозможно **обратимо** превратить стекло в метастабильную жидкость. Именно по отношению к этой точке условие обратимости состояний не реализуется. По этой причине состояние стекла не может иметь нулевую энтропию, совпадающую с энтропией кристалла, поскольку это состояние нельзя рассматривать как тело Нернста. Поскольку точка не имеет размера, ошибка в *количественных* расчетах здесь теоретически исключается.

Пренебрежение в расчётах реальной шириной интервала температур стеклования ( $\delta T_g$ ) даёт погрешность в величинах  $\Delta S_0$  не более 5% от  $\Delta S_0$ . Эта величина находится по соотношению

$$\delta \Delta S_0 = \frac{1}{8} \Delta C_p(T_g) \cdot (\delta T_g / T_g)^2, \quad (3.27)$$

полученному Джекки [3.9], (рис. 3.4). Здесь  $\Delta C_p(T_g)$  – приращение теплоемкости в области  $\delta T_g$ .

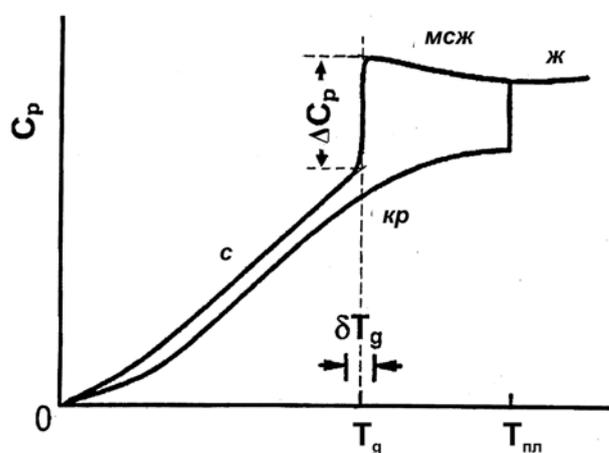


Рис. 3.4 Примерный ход изменения теплоемкости кристалла, метастабильной жидкости и стекла от  $T_{пл}$  до абсолютного нуля.

Таким образом, предмет нашего обсуждения физически определен. Обычно в жидкости существует набор структурных параметров и *структурные элементы* в жидкости при  $T_g$  *различимы* именно по структурному признаку. Это хорошо известно из термодинамических и структурных исследований, особенно для двух- и многокомпонентных

систем. Эти элементы (группы) имеют *различающиеся* статистические веса (доли) и в терминах статистической физики им должны соответствовать *разные* конфигурационные интегралы. Это неизбежно приводит к значениям  $\Delta S_0 > 0$ , так как структура жидкости, образуя структуру стекла, замораживается.

С другой стороны, в расплавах всегда происходят процессы разложения или образования различных сочетаний структурных группировок, регулируемые обычной термодинамикой. Меняющиеся в зависимости от положения  $T_g$  доли различающихся структурных образований приводят к тому, что другие составляющие теплоемкости (фононная (колебательная), вращательная и т.п.) окажутся *различными*, зависящими от пути (способа) получения стекла. *Таким образом, нет никаких оснований считать теплоемкость стекла совпадающей с теплоемкостью кристалла.* Она может быть близка к ней, но обязательно должна отличаться от неё и зависеть от фиктивной температуры. Как и в какой степени, мы увидим ниже.

Заметим, что мы не делаем никаких предположений о величине энтропии стекла, исходящих из *гипотез* о структуре фазового пространства в статистической физике. Подобная теоретическая операция может только постулировать величину энтропии стекла при  $T \rightarrow 0$  и ввести в заблуждение, если пользоваться классической статистикой.

Вычисление  $\Delta S_0$  осуществляется легко на основании того, что нагрев кристалла выше 0К и его плавление приводят к тому же состоянию жидкости при  $T_{пл}$ , которое получается при нагревании стекла до той же температуры<sup>11</sup> (фазовые переходы кристалла должны учитываться, но здесь они не приводятся). Формула для расчёта  $\Delta S_0$  имеет вид:

$$\Delta S_0 = \Delta S_{пл} - \int_0^{T_{пл}} \Delta C_p(c, мсж - кр) d \ln T = \Delta S_{пл} - \Delta S_{0-T_{пл}}(c, мсж - кр). \quad (3.28)$$

Здесь  $\Delta S_{пл}$  - энтропия плавления, обозначения  $c$ ,  $мсж$  и  $кр$  ясны из рис.3.5.  $\Delta C_p(c, мсж-кр)$  - это разница теплоемкостей стекла и кристалла (ниже  $T_g$ ), метастабильной жидкости и кристалла (выше  $T_g$ ). Смысл записи  $(c, мсж-кр)$  в подынтегральных функциях в том, что ниже температуры стеклования интегрируются функции, измеренные для стекла ( $c$ ); выше температуры стеклования интегрируются функции для метастабильной жидкости ( $мсж$ ); для кристалла интегрируются функции, измеренные для кристалла ( $кр$ ). Знак «-» соответствует тому, что из интеграла, рассчитанного по пути «стекло-метастабильная жидкость» вычитается интеграл, рассчитанный по пути «кристалл» на всех отрезках интегрирования.

<sup>11</sup> Энтропия жидкости является функцией, в то время как энтропию стекла называют функционалом.

Аналогичным образом вычисляются разницы свободной энергии стекла и кристалла ( $\Delta G_0$ ) и энтальпии стекла и кристалла ( $\Delta H_0$ ) при  $T \rightarrow 0$  ( $\Delta G_0 = \Delta H_0$ ):

$$\Delta G_0 = \int_0^{T_{пл}} dT \int_0^T \Delta C_p(c, мсж - кр) d \ln T'' + T_{пл} \Delta S_0 = -\Delta G_{0-T_{пл}}(c, мсж - кр) + T_{пл} \Delta S_0, \quad (3.29)$$

$$\Delta H_0 = \Delta H_{пл} - \int_0^{T_{пл}} \Delta C_p(c, мсж - кр) dT = \Delta H_{пл} - \Delta H_{0-T_{пл}}(c, мсж - кр). \quad (3.30)$$

В термодинамике принято считать справедливым для *любого* состояния при  $T \rightarrow 0$  выполнение равенство  $G_0 = H_0$  (поскольку для этих условий всегда  $C_p \rightarrow 0$ ). Поэтому мы и здесь полагаем

$$\Delta G_0(c-кр) = \Delta H_0(c-кр) \text{ или } \Delta G_0 = \Delta H_0. \quad (3.31)$$

Соотношения (3.28)-(3.31) для расчётов величин  $\Delta S_0$  и  $\Delta G_0 = \Delta H_0$  соответствуют принятым и единственно используемым для этих целей в мировой литературе по термодинамике. На рис. 3.5 показаны изменения разницы энтропии, свободной энергии Гиббса и энтальпии жидкости и стекла – с одной стороны, и кристалла – с другой, в зависимости от температуры.

## 2) Термодинамический инвариант стеклообразного состояния

Теперь наша задача состоит в нахождении и в проверке наиболее общего соотношения, которое связывает *обратимые изменения* термодинамических функций (функционалов) при получении стеклообразного состояния и *замороженные* при абсолютном нуле *избыточные значения* энтропии, свободной энергии и энтальпии.

Соотношение между изменениями энтропии, свободной энергии и энтальпии метастабильной жидкости и стекла в процессе его генезиса выведено путём исключительно *алгебраических* преобразований соотношений (3.28) - (3.30) при предположении, что справедлив II закон и только в точке  $T=0$   $\Delta S_0$  не обращается в 0. В этом соотношении интегралы  $\Delta G_{0-T_{пл}}$ ,  $\Delta H_{0-T_{пл}}$  и  $\Delta S_{0-T_{пл}}$  соответствуют *обратимым* изменениям разности свободной энергии, энтальпии и энтропии во всём интервале от 0 до  $T_{пл}$ . В

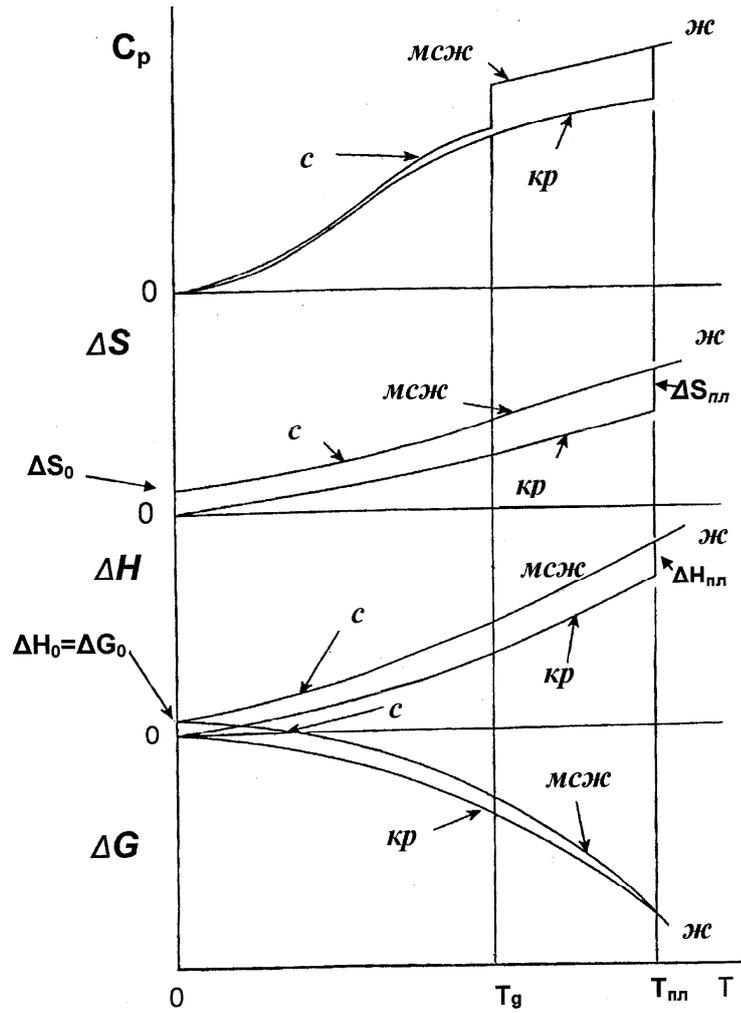


Рис. 3.5 К расчёту генезиса термодинамических функций стекла при 0К, см. текст.

эти интегралы значения  $\Delta G_0$ ,  $\Delta H_0$  и  $\Delta S_0$  не входят. Искомое соотношение имеет вид<sup>12</sup>:

$$\frac{\Delta G_{0-T_{пл}}(с, мсж - кр)}{\Delta G_0} = (1-\zeta) \frac{\Delta H_{0-T_{пл}}(с, мсж - кр)}{\Delta H_0} - (1-\zeta) \frac{\Delta S_{0-T_{пл}}(с, мсж - кр)}{\Delta S_0}. \quad (3.32)$$

Обозначая левую часть как  $-\beta$ , первое слагаемое правой части как  $b$ , получаем

<sup>12</sup> Сущность алгебраических преобразований при получении этого соотношения можно легко понять при упрощении уравнения (3.32). Для этого нужно использовать уравнения (3.28)-(3.30) при  $\Delta S_0 \neq 0$ ,  $\Delta G_0 \neq 0$ , и записать  $\Delta H_{пл} = T_{пл} \Delta S_{пл}$ . Вывод уравнения (3.32) из предыдущих делается путём осуществления обратных операций.

$$\beta + b = \zeta \quad (3.33)$$

где  $\zeta = 1 - \frac{\Delta S_0}{\Delta S_{\text{пл}}}$ . По физическому смыслу  $\zeta$  характеризует *степень структурной упорядоченности* стекла. Если  $\Delta S_0 = 0$ , в системе существует полный (единообразный) порядок, при максимальном беспорядке, соответствующем жидкости при  $T_{\text{пл}}$ ,  $\Delta S_0 = \Delta S_{\text{пл}}$  ( $\zeta = 0$ ). Очевидно, однако, что уравнение (3.32) не имеет смысла при точном равенстве  $\zeta = 1$ , поскольку последнее слагаемое в нём становится неопределённым.

Рис.3.6 показывает зависимость, определяемую уравнением (3.33), для неорганических, молекулярных (органических и неорганических) веществ и полимеров, построенную по данным изучения более чем 60 веществ. Очевидно, что эта зависимость одинакова для стекол самой разной природы и  $b = 0.27 \pm 0.06$ . Эта зависимость была названа Термодинамическим инвариантом стеклообразного состояния [2.14; 3.10], поскольку она даёт самую универсальную связь между термодинамическими функциями при генезисе стекла из жидкости независимо от молекулярного веса и типа стеклообразующей жидкости и не использует никаких структурных моделей. Нужно заметить, что все рассмотренные вещества образовывали стекла при обычно практикуемых скоростях охлаждения (примерно от  $10^{-1}$  до  $10^1$   $\text{K} \cdot \text{c}^{-1}$ ). Кроме того, нет никакой связи с последовательностью расположения веществ на этой зависимости, кристаллизационной способностью, длиной («фрагильностью») стеклообразующих расплавов.

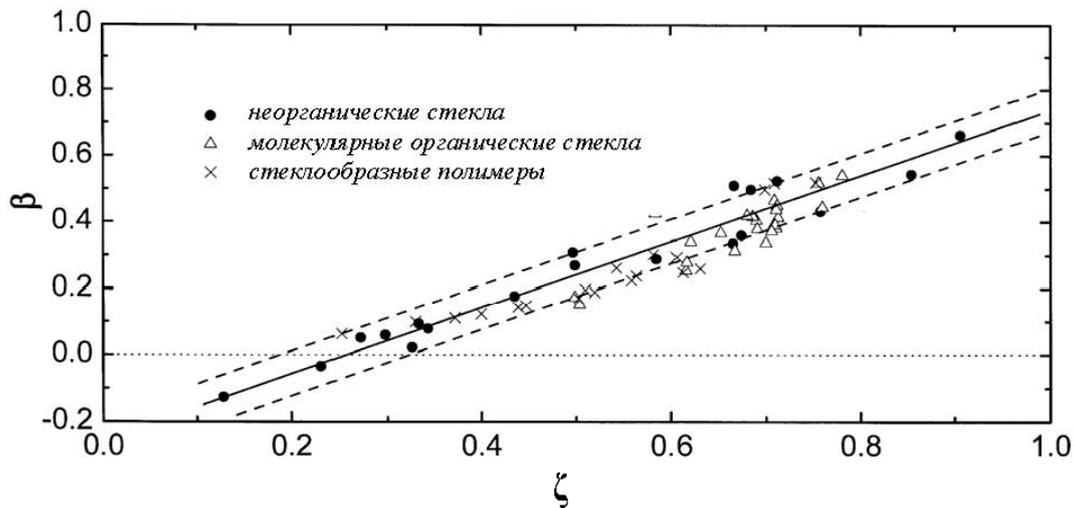


Рис.3.6 Иллюстрация соотношения (3.33) в основании экспериментальных данных по теплоёмкости и теплотам плавления.

### 3) избыточная энергия стекла при 0 K для случая отсутствия избыточной энтропии

Рис. 3.7 позволяет судить о предельном значении избыточной энтальпии стекла  $\Delta H_0$  (отнесенной к обратимым изменениям энтальпии ( $\Delta H_{0-T_m}$ ) при стремлении к нулю  $\Delta S_0$  ( $\zeta \rightarrow 1$ ). Несмотря на значительный разброс точек

при малых  $\zeta$ , несомненно, что предельное значение  $\Delta H_0 = \Delta G_0$  весьма близко к нулю.

К такому же заключению приходим при анализе значений  $\Delta G_0$ , отнесенных к обратимым изменениям свободной энергии ( $\Delta G_{0-T_{пл}}$ ), см. рис.3.8. Кривая, соответствующая точкам на рис. 3.8, описывается экспоненциальным затухающим законом [3.11]:

$(-\beta^{-1}) = 1.32869 (\pm 0.3469) + 81.06972 (\pm 11.49548) \cdot \exp[-\zeta/0.16232 (\pm 0.01383)]$ .  
 При  $\zeta \rightarrow 1$  избыточная свободная энергия совершенно определенно стремится к предельному значению

$$\Delta G_0 = -(3/2) \cdot \Delta G_{0-T_{пл}}(c, мсж - кр). \quad (3.34)$$

В силу справедливости соотношения (3.29) и последней взаимосвязи имеем

$$(1/2) \cdot \Delta G_{0-T_{пл}}(c, мсж - кр) = -\Delta S_0 T_{пл} \quad (3.35)$$

Очевидно, что при  $\Delta S_0 \rightarrow 0$  (когда  $\zeta \rightarrow 1$ ) одновременно и  $\Delta G_0 \rightarrow 0$ . Это заключение хорошо согласуется с анализом рис. 3.7.

В рамках статистической физики существование единой корреляции может свидетельствовать в пользу *единообразия структуры фазового пространства Гиббса для всех стеклообразующих веществ*. По-видимому, при упорядочении жидкости с охлаждением и ниже  $T_g$  изменения термодинамических функций, обусловленные как изменением расположения частиц, так и динамикой их движений (ниже  $T_g$  это так называемый фононный вклад), происходят весьма *единообразно*. Поэтому избытки и энтропии и энергии, связанные с замороженным структурным беспорядком ( $\Delta S_0, \Delta G_0 = \Delta H_0$ ) единообразно связаны с их обратимыми изменениями в интервале от 0 до  $T_{пл}$  (сама точка  $T_g$  не рассматривается!).

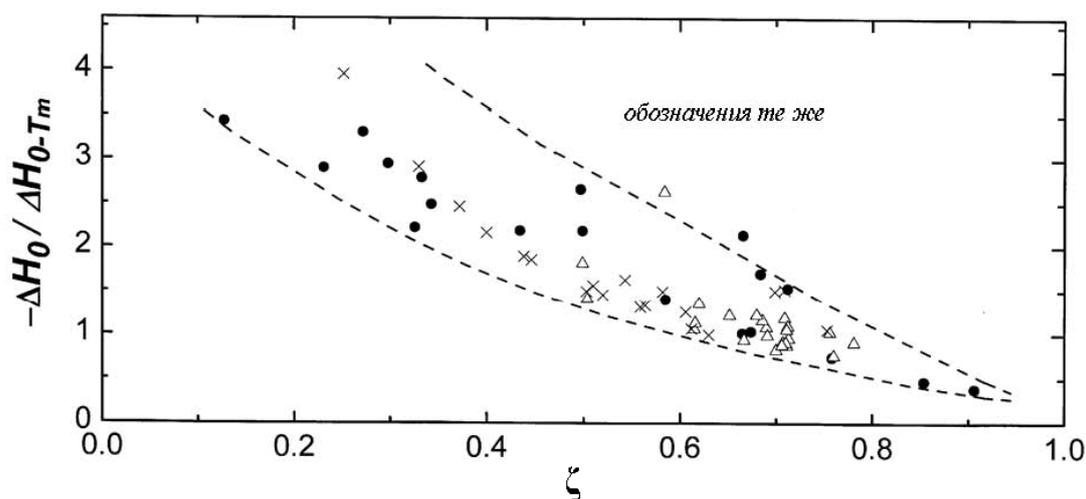


Рис. 3.7. Графическая иллюстрация зависимости отношения  $\Delta H_0(c-кр)$  к  $\Delta H_{0-T_{пл}}(c, мсж - кр)$  от величины  $\zeta$ .

Возможно, предельным состояниям соответствуют структуры метастабильной жидкости, весьма близкие к структуре равновесного кристалла. Это утверждение уже высказывалось Немиловым с 1982 г. [3.10].

Таким образом, анализ совокупности имеющихся экспериментальных данных по теплоемкости стеклообразующих расплавов, стекол и кристаллов на основании полученного уравнения показывает, что

*Для замороженных состояний соотношение избыточных энтропии, свободной энергии и энтальпии при абсолютном нуле состоит в универсальной взаимосвязи с обратимыми изменениями этих же функций в области  $0-T_g$  при генезисе этих состояний.*

*Предельное состояние упорядоченности стеклообразующей жидкости по величинам энтропии и энергии вероятнее всего близко к состоянию равновесного кристалла.*

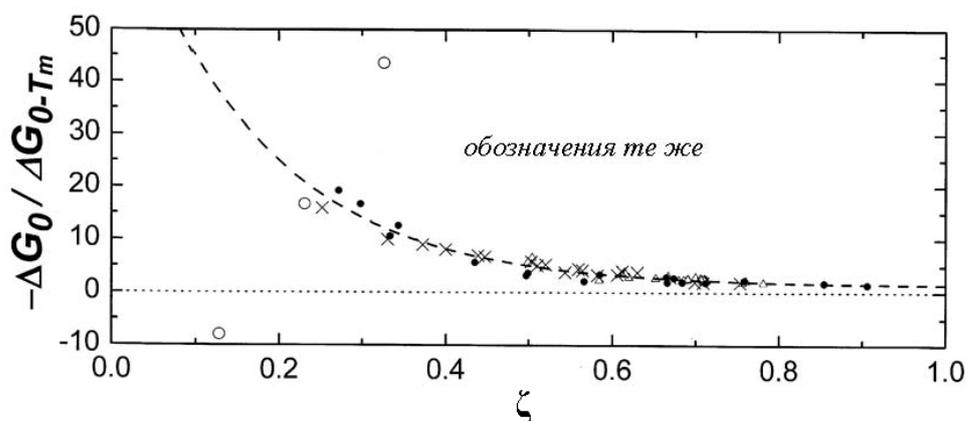


Рис. 3.8 Графическая иллюстрация зависимости отношения избыточной при 0К свободной энергии стекла к разнице обратимых приращений свободной энергии стекла и кристалла при генезисе стекла, от величины  $\zeta$ .

### **3.2.5 Сравнение вкладов в полную энергию вещества энергии химических связей и энергии, обусловленной упорядочением или разупорядочением (масштабы величин)**

Полная энергия вещества определяется суммой всех видов энергии, которые определяют его состояние при заданных условиях. Это – потенциальная энергия взаимодействия между частицами, энергия, связанная с различными видами внутренних движений в системе и т.д. При рассмотрении стеклования и свойств стекла мы рассматривали те состояния системы, которые отличают состояния стекла и кристалла (с одной стороны) и состояния стекла и метастабильной жидкости – с другой. Каковы по величине эти различия в сопоставлении, например, с энергией взаимодействия между частицами (с энергией химических связей)? Каков масштаб изменений энергии и энтропии при сопоставлении этих состояний?

Совершенно очевидно, что разность свободной энергии стекла и кристалла как величина формируется в процессе охлаждения. При температуре плавления ( $T_{пл}$ ) разница свободных энергий стекла, жидкости и кристалла равна нулю. При снижении температуры она может быть *в пределе* охарактеризована значением разности свободных энергий при 0 К ( $\Delta G_0(c-кр)$ ), причём *численно* всегда  $\Delta G_0(c-кр) = \Delta H_0(c-кр)$ . При 0К максимальное значение может *численно* совпадать с теплотой плавления ( $\Delta H_{пл}$ ), если охлаждение от  $T_{пл}$  производится с бесконечно *большой скоростью* и релаксация к равновесному состоянию полностью исключена (не успевает произойти). Если охлаждение произвести с предельно *малой скоростью* эта величина может быть равной нулю, но не может стать отрицательной. Итак, пределами изменений разницы свободной энергии стекла и кристалла, стекла и метастабильной жидкости является весь интервал чисел - между 0 и  $\Delta H_{пл}$ .

Аналогично, наибольшим значением разности энтропий при 0К  $\Delta S_0(c-к)$  является численное значение энтропии плавления ( $\Delta S_{пл}$ ), а наименьшим - ноль.

Входящая в полную энергию системы энергия взаимодействия (U) рассчитывается с наименьшей точностью [3.12]. Здесь принципиально важен выбор стандартного состояния, к которому относится определение энергии взаимодействия. Если принять за стандартное состояние системы с полностью разорванными связями - состояние атомарного пара (в котором все атомы имеют нулевые заряды), то в этом случае расчёт энергии U основан на теплоте реакции между простыми веществами, находящимися в стандартном (кристаллическом) состоянии, к которым прибавляются величины энергии атомизации этих твердых веществ (компонентов). Эта величина называется энергией атомизации ( $U_{ат}$ ). Если за стандартное состояние системы с полностью разорванными связями принять состояние пара, образованного ионами, то в расчёт необходимо дополнительно вводить потенциалы ионизации и сродство к электрону каждого вида атомов, определяющих состав. Но этого делать не следует. Сейчас общепризнано, что соединения, в которых атом проявляет целочисленную валентность, большую 1 (+2, +3, -2, -3 и т.д.), нецелесообразно характеризовать такими расчётами, поскольку такие заряды в теле реально не существуют (см. курс [3.3]). Расчёт  $U_{ат}$  содержит бóльшую погрешность, чем расчёт  $\Delta G_0(c-кр)$  или  $\Delta S_0(c-кр)$ , потому что наибольшие ошибки заключены в определении энергий атомизации. По оценке [3.12] ошибки в расчёте  $U_{ат}$  могут достигать 10-15%. К тому же нужно добавить, что сама величина энергии разрыва химической связи в релаксационных процессах, происходящих конденсированном состоянии, никогда реально не достигается. Здесь играют роль только *виды межатомных потенциалов*, которые формируют отклик системы на внешние воздействия, как, например, модуль упругости предопределен всем видами реально

существующих межатомных потенциалов. Модуль упругости определяет работу, которую совершают внешние механические воздействия на систему при изменении её объема или формы (см., напр. [4.2]).

В таблице 3.1 приведены энергии атомизации, приращения энтропии кристалла на интервале от 0 до  $T_{пл}$ , теплоты плавления, разности значений энергии при 0 К стекла и кристалла, энтропии плавления, разности нулевых значений энтропий стекол по отношению к реальным кристаллам. Эти значения для удобства округлены. Преднамеренно выбраны вещества разной природы, соответственно, разной структуры. Численные значения величин взяты из [2.1],  $U_{ат}$  соответствуют новейшим экспериментальным данным.

**Таблица 3.1** Величины энергетических и энтропийных составляющих стекол и кристаллов.

Вещество (структурная единица) и $T_{пл}$ , К		Энергия атомизации $U_{ат}$ при 298К	$S_{T_{пл}} - S_0$ кристалл	$\Delta H_{пл}$	$\Delta H_0(c-k)$ $= \Delta G_0(c-k)$	$\Delta S_{пл}$	$\Delta S_0(c-k)$
		кДж/моль	Дж/моль·К	кДж/моль		Дж/моль·К	
SiO <sub>4/2</sub>	1998	910	167.5	10.4	8.0	5.2	3.8
BO <sub>3/2</sub>	723	636	69.3	12.3	6.2	17.0	5.7
Se <sub>2/2</sub>	494	223	100.5	6.1	3.7	12.5	3.6
BeF <sub>4/2</sub>	825	1030	79.8	4.8	3.3	5.8	3.9
NaSiO <sub>5/2</sub>	1147	1235	305.7	22.2	15.1	19.4	9.7

Некоторые соотношения между этими величинами поясняет таблица 3.2.

**Таблица 3.2** Соотношение между приращениями энтальпии и энтропии при плавлении кристалла и в интервале температур от 0 до  $T_{пл}$ .

Вещество	$\Delta H_{пл} / U_{ат}$	$\Delta S_{пл} / (S_{T_{пл}} - S_0)$ кристалл
SiO <sub>4/2</sub>	0.011	0.03
BO <sub>3/2</sub>	0.019	0.24
Se <sub>2/2</sub>	0.027	0.12
BeF <sub>4/2</sub>	0.005	0.07
NaSiO <sub>5/2</sub>	0.018	0.06

Совершенно очевидно, что никакой однозначной связи между  $U_{ат}$ ,  $\Delta S_{пл}$ ,  $\Delta H_{пл}$  и разностями  $S_{T_{пл}} - S_0$  не существует. Теплота плавления, и, соответственно, разница в энергиях при 0 К ( $\Delta H_0(c-k) = \Delta G_0(c-k)$ ) составляет лишь проценты или доли процентов той энергии  $U_{ат}$ , которая заключена в каждом веществе за счёт энергии взаимодействия. Аналогичное

заклучение можно сделать при рассмотрении приращения теплосодержания кристалла  $H_{Тпл}-H_0$  (за счёт роста теплоемкости) в интервале от 0 К до  $T_{пл}$ . (эти цифры здесь опущены ради краткости).

При нагревании кристалла от 0 К до  $T_{пл}$  в теле начинают заселяться колебательные и другие виды состояний, обусловленные разными типами внутренних движений. Энтропия плавления, определяющая различие структуры кристалла и жидкости (так же как и величины  $\Delta S_0(c-k)$ ), составляет проценты того изменения энтропии, которое приобретает кристалл при нагревании во всём интервале температур от 0 К до  $T_{пл}$ . То есть, эти изменения структуры тоже очень невелики.

Таким образом, термодинамические различия между стеклом, метастабильной жидкостью и кристаллом чрезвычайно малы. Однако они существуют всегда и этим диктуются все особенности релаксационных свойств стекол, которые будут рассмотрены в следующих разделах.

### 3.2.6 Следствия, вытекающие из соотношений термодинамики стеклообразного состояния<sup>13</sup>

#### 1) генетическая предопределенность и самоорганизация динамики внутренних движений в стекле

Понятие структурной температуры, введенное Тулом, чрезвычайно полезно для термодинамики. Из предыдущих соотношений следует, что энтропия стекла при 0 К, предопределенная замороженной структурой, однозначно определяется положением структурной температуры  $T_f$  (здесь упрощенно – положением  $T_g = T_f$ ). Таким образом, можно положить, что величина нулевой энтропии стекла, в процессе охлаждения уже предопределена при  $T_g$ . Разность свободных энергий стекла и кристалла при той же температуре также предопределена предысторией:

$$\Delta G_{Tg} = \Delta G_0 + \Delta G_{0-Tg} - T_g \cdot \Delta S_0, \quad (3.36)$$

где

$$\Delta G_{0-Tg} = - \int_0^{Tg} dT' \int_0^{T'} \frac{\Delta C_p(T'') dT''}{T''}. \quad (3.37)$$

Ту же величину можно рассчитать, полагая при  $T_{пл}$  свободные энергии кристалла и жидкости равными, но с понижением температуры до  $T_g$  разность этих величин возрастает до значения  $\Delta G_{Tg}$ .

Для расчёта разности свободных стекла и кристалла при любой  $T$  в пределах интервала 0- $T$  справедливо соотношение

$$\Delta G_T = \Delta G_0(c-кp) - \int_0^T dT' \int_0^{T'} \frac{\Delta C_p(T'') dT''}{T''} - T \cdot \Delta S_0. \quad (3.38)$$

<sup>13</sup> Дополнительные ссылки на оригинальные статьи можно найти в работе [3.11].

В силу этого уравнения и соотношения (3.29) величины  $\Delta G_0$  и  $\Delta G_T$  ниже  $T_g$  предопределены ходом кривой теплоемкости стекла в этой области температур. Было строго показано, что за счет существования перегибов и изменения знака температурного коэффициента функции  $\Delta C_p(T)$  в области ниже  $T_g$  возможно получение одних и тех же значений  $\Delta S_0$  при одних и тех же значениях  $\Delta S$  при  $T_g$ , но для разных кривых теплоемкости стекла в этом интервале температур<sup>14</sup>. Разным видам таких функций  $\Delta C_p(T)$  (1 и 2, рис. 3.9, часть В) должны соответствовать отличающиеся значения  $\Delta G_0$  и  $\Delta G_T$  (рис. 3.9, часть А). В результате получаем, что переменность разницы теплоемкостей стекла и кристалла ниже температуры стеклования неизбежно может приводить к минимальным значениям свободной энергии стекла на всем интервале от 0 до  $T_g$ .

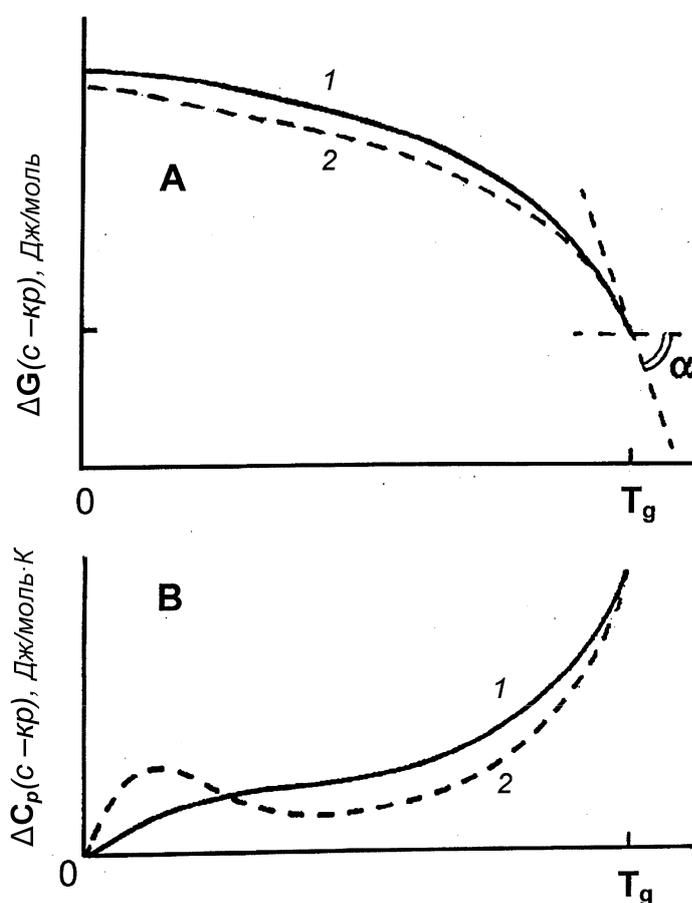


Рис.3.9 Знакопеременность разницы теплоёмкости стекла (кривая 2) и кристалла (кривая 1) ниже  $T_g$  приводит к уменьшению разницы свободной энергии стекла (кривая 2) и кристалла (кривая 1) в области ниже  $T_g$ . Разность энтропий состояний при  $T_g$  и при 0К сохраняется той же [3.14]

<sup>14</sup> Это объясняется тем, что приращения энтальпии рассчитываются интегрированием разности теплоемкости как функции *линейной шкалы* температуры, а приращения энтропии – как функции *логарифма* температуры.

Требуемое *классической* термодинамикой условие минимума свободной энергии справедливо всегда (система закрытая). Таким образом, проблема минимизации свободной энергии стекла как термодинамической системы сводится к выбору конкретной функциональной зависимости от температуры разницы теплоемкости стекла и кристалла ( $\Delta C_p(c-kr)$ ) во всей области температур ниже  $T_g$ , которая удовлетворяла бы этому условию. По существу оказывается, что кривая теплоемкости стекла должна быть предопределена той структурой, которую имеет это стекло при его генезисе из жидкости.

Задача минимизации разности свободных энергий при известных  $\Delta S_0$  и  $\Delta S_{T_g}$  была решена Флегонтовым и Немиловым *количественно* [3.13]. Решение этой вариационной задачи возможно только в рамках методов математической физики. Пример результата такого расчёта был показан здесь для стеклообразных *o*-терфенила и селена<sup>15</sup>, см. рис. 3.10.

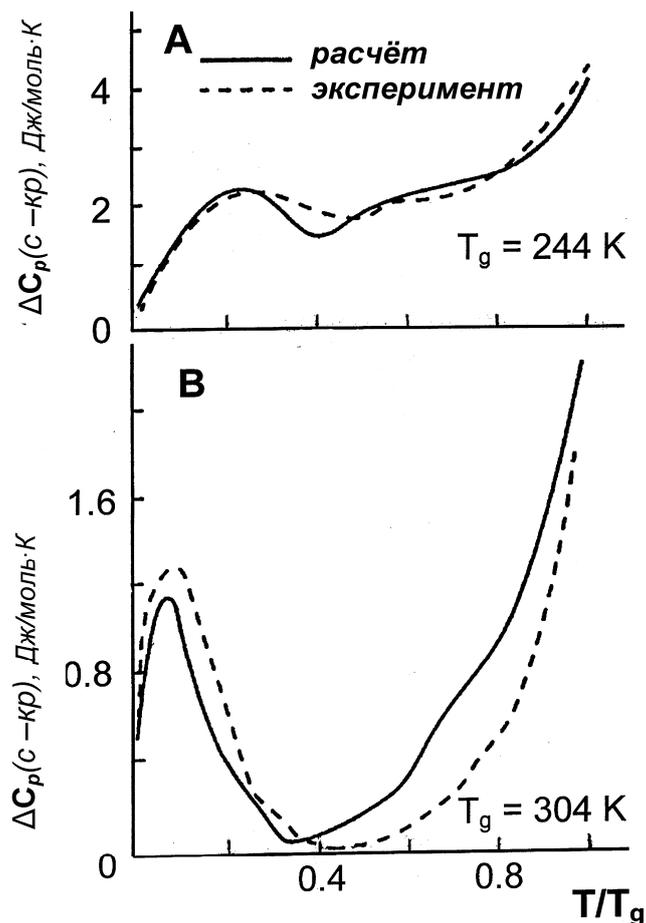


Рис. 3.10 Рассчитанные и экспериментальные избыточные теплоёмкости стекла по отношению к кристаллу для *o*-терфенила (А) и селена (В), [3.12].

<sup>15</sup> Функция  $\Delta C_p$  в интервале  $0 - T_g$  была найдена как решение изопериметрической вариационной задачи, поставленной для квадратичного функционала, представляющего собой сумму квадратичных норм свободной энергии и энтропии в интервале  $0 - T_g$ .

Условие минимизации свободной энергии стекла требует совершенно определенной самоорганизации частотного спектра внутренних движений сообразно структуре системы. Этот спектр и должен обеспечить этот минимум энергии при любой температуре в интервале от 0 до  $T_g$ . Возможность однозначной связи колебательного спектра и функции теплоемкости была показана Лифшицем [3.15]. Очевидно, что решение частной проблемы самоорганизации внутренних движений в замороженной системе сообразно её внутреннему беспорядку действительно решается методами математической физики в согласии с экспериментом.

## 2) решение парадокса Кауцмана

Парадокс Кауцмана, сформулированный им ещё в 1948 г. [3.16] состоит в том, что продолжение кривой теплоемкости жидкости ниже  $T_g$  приводит к ситуации, когда энтропия жидкости становится меньше энтропии кристалла – рис. 3.11. Этот случай всегда казался невероятным, но причина этого парадокса трактовалась по-разному. Анализу существа Парадокса Кауцмана и путей выхода из него посвящено очень большое число публикаций.

Наше рассмотрение позволяет решить парадокс в рамках классических термодинамических положений [3.17]. То обстоятельство, что при некоторой температуре стеклования энтропия жидкости стала бы равной или меньшей, чем энтропии кристалла, не содержит парадоксальности. Парадоксальной была бы ситуация, если бы *нулевая энтропия стекла* стала меньше таковой для кристалла. Рассмотрение кривых теплоёмкости стекла, которое обеспечило бы реализацию «парадокса» при температурах выше 0 К, но ниже  $T_{пл}$ , приводит с неизбежностью к обязательному нарушению II закона термодинамики.

В этом случае теплоёмкость стекла стала бы отрицательной, а это невозможно. Также невозможно  $\Delta G_T(c-кр) < 0$  для любой температуры  $T$  ниже температуры плавления, потому что тогда кристалл стал бы неустойчивым состоянием и стремился бы перейти в жидкость.

Результат подробного рассмотрения (которое здесь опускаем) приводит к выводу, что *предельно полное состояние стабилизации структуры стекла при сколь угодно низком положении температуры стеклования (или фиктивной температуры) запрещено термодинамикой, и процесс релаксации структуры в этих условиях был бы тупиковым*. Единственным выходом из этого тупика могла бы быть кристаллизация, как это предполагал Кауцман. По-видимому, по этой причине предельным, но недостижимым состоянием упорядочения структуры стекла является состояние жидкости с достаточно близкой к кристаллу энергией и исчезающе малой энтропией. В этом нас убеждает сделанный выше анализ избыточной свободной энергии стекла в рамках Термодинамического инварианта стеклообразного состояния. Такие

структуры описываются в терминах фрактальной размерности структуры, которая соответствует неевклидовому пространству.

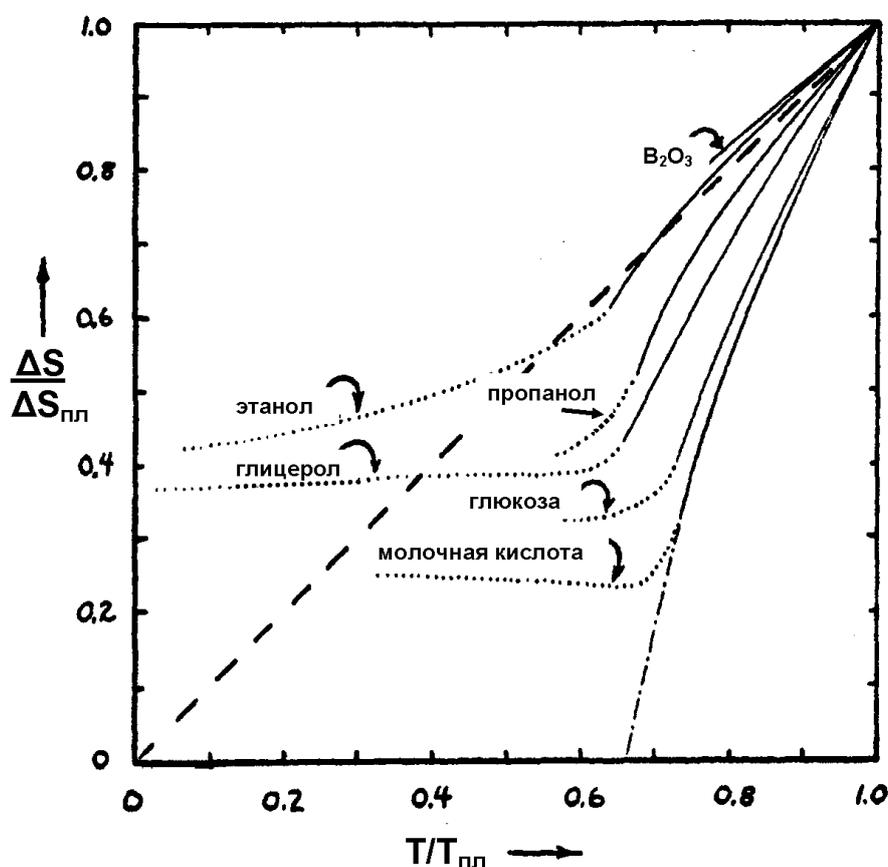


Рис. 3.11 Иллюстрация парадокса Кауцмана, из статьи [3.16].

### 3) влияние давления на термодинамические свойства и структуру стекол

Математическая иллюстрация этого раздела также затруднена громоздкостью формул и здесь также опущена. Полный термодинамический анализ влияния давления на избыточные функции  $\Delta S_0$  и  $\Delta G_0$  привёл к новым достаточно неожиданным результатам [3.18]. Оказывается, что с ростом давления при генезисе стеклообразного состояния  $\Delta S_0$  должно существенно убывать, если плавление кристалла сопряжено с увеличением объема, или возрастать, если изменение объема противоположно.  $\Delta G_0$  всегда изменяется незначительно, при этом  $\Delta G_0$  может как возрастать, так и убывать. Влияние давления на структуру стекла при стекловании из-за сдвига  $T_g$  несоизмеримо меньше, чем его влияние на структуру жидкости, из которой получается стекло. Эти результаты важны при анализе влияния давления на спектральные и акустические свойства стекол, получаемых при высоком давлении. Влияние давления на термодинамические функции стекла может

приводить к появлению парадоксальной ситуации, подобной Парадоксу Кауцмана. Результат роста давления для веществ, плавящихся с расширением, действительно аналогичен снижению температуры стеклования в полном соответствии с теорией, рис. 3.12.

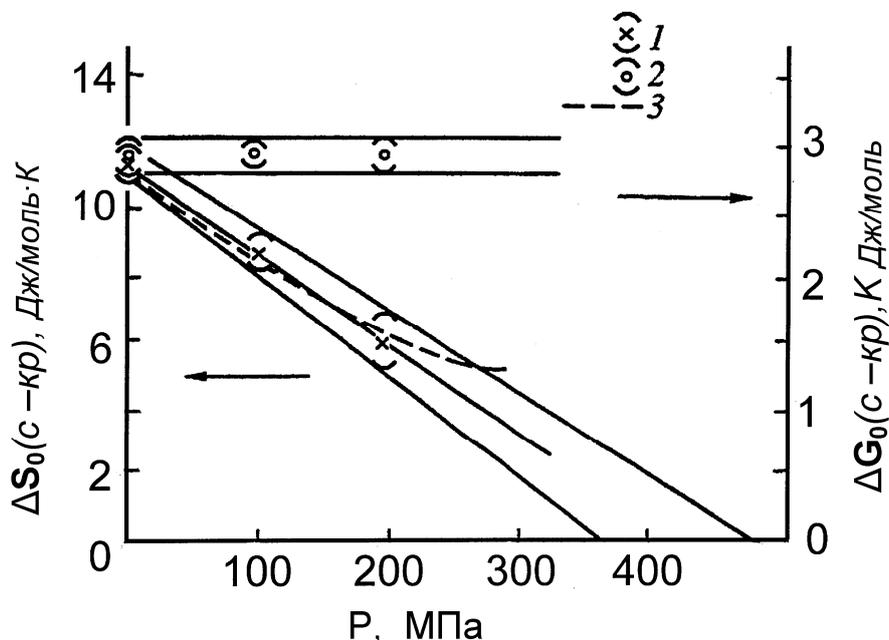


Рис. 3.12 Зависимость от давления избыточной энтропии (1) и избыточной свободной энергии (2) стекла по отношению к кристаллу (н-пропиловый спирт). Кривая (3) – теоретически ожидаемый ход кривой для функционала ( $\Delta S_0(c-кр)$ ). Прямые линии ограничивают теоретическую погрешность; [3.18].

#### 4) энтропия стекла и другие проблемы естествознания

Весьма ценным в развиваемой термодинамике стеклообразного состояния является основанный на общих аксиоматических принципах подход к описанию неупорядоченных (хаотических) структур. Не вводя никаких модельных представлений, мы получаем некоторую вероятную информацию о связи возможной самоорганизации таких структур с их динамическими свойствами. Возможности использования термодинамики стекла в *астрофизике* рассматривалась Нейвенхитценом [3.19]. Этот вопрос здесь опущен ввиду специфики астрофизических объектов с точки зрения их термодинамической классификации.

В области *биофизики* для моделирования нейронных систем (функций мозга) используется модель неупорядоченной сетки, образованной связанными осцилляторами [3.20; 3.21]. Существо такой модели в том, что в системе могут возникать состояния, отличающиеся по энергии на величину  $\varepsilon$ , они соответствуют модели двухъямного потенциала. Эти

состояния соответствуют разным состояниям синапса (включено-выключено), передающих информацию в сети нейронов;  $\epsilon$  характеризует пороговую чувствительность синапса.

Естественно, что эти состояния должны быть когерентными, а структура сети должна соответствовать наилучшей функциональной способности всей системы. Система может различать информацию (образы), запоминать их (обучаться) и обладает даже ассоциативной памятью. В этом случае (в случае распознавания образа и его запоминания) свободная энергия становится минимальной. Нейронная система не может быть полностью упорядоченной или полностью неупорядоченной, поскольку в обоих случаях она теряет способность функционировать. Ссылки на эти многочисленные работы читатель найдёт в статьях [3.22-3.24].

Стекло, безусловно, является системой связанных осцилляторов. Если принять, как это делают многие авторы), что различие теплоемкости стекла и кристалла при низких температурах обусловлено существованием системы *двухуровневых* состояний, энергия которых отличается на величину  $\epsilon$ , то рассмотренная выше модель самоорганизации динамических свойств стекол позволяет *дополнить* используемую в биофизике модель нейронных сетей [3.20; 3.21; 3.25].

Можно сравнивать отожженное и неотожженное стекла - с одной стороны - и генетически более упорядоченную и менее упорядоченную нейронные сети – с другой [3.22-3.24]. Эти нейронные сети должны обладать рядом замечательных особенностей, если динамика внутренних движений в системе действительно может рассматриваться как аналог динамики распознавания и запоминания образов. Особенности, перечисленные ниже, есть следствие проявления влияния внутренней структуры неупорядоченной системы на её теплоемкость и свободную энергию. Именно этот вопрос был рассмотрен выше как проблема *самоорганизации внутренних движений в стекле*. Особенности нейронных систем с разной степенью упорядоченности могут быть сформулированы следующим образом.

(1) Разница уровней энергии в двухъямной модели потенциала соответствует пороговой величине чувствительности синапса ( $\epsilon$ ). «Пороговая величина» для отожженного стекла выше, чем для закаленного. Это проявляется в том, что максимальное значение теплоемкости стекла находится в области между  $T_g$  и  $0K$  и оно по мере отжига становится выше ( $\epsilon$  тоже возрастает). Поэтому генетически более упорядоченная структура должна более эффективно отличать сигнал от шума и быть более способной к категоризации образа.

(2) В теории нейронных сетей некоторой выбранной температуре соответствует начало обучения и  $T = 0$  его окончание. В модели стекла система сама возникает при  $T_g$ . Для отожженного стекла температура стеклования ниже, чем для закаленного, поэтому в такой модели интервал

$0-T_g$  уже. Время обучения (т.е. продолжительность усвоения информации) меньше, чем для менее упорядоченной системы. Скорость обучения выше для генетически более упорядоченной системы.

(3) Более устойчивой является память в более упорядоченных системах, потому что свободная энергия системы после обучения ( $T = 0$ ) ниже для более упорядоченной системы, и т.д.

Естественно, такая механистическая модель очень далека от реальной биологической системы, в которой существует множество подсистем и уровней регуляции деятельности мозга, включая химические и гормональные. Однако эта модель достаточно любопытна чтобы проследить некоторые аналогии между качеством мышления («сообразительностью») и степенью топологической организации мозга. Последняя в природе наследуется генетически.

Таким образом, термодинамика стеклообразного состояния является областью материаловедения, тесно связанной с информацией.

Следует подчеркнуть, что, как было здесь показано, стёкла, в отличие от кристаллов, имеют очень большую изменчивость внутренней структуры и это определяет большую пластичность (вариабельность) динамики атомных или молекулярных движений. Последнее обстоятельство открывает большие перспективы в использовании этих явлений для модификации функций стекла как материала информационных технологий.

### Литература к разделу 3

- 3.1 *Т.Де Донде, П.Ван Руссельберг*, Термодинамическая теория сродства. ер. с англ., М. Металлургия 1984.
- 3.2 *J.Kovac*, J. Phys. Chem. 1981, № 14, 2060.
- 3.3 *С.В.Немилов*, Оптическое материаловедение: Оптические стекла. Изд-во СПб ГУ ИТМО, 2011.
- 3.4 *J.Meixner*, In: *Changement de Phases*, Compt. Rend, de la deuxieme Reunion Annuelle tenue en commun avec la Commission de thermodyn. de l'Union Intern, de Physique, Paris, 2-7 juin 1952, Publ. Societe de Chimie Physique, Paris (1952), 432.
- 3.5 *С.В.Немилов, В.Н.Богданов, А.М.Никонов, и др.*, Физика и химия стекла, 1987, т.13, № 6, 801.
- 3.6 *С.Т.Моупһан, Р.К.Гупта*, J. Non-Cryst. Solids, 1978, v. 29, 143.
- 3.7 *С.Т.Моупһан*, Zs. Friedrich-Schiller-Univ. Jena, 1979, Bd. 28, 493.
- 3.8 *А.М.Никонов, В.Н.Богданов, С.В.Немилов, А.А.Шоно и И.Г.Михайлов*, Физика и химия стекла, 1982, т.8, № 694.
- 3.9 *J.Jäckle*, Physica BC, 1984, v.127, 79.
- 3.10 *С.В.Немилов*, Физика и химия стекла, 1982, т. 8, № 1, 11.
- 3.11 *S.V.Nemilov*, J. Non-Cryst. Sol., 2009, v. 355, 607.

- 3.12 В.С.Урусов, Энергетическая кристаллохимия, издательство «Наука», М., 1975.
- 3.13 Ю.А.Флегонтов, С.В.Немилов, Физика и химия стекла, 1996, т. 22, № 5, 569.
- 3.14 С.В.Немилов, J. Non-Cryst. Solids, 1996, v.196, № 1-3, 352.
- 3.15 И.М.Лифшиц, ЖЭТФ, 1954, т. 26, № 5, 551.
- 3.16 W.Kauzmann, Chem. Rev., 1948, v. 43, № 2, 219.
- 3.17 С.В.Немилов, Физика и химия стекла, 1999, т. 25, № 5, 497.
- 3.18 С.В.Немилов, Физика и химия стекла, 1995, т. 21, № 6, 529.
- 3.19 Th.M.Nieuwenhuizen, Phys. Rev. Lett., 1998, v. 81, 2201.
- 3.20 M.Inoue, K.Nakamoto, Progr. Theor. Phys., 1994, Vol. 92, 501.
- 3.21 M.Inoue, M.Kashima, Progr. Theor. Phys., 1994, v. 92, 927.
- 3.22 С.В.Немилов, Физика и химия стекла, 1998, т. 24, № 3, 390.
- 3.23 С.В.Немилов, Доклады РАН, 1998, т. 359, № 4, 554.
- 3.24 S.V.Nemilov, J. Biolog. Phys., 1998, v. 24, 41.
- 3.25 H.Haken, Synergetic Computers and Cognition: A top-Down Approach to Neural Nets. Springer. Berlin *et al.* 1991.

## 4. СДВИГОВАЯ ВЯЗКОСТЬ В ЖИДКОСТЯХ И СТЕКЛАХ

### 4.1 Общие представления о структурной и сдвиговой видах

#### релаксации

Проблеме вязкого течения стекол и расплавов в мировой литературе посвящено громадное количество статей, относящихся как к области технологии, так и к теории этого процесса. Поэтому вопросы вязкости всегда выделяются в специальный раздел, хотя сам процесс вязкого течения – всего лишь один из нескольких релаксационных процессов, каждый из которых заслуживает самостоятельного рассмотрения. В курсе [1.9] были достаточно подробно рассмотрены определения коэффициента вязкого течения, реологической классификации видов деформации, методов измерений вязкости и др., поэтому далее будут очень кратко повторены только те моменты, которые необходимы для понимания новых разделов.

Сдвиговая релаксация, с которой связана сдвиговая вязкость – это совокупность релаксационных процессов, приводящих к появлению необратимой *сдвиговой деформации* при воздействии сдвигового усилия. При этом важно, является ли произведенная деформация чисто сдвиговой, или она сопряжена со сжатием (растяжением). Обычно производимые напряжения (напряжения вызывающие удлинение (или сжатие), напряжения, вызывающие изменение объема) всегда связаны с появлением

сопряженных видов деформаций. Сдвиговая релаксация определяется *сдвиговой вязкостью*, объемная деформация – *объемной вязкостью*. Между ними существует взаимосвязь, которую для простоты последующего рассмотрения мы опускаем.

Структурная релаксация определяется релаксацией структурного параметра  $\xi$  (или параметров), если их несколько. В результате этого процесса происходит *необратимое изменение структуры*. Между сдвиговой и структурной релаксацией может существовать взаимосвязь, поскольку *механизм* их может быть одинаковым. Ниже мы увидим, что механизм вязкого течения в неорганических стеклах состоит в переключении мостиковых химических связей, при котором происходит перескок атомов из одних положений в другие и реализуется релаксация сдвиговых напряжений. Поскольку при изменении структуры также обязательны смещения атомов, в результате которых возникает их новая конфигурация, более выгодная для энергии системы, механизм структурной релаксации может лимитироваться (определяться) тем же потенциальным барьером, что и процесс вязкого течения.

## 4.2 Релаксационное уравнение Максвелла

В 1868 г. Максвелл постулировал, что релаксация напряжений  $\sigma$  в жидкости при постоянной деформации подчиняется закону экспоненты:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-t/\tau_M), \quad (4.1)$$

в котором  $\sigma_0$  – значение напряжения в тот момент времени, от которого начали отсчитывать время наблюдений  $t$ ,  $\tau_M$  – некоторое характеристическое время, определяющее скорость процесса релаксации напряжений (максвелловское время релаксации). С этим соотношением сопряжено другое соотношение, а именно упоминавшееся выше (2.1)

$$\eta/\tau_M = F_\infty,$$

которое и называется уравнением Максвелла. Это соотношение, являясь некоторой идеализацией, сыграло и продолжает играть исключительную роль в физике конденсированного состояния. Соотношение Максвелла иллюстрируется механической моделью, которая состоит из двух последовательно соединенных элементов: упругого элемента  $F_\infty$  (символизирующего мгновенный модуль сдвига) и вязкого элемента  $\eta$  (символизирующего ньютоновскую вязкость) - рис. 4.1.

При мгновенном действии силы (в направлении стрелки) вязкая жидкость не успеет протечь между стенками цилиндра и поршня и вязкий вид деформации не будет реализован, но пружинка растянется. Тело проявит только свои *упругие* свойства. При медленном (или статическом) действии при растянутой пружине проявится только *вязкая* деформация, а упругая

окажется при этом уже исчерпанной. Если задать некоторое растягивающее напряжение (оно в предыдущем уравнении соответствует напряжению  $\sigma_0$ ) и не влиять далее на это напряжение, то его релаксация будет описываться приведенным выше уравнением экспоненты. Поскольку связь между вязкостью и упругостью предопределена уравнением Максвелла, в итоге первоначально созданное напряжение полностью исчезнет за счет протекания релаксационного процесса. Его скорость (скорость вязкой деформации) будет определена только механизмом вязкого течения.

Можно предложить не параллельное, а последовательное соединение упругого и вязкого элементов, тогда мы имеем упруго-вязкий элемент Фогта, в котором сравнительно с максвелловским элементом усложняется выражение для деформации. Такие элементы в комбинации друг с другом (последовательное и (или) параллельное соединение) используются как модели вязкоупругих свойств полимеров и других тел, проявляющих сложные виды вязкоупругости. Однако вязкая деформация описывается только уравнением Максвелла. Поскольку модуль  $F_\infty$  очень незначительно зависит от температуры, температурная зависимость вязкости практически повторяет аналогичную зависимость времени релаксации. Температурная

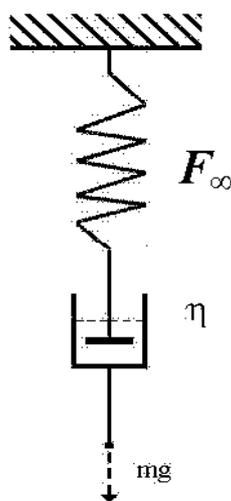


Рис. 4.1 Модель Максвелла.

зависимость вязкости стеклообразующей жидкости и стекла ниже  $T_g$  показана на рис. 4.2

Напомним, что коэффициент сдвиговой (динамической) вязкости  $\eta$  определяется соответственно закону Ньютона как

$$\eta = \frac{F}{S} \cdot \frac{1}{\dot{\bar{V}}},$$

где  $\dot{\bar{V}}$  - градиент скорости деформации в направлении, нормальном к сдвигающему напряжению  $\frac{F}{S}$ .

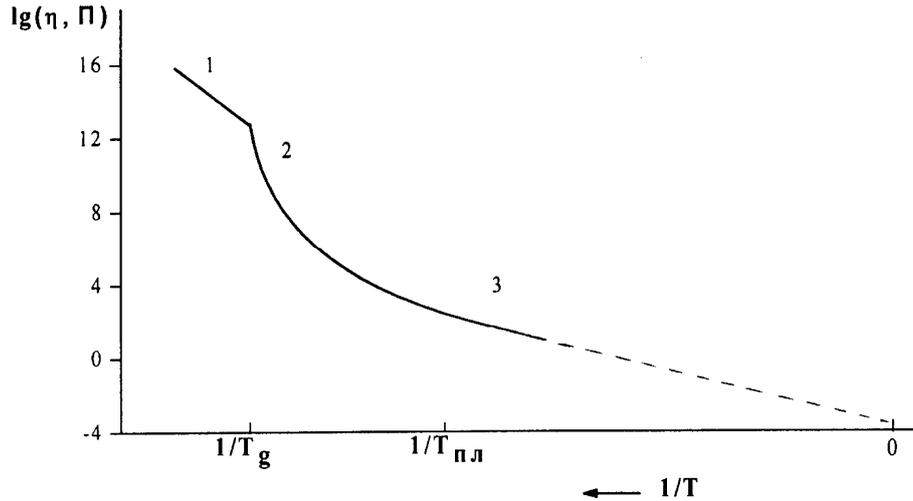


Рис. 4.2. Зависимость вязкости стекла и стеклообразующей жидкости от обратной температуры. 1 – вязкость стекла (структура заморожена); 2 – вязкость переохлажденной жидкости (структура изменяется сложным образом); 3 – вязкость жидкости (структура изменяется, следуя экспоненциальной зависимости) [1.9].

### 4.3 Моделирование механизма вязкого течения стекол

Механические и реологические свойства стекол имеют общую структурную основу [4.1;4.2]. Ввиду этого необходимо остановиться на молекулярном механизме процесса течения, который мог бы разъяснить, почему это так. Различные молекулярные модели, имеющие целью расчёт коэффициента вязкого течения, в наиболее общем виде могут быть сведены к изложению этого вопроса, данному в работе Эвела и Эйринга (1937) [4.3].

Предполагается, что в жидкости существуют незанятые молекулярные положения - дырки (рис. 4.3, позиции *a* и *b*). Под действием приложенного к молекуле сдвигового напряжения  $f$  потенциальный барьер  $\Delta g^\ddagger$ , который могла бы преодолеть молекула при перескоке в соседнее незанятое положение, уменьшается на некоторую величину  $\Delta$  в направлении действующей силы и возрастает настолько же для перемещения в противоположном направлении.

Выделим в жидкости в направлении градиента  $\vec{v}$  скорости смещений молекул определенные слои, расстояния между центрами молекул в соседних слоях равны  $\delta_3$ . Мы можем для простоты положить размеры молекулы равными этим расстояниям:  $\delta_1 = \delta_2 = \delta_3 = \delta$  (молекула уподобляется шару, вписанному в куб). Тогда, при перескоке молекулы слева направо этому будет соответствовать преодоление барьера величиной  $\Delta g^\ddagger - \Delta$ , а процессу перескока справа налево будет соответствовать барьер  $\Delta g^\ddagger + \Delta$ .

Если нижний слой не движется, то слой, в котором происходит перескок, будет двигаться со скоростью, определяющей величину градиента,

$$\vec{V} = \delta v \left[ \exp\left(-\frac{\Delta g^\ddagger - \Delta}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta g^\ddagger + \Delta}{kT}\right) \right]. \quad (4.2)$$

Здесь произведение единичного смещения  $\delta$  и частоты термических колебаний  $v$  дает скорость, осуществляемую при каждом перескоке, а квадратные скобки – вероятность того, что перескоки слева направо происходят чаще, чем справа налево, то есть *вероятность* события «успешного» перескока (вероятность реализации скорости). Значение  $\Delta$  рассчитывается исходя из того, что сдвигающая сила  $F$ , действующая на  $N_s$  молекул, находящихся на единице площади  $S$  (сила  $f$ ),

на пути  $\frac{\delta}{2}$  совершает работу

$$\Delta = \frac{1}{2} \delta \frac{F}{N_s}. \quad (4.3)$$

Последний сомножитель ( $F/N_s$ ) есть сила, действующая на площадь, занимаемую одной молекулой, так как  $S = \delta^2 N_s$ . Эта сила как бы «помогает» частице перескакивать в направлении действия силы, снижая барьер.

Используя закон Ньютона

$$\eta = \frac{F}{S} \cdot \frac{\Delta y}{\Delta \dot{x}}, \quad (4.4)$$

где  $\frac{\Delta y}{\Delta \dot{x}}$  равно  $\vec{V}$ , помня математическое приближение  $e^\alpha = 1 + \alpha$ ,

справедливое для малых  $\alpha$ , и полагая  $\alpha = \frac{\Delta}{k_B T}$ , получаем после

сокращений, что

$$\eta = \frac{k_B T}{v \delta^3} \exp\left(\frac{\Delta g^\ddagger}{k_B T}\right). \quad (4.5)$$

В теории полагается, что средняя частота термических колебаний  $v$  в

направлении перемещения есть  $v = \frac{k_B T}{h}$ , где  $h$  – постоянная Планка.

Переходя затем к молярным величинам:  $N_A k_B = R$ ;  $N_A \delta^3 = V_{\text{акт}}$ , где  $\delta^3$  объем частицы, преодолевающей потенциальный барьер и  $N_A \cdot \Delta g^\ddagger = \Delta G_\eta^\ddagger$  – свободная энергия активации вязкого течения, имеем

$$\eta = \frac{N_A h}{V_{\text{акт}}} \exp\left(\frac{\Delta G_\eta^\ddagger}{RT}\right). \quad (4.6)$$

Таким образом, величина предэкспоненты рассчитывается весьма просто, и она является величиной, обратно пропорциональной объему частиц, преодолевающих потенциальный барьер.

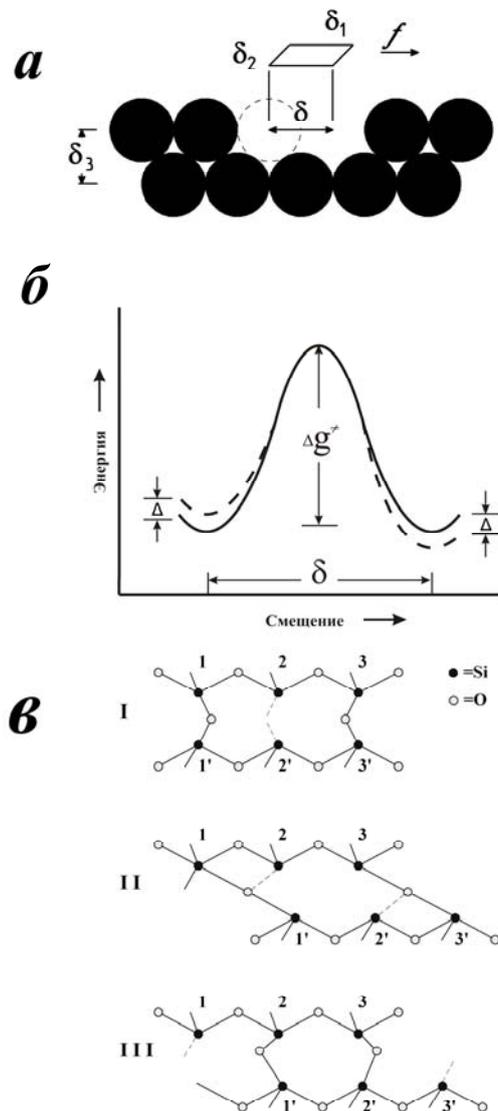


Рис. 4.3 Молекулярный механизм вязкого течения молекулярных жидкостей и стеклообразующих силикатных расплавов, см. текст; [2.14].

Легко убедиться, что при размере  $\delta = 3\text{\AA}$ , который соответствует расстоянию между двумя соседними положениями атомов кислорода в силикатном стекле, получается значение  $\lg \eta_0 = -3.61$

Значению отношения  $h/\delta^3$  в предэкспоненте иногда придают следующий смысл. Согласно соотношению неопределенностей  $\Delta p \cdot \Delta q = h$  величина изменения импульса  $\Delta p = \frac{h}{\Delta q}$  сопряжена с размером области  $\Delta q$ , в которой

измеряется импульс. Если этот размер соответствует размеру молекулы  $\delta$ , то отношение  $h/\delta^3$  можно рассматривать как величину импульса, переносимого через площадь, соответствующую площади, занимаемой молекулой, т.е.  $\delta^2$  (то есть  $\Delta p / \delta^2$ ).

Анализ большого количества экспериментальных данных в области жидкого состояния для солей, расплавов стекол, металлов и молекулярных органических соединений показывает, что экспериментальные значения  $\lg \eta_0$  находятся в пределах  $-3.5 \pm 0.5$ , что согласуется с теорией.

Неорганические и полимерные стекла отличаются от молекулярных тем, что в них существует пространственная сетка направленных ковалентных или ионно-ковалентных связей мостикового типа. Механизм вязкого течения расплавов таких стекол, согласно гипотезе Р.Л.Мюллера [4.4] состоит в *переключении мостиковых связей*, которые обмениваются местами и происходит локальный сдвиг после преодоления потенциального барьера. На рис. 4.3 (позиция **в**) показано, как локальная упругая деформация способствует направленному смещению химических связей. Последние в результате термических колебаний, перестраиваются в новом порядке и мостиковые атомы кислорода меняют своих «хозяев», происходит сдвиг. Для этого признаётся также необходимым существование вакантного мостикового атомов, аналогичного дырке в случае молекулярной структуры жидкости. Немиловым было показано, что теоретическое значение предэкспоненты в такой схеме получатся таким же, как в теории Эвела и Эйринга [4.6].

#### 4.4 Расчёт свободной энергии активации из экспериментальных данных

Поскольку механизм элементарных актов течения (расстояние единичного смещения при преодолении потенциального барьера) полагают сохраняющимся одним и тем же (с учетом термического расширения вещества) равным  $\delta$ , а при изменении температуры меняется только  $\Delta G^\ddagger$  (подстрочный индекс пока опускаем), то простым логарифмированием последнего уравнения с переходом к десятичным логарифмам получаем:

$$\Delta G^\ddagger = 2.3026 \cdot RT [\lg \eta - \lg(N_A h / V_{\text{акт}})]. \quad (4.7)$$

Температура  $T$  соответствует логарифму вязкости  $\lg \eta$ . Здесь и далее для простоты подстрочный индекс  $\eta$  опускаем. Значение  $\lg(N_A h / V_{\text{акт}})$ , как мы убедились, с достаточной точностью на основании теории можно принять равным  $-3.5$  (если вязкость выражать в пуазах). Поэтому величина  $\Delta G^\ddagger$  соответствует угловому коэффициенту хорды, соединяющей точку [ $1/T = 0$  и  $\lg \eta_{0T} = -3.5$  (теоретическое значение логарифма предэкспоненты)] с точкой [ $1/T_{\lg \eta}$ ,  $\lg \eta$ ] – рис. 4.4.

Очевидно, что по мере охлаждения, при прогрессирующем отклонении температурной зависимости вязкости от «высокотемпературной экспоненты», происходит возрастание свободной энергии активации. Последняя является постоянной (или почти постоянной) только при  $T \leq T_g$  и при высоких температурах в расплаве.

## 4.5 Связь активационных параметров вязкого течения со структурой

### 4.5.1 Энтропия активации и теплота активации; способ их экспериментального определения

Согласно термодинамике, производная изменения свободной энергии по температуре есть минус энтропия. Это определение применяется и в химической кинетике для активационных величин:

$$\partial \Delta G^\ddagger / \partial T = - \Delta S^\ddagger. \quad (4.8)$$

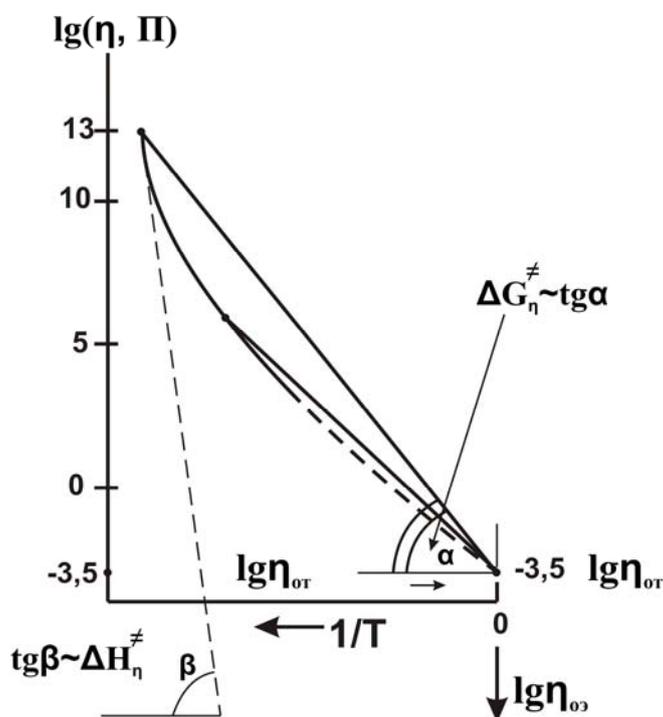


Рис. 4.4 Пояснение смысла свободной энергии активации, теплоты активации и энтропии активации вязкого течения. Частный случай, когда  $\lg(\eta, \Pi) = 13$ ; пояснения в тексте.

В физическом смысле эта величина связана с изменением упорядоченности вокруг места переключения связи при преодолении мостиковым атомом потенциального барьера  $\Delta G^\ddagger$ . Используя соотношение между приращениями теплоты (энтальпии), свободной энергии и энтропии, существующее в термодинамике:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger, \quad (4.9)$$

получаем после подстановки в уравнение для вязкости:

$$\eta = (N_A h / V_{\text{акт}}) \cdot \exp(-\Delta S^\ddagger / R) \cdot \exp(\Delta H^\ddagger / RT). \quad (4.10)$$

В этом соотношении величина  $\Delta H^\ddagger$  связана уже не с наклоном хорды, а с наклоном *касательной* к кривой вязкости при выбранной температуре в координатах « $\lg \eta - 1/T$ » - см. рис. 4.4.

Здесь *экспериментальное* значение предэкспоненциального множителя

$$\eta_{0э} = [(N_A h / V_{акт}) \cdot \exp(-\Delta S^\ddagger / R)] \quad (4.11)$$

содержит (в отличие от *теоретического*) сомножитель  $\exp(-\Delta S^\ddagger / R)$ .

Очевидно, что *экспериментальная* величина  $\Delta S^\ddagger$  рассчитывается как

$$\Delta S^\ddagger = 2.3026 \cdot R [\lg(N_A h / V_{акт}) - \lg \eta_{0э}]. \quad (4.12)$$

Величину  $\Delta H^\ddagger$  называют *теплотой* или *кажущейся энергией* активации, потому что она не даёт значения величины самого потенциального барьера, а усложнена слагаемым, предопределённым *температурным коэффициентом* его изменения.

Поэтому при положительном значении  $\Delta S^\ddagger$  само значение  $\lg \eta_{0э}$  всегда *сильно отрицательно* и лежит ниже теоретической величины  $\lg \eta_{0т} = -3.5$ .

Сказанные обстоятельства поясняет рис. 4.5.

Если принять «унифицированное» значение теоретической предэкспоненты, а газовую постоянную  $R$  исчислять в кал/моль·К, то  $\Delta S^\ddagger = 4.57(-3.5 - \lg \eta_{0э})$ .

Примечательно, что величина  $\Delta S^\ddagger$  не зависит от температуры стеклования, а определяет только «быстроту» уменьшения вязкости с ростом температуры.

#### **4.5.2 Объем атомов, преодолевающих потенциальный барьер при вязком течении неорганических стекол**

##### *1) вывод основного соотношения с использованием уравнения Дашмена-Поляни-Вигнера*

Первая результативная попытка связать корпускулярную модель вязкого течения и теорию упругости была сделана Немиловым более 40 лет назад [4.5]. Было предложено совместное рассмотрение трёх уравнений: уравнения Максвелла (2.1), уравнения теории Эйринга (4.6) и соотношения между временем релаксации  $\tau$  и свободной энергией активации

$$1/\tau = \frac{\Delta g^\ddagger}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta g^\ddagger}{k_B T}\right). \quad (4.13)$$

Последнее известно как эмпирическое уравнение Дашмена для константы скорости процессов первого порядка. Теоретический вывод его предложили Поляни и Вигнер [4.7]. В результате было получено соотношение, связывающее величину потенциального барьера, мгновенный модуль сдвига и объем частицы

$$\Delta g^\ddagger = F_\infty \cdot \delta^3, \quad (4.14)$$

или в расчёте на число Авогадро  $N_A$

$$\Delta G^\ddagger = F_\infty \cdot V^*. \quad (4.15)$$

Нахождение величины  $\Delta G^\ddagger$  из эксперимента пояснено выше, уравнение (4.7).

Модель Эйринга подразумевает, что структура жидкости непрерывна. Каждая кинетическая единица вязкого течения, преодолевающая барьер (это молекула или атом) считается шаром, вписанным в куб (рис. 4.3 *a*). Если радиус частицы  $r_0$ , то объем куба  $\delta^3 = 8(r_0)^3$ , а  $V^* = 8N_A(r_0)^3$ . Объем дырки в такой структуре, которая позволяет частице перескакивать в пространстве, также считается равным  $\delta^3$ . По этой причине для выполнения соотношения (4.15) очень существенно, чтобы реальная структура вещества позволяла принять такое теоретическое приближение, то есть, чтобы реально соблюдалось условие непрерывности среды, при котором выполняются и законы гидродинамики и теория упругости. Можно с достаточно точным приближением допустить, что структура неорганических стекол, образованная сеткой химических связей, удовлетворяет этому условию, поскольку объем стекла можно практически полностью заполнить кубами, в каждый из которых вписан мостиковый атом. К этому вопросу мы вернемся позднее. Очевидно, что справедливость уравнения (4.15) зависит от того, действительно ли можно использовать модель Эйринга и уравнение Дашмена, поскольку они в значительной мере предполагают явные и неявные допущения.

Однако то же уравнение было получено позднее Немиловым с использованием другого подхода.

## 2) вывод с использованием уравнения Стокса

В недавней работе Немилов избежал таких допущений и получил тот же результат с использованием исключительно континуальных теорий (теорий упругости и гидродинамики) [4.1]. Далее приводится краткое изложение этого варианта теории.

Величина потенциального барьера  $\Delta g^\ddagger$  была найдена исходя из уравнения Стокса для силы, вызывающей перемещение жесткой сферы в жидкости с определенной скоростью. По закону Стокса сила  $f$ , перемещающая шар (жесткая сфера) радиуса  $r_0$  в вязкой среде с вязкостью  $\eta$  со скоростью  $u$  определена как

$$f = 6\pi r_0 \eta u. \quad (4.16)$$

Гудьер теоретически показал [4.8], что в общем случае при замене вязкой деформации на упругую необходимо производить замену скорости *вязкой* деформации  $u$  величиной *упругой* деформации, а величину коэффициента вязкого течения  $\eta$  мгновенным модулем сдвига  $F_\infty$ . Такие замены соответствуют модели Максвелла.

В нашей модели свободная энергия активации есть работа, необходимая для флуктуационного смещения кинетической единицы из равновесного положения на расстояние, соответствующее вершине потенциального барьера (рис. 4.3 *b*). Оно соответствует половине равновесного расстояния,

то есть  $\delta/2$  и равно радиусу атома  $r_0$ , если считать, что частицы соприкасаются. Это происходит мгновенно, в масштабе времени периода термического колебания. Частица при этом испытывает возрастающее упругое сопротивление *всей окружающей её среды*. Заменяя в уравнении Стокса  $u$  на  $r_0$  а  $\eta$  на  $F_\infty$ , приравнивая *работу* по такому перемещению шара радиуса  $r_0$  в упругой среде к *свободной энергии активации*, получаем  $\Delta g^\ddagger = \frac{1}{2} f \cdot r_0 = \varphi \cdot F_\infty \cdot r_0^3$ . Здесь  $\varphi=8\pm 1.5$ . Неопределенность обусловлена неясностью условий взаимодействия сферы и среды в уравнении Стокса, - смачивание или несмачивание по контакту. Этот результат практически тождествен уравнению (4.15)

$$V^* = 8N_A(r_0)^3. \quad (4.17)$$

Специфика этой модели состоит в том, что рассматривается чрезвычайно малая частица (атом или молекула), теория Стокса и теория упругости использует континуум, в котором дискретных молекул нет. Однако опыт применения уравнений гидродинамики к частицам именно *молекулярных* размеров давно известен (А.Эйнштейн, 1905), и он дал неоспоримо положительный результат.

### 3) *объем атомов, преодолевающих барьер*

Экспериментальная проверка полученного соотношения приведена в таблице. Здесь сопоставлены линейные размеры атомов (их радиусы), рассчитанные по уравнениям (4.15) и (4.17) и экспериментальные значения для мостиковых атомов, полученные на основании дифракционных исследований.

Совершенно ясно, что расстояния смещений  $r = \delta/2$ , рассчитанные теоретически, практически всегда совпадают со значениями  $r^*$ , находимыми из прямых исследований. Величины  $r^*$  соответствуют половинам расстояний между центрами мостиковых атомов X, находящихся в вершинах структурного полиэдра  $AX_n$ . В силикатных стеклах А – это Si, X – это О,  $n = 4$ . В стеклах других химических основ это половина расстояния между соприкасающимися мостиковыми атомами, расположенными в вершинах структурных полиэдров. Таким образом, *при вязком течении действительно происходит обмен местами ближайших атомов, формирующих структурный полиэдр, осуществляется механизм переключения связей*.

Для молекулярных стекол (органической или неорганической природы) такие расчёты неправомерны, поскольку межмолекулярные связи не могут быть поставлены в соответствие со всем объемом молекулы, они пространственно находятся на «периферии» молекулы. Внутримолекулярные взаимодействия составляют значительную долю всего объема системы. Этот случай не соответствует континуальной модели (см. выше). Подчеркнём, что такие расчёты пока оправданы только для температур, при которых замораживается структура ( $T_g$  или  $T_f$ );

модель не претендует на описание температурной зависимости вязкости в широком диапазоне её изменений.

### 4.5.3 Практически полезные корреляции, их физический смысл

#### 1) соотношение между температурой стеклования и модулем сдвига

Уже упоминалось, что в области температур стеклования модуль  $F_\infty$  лишь не намного меньше модуля, измеренного при комнатной температуре. Поэтому, полагая справедливыми все приведенные выше соотношения и полагая для всех стекол  $T_g$  соответствующим вязкости  $10^{13}$  П, мы имеем

**Таблица 4.1** Сопоставление смещений  $r_0$ , рассчитанных по уравнениям (4.15) и (4.17), с радиусами мостиковых атомов  $r^*$ , найденных из прямых структурных исследований [4.1].

№	Вещество	$F_\infty$ , ГПа, при Т, К (в скобках)	$\lg(\eta, \Pi)$ при Т, К (в скобках)	$r_0$ , (Å), по ур.(4.15) и (4.17)	$r^*$ , (Å), структурные исследования
1	SiO <sub>2</sub>	33.565 (1271)	14.8 (1271)	1.43	1.32
2	Оптические силикатные стекла (40 марок)	от 19.3 до 33.4 (293)	16.0 (от 580 до 866)	1.28 ± 0.02	(1.32 ± 0.02)
3	Na <sub>2</sub> O·3SiO <sub>2</sub>	21.96 (714)	14.45 (714)	1.32	1.32 ± 0.02
4	Na <sub>2</sub> O·2SiO <sub>2</sub>	23.00 (293)	13.5 (707)	1.27	1.32 ± 0.02
5	PbO·SiO <sub>2</sub>	20.25 (293)	13.5 (667)	1.30	1.32 ± 0.02
6	CaO·SiO <sub>2</sub>	33.3 (293)	13.5 (1032)	1.28	1.31 ± 0.05
7	GeO <sub>2</sub>	18.5 (817)	13.5 (817)	1.44	1.42
8	BeF <sub>2</sub>	18.48 (579)	13.5 (579)	1.28	1.26; 1.27
9	Na <sub>2</sub> O·2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.3 (293)	13.5 (741)	1.29	1.19 ; 1.21
10	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	5.76 (446)	13.5 (446)	1.75	1.76 ± 0.10
11	As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	6.91 (293)	13.5 (438)	1.63	1.82 ± 0.10
12	AsSe	4.97 (293)	13.5 (435)	1.82	1.81 ± 0.06
13	Ge <sub>10</sub> ·As <sub>20</sub> ·Se <sub>70</sub>	5.10 (293)	13.5 (424)	1.79	(1.82 ± 0.10)
14	Se	3.7 (293)	16.0 (294)	1.84	1.86
15	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.75 (548)	13.00 (548)	[1.75]	1.19

пропорциональность между  $F_{\infty}$  и  $T_g$ , причем угловой коэффициент обратно пропорционален  $V_{\text{акт}}$ :

$$F_{\infty} = \text{const} \cdot \frac{T_{13}}{V_{\text{акт}}} \quad (4.18)$$

Здесь принято  $T_{13} = T_g$ ;  $\text{const} = 38$  для используемой системы единиц. Рис. 4.5 показывает справедливость этого соотношения для стекол с малыми размерами мостиковых атомов (кислород, фтор) и с большими (сера, селен). Точное значение наклона может немного отличаться от теоретического значения углового коэффициента (быть выше), потому что само значение объема мостиковых атомов (их химический тип может быть одним и тем же) изменяется в зависимости от характера связей и их прочности.

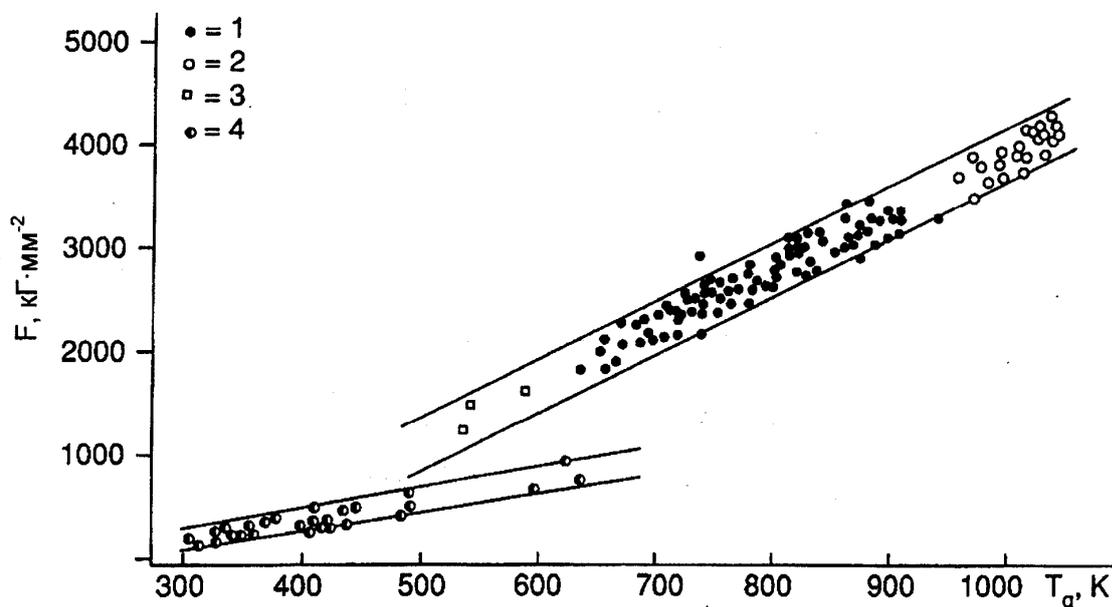


Рис. 4.5 Зависимость модуля сдвига стекол при комнатной температуре от температуры, соответствующей  $\lg(\eta, \Pi) = 13$  (Немилов и др., 1969, 1971). 1 и 2 – силикатные стекла оптического каталога и несиликатные оксидные стекла с оксидами германия, галлия, лантана, иттрия и др.; 3 – фторобериллатные стекла; 4 – халькогенидные стекла; из книги [2.14].

## 2) соотношение между температурой стеклования и прочностью химических связей

С понижением температуры  $\Delta G^{\ddagger}$  в ряде случаев может приближаться к энергии разрыва мостиковых связей. Это было показано Немиловым (1964) [4.9] как эмпирическая корреляция между свободной энергией активации при  $T_g$  и энергией разрыва единичных связей (теоретического вывода здесь пока не существует). Эта корреляция поясняется рис. 4.6 и таблицей 4.2.

Такая корреляция оказывается полезной, когда необходимо оценить влияние какой-либо замены в составе стекла на температуру стеклования. Для этого рассчитывают по термодинамическим таблицам изменение энергии химических связей (или энергий атомизации) при изменении состава.

При таких оценках важно помнить, что в веществах с молекулярной структурой (как, например, в селене или в метафосфатах) или со слоистой структурой (как, например, в  $V_2O_3$ ) прочные связи сосредоточены либо внутри молекул, либо в плоскости слоя. Поэтому эти связи не могут определять вязкого течения. Последнее определено межмолекулярным взаимодействием, которое значительно слабее внутримолекулярного.

**Таблица 4.2** Энергии диссоциации единичных связей и свободная энергия активации вязкого течения при  $T_g$

вещество	связь	$T_g$ , К	$\Delta G_{\eta, T_g}^\neq$ , кДж/моль	$\Delta E_{\text{дисс.}}$ , кДж/моль
$SiO_2$	Si–O	1450	456	455
$GeO_2$	Ge–O	853	269	351.4
$As_2Se_3$	As–Se	453	143	217.6
$As_2S_3$	As–S	463	146	255
$H_2O$	O...H	135	41.8	37.6

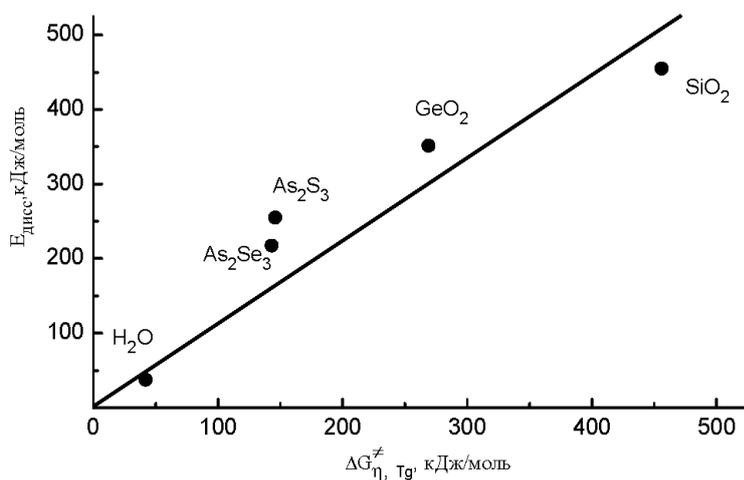


Рис. 4.6  
Эмпирическая корреляция между свободной энергией активации вязкого течения при  $T_g$  ( $\lg(\eta, \Pi) = 13$ ) и энергией разрыва единичных связей. Цифры в таблице.

### 3) «длина стекол», способы её выражения и связь со структурой

Термин «длина стекла» имеет технологическое происхождение. Он появился в литературе в Германии в конце 19 в. и получил широкое распространение в Европе и в СССР в 20-м веке. Стекла, у которых велик интервал температур, приходящийся на одно и то же изменение вязкости стеклообразующей жидкости (в логарифмическом масштабе), называются «длинными», в отличие от «коротких» стекол, где этот интервал значительно уже. Речь может идти и как о вязкости при высоких температурах, так и о вязкости в интервале стеклования. Смысл термина в том, что проведение одного и того же технологического процесса в некотором интервале вязкостей (например, охлаждение стекломассы перед отливкой или охлаждение при отжиге) для «длинных» стекол требовало больше времени, чем для «коротких» стекол. Очевидно, что «длинным» стеклам в области температур стеклования будет соответствовать меньший наклон зависимости  $\lg \eta$  от  $1/T$ , чем коротким (рис. 4.2). Величина этого наклона особенно важна в технологическом аспекте, когда выбирают скорости охлаждения, обеспечивающие отжиг.

Величина наклона предопределена строением стеклообразующей жидкости. Это – самый интересный аспект проблемы, так как он связывает структуру стекла с технологиями.

Если все стекла сравнивать при  $T_g$  или вблизи неё, то мерой «длины стекла», не зависящей от абсолютного значения  $T_g$ , согласно изложенному выше, является величина  $\Delta S_n^{\#}|_{T_g}$ .

В таблице 4.3 представлены примеры, показывающие, что «длина» стекол определена количеством мостиковых связей, которыми структурная единица соединяется с соседними. Она определена валентной структурой стекла и степенью направленности взаимодействия (структурой ближнего порядка). Эта эмпирическая корреляция была впервые установлена Немиловым в 1964-65 гг. [4.10-4.12]. Возможность такой корреляции очевидна из того, что объем частиц, преодолевающих потенциальный барьер, совпадает с объемом атомов, входящих в структуру элементарного полиэдра (в состав структурной единицы стекла). Поэтому ожидаемой является и связь энтропии активации со структурой этого полиэдра. Попытки теоретического обоснования корреляции содержатся в работах (см. [2.14; 4.13]).

В современной зарубежной литературе для обозначения «коротких» стекол употребляют термин «фрагильные» (от англ. fragile - хрупкие), для обозначения «длинных» – «strong» (прочные). Этот термин пришел в науку в конце 70-х годов из работ Анжела (США) (начиная с [4.14]) и получил широкую популярность среди специалистов, не знакомых с давно существующей в мире терминологией. Для классификации стекол

используется график в координатах « $\lg\eta - T_g/T$ », где все типы стекол оказываются привязанными к одной точке, а именно, к значению  $\lg(\eta, \Pi) = 13$  (см. рис.4.7).

**Таблица 4.3** Энтропии активации вязкого течения различных стекол в области размягчения [4.12]

Среднее число мостиковых связей	Вещество	Энтропии активации, Дж/моль·К	Типичный интервал значений
4	SiO <sub>2</sub>	80 ± 60	40 – 170
	GeO <sub>2</sub>	30 ± 8	
	BeF <sub>2</sub>	60 ± 20	
3	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	290 ± 40	280 - 500
	Na <sub>2</sub> O·2SiO <sub>2</sub>	335 ± 40	
	K <sub>2</sub> O·2SiO <sub>2</sub>	460 ± 40	
	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	445 ± 20	
	As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	530 ± 20	
Вещества молекулярной структуры и полимеры (2)	Se	1900 ± 800	> 800
	Полиизобутилен	1700 ± 300	
	Глицерин	960 ± 250	
	Глюкоза	1500 ± 40	
Вещества с ненаправленным взаимодействием частиц	2PbO·SiO <sub>2</sub>	860	
	2PbO·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1050 - 1300	
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1255	

Математически степень фрагильности  $m$ , определяется как производная  $m = \partial \lg\eta / \partial (T_g/T)$ , которая берётся при  $T_g$ .

Из рис. 4.8 следует, что определение длины стекла как величины энтропии активации и фрагильности как крутизны наклона касательной к кривой вязкости в координатах  $T_g/T$  (всё вблизи точки стеклования) практически эквивалентны. Предельное значение  $\lg\eta_0$  здесь -4.5, так как вязкость выражена в Па·с. Величину энтропии активации определяет *разность* между теоретическим значением предэкспоненты и его экспериментальным значением. В шкале фрагильности к этой разности *добавляется* еще *разность*  $\lg\eta$  при  $T_g$  и теоретического значения  $\lg\eta_0$ . Элементарный анализ этих соотношений показывает, что оба способа определения «длины» стекла связаны линейной зависимостью  $\Delta S_{\eta|T_g}^{\#} = 19.4m - 315.9$ , если R выражено в Дж/моль·К. В каких единицах ни характеризовать «длину» стекла, очевидно, что она предопределена структурой стеклообразующей жидкости.

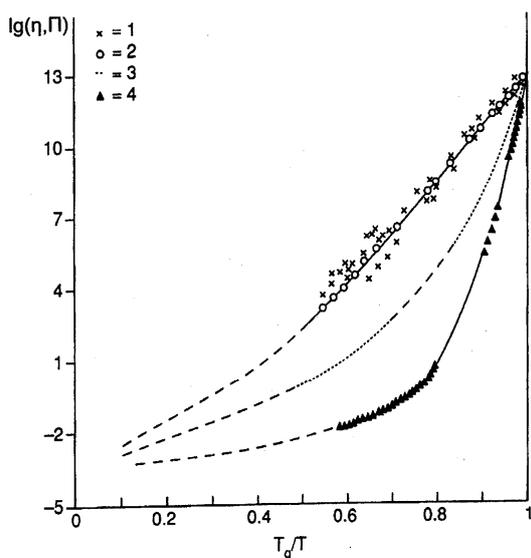


Рис. 4.7  
 Логарифм вязкости,  $\lg(\eta, \Pi)$ , как функция приведенной температуры,  $T_g/T$ , для двух типичных структурных групп.  $\text{SiO}_2$  (1), и  $\text{BeF}_2$  (2) являются «длинными» или «прочными» (“strong”) расплавами; Se (3) и *o*-терфенил (4) – короткими» или «фрагильными» расплавами. Из [2.14].

Такой способ построения кривых в приведенной температурной шкале был известен еще с 1957 г. (Ольдекоп, Германия).

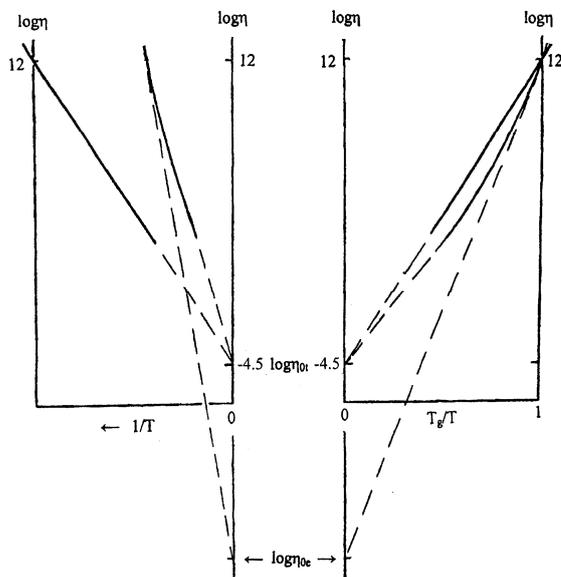


Рис. 4.8  
 Сопоставление двух способов определения «длины» стекла при  $T_g$ . Длинные стекла соответствуют экспериментальным значениям предэкспоненты, не сильно отклоняющегося от теоретического значения (здесь это -4.5, вязкость в Па с). Из работы [4.2].

#### Литература к разделу 4.

- 4.1 S.V.Nemilov, J. Non-Cryst. Solids, 2006, v. 352, 2715.
- 4.2 S.V.Nemilov, J. Non-Cryst. Solids, 2007, v. 353, 4613.

- 4.3 *R.H.Ewell, H.Eyring, J. Chem. Phys., 1937, v.5, 726.*
- 4.4 *Р.Л.Мюллер, ЖПХ, 1955, т. 28, 363;1077.*
- 4.5 *С.В.Немилов, ДАН СССР, 1968, т. 181, 1427.*
- 4.6 *С.В.Немилов, ЖФХ, 1968, т.42, № 6,1391.*
- 4.7 *M.Polanyi, E.Wigner, Zs. Phys. Chem., 1928, Bd. 139A, 439.*
- 4.8 *N.J.Goodier, Phil. Mag., 1936, v. 22, № 22, 678.*
- 4.9 *С.В.Немилов, ФТТ, 1964, т. 6, № 5, 1375.*
- 4.10 *С.В.Немилов, 1964, ЖПХ, 1964, т. 37, № 2, 293.*
- 4.11 *С.В.Немилов, в кн.: Стеклообразное состояние. Тр. Всес. Совещания по стеклообразному состоянию, Наука, 1965, М.-Л., с. 64.*
- 4.12 *С.В.Немилов, в кн.: “Успехи реологии полимеров”, Химия, 1970, М., с. 241.*
- 4.13 *С.В.Немилов, Физика и химия стекла, 1978, т. 4, № 2, 129.*
- 4.14 *J.Wong, C. A.Angell, Glass Structure by Spectroscopy, Marcel Dekker, New York, 1976, Chap. 1.*

## **5. СИСТЕМА РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ЖИДКОСТЯХ И СТЕКЛАХ; ИХ ВЗАИМНАЯ СВЯЗЬ**

### **5.1 Внутреннее трение. Основные виды релаксационных процессов в стеклах**

Релаксационные процессы в принципе могут происходить как без изменений структуры вещества (механическая, электрическая релаксация), так и характеризовать сами изменения структуры (структурная релаксация). И первый случай и второй распространены в одинаковой степени. Об их общих чертах и возможной взаимосвязи мы уже упоминали.

Любое воздействие на систему вызывает в большей или меньшей степени выход из состояния равновесия отдельных областей структуры, но если эти области включают в себя структурные элементы, способные реагировать на внешнее воздействие, происходит поглощение этого воздействия. Наиболее информативными экспериментами, дающими представление об этих процессах, являются эксперименты по *внутреннему трению*. Внутреннее трение (механические потери при периодическом воздействии на образец) было предметом многочисленных исследований во всех странах, проводящих исследования стеклообразного состояния, начиная с конца 50-х годов прошлого века. Экспериментальные результаты и их интерпретация были обобщены в работе [5.1].

На образец (обычно это нить или стержень определенной длины и радиуса с подвешенным грузом)<sup>16</sup> оказывается закручивающее

<sup>16</sup> Методика исследования может быть разной, но физическое существо всегда подобно.

воздействие, приводящее к торсионным колебаниям образца (частота  $f$ , выражаемая в Гц). Последние создают периодические механические напряжения. Из измерительной системы откачан воздух, поэтому сопротивление за счёт трения о воздух исключается. Изучение затухания таких вынужденных колебаний позволяет определить логарифмический декремент затухания и потери механической энергии за счёт процессов, поглощающих упругие возмущения внутри образца. Частота этих процессов должна соответствовать частоте колебаний образца и только при условии соответствия частоты вынужденных колебаний  $\omega=2\pi f$  частоте внутренних процессов, которая обратно пропорциональна времени релаксации  $\tau$ , т.е. при  $\omega \cdot \tau = 1$ , наступает максимальное поглощение энергии. Ему соответствует максимум механических потерь. Если такого соответствия частот *внешнего* воздействия и *внутренних* процессов нет, поглощение энергии соответствует фону. Условие максимума внутреннего трения регулируется температурным смещением времени релаксации, которое для вещества, находящегося в твердом состоянии, подчиняется экспоненциальному закону  $\tau = \tau_0 \cdot \exp(\Delta E_{\text{акт}}/RT)$ . В таких опытах обычно производят измерения внутреннего трения при постоянной частоте  $f$ , но при разных температурах (при нагревании). В результате по положению максимума механических потерь получают значения температур, при которых частоты внутренних релаксационных процессов соответствуют выбранной частоте механического воздействия. Изменяя частоту механического воздействия и повторяя температурный интервал измерений, получают, соответственно, температурную зависимость частот (времен релаксации) внутренних релаксационных процессов и рассчитывают энергию активации.

Математически отклик образца на периодическое воздействие описывается величинами, характеризующими внутреннее трение, ими могут быть тангенс угла потерь  $\text{tg}\delta$ , где  $\delta$  – угол механических потерь;  $\lambda$  – логарифмический декремент затухания колебаний и  $Q^{-1}$ , где  $Q$  – добротность. Они соотносятся как

$$Q^{-1} = \Delta \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} = \text{tg}\delta = 2.3026 \lambda/\pi. \quad (5.1)$$

Здесь  $\omega$  – угловая частота прилагаемого к образцу усилия ( $\omega=2\pi f$ ),  $\tau$  – время релаксации процесса, ответственного за поглощение механической энергии внутри образца. Сомножитель  $\Delta$  определен отношением  $(F_{\infty} - F_0)/F_0$ , где  $F_{\infty}$  модуль сдвига образца при бесконечно большой частоте (реально – при столь большой частоте, выше которой модуль сдвига уже практически не изменяется), и  $F_0$  – равновесный модуль сдвига, то есть модуль соответствующий частоте, меньше которой механическое воздействие с частотой  $\omega$  поглощается. Отношение  $(F_{\infty} - F_0)/F_0$  называется дефектом модуля. Эта величина наиболее просто находится из измерений модуля упругости по данным скорости распространения акустических колебаний

(см. рис. 5.1). Условием максимума поглощения, как уже упоминалось, является равенство  $\omega \cdot \tau = 1$ .

Типичная кривая температурных изменений  $Q^{-1}$  для щелочно-силикатного стекла при постоянной частоте воздействия  $\omega = 2\pi f$  приведена на рис. 5.2. Здесь видны три максимума.

Максимум при низких температурах («щелочной») относят к поглощению за счёт возникновения *подвижных щелочных ионов* в структуре, сама структура стекла при этом не меняется. При использовании частот  $f$  от 0.5 до 10 Гц этот максимум расположен в области  $\sim 250 - 300$  К.

Второй максимум ( $\beta$ -релаксация) относят к *движению немостиковых атомов кислорода* в структурных единицах типа  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ . Такая интерпретация является общепринятой. Однако в стеклах более сложного состава (содержащих помимо щелочного оксида также оксиды щелочноземельных металлов или содержащих одновременно два типа щелочных ионов) атрибуция второго максимума может быть неоднозначной. Второй максимум может искажаться (перекрываться) так называемым «смешанным щелочным» пиком, когда движутся оба разноименных щелочных катиона, или пиком, связанным с сопряженным движением щелочного и щелочноземельного катионов. Интерпретация деталей кривых

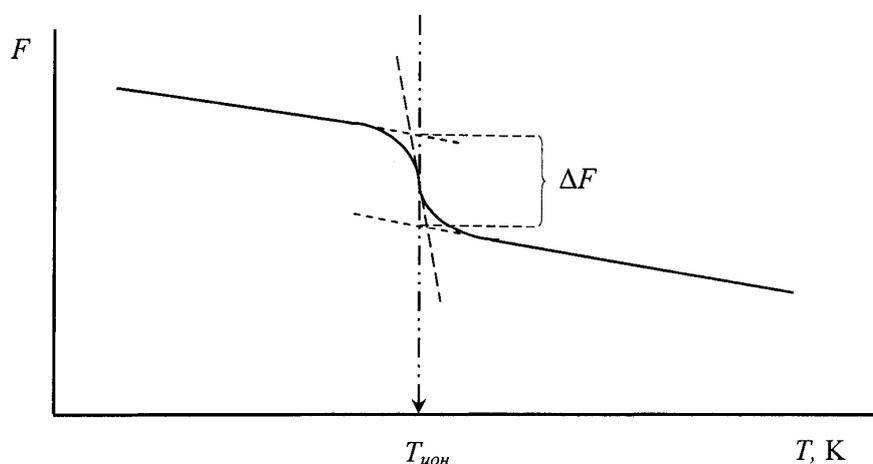


Рис. 5.1 Пояснение сущности возникновения дефекта модуля сдвига и положения максиму внутреннего трения на примере ионной релаксации (из работы [5.2]).

внутреннего трения в этих случаях до сих пор остаётся весьма дискуссионной.

Далее мы будем рассматривать только случаи, интерпретация которых не вызывает сомнений. Оба максимума (ионная и  $\beta$  релаксация) проявляются в обычных экспериментах описанного типа.



Рис. 5.2 Максимумы внутреннего трения в стекле состава  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ ;  $f = 0.4$  Гц (из обзоров [5.3; 5.4]).

Третий максимум при температурах более высоких, чем положение максимума β-релаксации, соответствует *механической* релаксации, связанной со *стеклованием* и с *вязким течением*, этот вид релаксации называют α-релаксацией. Измерения в этой области требуют специальных образцов, поскольку при частотах (периодах) внешнего воздействия, близких ко времени релаксации Максвелла, упругие деформации не будут возникать, а будет развиваться необратимая вязкая деформация. Для выявления этого максимума используют композитные (составные) образцы, например, на пластину из кварцевого стекла или сапфира наносят слой изучаемого стекла. Упругость сапфира меняется плавно при температурах в области α-максимума, но на основании кривой температурного изменения добротности всего образца (например, при изгибных колебаниях) или по кривой типа приведенной на рис. 5.1, можно с достоверностью определить положение температуры α-максимума.

Приведенная интерпретация природы максимумов внутреннего трения сложилась в 70-х годах прошлого века как результат многочисленных исследований во многих странах мира [5.1].

## 5.2 Расчёт температур максимума α-релаксации на основании уравнения Максвелла. Эмпирические соотношения между потенциальными барьерами ионной, β- и α- релаксации

Температура максимума α-релаксации соответствует проявлению вязкого течения. Поскольку уравнение Максвелла  $F_\infty \cdot \tau_M = \eta$  связывает мгновенный модуль сдвига и вязкость, а условие максимума внутреннего трения соответствует соотношению действующей внешней нагрузки

частоты  $f$  и времени релаксации процесса, ответственного за вязкое течение ( $\omega \cdot \tau = 1$ ), по значению  $\omega = 2\pi f$  и мгновенному модулю сдвига легко рассчитать *вязкость*, соответствующую температуре максимума внутреннего трения. Для этого необходимо только знать модуль сдвига и частоту измерений.

Мгновенный модуль сдвига  $F_\infty$ , получаемый при 298 К, может отличаться от модуля сдвига  $F_\infty$ , соответствующего  $T_g$ , лишь незначительно (не более 3-5 %), поскольку температурный коэффициент модуля ниже температуры стеклования очень мал.

С другой стороны, можно воспользоваться измеренными отдельно значениями вязкости при разных температурах и найти температуры, которые соответствовали бы температурам максимума внутреннего трения. Оказывается, что температуры, соответствующие максимумам внутреннего трения, и температуры, соответствующие вязкостям, рассчитанным по внутреннему трению и кривым вязкости стекол, отличаются лишь незначительно; отношение рассчитанных  $T_\alpha$  к измеренным составляет  $1.03 \pm 0.05$ . Это - стеклообразный кремнезём, оконное стекло, натриево- и калиевосиликатные стекла, для некоторых из них измерения внутреннего трения были выполнены на разных частотах. Рис. 5.3 иллюстрирует это обстоятельство.

Между температурами, соответствующими  $\beta$ -релаксации и  $\alpha$ -релаксации, между температурами максимума ионной релаксации и  $\alpha$ -релаксации существует вполне очевидная корреляция. Совершенно очевидно, что *потенциальные барьеры, ответственные за  $\beta$ - и ионную релаксации, составляют определенную часть ( $\sim 2/3$  и  $\sim 1/3$ , соответственно) от потенциальных барьеров, определяющих  $\alpha$ -релаксацию (вязкое течение)*. При рассмотрении молекулярного процесса вязкого течения (раздел 4) мы видели, что упругость среды предопределяет энергетические затраты, необходимые для смещений мостиковых атомов из равновесных положений на вершины соответствующих потенциальных барьеров. В случаях, представленных на рис. 5.3, эти барьеры зависят от того, что за частица смещается (катион или немостиковый атом кислорода). Упругие возмущения при смещении любых частиц зависят от расстояния, на которое смещается частица, от размера и формы этой частицы. Эта универсальная предопределенность всех потенциальных барьеров

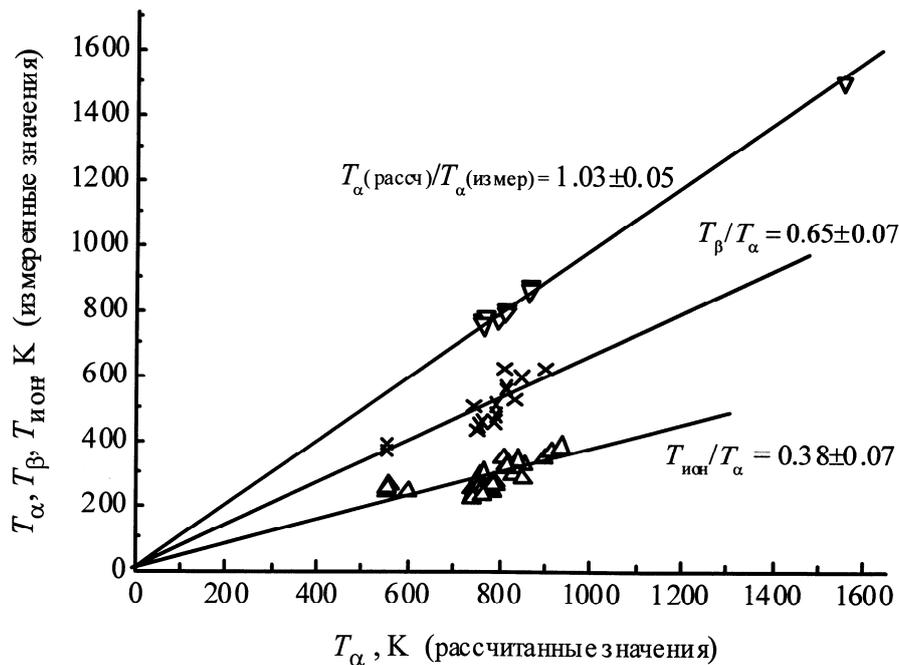


Рис. 5.3 Соотношение между рассчитанными и измеренными температурами максимумов  $\alpha$ -релаксации, между температурами максимумов  $\alpha$ -  $\beta$ -релаксации и ионной релаксаций; [5.4].

упругостью среды, в которой происходят ионные или атомные смещения, является следствием того, что среда (сетка химических связей стекла) представляет упругий континуум и ничто в нём, связанное с изменением координат частиц, не может происходить без возмущений этой среды.

### 5.3 Ионная проводимость и ионная релаксация

В курсе [3.3] природа ионной проводимости в оксидных стеклах была рассмотрена достаточно подробно. Смещения катионов, вызванные как приложением электрического поля, так и созданием разности химических потенциалов при контакте стекла с расплавами солей, играют главную роль в осуществлении технологических процессов производства современных оптических устройств [3.3]. Поэтому здесь мы ставим целью только *пояснение* специфики процессов ионного переноса в *рамках общей концепции* – описания основных релаксационных процессов как активационных процессов, происходящих в упругой среде. Возможность такого общего описания предопределена использованием уравнений Максвелла. Выше мы видели такую возможность при описании механизма вязкого течения,  $\alpha$ -релаксации. Но в том случае, когда мы хотели определить размер частиц, преодолевающих потенциальный барьер, использование уравнений гидродинамики и теории упругости ограничивалось возможностью соответствия реальной структуры стекла

приближению изотропного континуума. Например, мы упоминали, что сетчатые структуры, образованные системой мостиковых связей, хорошо описываются в таком приближении, а молекулярные структуры – нет. Соотношение, которое мы получим ниже, свободно от таких ограничений, как и соотношение кинетической теории стеклования (раздел 2, уравнение (2.14)), они оба являются общими.

### 5.3.1 Природа ионной проводимости и диффузии в стеклах

На первый взгляд ионная проводимость не выглядит как релаксационный процесс. Однако мы увидим, что теория проводимости диэлектриков Максвелла рассматривает проводимость именно как релаксационный процесс.

В результате взаимодействия кремнезема с оксидами щелочных металлов происходит образование структурных единиц, содержащих немостиковые атомы кислорода с отрицательным зарядом и локализованные около них положительно заряженные катиона (рис. 5.4).

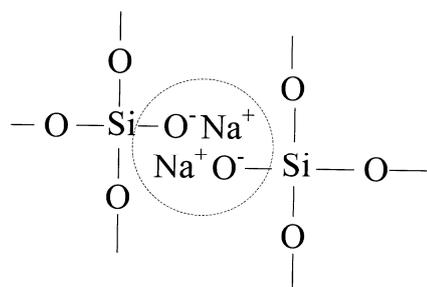


Рис. 5.4 Схема образования квадруполя.

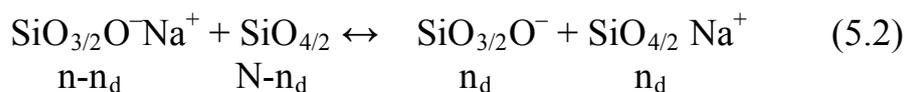
Пространственное упорядочение диполей приводит к образованию квадруполей и других ассоциатов диполей, в которых реальное координационное число катионов по кислороду может достигать 6. Таким образом, в структуре наряду с *ионно-ковалентными* связями Si – O возникают *ионные* связи Na<sup>+</sup>O<sup>-</sup>. Оба типа связей существенно различаются по своим *упругим постоянным*. Ковалентные связи имеют высокие значения упругих постоянных, ионные - низкие. Это приводит к тому, что даже при одинаковом расстоянии между равновесными положениями атомов (ионов) энергия атома (иона) *при одних и тех же смещениях* в случае ковалентных связей возрастает круче, чем в случае ионных связей. Поэтому энергия активации смещений *ионов* из одних положений в другие (миграция ионов) существенно меньше, чем энергия активации смещений атомов *кислорода* (например, при вязком течении). Таким образом, в стекле при низких температурах (~300 К) существует, с одной стороны, практически *неподвижный* каркас ковалентно увязанных единиц и, с

другой стороны, ионы, способные перемещаться из одного положения равновесия в другое.

*Ионная диффузия* – процесс переноса ионов под действием разности химических потенциалов. Коэффициенты диффузии и удельная проводимость связаны соотношением Нернста-Эйнштейна (см. [3.3]).

1) *основное статистическое уравнение проводимости*

Носитель тока (катион, способный перемещаться) появляется в результате диссоциации структурных узлов; при этом появляется вакансия, а сам катион попадает в неполярную среду, например, образованную тетраэдрами  $\text{SiO}_{4/2}$ :



Здесь  $N$  – общее число неполярных структурных единиц в  $1 \text{ см}^3$ ,  $n$  – общее число катионов в  $1 \text{ см}^3$  (недиссоциированных и диссоциированных),  $n_d$  – число диссоциированных катионов в  $1 \text{ см}^3$ . Концентрации  $n$  и  $n_d$  связаны законом химического равновесия:

$$\ln \frac{n_d^2}{(n - n_d)(N - n_d)} = - \frac{\Delta\Phi}{RT}, \quad (5.3)$$

где  $\Delta\Phi$  – свободная энергия, требующаяся для диссоциации. Очевидно, что

$$n_d = \sqrt{nN} \exp\left(-\frac{\Delta\Phi}{2RT}\right) \quad (5.4)$$

и при  $n \approx N$  и малом  $n_d$

$$n_d = n \cdot \exp\left(-\frac{\Delta\Phi}{2RT}\right). \quad (5.5)$$

Без наложения электрического поля каждый диссоциированный катион может преодолевать сравнительно небольшие потенциальные барьеры  $E_a$ , называемые энергией активации подвижности, и перемещаться в направлении ближнего междуузельного положения, оставаясь диссоциированным<sup>17</sup> (рис. 5.5).

Перенос тока происходит потому, что приложенное напряжение делает предпочтительными те перескоки катионов, которые происходят в направлении поля. Величина проводимости пропорциональна числу катионов, освободившихся в результате диссоциации и которые способны проходить по сетке стекла, имея энергию активации подвижности. Опуская

<sup>17</sup> Существуют дефекты по Френкелю и дефекты по Шоттки [5.5; 5.6]. Первые соответствуют междуузельному положению ионов, вторые – вакансионному. Все структуры, даже кристаллические, содержат дефекты. Только тогда свободная энергия системы минимальна. Равновесное образование первого типа дефектов требует значительно меньше энергии, чем дефектов второго типа, поэтому первых больше.

математически выкладки, имеем для удельной проводимости стекла соотношение

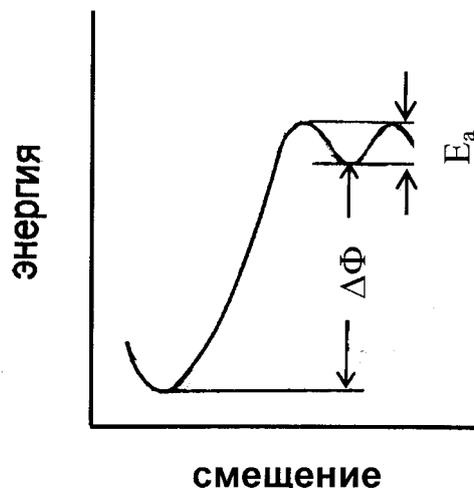


Рис. 5.5 Схема потенциальных барьеров при ионной проводимости.

$$\sigma = \frac{n}{3k_B T} \cdot ve^2 r_0^2 \exp\left(-\frac{\Delta\Phi + 2E_a}{2RT}\right). \quad (5.6)$$

Заметим, что в системе CGSE удельная проводимость имеет размерность частоты  $[c^{-1}]$ . Это уравнение (известное как уравнение Френкеля-Йоста) представляет некоторый частный случай, определенный тем, что при выводе мы полагали некоторые частные приближения, например,  $n \approx N$  и т.д. Тем не менее, более строгое рассмотрение приводит к аналогичному результату с точностью до множителя около 1.

Экспериментальные значения удельной проводимости чаще всего представляют в виде экспоненциальной зависимости от температуры, если измерения производились ниже  $T_g$  :

$$\sigma = \sigma_{0эксп} \cdot \exp(-\Delta E_\sigma / RT). \quad (5.7)$$

Энергия активации существенно определена величиной диэлектрической постоянной среды, поскольку с её ростом любые смещения, связанные с преодолением кулоновских сил, облегчаются (см. [3.3]).

## 2) связь электропроводности и внутреннего трения

Ионный максимум (рис.5.2) уже давно связывали со смещениями ионов, ответственных за ионную проводимость при постоянном напряжении [5.1]. Основанием всегда было *совпадение энергий активации* проводимости и *энергии активации внутреннего трения*. Энергию активации внутреннего трения рассчитывают на основании обычной аррениусовской зависимости частоты максимума от температуры

$$f = f_0 \cdot \exp(-\Delta E_{вн. тр.} / RT). \quad (5.8)$$

Пример такого совпадения с привлечением новых данных приведен на рис. 5.6.

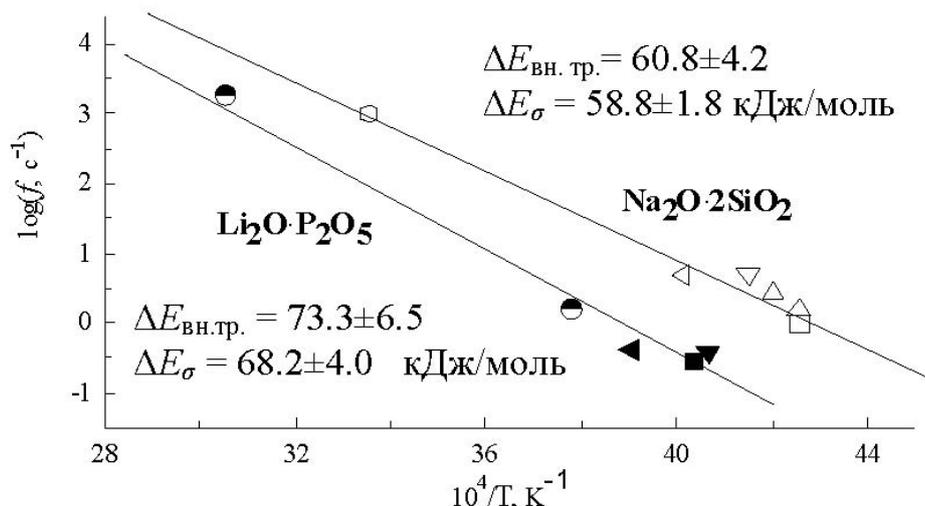


Рис. 5.6 Зависимость частот максимума внутреннего трения от обратной температуры максимума для стекол состава  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  и  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  по данным различных авторов (из доклада С.В.Немилова на XXIII Межд. конгрессе по стеклу, Прага, 2013).

Из сопоставления цифр  $\Delta E_{\text{вн. тр.}}$  и  $\Delta E_{\sigma}$  очевидно, что эти величины действительно близки. Однако, определение  $\Delta E_{\text{вн. тр.}}$  производится с меньшей точностью, потому что в каждой лаборатории обычно используют только одну область частот, а при измерениях проводимости на постоянном токе значение  $\Delta E_{\sigma}$  получается сразу из одной серии температурных измерений.

### 5.3.2 Соотношение Максвелла для проводимости диэлектриков

В 1873 г. вышел в свет знаменитый «Трактат» Дж.К. Максвелла об электричестве и магнетизме [5.7]<sup>1</sup>. В нём впервые было записано уравнение, связывающее проводимость диэлектрика на постоянном токе, диэлектрическую постоянную вещества, и некоторую частоту  $\nu$ . В современных обозначениях для случая постоянства напряжения (проводимость во времени не изменяется) величина проводимости  $\sigma$ , диэлектрической проницаемости вакуума  $\epsilon_0$ , и высокочастотной диэлектрической постоянной вещества  $\epsilon_{\infty}$  (измеряемой при частота не менее  $10^6$  Гц) связаны соотношением

$$\sigma = \epsilon_0 \cdot \epsilon_{\infty} \cdot \nu. \quad (5.9)$$

При использовании практической системы единиц для электропроводности  $\sigma$  ( $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ) значение  $\epsilon_0$  (диэлектрической постоянной вакуума) в соответствии с теорией Максвелла необходимо положить равным  $(4\pi c^2)^{-1} \cdot 10^{-7} = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$  ( $c$  – скорость света в пустоте).

<sup>1</sup> Последующие издания по содержанию этого раздела стереотипны по отношению к первому.

Соотношение Максвелла было введено до появления корпускулярных моделей проводимости (например, теории электролитов), однако термин «заряд» существовал уже тогда в значительной степени отдельно от господствующих в то время представлений о среде как о континууме, были уже известны законы электролиза Фарадея.

Долгое время оставались непонятными величины частоты  $\nu$  в уравнении Максвелла. Значения  $\nu$  для дистиллированной и морской воды, кварца, вычисленные в классических трудах, излагающих теорию Максвелла (из проводимости и диэлектрических постоянных), составили соответственно  $\sim 10^6$ ;  $5 \cdot 10^9$  и менее  $1 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ . Они вызвали недоумение. Для металлов эти значения оказались еще более необычными ( $\sim 10^{18} \text{ с}^{-1}$ ), так как превышали частоту световых волн. Что же может релаксировать, если ток постоянен, напряжение постоянно и на первый взгляд ничто не изменяется?

Стекло - это идеальный объект при экспериментальной проверке соотношения Максвелла. Стекло обладает изотропией свойств, и в необходимых случаях состав стекла может гарантировать однородность его структуры. С другой стороны, природа носителей тока в стеклах изучена весьма доказательно. Последнее обстоятельство позволяет с уверенностью использовать данные по электропроводности при интерпретации других релаксационных процессов.

### **5.3.3 Соотношение Максвелла как основа связи внутреннего трения и проводимости**<sup>19</sup>

По существу электропроводность и механические потери - *разные свойства*, в которых проявляется *один и тот же механизм диссипации энергии*. Свободные носители тока и вакансии структуры появляются после диссоциации структурных единиц на ионы. Они смещаются по матрице стекла чтобы разрядиться на катоде (электропроводность). Энергия системы падает. При механических потерях те же изменения структуры создают возможность поглощения механической энергии, энергия системы также падает.

Совпадение энергий активации  $\Delta E_{\sigma}$  в выражении для проводимости (5.7) и  $\Delta E_{\text{вн. тр.}}$  (в уравнении (5.8) для внутреннего трения) возможно только, если частота  $\nu$  в уравнении Максвелла (5.9), и  $f$  в экспериментах по внутреннему трению связаны пропорцией  $\nu \propto f$ .

*Температура максимума внутреннего трения может быть рассчитана как ожидаемая по величине проводимости как температура, при которой величина частоты  $\nu$  в уравнении Максвелла (5.9) соответствует частоте  $f$ , удовлетворяющей условию максимума внутреннего трения ( $\omega = 2\pi f$ ,  $\omega\tau = 1$  и  $\omega \cdot \nu^{-1} = \omega\tau$ ). Сама величина проводимости может быть найдена из*

<sup>19</sup> Этот вопрос был впервые рассмотрен в работах [5.2; 5.4].

температурной зависимости проводимости стекла (уравнение (5.7)), то есть из величин  $\Delta E_\sigma$  и  $\lg\sigma_{0эксп}$ , служащих всего лишь коэффициентами расчёта в простой пропорции

$$\lg\sigma = \lg\sigma_{0эксп} - \Delta E_\sigma/2.303RT. \quad (5.10)$$

Заметим, что  $\lg\sigma_0$  от температуры практически мало зависит; при использовании уравнения Максвелла (5.9) произведение  $\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_\infty$  от температуры также практически не зависит.

Итак, температура, при которой достигается определенное значение проводимости  $\sigma$ , рассчитывается из соотношения

$$T = \frac{\Delta E_\sigma}{2.303R(\lg\sigma_{0эксп} - \log\sigma)}. \quad (5.11)$$

При справедливости уравнения Максвелла расчет температуры максимума внутреннего терния производится по уравнению

$$T = \frac{\Delta E_\sigma}{2.303R(\lg\sigma_{0эксп} - \lg\varepsilon_0 - \lg\varepsilon_\infty - \lg\omega)}. \quad (5.12)$$

Здесь  $\varepsilon_0$  и  $\varepsilon_\infty$  – диэлектрические постоянные, смысл которых пояснен выше, а  $\omega = 2\pi f$  которое справедливо для условия максимума поглощения механических колебаний ( $\omega\tau = \omega \cdot (1/\nu)^{-1} = 1$ ).

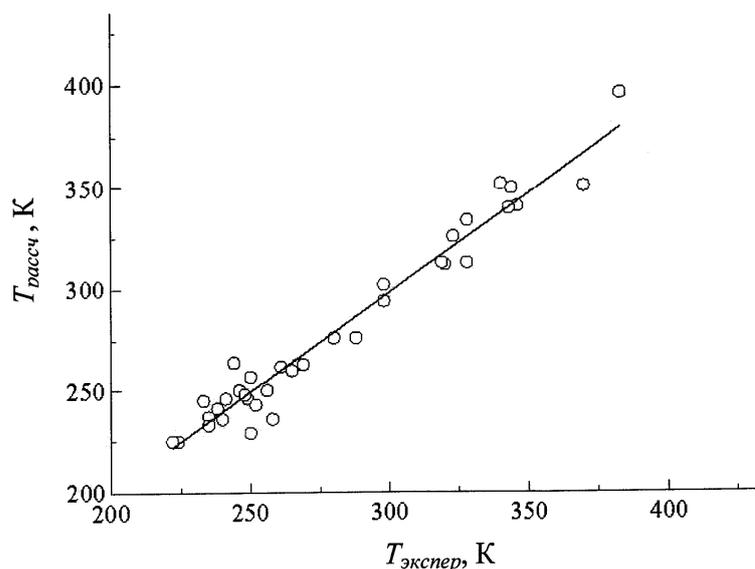


Рис. 5.7 Экспериментальная проверка уравнения (5.12).  
Соотношение  $T_{расч}$  и  $T_{экспер}$  для однощелочных  
стекло.  $T_{расч}/T_{экспер} = 0.995 \pm 0.034$ .

Проверка справедливости уравнения (5.12) была выполнена на основании экспериментальных данных по проводимости, диэлектрическим свойствам и внутреннему трению, которые были опубликованы в мировой литературе для силикатных, боросиликатных, фосфатных, боратных стекол,

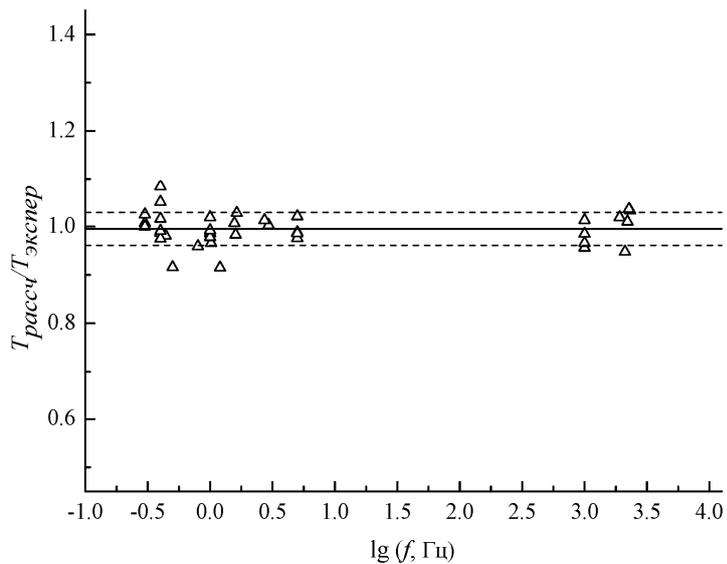


Рис. 5.8 Отношение  $T_{\text{рассч}} / T_{\text{экспер}}$  для однощелочных стекол как функция частоты  $f$ .

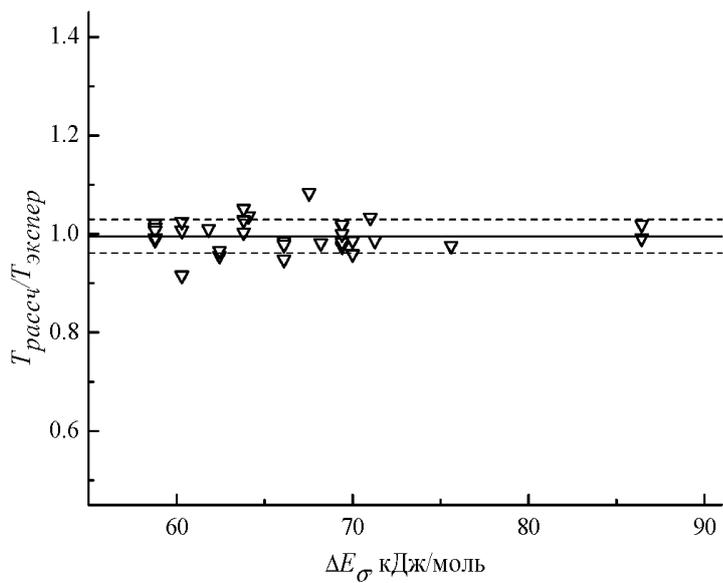


Рис.5.9 Отношение  $T_{\text{рассч}} / T_{\text{экспер}}$  для однощелочных стекол как функция энергии активации проводимости  $\Delta E_{\sigma}$ .

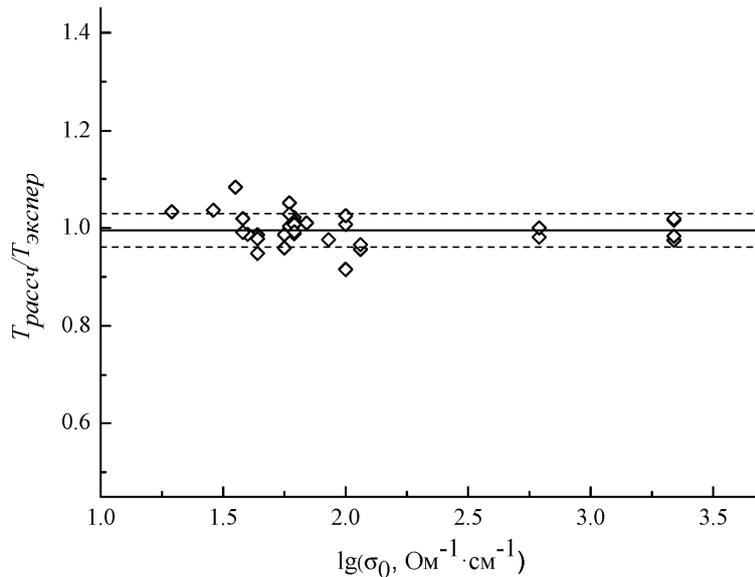


Рис. 5.10 Отношение  $T_{расч} / T_{экспер}$  для однощелочных стекол как функция предэкспоненциального сомножителя  $\sigma_{0эксп}$ .

содержащих оксиды щелочных металлов [5.2; 5.4]. На рисунках 5.7-5.10 представлены результаты расчётов и графики, демонстрирующие выполнимость уравнения и её независимость от частоты при измерениях внутреннего трения, от энергии активации проводимости, от значения предэкспоненциального сомножителя. Рассчитанные и экспериментальные значения температур максимума внутреннего трения полностью совпадают. Отношение  $T_{расч}/T_{эксп}$  составляет в среднем  $0.995 \pm 0.034$ . Расхождения не превышают неточностей нахождения  $T_{эксп}$ , которые определяются случайными причинами. Таким образом, доказано, что уравнение Максвелла правильно описывает проводимость при постоянном напряжении как релаксационный процесс.

Но в чём же может состоять процесс релаксации?

### 5.3.4 Интерпретация ионной проводимости стекол как релаксационного процесса

В соответствии с законами электролиза Фарадея проводимость в этом процессе обязана разрядке катионов с определенным знаком, рис 5.11.

Исходное состояние (**a**) соответствует моменту приложения напряжения  $E$ , когда все равновесия, рассмотренные выше (уравнения (5.2)-(5.5)), установились. После разрядки катиона (позиция **б** на рис. 5.11) равновесие нарушается, поскольку электролит (подсистема нашей термодинамической

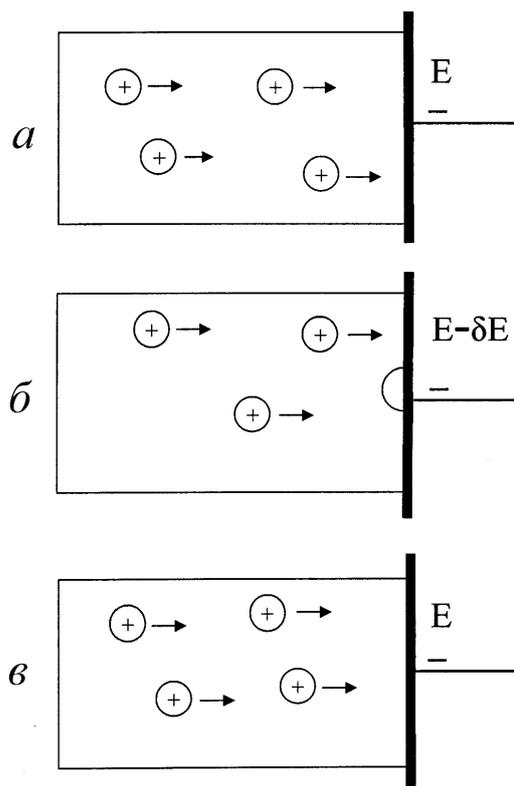


Рис. 5.11

Пояснение смысла релаксационного процесса при ионной проводимости на постоянном напряжении [5.2; 5.4].

Катодное пространство:

- a* - внутреннее равновесие в электролите существует;
- б* - ион разрядился, равновесие нарушено;
- в* - равновесие восстановлено.

системы) изменил состав, потеряв этот катион. С потерей катиона в системе стало не хватать катионов, имеющих энергию активации ( $\Delta\Phi + E_a$ ), свободная энергия подсистемы вышла из минимума. Величина напряжения в системе восстанавливается мгновенно, так как это (условие процесса) обеспечивается отсутствием других сопротивлений в электрической цепи. Однако восстановление минимального значения свободной энергии системы требует перехода вещества с анода в электролит и восстановления равновесия, которое обеспечивали уравнения (5.2)-(5.5), (позиция *в*). Переход от состояния *б* к состоянию *а* (начальному) и есть тот релаксационный процесс, которому соответствует частота  $\nu$  в уравнении Максвелла (5.9).

#### 5.4 Релаксационные процессы в стеклах при низких температурах; роль немостиковых атомов

Промежуточный максимум на кривых механических потерь (рис. 5.2,  $\beta$ -релаксация) объясняется подвижностью немостиковых атомов кислорода. Ниже мы покажем, что проблема «векового» физического старения оксидного стекла, состоящая в изменении структуры при температурах, близких к комнатной, связана с релаксационными процессами этого типа.

### 5.4.1 Физическое старение стекол при комнатной температуре: факты<sup>20</sup>

Стекло – система в лабильном (абсолютно неустойчивом) состоянии. Поэтому и при комнатной температуре объем стекла также спонтанно релаксирует. Этот случай соответствует *изотермическому* процессу релаксации. Амплитуда изменений свойств (объема, показателя преломления и др.) в этом процессе составляет доли процентов от тех изменений, которые происходят при высокой температуре, при отжиге недалеко от  $T_g$ .

Первым кто описал такой процесс по наблюдениям смещения нуля термометра, был Джоуль. В течение около 40 лет он записывал положение нуля термометра, в котором шарик был сделан из стекла. При усадке объема размер шарика уменьшается и термометр показывает для температуры таяния льда (всегда 0°C) завышенные значения. Рис. 5.12 иллюстрирует его наблюдения.

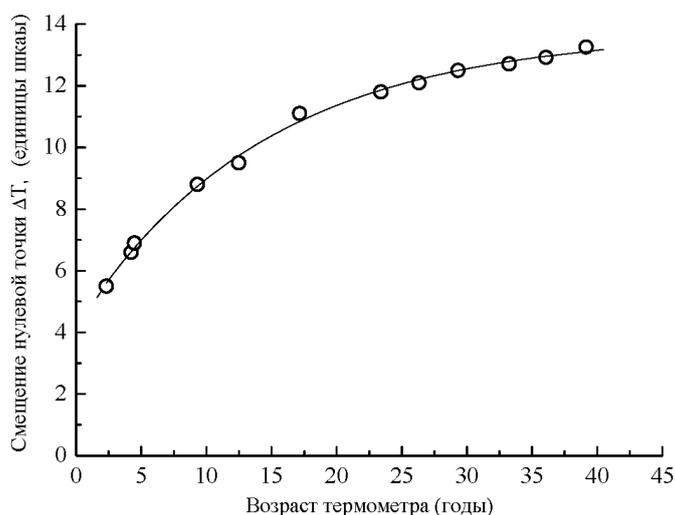


Рис. 5.12 Изменение со временем положения нулевой точки термометра (в град. Фаренгейта); данные [5.12].

В отличие от релаксации в области высоких температур (где происходит обычный отжиг), здесь процесс всегда описывается *простым экспоненциальным законом*, но времена релаксации, которые реально определяют скорость этого процесса, очень велики (недели, месяцы, года, десятки лет, поэтому процесс и называется «вековым»). Данные Джоуля описываются законом простой экспоненты при времени релаксации 13.5 лет. В литературе существует совсем немного достоверных данных такого рода - по изучению старения других *термометрических стекол*, стекол, предназначенных для изготовления *шквал* в точном станкостроении, стекол, используемых в радиотехнической промышленности для *линий задержки*

<sup>20</sup> См. [5.8 – 5.11].

акустических сигналов и пр. В большинстве этих случаев действительно выполняется простой экспоненциальный закон, но иногда кинетику можно представить как наложение двух простых релаксационных процессов со временами релаксации, разнесенными примерно на 1.5 порядка величины. Данные по старению шкал дают непосредственную возможность рассчитать изменение объема при релаксации. Оказывается, что относительное изменение объема очень незначительно зависит от состава стекла, а состав главным образом изменяет *время релаксации*.

#### 5.4.2 Обобщенное описание всей совокупности данных по старению оксидных стекол

Предположение, что процесс старения определен процессами  $\alpha$ -релаксации, совершенно нереально, поскольку при экстраполяции к комнатным температурам время релаксации тогда составляло бы  $\sim 10^{22}$  лет, что на порядки превышает возраст Вселенной. Немиловым было сделано предположение, что величины потенциальных барьеров, определяющих кинетику старения, составляют определенную *часть* величин барьеров, ответственных за  $\alpha$ -релаксацию, причём таких «каналов» может быть несколько (их число -  $i$ ) [5.10; 5.13, 5.14]:

$$\Delta G_i^\ddagger = K_i \cdot \Delta G_\alpha^\ddagger. \quad (5.13)$$

Значение  $\Delta G_\alpha^\ddagger$  для каждого стекла рассчитывается по уравнению (4.7) для значения  $\lg(\eta, \text{Пас}) = 12.5$  на основании экспериментальных данных вязкости. Оказалось, что вся совокупность экспериментальных данных описывается четырьмя уравнениями, для которых  $K_i$  изменяются в пределах от 0.4 до 0.5. Уравнения, которым соответствуют эти дискретные значения  $\tau_i$ , следующие:

$$\left. \begin{aligned} \lg \tau_1 &= 0.0234 \cdot T_{12.5} - 20.400 \\ \lg \tau_2 &= 0.0260 \cdot T_{12.5} - 20.414 \\ \lg \tau_3 &= 0.0280 \cdot T_{12.5} - 20.400 \\ \lg \tau_4 &= 0.0298 \cdot T_{12.5} - 20.400, \end{aligned} \right\} \quad (5.15)$$

$\tau_i$  измеряются в годах. Свободный член в этих уравнениях соответствует логарифму времени релаксации  $\tau_0$ , являющегося предэкспоненциальным множителем в уравнении  $\tau_i = \tau_0 \exp(\Delta G_i^\ddagger / RT)$ . При выражении времени в секундах он равен  $10^{-12.9}$  с, что прекрасно согласуется с теорией процессов такого рода (величина, обратная частоте термических колебаний,  $\sim 10^{13} \text{с}^{-1}$ ). Разница между «соседними» каналами составляет 1.5 порядка, что позволило предположить существование и пятого канала, показанного на рис. 5.13.

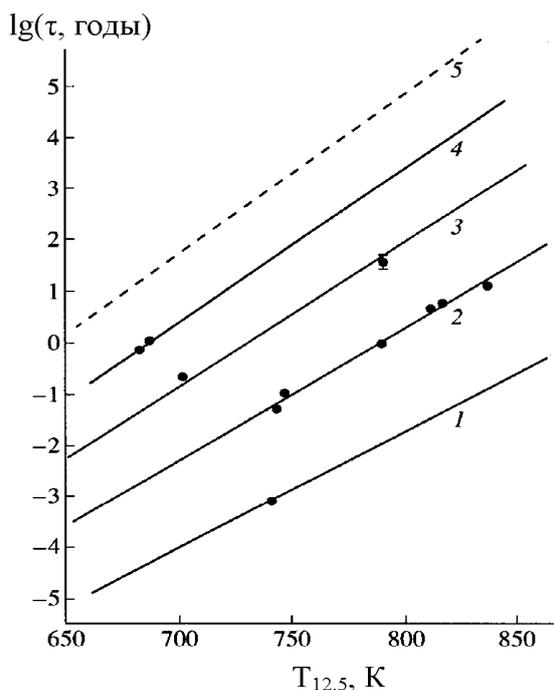


Рис. 5.13.  
Зависимость времени релаксации процесса старения различных стекол в зависимости от величины фиктивной температуры ( $\eta=10^{12.5}$  Па с).

Погрешность воспроизведения по этим уравнениям экспериментально найденных времён релаксации не превышает 15%. В тех довольно редких случаях, когда эксперимент наилучшим образом передавался двумя экспонентами, времена релаксации попадали на соседние линии рис. 5.13.

#### 5.4.3 Расчёт изменения показателя преломления стекол за длительные периоды времени

Поскольку относительное изменение *объема* стекла при старении несущественно зависит от состава, было предложено соотношение<sup>21</sup>, связывающее прирост показателя преломления стекла, время старения и время релаксации  $\tau_i$  [5.15]

$$\Delta n = 6 \cdot 10^{-5} (n_e - 1) \left( 1 - \sum_i e^{-t/\tau_i} \right). \quad (5.16)$$

Здесь  $n_e$  – показатель преломления для длины волны 546.07 нм. За периоды старения от 12 до 50 лет  $\Delta n$ , измеренное *экспериментально*, составляет от 1 до 20 единиц 6-го десятичного знака (измерения эталонных образцов, выполненные с использованием самых прецизионных методик, стекла разного состава) [5.15]. Рассчитанные значения  $\Delta n$ , имеющие погрешность около 1 единицы, совпадают с экспериментальными. Таким образом, рациональность сделанных предположений о механизме процесса низкотемпературной релаксации представляется разумной. Практическое значение теории, таким образом, состоит в возможности расчёта изменения показателя преломления стекол различных марок (составов) для разного

<sup>21</sup> При выводе использовалось уравнение Гледстона-Дейла для рефракции  $R$ :  $R=(n-1)V$ .

«возраста» каждого стекла. При этом удаётся учесть и качество отжига стекла перед его появлением в оптической системе в качестве детали (рис. 5.14).

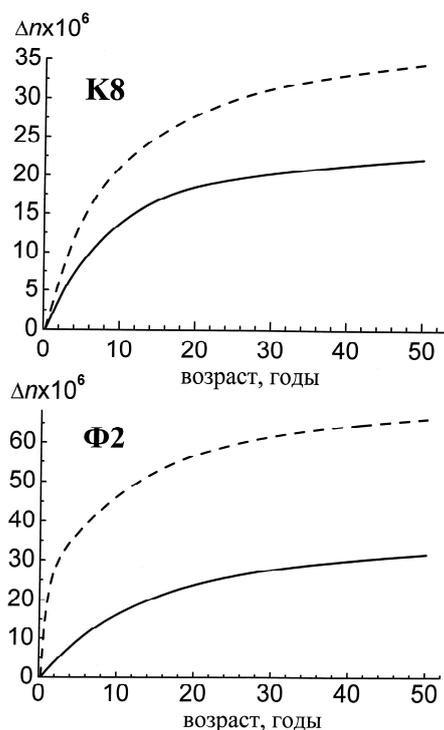


Рис. 5.14.  
Рассчитанное изменение показателя преломления в процессе старения крона К8 ( $T_{12.5} = 820$  К) и флинта Ф2 ( $T_{12.5} = 719.7$  К). Штриховые линии соответствует грубо отожженному, сплошные – тонко отожженному стеклу.

#### 5.4.4 Соответствие релаксационных каналов старения спектрам внутреннего трения

На основании уравнений 5.15 были рассчитаны температуры, которым могут соответствовать частоты в экспериментах по внутреннему трению. Условием этого являлось соответствие частоты  $f$  в этом эксперименте частоте  $\nu_i$  канала  $i$  по соотношению  $\nu_i = 2\pi f$ . В качестве примера на рис. 5.15 приведено положение этих температур для одного из щелочносиликатных стекол. «Спектр» рассчитанных значений хорошо вписывается в «спектр» температур максимума  $\beta$ -релаксации. Поскольку такое соответствие было получено для стекол самого разного состава [5.16], отнесение процесса старения к подвижности немостиковых атомов кислорода представляется доказанным. По-видимому, смещение немостиковых атомов кислорода в наиболее энергетически выгодные положения и составляет сущность низкотемпературного релаксационного процесса. Остаётся однако непонятным чем обусловлена дискретность каналов старения.

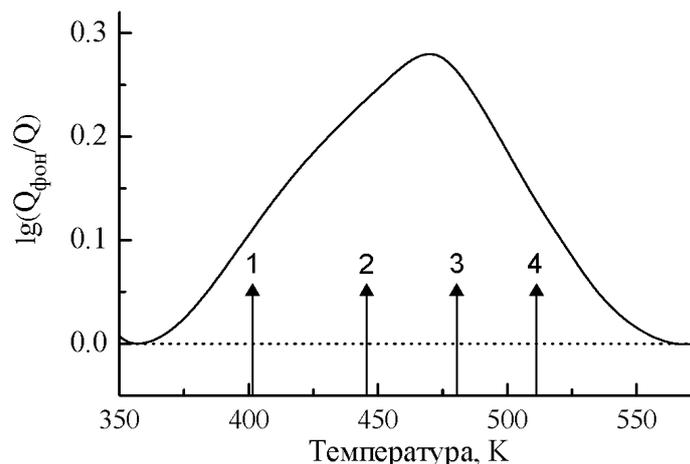


Рис. 5.15 Форма  $\beta$ -максимума внутреннего трения для стекла  $20\text{Na}_2\text{O}\cdot 80\text{SiO}_2$  (высота контура над фоном),  $f=0.4$  Гц. Стрелки соответствуют температурам, рассчитанным по уравнениям (5.15) для 1,2,3 и 4 каналов; [5.16].

## 5.5 Взаимная связь ионной проводимости оксидных стекол и вязкости в широком интервале температур

Помимо рассмотренной связи между проводимостью и механическими потерями существует и другая фундаментальная взаимная связь - между величиной ионной проводимости  $\sigma$  и вязкостью оксидных стекол в очень широком интервале температур (от температур стеклования до  $\sim 1200$  С, где расплав имеет вязкость порядка  $10^2$  П):

$$\eta \cdot \sigma^n = \text{const.} \quad (5.17)$$

Она была обнаружена эмпирически Литтлтоном в 1932 г. и носит его имя. Закономерность до недавнего времени ставилась под сомнение и не имела объяснения. Лишь недавно с привлечением большого количества данных была показана её правомерность и она получила теоретическое обоснование [5.3; 5.4] существо которого здесь будет изложено лишь вкратце.

### 5.5.1 Возможность моделирования ионной проводимости в терминах теории упругости

Элементарное объяснение зависимости (5.17) невозможно, потому что ионная проводимость обусловлена движением ионов (катионов щелочных металлов или протонов), а вязкое течение лимитируется энергоёмкими переключениями мостиковых связей. Это совершенно разные процессы. Смысл взаимной связи этих процессов может находиться в том, что существует первопричина, определяющая одновременно величины потенциальных барьеров и при электропереносе и при вязком течении.

В 1954г. Андерсон и Стюарт [5.17] предложили рассматривать перемещение ионов в стекле как активационный процесс, происходящий в упругой среде. Энергия активации электропроводности  $\Delta G_{\sigma}^{\neq}$  складывается из кулоновского члена  $\Delta G_{\text{кул}}^{\neq}$ , определяющего процесс диссоциации структурной ионной группировки, и энергии  $\Delta G_{\text{упр}}^{\neq}$ , которая необходима для перемещения иона по каналам структуры:

$$\Delta G_{\sigma}^{\neq} = \Delta G_{\text{кул}}^{\neq} + \Delta G_{\text{упр}}^{\neq}. \quad (5.18)$$

$\Delta G_{\text{кул}}^{\neq}$  рассчитывается на основании модели кулоновского взаимодействия. В его расчёт входит сумма радиусов немостикового кислорода и катиона, а также постоянная, учитывающая конечность смещения катиона в кулоновском поле. Этот член соответствует затрате энергии при диссоциации катиона, входящего в состав структурного узла.  $\Delta G_{\text{упр}}^{\neq}$  рассчитывается как работа, которую необходимо совершить катиону для расширения просветов (каналов) кремниево-кислородного каркаса для движения по направлению приложенного поля. Это – работа по преодолению *упругого* сопротивления среды. Её расчёт предполагает расширение существующих каналов структуры до размеров катиона. В расчёт входят диаметр первоначального канала, существующего до попадания в него катиона, радиус катиона, и мгновенный модуль сдвига стекла. Такое представление энергии активации по смыслу соответствует изложенному в разделе 5. Авторы сопоставили рассчитанные значения энергий активации и экспериментальные, согласие с экспериментом оказалось хорошим.

Немилов [5.18] использовал электростатическое приближение теории упругости по Борну для выражения  $F_{\infty}$ , входящего в расчёт  $\Delta G_{\text{упр}}^{\neq}$ . Затем он объединил оба члена в выражении (5.18), выразив энергию активации проводимости как

$$\Delta G_{\sigma}^{\neq} = F_{\infty} \cdot V_{\sigma}^*. \quad (5.19)$$

Расчёт  $V_{\sigma}^*$  может быть также осуществлен на основании кристаллохимических радиусов катионов по единому соотношению, справедливому для всех катионов. Это соотношение вытекает из теории [5.17]. Рис. 5.16 показывает, зависимость значений  $V_{\sigma}^*$ , рассчитанных из экспериментальных данных проводимости и модуля сдвига, от значений объемов катионов, найденных из кристаллохимических радиусов по Полингу как  $(4/3)\pi r_{\text{кат}}^3$ . Очевидно, что величина  $V_{\sigma}^*$  соответствует объему той части структуры, в которой происходит диссоциация и смещение катиона (в её ионогенной части).

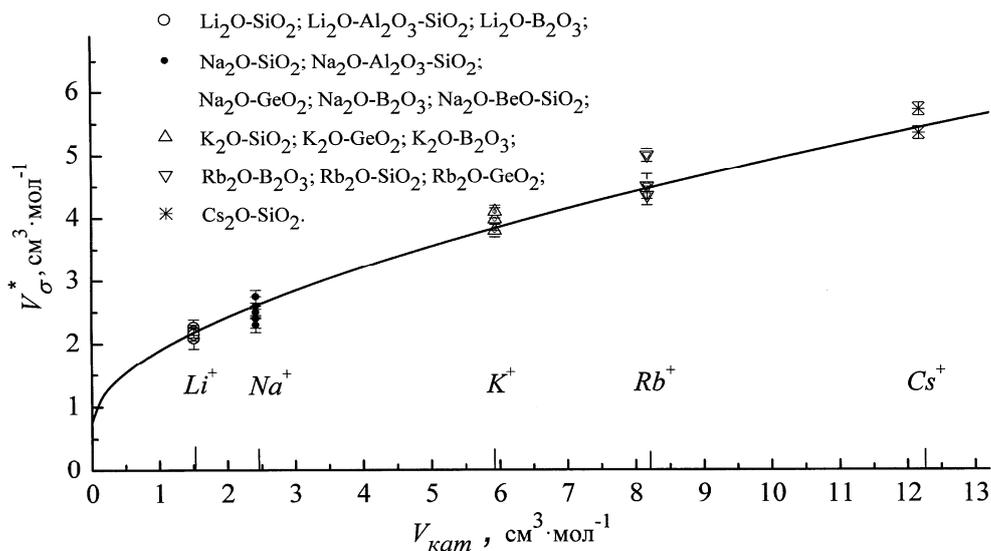


Рис. 5.16 Зависимость объема активации, рассчитанного по уравнению (5.19) от кристаллохимического объема катиона ( $V_{кат}$ ) для координационного числа катиона 6.

### 5.5.2 Условие выполнения соотношения Литтлтона

Простой анализ условия существования закономерности (5.17) показывает [5.3; 5.4], что для этого необходимо в широком интервале температур соблюдение постоянства отношения свободных энергий активации вязкого течения и проводимости. Условие постоянства  $\Delta G_{\eta}^{\ddagger} / \Delta G_{\sigma}^{\ddagger}$  соответствует равенству коэффициентов объемного расширения всех частей системы – как той, которая образована мостиковыми связями, так и ионогенной составляющей структуры:

$$(\partial \ln V_{\eta}^* / \partial T) = (\partial \ln V_{\sigma}^* / \partial T). \quad (5.20)$$

Модуль сдвига, определяющий и  $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$  (ур. (4.15)) и  $\Delta G_{\sigma}^{\ddagger}$  (ур. (5.19)), на оба процесса должен влиять одинаково.

На рис. 5.17 приведён пример совместного анализа вязкости и электропроводности. Закономерность Литтлтона оказывается справедливой для силикатных, боросиликатных, фосфатных составов, но она не справедлива для щелочноборатных расплавов. По-видимому, причиной здесь является процесс изменения координационного числа атомов бора. С ростом температуры группы  $[\text{BO}_4]^{-1}$ , устойчивые при низких температурах, переходят в группы  $[\text{BO}]_3$ . Влияние таких групп на вязкость и электропроводность различно, поэтому  $n$  непостоянно.

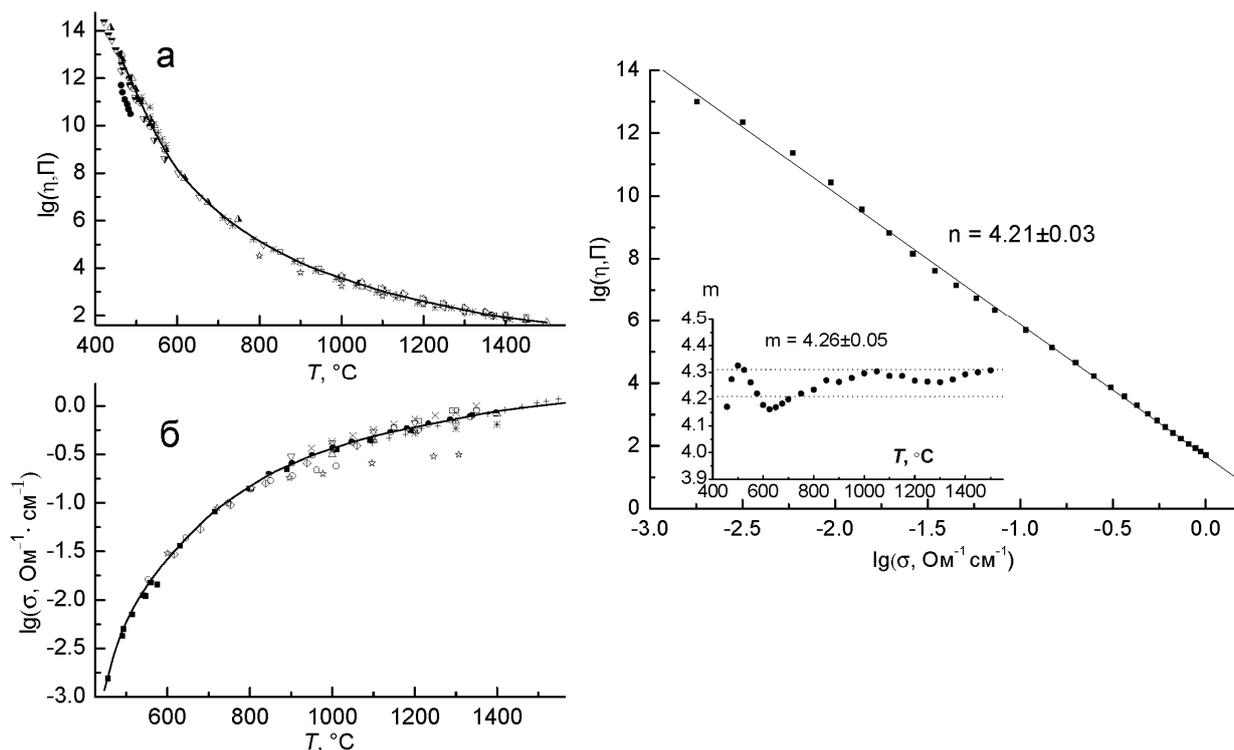


Рис. 5.17 Состав  $25\text{Na}_2\text{O}\cdot 75\text{SiO}_2$ . Слева: а и б - вязкость и проводимость по данным разных авторов. Справа: зависимость вязкости от проводимости;  $n$  – среднее значение  $n$  для интервала 420-1400 С;  $m$  – отношение свободных энергий активации, рассчитанных независимо для той же области.

## Литература к разделу 5.

- 5.1 *W.A.Zdaniewsky, G.E.Rindone, D.E.Day*, Journ. Mater. Sci., 1979, v. 14, 763.
- 5.2 *С.В.Немилов*, Физика и химия стекла, 2012, т. 38, № 1, 39.
- 5.3 *С.В.Немилов*, Физика и химия стекла, 2010, т. 36, № 3, 315.
- 5.4 *S.V.Nemilov*, J. Non-Cryst. Solids, 2011, v. 357, № 4, 1243.
- 5.5 *А.Риз*, Химия кристаллов с дефектами, перевод с англ. Изд-во иностр. лит. М.,, 1956.
- 5.6 *А.Лидьярд*, Ионная проводимость кристаллов, перевод с англ. Изд-во иностр. лит., М., 1956.
- 5.7 *Дж.К.Максвелл*, Трактат об электричестве и магнетизме, в 2-х томах. Т.1. Перевод с англ. 3-го издания. Наука, М., 1989.
- 5.8 *С.В.Немилов*, Физика и химия стекла, 2000. т.26, № 6, 737.
- 5.9 *С.В.Немилов*, Физика и химия стекла, 2001, т.27, №3, 326.
- 5.10 *S.V.Nemilov*, Glass Sci.Technol., 2003, v.76, No 1, 33.
- 5.11 *S.V.Nemilov, G.P. Johari*, Phil. Mag. 2003, v. 83, No 27, 3117.
- 5.12 *J.P.Joule*, The Scientific Papers, v. 1. London, 1884, p. 558.
- 5.13 *S.V.Nemilov*. Glass Sci.Technol., 2005, V.78, No 6, 269.

- 5.14 *S.V.Nemilov*. Phys . Chem. of Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol.Part B. 2007, v. 48, № 4, 291.
- 5.15 *S.V.Nemilov, V.S. Doladugina, A.M.Efimov*, Phys . Chem. of Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol.Part B., 2007, V. 48, № 1, 39.
- 5.16 *S.V.Nemilov*, Glass Sci.Technol., 2005, v.78, № 6, 269.
- 5.17 *O.L.Anderson, D.A.Stewart*, J. Amer. Ceram. Soc. 1954. v. 37. № 12, 573.
- 5.18 *С.В.Немилов*, ЖФХ, 1973, т. 47, № 6, 1479.

## 6. ПРОЯВЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СПЕЦИФИКИ СТЕКЛООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ НА КИНЕТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

### 6.1 Общая особенность релаксационных процессов в стеклах

Релаксационные уравнения описывают не только релаксацию, вызванную возникновением механических напряжений или других «неструктурных» возмущений *состояния*, но, вообще говоря, релаксацию любого свойства  $L$ , связанного со структурой. Это имеет большое практическое значение. Значение свойства, наблюдавшегося в начальный момент наблюдения ( $t=0$ ), обозначают  $L_{t=0}$ , предельное значение свойства, соответствующее  $t \rightarrow \infty$ , обозначают как  $L_{t=\infty}$ , текущее значение – как  $L_t$ .

Если бы в области температур стеклования был бы справедлив закон релаксации с одним постоянным временем релаксации:

$$(L_t - L_{t=\infty}) / (L_{t=0} - L_{t=\infty}) = \exp(-t/\tau), \quad (6.1)$$

то никаких проблем не возникало бы. На самом деле экспериментальные данные описываются более точно соотношением Кольрауша (1854 г) [6.1]:

$$(L_t - L_{t=\infty}) / (L_{t=0} - L_{t=\infty}) = \exp[-(t/\tau_K)^\beta], \quad (6.2)$$

в котором, в отличие от (6.1), появляется дробный показатель экспоненты, характеризуемый показателем степени  $0 < \beta \leq 1$ . Этот закон носит название закона растянутой экспоненты, поскольку он даёт более протяженный масштаб протекания процесса, чем простой экспоненциальный (6.1). При  $\beta = 1$  получается простая экспонента. Отношение, стоящее в левой части уравнений (6.1) и (6.2), называется релаксационной функцией.

Причина появления  $\beta < 1$  до конца не выяснена (см. обзор [6.2]). Наиболее распространенное и старое объяснение состоит в предположении существования негауссовского распределения времен релаксации. Предполагается одновременное (накладывающееся) существование нескольких экспоненциальных законов вида (6.1), в которых времена релаксации сильно разнесены. Такое распределение мало изменяется с

температурой и в ряде случаев, как, например, в процессах низкотемпературного физического старения (раздел 5.4) такое предположение находится в согласии с экспериментом.

Очевидным следствием такой модели может быть существование нескольких механизмов релаксации, которые в принципе могут быть близкими, но различающимися в деталях. Однако такие предположения пока не были строго доказаны экспериментально.

Из-за того, что время структурной релаксации не единственное, и из-за того, что кинетическая теория стеклования с неизбежностью определяет стеклование как процесс, растянутый в некотором интервале температур, интервал стеклования всегда несколько размыт и зависит от условий проведения эксперимента. Это – различные режимы изменения температуры (давления), наличие промежуточных стадий термостатирования, использование разных свойств при изучении стеклования и пр.

### **6.1.1 Изотермическая релаксация структуры**

Самый простой случай соответствует предположению, что этот процесс описывается одним временем релаксации (соотношение (6.1)). Здесь можно очень легко сделать оценочные расчёты продолжительности времени, которая требуется для очень грубого отжига. В этом процессе происходит изменение свойств от значений, соответствующих закаленному состоянию (стеклу) при выбранной температуре, до значений, отвечающих метастабильной жидкости при той же температуре (рис. 6.1).

Время, необходимое для достижения некоторым свойством своего равновесного значения,  $t_M$ , рассчитывается здесь на основании величины вязкости, которая соответствует её равновесному значению, то есть при завершении процесса,  $\eta_\infty$ , и некоторого модуля  $K_s$  [6.3] по эмпирическому соотношению

$$\lg t_M \geq \lg \eta_\infty - \lg K_s + 0.6. \quad (6.3)$$

Величина вязкости может быть всегда определена путём экстраполяции измеренных значений в область низких температур. В работе [6.3] были рассмотрены результаты изучения нескольких силикатных стекол, в том числе стекла типа оконного. Непонятно, можно ли использовать найденные значения постоянных ( $K_s$  и 0.6) в соотношении (6.3) для других составов. Однако пока не существует никаких априорных способов нахождения параметров значительно более точного уравнения Кольрауша (6.2), и с этим приближением можно мириться. Ниже мы попытаемся пояснить значение этих постоянных в рамках соотношения (2.1).

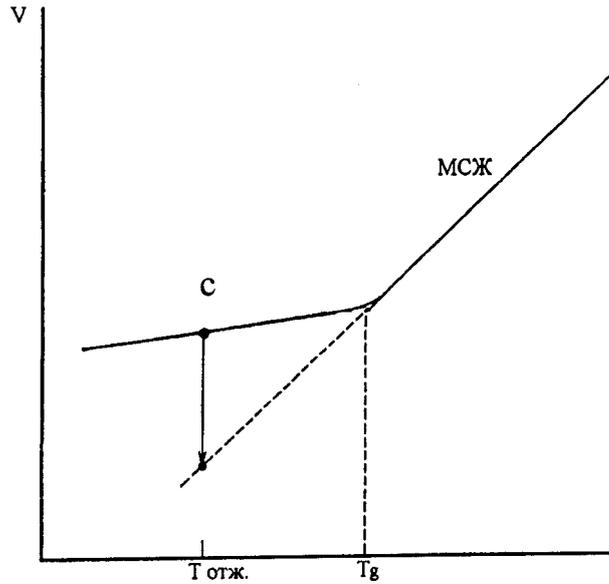


Рис. 6.1 Изменение объема стекла при отжиге.

Использование уравнения Максвелла могло бы показаться неправильным, так как *вязкость* в этом процессе *увеличивается* от низких значений, до значений, соответствующих метастабильной жидкости (т.е. до существенно превышающих первоначальные). Однако самая медленная стадия здесь – в конце, когда вязкость практически достигла самого большого значения, соответствующего метастабильной жидкости; она и определяет длительность всего процесса. Значение  $K_s$  по величине близко к значению модуля сдвига. Используя уравнение Максвелла (2.1), можно оценить, с какой точностью мы рассчитываем полноту отжига и каков смысл слагаемого 0.6 в этом соотношении. Воспользуемся смыслом времени релаксации как продолжительностью времени, в течении которого избыточное значение свойства уменьшается в  $e$  раз. Если время  $t$  составляет 4-кратное время релаксации  $\tau_M$ , то полнота релаксации к равновесному состоянию составит  $(1-1/e^4)$  или 98%; так появляется  $0.6 = \lg 4$  в уравнении (6.3). При такой интерпретации постоянных соотношения (6.3) получается полное совпадение их рассчитанных значений с полученными из эксперимента в работе [6.3]. Очевидно, что такая оценка достаточна только как качественная. Заметим, что время релаксации  $\tau_K$  в уравнении (6.2) не соответствует времени релаксации в уравнении (6.1). Оно, как и параметр  $\beta$ , никакими способами, кроме как из аппроксимации экспериментальных данных, пока получено быть не может.

### 6.1.2 Релаксация структуры при возвратном изменении температуры («кроссовер» эффект)

Этот эффект весьма наглядно иллюстрирует существование нескольких (по крайней мере двух) механизмов структурной релаксации, которые характеризуются сильно отличающимися скоростями.

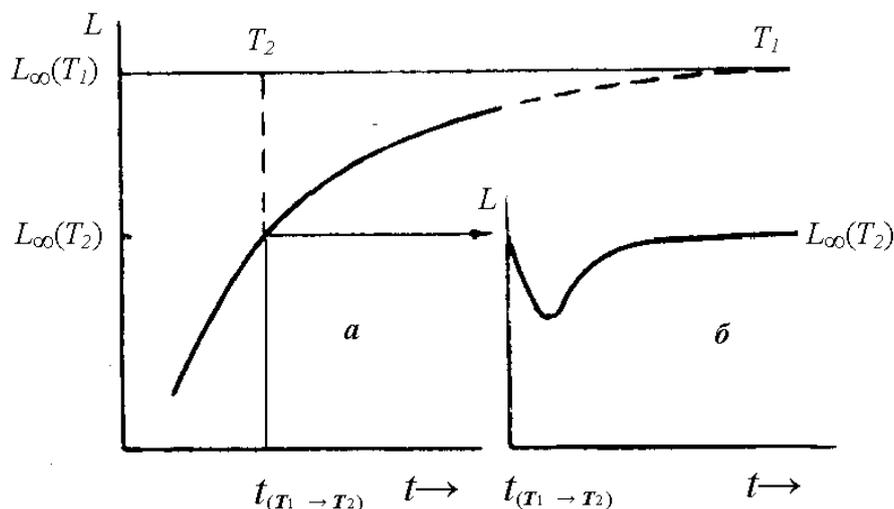


Рис. 6.2 «Кроссовер» эффект. Пояснения в тексте.

В середине 20 в. во всех странах очень подробно изучали кинетику отжига стекол по измерениям показателя преломления. В работах Флоринской, Ритланда, Спиннера и Наполитано, Маседо и Литовица, Купера и др. [6.4 – 6.10] была открыта чрезвычайно интересная особенность изменения показателя, если в процессе отжига стекла повысить температуру отжига и далее следить за изменением показателя во время этой новой изотермической обработки. Во многих случаях оказывается, что сначала, после того как установили новую температуру, показатель изменяется в *противоположную* сторону, чем он изменялся до этого, но затем он опять меняет знак своего изменения и приходит к постоянному значению. Интерпретация этого явления была разнообразной, но она сводилась к тому, что в релаксационном процессе участвуют элементы структуры, в которых релаксация протекает с сильно различающейся скоростью. Немиловым была предложена подробная термодинамическая интерпретация этого явления в терминах фиктивной температуры и структурных параметров [6.11]. Здесь излагается только сущность этой интерпретации.

Напомним, что термин «фиктивная температура» была введена в 1926 г. американским ученым Тулом [6.12] как условное обозначение той температуры, при которой в процессе охлаждения структура метастабильной жидкости перестала изменяться («последняя температура» существования внутренне равновесной метастабильной жидкости).

В верхней части рис. 6.2 приведена ось, соответствующая значениям фиктивной температуры; фиктивная температура здесь возрастает *справа налево*. Изменение фиктивной температуры можно рассматривать как функцию времени  $t$ .

Пусть закаленное стекло имело очень высокую фиктивную температуру (на рисунке она *слева*, не обозначена). Свойство  $L$  в процессе изотермического отжига при температуре  $T_1$  увеличивается (оно может и уменьшаться, это значения не имеет) и *в пределе* стремится к некоторому значению  $L_\infty(T_1)$ , соответствующему  $T_1$ . Если считать, что структура стекла определяется однозначно фиктивной температурой, то кривая изменения свойства однозначно соответствует шкале фиктивных температур. В процессе приближения к равновесному состоянию свойство стекла пробегает последовательность значений, каждому из них соответствует своё значение фиктивной температуры (часть **a** рисунка).

Пусть в некоторый момент  $t_{(T_1 \rightarrow T_2)}$  мы перевели систему к промежуточной температуре  $T_2$ , которая *ниже* первоначальной фиктивной температуры закаленного стекла, но *выше* чем  $T_1$ , при которой мы производили перед этим отжиг. Свойство в этот момент имеет *совершенно определенное значение*. Момент изменения температуры отжига на рисунке обозначен как  $t_{(T_1 \rightarrow T_2)}$ . Хотелось бы ожидать, что свойство после этого останется на том же уровне, который был в момент изменения температуры, если в стекле существует только одно время релаксации структуры, единственный механизм.

Мы продолжаем изотермический отжиг при этой температуре. Изменение свойства при этом показано в части **б** рисунка. Вместо того чтобы свойство осталось неизменным (если бы существовал единственный параметр структуры), оно продолжает изменяться, но уже в противоположном направлении – оно уменьшается. Только спустя некоторое время направление процесса начинает соответствовать ожидаемому и в пределе свойство стремится к пределу  $L_\infty(T_2)$ , соответствующему новой температуре  $T_2$ .

В предыдущих разделах мы уже упоминали, что во всех стеклах необходимо предполагать существование не менее двух независимых параметров порядка; такой случай должен неизбежно приводить к различной скорости их релаксационных изменений [6.11]. Тогда скорость изменения свойства должна записываться через частные производные следующим образом:

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\partial L}{\partial T_{f1}} \cdot \frac{\partial T_{f1}}{\partial t} + \frac{\partial L}{\partial T_{f2}} \cdot \frac{\partial T_{f2}}{\partial t}. \quad (6.4)$$

Здесь каждая фиктивная температура соответствует релаксации отдельного параметра порядка. Из-за того, что параметры релаксируют с разной скоростью, с ходом времени расходятся и фиктивные температуры,

соответствующие этим параметрам порядка (рис. 6.2). Поэтому в какой-то момент времени разница в фиктивных температурах, соответствующая этим параметрам, становится значительной. В какой-то момент времени один параметр порядка уже отрелаксировал полностью или почти полностью, а второй ещё далек от этого. Из этого следует, что установив новую температуру  $T_2$  и продолжая измерения в процессе изотермического отжига, мы можем при выборе  $T_2$  заставить уже отрелаксировавший параметр порядка изменяться в обратном направлении. Соответственно, и свойство, которое контролируется этим параметром, будет также меняться некоторое время в обратном направлении.

Здесь не рассматриваются все возможные варианты, в которых могут располагаться параметры порядка и фиктивные температуры. Важно, что такие эксперименты свидетельствуют о наличии различающихся механизмов релаксации. Это наблюдается как в стеклах сложного химического состава (щелочноборосиликатных), так и в стеклах простого состава, например, в  $\text{GeO}_2$ . Каким образом можно соотносить различающиеся параметры порядка и особенности структуры стекла, пока обсуждать преждевременно. Пока наиболее «естественным» для объяснения «кроссовер» эффекта явилась гипотеза о *множественности* параметров порядка.

## **6.2 Релаксационные явления при переходе через температуру стеклования**

### ***6.2.1 Изменение свойств при охлаждении и при нагревании в области стеклования***

Мы только что убедились, что *термодинамический* вывод о существовании нескольких (двух или более) независимых параметров структуры (раздел 3) соответствует некоторым особенностям *кинетики* перехода от неравновесного состояния стекла к состоянию метастабильной жидкости. Здесь будут пояснены с позиций *термодинамики* некоторые особенности *релаксационных процессов* в области температуры стеклования, упомянутых в разделе 2.

Термодинамическую сущность процессов в области стеклования лучше всего понять на примере измерений теплоемкости. Рассмотрим коротко результаты измерений теплоемкости методом дифференциальной сканирующей калориметрии. При *охлаждении* кривые теплоемкости ничем не примечательны. Это – более или менее размытые «ступеньки», их «размытость» зависит от скорости охлаждения.

При *нагревании* кривые теплоёмкости, также как и кривые термического коэффициента объемного расширения в этой области температур, изменяются сложным образом; их типичный характер показан на рис. 6.3.

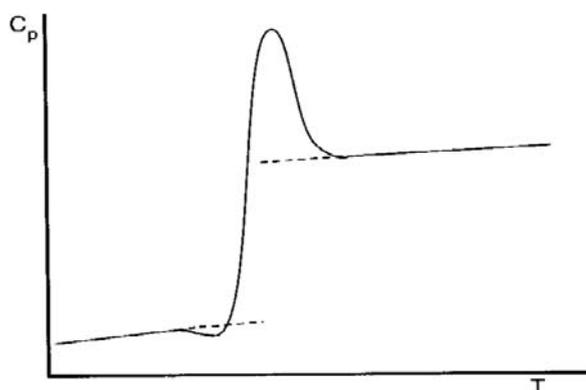


Рис. 6.3 Ход кривой теплоемкости, измеренной в адиабатическом калориметре в режиме нагревания.

Интерпретация причин этого, обоснованная термодинамически [6.13], дана на рис. 6.4.

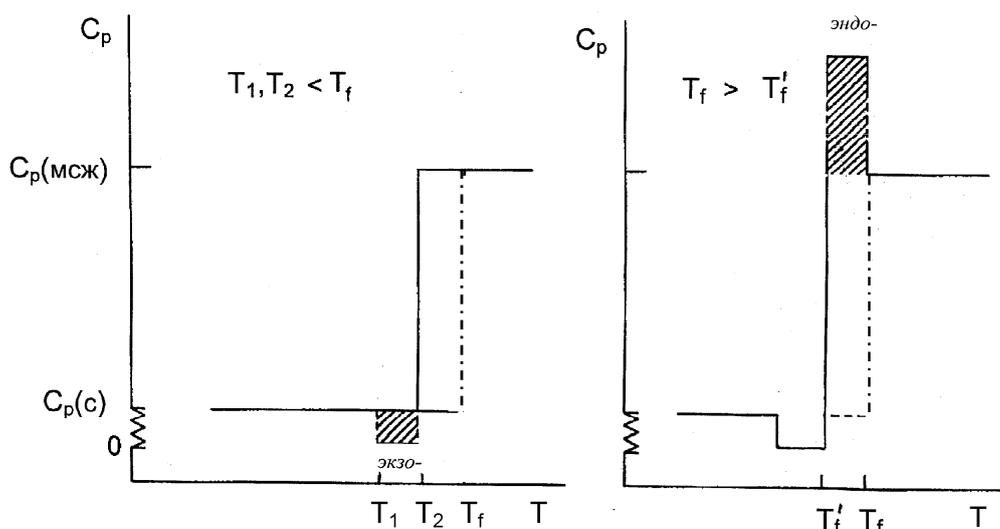


Рис. 6.4 Формирование эффективной теплоемкости при нагревании стекла [6.13] (см. текст).

При нагревании стекла от низких температур в области ниже  $T_f$  (область  $T_1 \dots T_2$ ) в стекле начинаются релаксационные процессы, при которых *высвобождается* часть избыточного теплосодержания, которое было заморожено в стекле (рис. 6.4, слева). Это происходит потому, что система уже вторично попадает в эти температуры (сначала это было при охлаждении, теперь – при нагревании). Одновременно снижается и величина избыточной энтропии и при 0К и в области 0– $T_2$ . По этой

причине подвода тепла для повышения температуры в этом достаточно узком интервале температур (примерно  $T_1 \dots T_2$ ) требуется *гораздо меньше*, чем это было бы если бы в стекле релаксационные процессы при нагревании не происходили. Теплоёмкость поэтому становится *ниже* того значения, которое могло бы иметь стекло. Этот эффект является внутренним экзотермическим эффектом (см. рис. 6.3).

Однако новое состояние системы после этого уже характеризуется новым значением  $T'_f$ , которое *ниже* старого (рис. 6.4, справа). Это уже не метастабильная жидкость и не первоначальное стекло. При увеличении температуры система должна увеличить свой тепловой запас, чтобы все термодинамические функции стали такими, которые были у жидкости ещё до получения из неё стекла с фиктивной температурой  $T_f$ . Поэтому теплоемкость становится *выше* той, которая была характерна и для метастабильной жидкости и для первоначального стекла. Система поглощает дополнительное тепло, чтобы вернуться в исходное состояние, когда теплосодержание соответствовало метастабильной жидкости. Этот процесс является внутренне эндотермическим. Теплота как бы поглощается дважды – чтобы скомпенсировать потерянное тепло и энтропию в процессе предшествующей релаксации (ниже  $T_f$ ) и чтобы нагреть метастабильную жидкость до равновесного состояния. Теплоемкость имеет максимум, потому что на участке температур  $T_2 \dots T_f$  требуется подвод тепла для возвращения системы в первоначальное состояние. Реальная кривая получается сглаженной суперпозицией экзо- и эндотермических эффектов.

Все эти эффекты сильно зависят как от скорости охлаждения при получении стекла и при его нагреве, и от соотношения этих скоростей. Строго говоря, *на этом участке температур не существует понятия теплоемкости*, принятого в термодинамике, так как эти тепловые эффекты не могут изменяться обратимым образом.

Заметим, что для интерпретации описанного случая не потребовалось предположений о множественности каналов релаксации или предположений о нескольких структурных параметрах. Оба эффекта (описанный здесь и «кроссовер» эффект) характеризуют «память» стекла о предшествующей термической истории.

Описанные здесь эффекты не являются единственными, они рассмотрены здесь только как введение в сложный мир необратимых релаксационных процессов в стекле.

### **6.2.2 Общие принципы расчёта изменения свойств при изменении температуры на основании моделей**

В середине 20 века было выполнено много работ, ставивших целью найти оптимальный способ (алгоритм) описания изменений свойств стекол в процессе изменения температуры с определенной скоростью. Это в первую

очередь относится к релаксации механических напряжений, показателя преломления, объема, теплосодержания, а также вязкости и электропроводности. Эти работы тогда имели, пожалуй, более инженерную, чем научную направленность. Наиболее исчерпывающий анализ состояния этого вопроса следует искать в книге О.В.Мазурина [6.14]<sup>22</sup>. Существует несколько приближений (алгоритмы ИХС, Нарайанасвами, Мойнихана, Ковакса и др.). Алгоритмы таких расчётов весьма сложны. Однако они строятся на ряде общих и правомерных допущений физико-химического характера.

(1) Предполагается, что времена структурой релаксации зависят не только от температуры и давления, но и от внутреннего состояния вещества, которое можно описывать в терминах фиктивной температуры  $T_f$ . Изменение свойства связано с изменением  $T_f$ .

По существу использование понятия фиктивной температуры здесь подразумевает использование понятия параметра порядка.

(2) Постулируется, что движущая сила процесса структурной релаксации пропорциональна разности  $T_f$  в заданном и в равновесном состояниях. Это допущение мы уже встречали в термодинамическом описании стеклования.

(3) Используется представление о множественности процессов структурной релаксации<sup>23</sup>.

*Основная задача таких расчётов состоит в том, чтобы записать релаксационную функцию в математической форме так, чтобы учесть все временные изменения её параметров, связанные со структурой. Эти параметры имеют также и температурную зависимость, которая также зависит от структуры.*

При моделировании процесса в терминах структурной температуры вводятся допущения. Например, в алгоритме ИХС полагается аддитивность фиктивных температур, формирующих фиктивную температуру  $T_{f\tau}$  в каждый момент времени

$$T_{f\tau} = \sum_{i=1}^n g_i T_{fi}, \quad (6.5)$$

где сума статистических весов  $\sum_{i=1}^n g_i = 1$ .

Поскольку практически всегда на протяженных временных интервалах для релаксационной функции  $\phi(t)$  справедлив закон дробной экспоненты Кольрауша (6.1)<sup>24</sup>  $\phi(t) = (L_t - L_{t=\infty}) / (L_{t=0} - L_{t=\infty}) = \exp[-(t/\tau)^\beta]$ , предполагается, что соотношение (6.5) есть результат суперпозиции нескольких релаксационных процессов (числом  $i$ ):

<sup>22</sup> Этот литературный источник и послужил основой изложения предлагаемого раздела.

<sup>23</sup> В работах того периода термин «канал релаксации» ещё не использовался.

<sup>24</sup> На практике часто встречается формализм Кола-Кола (Cole-Cole), который, однако, сводится к формализму функции Кольрауша.

$$\phi'(t) = \sum_{i=1}^N g_i \exp(-t/\tau_i), \quad (6.6)$$

где  $g_i$  – статистический вес  $i$ -го процесса, сумма  $g_i$  всегда равна 1. Статистические веса  $g_i$  предполагаются независимыми от температуры. В расчётах часто используется принцип «термореологической простоты». Он предполагает, что в зависимости каждого  $\tau_i$  от температуры:

$$\tau_i = \tau_{0i} \exp(\Delta G_i^\ddagger / RT) \quad (6.7)$$

$\tau_{0i}$  и  $\Delta G_i^\ddagger$  одни и те же, а вклад каждого процесса определяется только  $g_i$ . По этой причине функции релаксации для набора  $i$ -го числа каналов (фиктивных температур), построенные в зависимости от  $\lg t$  ( $t$  – продолжительность эксперимента), можно совместить (строится обобщенная кривая, «*master curve*»). Несомненно, это приближение упрощает расчёты, но его физическая обоснованность остаётся неясной.

В расчётах вводится временная и температурная зависимости кольраушевской экспоненты  $\{\exp[-(t/\tau)^\beta]\}$ , обусловленная смещением фиктивной температуры. Здесь также используются различные допущения.

Посмотрим, как выглядит эта операция на примере моделирования релаксационного изменения энтальпии  $H$ .

Если рассматривать её изменение во времени, то, несомненно, изменение  $H$  определено релаксацией (дрейфом) фиктивной температуры  $T_f$  (см. [6.15]):

$$H^{(t)}(T) = H(\text{мсж})(T_f) - \int_T^{T_f} C_p(c) dT'. \quad (6.8)$$

Здесь первое слагаемое – равновесная энтальпия при  $T_f$  (она соответствует метастабильной жидкости). Второе слагаемое учитывает дрейф теплоемкости по мере изменения фиктивной температуры. Температурная зависимость  $T_f$  определена релаксацией теплоемкости:

$$\frac{dT_f}{dT} = \frac{[C_p - C_p(c)]_T}{[C_p(\text{мсж}) - C_p(c)]_{T_f}}. \quad (6.9)$$

Если изменения температуры с её понижением представить небольшими скачками, то зависимость  $T_f$  от времени связана с релаксационной функцией, подобной приведенной выше для нескольких времен релаксации

(6.6), но показатель экспоненты в ней представляется как интеграл  $\int_0^t dt' / \tau_i$ ,

вводящий зависимость  $\beta$  от времени. Соответственно, для эволюции фиктивной температуры *при скорости изменения температуры*  $q$  принимается соотношение

$$T_f(T) = T_0 + \int_{T_0}^T dT' \{1 - \exp[-(\int_{T'}^T dT'' / q\tau_0)^\beta]\}. \quad (6.10)$$

Температурная зависимость  $\tau_i$  для узкого интервала температур аппроксимируется аррениусовской зависимостью с переменным показателем [6.16]:

$$\tau_i = A_i \exp\left[\frac{x \cdot \Delta H^\ddagger}{RT} + (1-x) \frac{\Delta H^\ddagger}{RT_f}\right], \quad (6.11)$$

где можно в первом приближении  $\Delta H^\ddagger$  считать соответствующим энтальпии активации вязкого течения. По смыслу  $x$  есть отношение энтальпии активации вязкого течения для *стекла*, имеющего фиктивную температуру  $T_f$ , к таковой при той же температуре, но для *равновесной жидкости* ( $x \equiv \Delta H_f^\ddagger / \Delta H^\ddagger$ ). Это соотношение полагает, что все релаксационные процессы  $i$ -го типа имеют теплоты активации, изменяющиеся по мере развития процесса между значением, характерным для закаленного состояния (стекла) и значением, соответствующим метастабильной жидкости. Заметим, что величина  $x$  может быть рассчитана для разных веществ на основании теории вязкого течения, изложенной выше; эти значения (от 0.4 до 0.8) совпадают с экспериментальными [6.17].

Принимаемый в расчётах вид температурной зависимости равновесной вязкости в большинстве случаев соответствует уравнению Таммана-Фогеля–Фульчера  $\lg \eta = A' + B'/(T-T_0)$ . Использование последнего как эмпирического обобщения позволяет учесть температурную зависимость энтальпии активации вязкого течения  $\Delta H^\ddagger$  и улучшить качество расчёта.

Все существующие модели требуют специального программирования, так как они отличаются в деталях, частично перечисленных выше. Они могут описать изменения свойств и в процессе охлаждения и при нагревании, в прекрасном согласии с экспериментальными данными. Успех таких расчётов во многом предопределен исключительной гибкостью экспоненциальных функций и значительным числом подбираемых постоянных. Такого типа расчёты имеют, прежде всего, техническое применение. Задача современной науки состоит в физическом обосновании наиболее важных допущений молекулярно-кинетического характера.

Справедливо подчеркнуть, что ещё задолго до появления таких расчётов с программным обеспечением аналогичные результаты были продемонстрированы при создании теории стеклования Волькенштейном и Птицыным (раздел 2). Несомненно, во всех случаях исследователи использовали общие и весьма разумные идеи.

Таковы в принципе подходы, положенные в основу количественного описания изменения свойств стекла в процессе отжига или линейного снижения температуры. Основной вклад в эту теорию дали работы Тула, Нарайанасвами, Мойнихана, Гардона, Мазурина и Рехсона и др. авторов. Я не считаю возможным в пределах краткого курса обсуждать модель каждого автора в отдельности. Здесь важно было показать только характер

сделанных допущений и их общее соответствие термодинамике стеклообразного состояния и теории релаксационных процессов, которые были представлены в этом курсе.

## Литература к разделу 6

- 6.1 *R.Kohlrausch*, Pogg. Ann. Physik und Chemie, 1854, Bd. 91, 179.
- 6.2 *А.О.Волчек, А.И.Гусаров, А.В.Доценко*, Физика и химия стекла, 1996, т. 22, № 4, 417.
- 6.3 *О.В.Мазурин, Ю.К.Старцев, Л.Н.Поцелуева*, Физика и химия стекла, 1978, т.4, № 6, 675.
- 6.4 *В.А.Флоринская*, Тр. ГОИ, 1950, т. 10, выпуск 131, с. 3-108.
- 6.5 *H.N.Ritland*, J. Amer. Ceram. Soc., 1956, v. 39, 403 .
- 6.6 *S.Spinner, A.Napolitano*, J. Res. Nat. Bur. Stand., 1966, v. 70A, 147.
- 6.7 *H.V.Macedo, A.Napolitano*, J. Res. Nat. Bur. Stand., 1967, v. 71A, 231.
- 6.8 *A.Napolitano, P.V.Macedo*, J. Res. Nat. Bur. Stand., 1968, v. 72A, 425.
- 6.9 *E.Boesch, A.Napolitano, P.V.Macedo*, J. Amer. Ceram. Soc., 1970, v. 53, 148.
- 6.10 *N.Mizouchi, A.R.Cooper*, J. Amer. Ceram. Soc., 1973, v. 56, 320.
- 6.11 *С.В.Немилов*, Физика и химия стекла, 1986, т.12, №3, 293.
- 6.12 *A.Q.Tool*, J. Amer. Ceram. Soc., 1946, v. 29, 240.
- 6.13 *С.В.Немилов*, Физика и химия стекла, 1985, т.11, №2, 146.
- 6.14 *О.В.Мазурин*, Стеклование, Наука . Л., 1986.
- 6.15 *С.Т.Моунihan, H.Sasabe, J.Tucker*, In: "Molten salts", New York, 1976, p. 182.
- 6.16 *O.S.Narajanaswamy*, J. Amer. Ceram. Soc., 1971, v. 54, 491.
- 6.17 *С.В.Немилов*, Физика и химия стекла, 1978, т. 4, № 6, 662.

## 7. КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ СТЕКОЛ В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ

В курсе «Оптическое материаловедение: Оптические стекла» было дано определение химического свойства стекол: *«химическая устойчивость оптического стекла – это свойство стекла противостоять разрушающему действию окружающей среды на его поверхность»*. Это определение позволило описать методы нахождения показателей химической устойчивости оптических стекол как способов определения того, испортится ли поверхность стекла при определенных условиях воздействия кислых растворов, воды или окружающей газовой атмосферы.

Условия этого воздействия (значения рН, температура, влажность) были привязаны именно к *практической цели* установления того, насколько надежно это стекло в обработке, каково время, допустимое для хранения деталей из стекла в определенных условиях без их порчи.

Содержание различных разделов курса «Оптического материаловедения» позволили внести некоторую ясность в механизмы процессов, происходящих на поверхности стекла при таких воздействиях. Это, в частности, – процессы *ионного обмена* протонов из раствора и катионов, входящих в структуру стекла (пятнение кислыми растворами, водой, при котором образуются слои гидратов кремневых кислот на поверхности); реакции *химического разрушения* поверхности, приводящие к стравливанию поверхностных слоёв стекла. Последний тип процессов происходит, например, при воздействии плавиковой кислоты (растворов HF) на оксидные стекла, растворов щелочей или аминов при их воздействии на халькогенидные стекла, растворов воды на фосфатные стекла и др.

В ряде последних случаев перед исследователем возникает вопрос – какова *скорость разрушения* поверхности стекла при стравливании поверхности, то есть при очень глубоком разрушении?

Проблема описания процесса разрушения или видоизменения поверхности твердого тела – принципиально важная проблема многих технологических процессов, связанных не только с оптическим материаловедением, но с полупроводниковой техникой, металловедением и пр. Каждый из этих разделов весьма специфичен и такой анализ выходит за рамки нашего рассмотрения.

Решение этой проблемы в различных разделах материаловедения, очевидно, имеет как сугубо индивидуальные особенности, определяемые характером химических связей в твердом теле и, как ни странно, имеет несколько общих моментов [7.1]. По этой причине ниже мы рассмотрим коротко общие принципы такого подхода.

*Поверхность твердого тела* – это область, пограничная между объемом тела и окружающей средой, которая может быть газообразной или жидкой, иметь различный состав, компоненты этого состава могут по-разному взаимодействовать с твердым телом. Поверхность тела всегда имеет структуру, отличающуюся от структуры объема. Для веществ с молекулярной структурой, ионных солей, металлов, веществ с ковалентным характером связей (полупроводниковых веществ), стекловидная структура поверхности имеет свои, часто неповторимые особенности. Их сущность, однако, сводится к общему следствию - появлению *искажений структуры объемных областей тела*, контактирующих с поверхностью. Это реализуется за счёт образования *дефектов*, природа которых задаётся характером химических связей в конкретной системе и её основной (устойчивой) структурой. Наиболее подробный анализ особенностей

структуры поверхности различных классов твердых тел (ионных солей, металлов, тел с ковалентными связями и др. можно найти в книге [7.1].

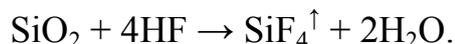
Структура стекол зависит от природы каждого стекла. К сожалению, достаточно определенные сведения о структуре поверхности имеются лишь для оксидных стекол, в частности, для  $\text{SiO}_2$ . Основные сведения о структуре поверхности этого вещества получены для поверхности, получаемой расколом. При расколе кварца в вакууме на поверхности фиксируются несколько типов дефектных структур:  $\cdot\text{OSiO}_{3/2}$ ,  $\cdot\text{SiO}_{3/2}$ ,  $\cdot\text{O}_2\text{SiO}_{2/2}$ ,  $:\text{SiO}_{2/2}$ . Обозначение « $\cdot$ » соответствует разорванной связи. Эти радикалы соединяются с группами в объеме через мостиковые связи O-Si-O. Такие структурные дефекты установлены методом ЭПР; они стабильны до  $\sim 400$  °С. При наличии примесей или растворенных в кварце кислорода или воды они превращаются в группы, близкие к таковым в кремневых кислотах.

*Среда, контактирующая с поверхностью*, представляет раствор веществ, способных химически взаимодействовать с поверхностью. Даже процесс простого растворения всегда предполагает химическое взаимодействие, при котором молекулы растворителя, соединяясь с элементами твердой фазы, образуют устойчивые структуры, что сопровождается выигрышем энергии. Например, растворение ионного вещества в воде сопряжено с образованием гидратной оболочки вокруг каждого иона, это образование устойчиво.

Но это взаимодействие происходит в результате тесного контакта молекул раствора и поверхности, что описывается как процесс *адсорбции* молекул раствора на поверхности с образованием адсорбционного слоя. Его структура может быть весьма различной. Адсорбция определена как природой поверхности, так и природой активных молекул жидкой фазы. Важно то, что вблизи поверхности образуется слой, в котором концентрация молекул (или ионов), взаимодействующих с твердой фазой, меняется, убывая от поверхности раздела вглубь раствора. В равновесных условиях этот слой стационарен, поскольку динамика его структуры определяется как процессами адсорбции (собирания молекул), так и обратными им процессами десорбции (их уходом в раствор). Естественно, что элементарные процессы образования адсорбционного слоя весьма индивидуальны для каждого случая (молекулярные вещества, ионные соли, ковалентные полупроводниковые вещества, стекла и т.д.). В каждом случае природа химических связей между частицами накладывает свои особенности как на кинетику процессов сорбции и десорбции, так и на энергетический выигрыш всех взаимодействий.

При протекании реакции между раствором и твердой фазой в этом слое происходит убыль концентрации молекул, вступающих в химическое взаимодействие, выделение на поверхности продуктов реакции, которые должны уйти в раствор, чтобы освободить поверхность для дальнейшего

протекания реакции. Например, при растворении силикатных стекол в растворе HF процесс разрушения (и растворения) определен химической реакцией типа



Но для беспрепятственного длительного протекания процесса *поверхность должна всё время обновляться* за счёт ухода газообразного SiF<sub>4</sub> в виде пузырей во внешнюю среду. С другой стороны, возобновляющий структуру поверхностного слоя подход молекул HF из объема раствора за счёт диффузии должен происходить быстро, без замедления. Для этого раствор должен всё время перемешиваться. Тогда диффузия из раствора к поверхности и от поверхности не будет лимитирующей стадией, процесс будет определяться только самой реакцией на поверхности, как говорят, *кинетической стадией*.

Сущность *кинетической стадии* в следующем. Переход атомов из объема в состояние устойчивой связи с растворителем (или активным агентом, каковым в приведенном примере является HF) сопряжен с преодолением потенциального барьера  $\Delta E$  (рис. 7.1).

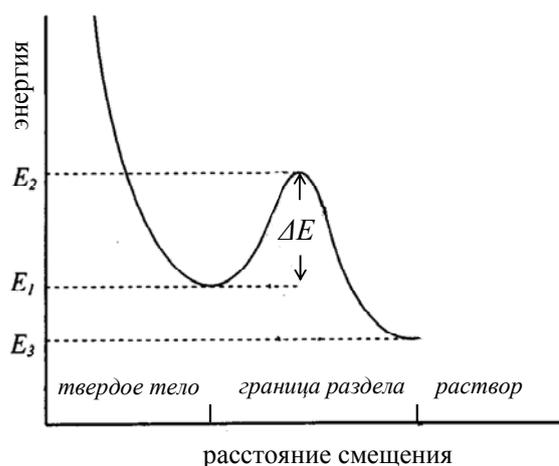


Рис. 7.1 Формирование энергии активации при растворении твердого тела в агрессивном растворе (см. текст).

Этот барьер и является свободной энергией активации, которую можно найти по результатам исследования температурной зависимости скорости растворения. Величина барьера определена приращением энергии атома, находящегося в минимуме на поверхности в состоянии взаимодействия с адсорбционным слоем ( $E_1$ ), до величины энергии, требуемой для разрыва связей этого атома с нижележащими слоями атомов ( $E_2$ ) при переходе в устойчивое состояние атома с энергией  $E_3$  в растворе, когда этот атом уже не принадлежит поверхности и находится как продукт реакции в другой

фазе (в растворе или в паре). Очевидно, что энергия активации всегда меньше энергии разрыва химических связей твердого тела, поскольку она снижается за счёт энергии взаимодействия атомов с молекулами растворителя.

Скорость растворения экспериментально определяют по убыли веса образца после его нахождения в активной жидкой среде определенное время [7.1-7.5]. Эту скорость выражают как число структурных групп (структурных единиц, атомов - выбор способа расчёта зависит от исследователя), которое за это время переходит в раствор с единицы поверхности образца:

$$\omega = \frac{\Delta g \cdot N_A}{S \cdot M \cdot \Delta t},$$

где  $\Delta g$  – убыль массы образца за время  $\Delta t$ ;  $S$  – величина поверхности, с которой происходило травление,  $M$  молекулярная масса структурной группы (или атома) в  $g$ , для которой производится расчёт,  $N_A$  – число Авогадро.

Отношение  $\frac{\Delta g \cdot N_A}{S \cdot M} = n_s$  – это число структурных групп (или атомов), ушедших с единицы поверхности по экспериментальным данным её травления. При выражении времени в  $s$ , единицы поверхности в  $cm^2$ , размерность  $n_s$  есть (число групп или атомов)/ $cm^2$ , а размерность  $\omega$  – (число групп или атомов)/ $cm^2 \cdot s$ .

Ожидаемое число групп  $n$ , приходящееся на единицу поверхности, может быть рассчитано другим способом (теоретически) на основании плотности вещества  $d$ , молекулярной массы структурных групп  $M$  как корень степени  $2/3$  из молярного объема, выраженного в  $cm^3$  на моль. Обозначив его как  $n_T$ , имеем  $n_T = (N_A \cdot M / d)^{2/3}$ .

В моделях растворения стекол или травления твердых тел (Ge, Si) по Р.Л. Мюллеру и др. [7.1-7.5] кинетика травления аппроксимируется кинетическим уравнением:

$$\omega = \omega_{0T} \exp(-\Delta E/RT), \quad (7.1)$$

где  $\omega_{0T}$  теоретическое значение предэкспоненты,  $\Delta E$  – энергия активации;  $RT$  – произведение газовой постоянной на абсолютную температуру.

Значение  $\omega_{0T}$  определено как произведение числа структурных групп (или атомов), приходящихся на единицу поверхности растворяемого образца, умноженное на частоту термических колебаний атомов  $\nu$ , находящихся на поверхности:

$$\omega_{0T} = n_T \cdot \nu = (N_A \cdot M / d)^{2/3} \cdot \nu. \quad (7.2)$$

Величину  $\nu$  оценивают с точностью до порядка величины как  $10^{13} - 10^{12} c^{-1}$ . Физический смысл соотношений (7.1) и (7.2) в том, что *каждый атом* структурной группы твердой фазы на поверхности в принципе может за

каждое термическое колебание прореагировать с молекулой из растворителя, находящейся в адсорбционном слое рядом с ней.<sup>25</sup> Однако для этого нужно преодолеть потенциальный барьер активации  $\Delta E$ . В случае с растворением  $\text{SiO}_2$  в плавиковой кислоте эта схема взаимодействия выглядит примерно как показано на рис. 7.2.

Если происходит взаимодействие структурных единиц халькогенидного стекла  $\text{As}_2\text{Se}_3$  со щелочным раствором  $\text{NaOH}$ , то протекает реакция типа

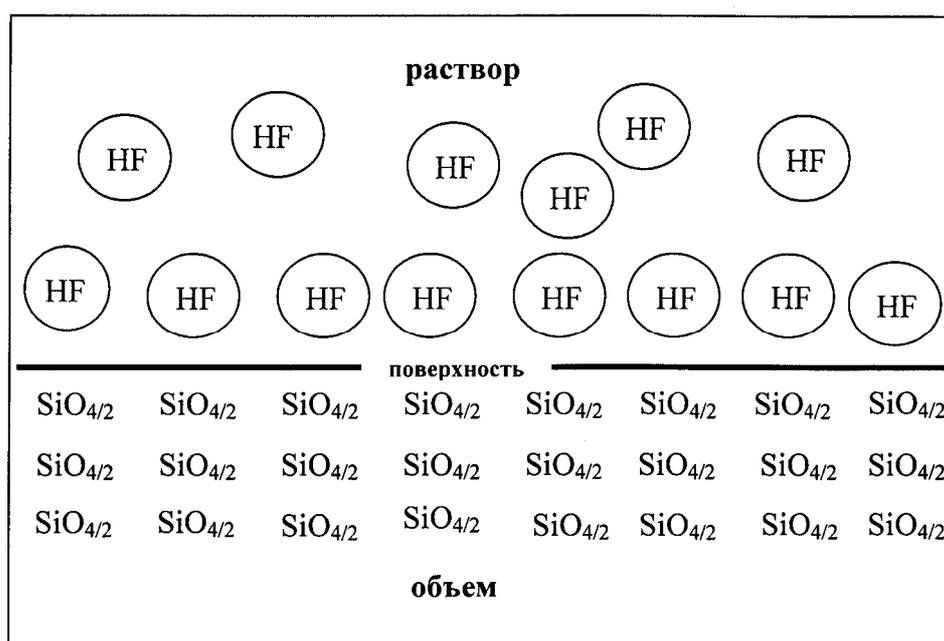


Рис. 7.2 Схематическое представление области вблизи границы между поверхностью стекла  $\text{SiO}_2$  и раствора  $\text{HF}$ , на которой молекулы  $\text{HF}$  взаимодействуют со структурной группами  $\text{SiO}_{4/2}$ .

Схема взаимодействия при этом принципиально не изменяется, только вместо групп  $\text{SiO}_{4/2}$  в схеме должны стоять группы  $\text{AsSe}_{3/2}$ , а вместо молекул  $\text{HF}$  - анионы  $\text{OH}^-$ .

Во всех случаях при образовании на поверхности нерастворимых продуктов взаимодействия или при их выделении на поверхности из-за того, что они были в структуре стекла, но в химическое взаимодействие с раствором не вступили и поэтому не растворились, процесс будет замедляться из-за блокировки поверхности. Например, растворение состава  $\text{AsS}_{1.25}$  в щелочном растворе замедляется из-за выделения на

<sup>25</sup> Смысл связи частоты термических колебаний и поверхностной концентрации атомов берёт своё начало из элементов теории испарения твердых тел Я.И.Френкеля [7.6]. В ней предполагается та же модель, - атомы переходят в паровую фазу при термических колебаниях при отсутствии обратного процесса конденсации пара на поверхности.

поверхности нерастворимого в этих условиях соединения  $As_4S_4$  (реальгара). В стекле, содержащем избыток Se относительно стехиометрии  $As_2Se_3$ , на поверхности скапливается слой нерастворимого в щелочи селена (работы Р.Л.Мюллера и сотр. [7.3-7.4] и др.). Выделение на поверхности нерастворимых слоёв тормозит процесс диффузии растворяющих стекло компонентов из объема раствора. Поэтому экспериментально необходимо убедиться в том, что процесс растворения действительно протекает в *кинетической*, а не в *диффузионной* области.

Это достигается изучением скорости растворения в зависимости от интенсивности перемешивания растворяющего образец раствора (например, от числа оборотов магнитной мешалки, если перемешивание осуществляется таким образом). Такие зависимости получаются не только при растворении стекол, но и при стравливании поверхностных слоёв полупроводников (Ge, Si) в окислительных средах [7.5], рис. 7.3.

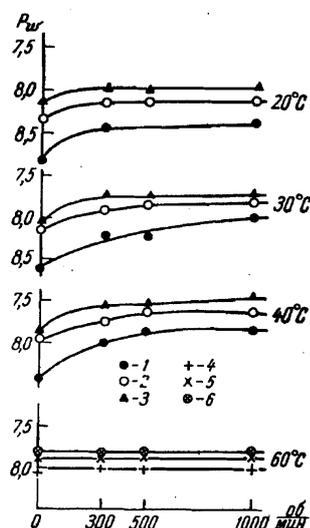


Рис. 7.3.

Зависимость логарифма скорости растворения германия ( $P_{\omega}$ ) в водных растворах брома и иода от температуры, скорости перемешивания раствора магнитной мешалкой (об/мин) для разных концентраций брома и иода (обозначения 1-6); [7.5].

Только для случая такой *независимости* имеет смысл обсуждение экспериментально найденной зависимости скорости растворения от обратной температуры:

$$\lg \omega = \lg \omega_{03} - \Delta E / 2.3RT. \quad (7.3)$$

$\lg \omega_{03}$  – это экспериментально найденное значение предэкспоненциального множителя скорости растворения, найденное по соотношению  $n_s \cdot v$ , где  $n_s$ , как описано выше, экспериментально определяется по убыли числа структурных групп (или атомов) с единицы поверхности за единицу времени. Его следует сравнить с теоретически ожидаемой величиной  $\lg \omega_{0T}$ , определяемой уравнением (7.2).

Оба соотношения могут отличаться тем, что в теории могут быть допущены некоторые загробления, неточности. Например, частота термических колебаний может быть менее принятой в расчёте  $10^{12} c^{-1}$ .

Такое действительно возможно, потому что частицы на поверхности всегда находятся в структурно дефектной области, упругие постоянные которой наверняка ниже, чем упругие постоянные в объеме вещества. На поверхности могут присутствовать дефекты с неустойчивой структурой, способные к растворению при меньших энергиях активации, и т.п.

Сопоставление с экспериментом как для случаев растворения стекол (оксидных и халькогенидных), так и для случаев травления поверхности полупроводников в водных растворах перекиси водорода, показывает, что действительно экспериментальные значения  $\omega_0$ , занижены относительно теоретических оценок примерно на 1 – 0.5 порядка величины, что следует считать очень хорошим согласием с теорией.

Исследователю представляется возможность углубленного анализа зависимостей энергии активации растворения от состава стекла, от концентрации травителя, анализа состояния поверхности после её растворения, анализа состава раствора после стравливания значительных количеств вещества, но это выходит за пределы предлагаемого здесь теоретического введения в сущность проблемы.

### **Литература к разделу 7**

- 7.1 *С.М.Репинский*, Введение в химическую физику поверхности твердых тел. Изд. Наука, Новосибирск, 1993.222 С.
- 7.2 *Р.Л.Мюллер, А.В.Данилов, Т.П.Маркова, В.Н.Мельников, А.Б.Никольский, С.М.Репинский*, Вестник ЛГУ, 1960, т.15, № 4, вып. 1, 80.
- 7.3 *Р.Л.Мюллер, З.У.Борисова, Н.И.Гребенищикова*, ЖПХ, 1961, т.34, № 3, 533.
- 7.4 *Р.Л.Мюллер, З.У.Борисова, О.В.Ильинская*, ЖПХ, 1961, т.34, № 3, 690.
- 7.5 *Р.Л.Мюллер, Н.А.Баглай*, Вестник ЛГУ, 1960, т.15, № 4, вып. 1, 88.
- 7.6 *Я.И. Френкель*, Кинетическая теория жидкостей. Изд. Наука, Ленингр. отд., Л. 1975, 592 с.



---

## КАФЕДРА ОПТОИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И МАТЕРИАЛОВ

### **1994 г.:**

Организована базовая кафедра СПбГУ ИТМО при Государственном оптическом институте (ГОИ) им. С.И.Вавилова – кафедра оптического материаловедения. Образование кафедры явилось логичным развитием тесных связей, которые в течение многих лет существовали между ГОИ и ИТМО. В частности, для преподавания в ИТМО широко привлекались ведущие сотрудники ГОИ, а ИТМО был постоянным источником, из которого ГОИ черпал новые молодые кадры. Кафедра начала подготовку специалистов по образовательному направлению «Оптехника», специальность «Оптические технологии и материалы».

### **1999 г.:**

Реорганизация кафедры. На кафедре созданы три направления: оптическое материаловедение, информационная оптехника, физическая оптика и спектроскопия. Кафедра переименована в кафедру оптического материаловедения и оптики (ОМиО).

### **2002 г.:**

Кафедра ОМиО вошла в состав нового факультета СПбГУ ИТМО – Фотоники и оптоинформатики.

### **2003 г.:**

При кафедре создана учебно-исследовательская лаборатория материалов и технологий фотоники.

### **2004 г.:**

Кафедра явилась одним из инициаторов и организаторов создания нового образовательного направления подготовки бакалавров и магистров – «Фотоника и оптоинформатика». Кафедра начала подготовку бакалавров и магистров по направлению – «Фотоника и оптоинформатика».

**2005 г.:**

Кафедра ОМиО переименована в кафедру оптоинформационных технологий и материалов (ОТиМ).

**с 2006 г. по настоящее время:**

Кафедра ОТиМ – лидер в России по подготовке специалистов высшей квалификации по оптическому материаловедению. Кафедра ведет совместные научные исследования и разработки с зарубежными компаниями Corning (USA), Samsung (Korea), PPG Inc. (USA), Oxford Instruments Analytical (Germany).

**2007 г.:**

Первый выпуск бакалавров по направлению «Фотоника и оптоинформатика».

**2007 г.:**

Кафедра ОТиМ – участник выполнения инновационной образовательной программы в СПбГУ ИТМО «Инновационная система подготовки специалистов нового поколения в области информационных и оптических технологий», реализуемой в рамках Приоритетных Национальных Проектов «Образование».

**2009 г.:**

Кафедра ОТиМ - участник выполнения программы развития НИУ ИТМО на 2012 - 2018 годы.

**2013 г.:**

Кафедра ОТиМ - участник реализации программы повышения конкурентоспособности НИУ ИТМО среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013-2020 гг.

**2008, 2009, 2010, 2012, 2013 гг.:**

Кафедра ОТиМ победитель конкурса ведущих научно-педагогических коллективов НИУ ИТМО (1, 2, и 3 место).

**2012 г.:**

К кафедре ОТиМ присоединена кафедра оптических технологий.

**2011-2014 г.:**

Кафедра ОТиМ награждена дипломами и медалями многочисленных международных выставок: “OPTICS-EXPO-2012”, “Photonics. World of Lasers and Optics” (2011, 2013, 2014), «ВУЗПРОМЭКСПО -2013».

Сергей Владимирович Немилов

**Оптическое материаловедение:  
Термодинамические и релаксационные  
свойства стеклообразующих расплавов и  
стекол**

**Учебное пособие**

В авторской редакции

Редакционно-издательский отдел НИУ ИТМО

Зав. РИО

Лицензия ИД № 00408 от 05.11.99

Подписано к печати

Заказ №

Тираж

Отпечатано на ризографе

Н.Ф. Гусарова

**Редакционно-издательский отдел**  
Санкт-Петербургского национального  
исследовательского университета  
информационных технологий, механики  
и оптики  
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49

