

УДК 541.64;536.7

МЕХАНИЗМ АКТИВАЦИИ КИНЕТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
СТЕКЛУЮЩИХСЯ ВЕЩЕСТВ

В. П. ПЕТРОСЯН

Ереванский государственный университет
(Поступила в редакцию 12 февраля 1982 г.)

Исследована физическая природа переходных процессов кинетических элементов стеклующихся материалов. Показано, что вероятность таких переходов определяется тепловыми параметрами вещества. Рассчитаны термодинамические функции состояния исследуемого стекла.

1. Экспериментальные исследования кинетических параметров (таких как вязкость, электропроводность, диффузия и др.) стеклующихся веществ показали, что значения этих параметров подвергаются существенным изменениям в температурном интервале их стеклования. Применяя формулу Аррениуса для описания закономерностей изменения указанных параметров с температурой образца, которая связывает время релаксации системы τ с энергией активации G :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{G}{kT}\right), \quad (1)$$

где τ_0 — постоянная, имеющая размерность времени, можно показать, что величина G является функцией температуры образца. Это условие является результатом зависимости величины G от некоторых структурно-чувствительных параметров вещества. В работе [1] показано, что G может определяться параметром спектра распределения кинетических элементов по энергиям их активации. При постепенном переходе образца из одного состояния в другое величина этого параметра спектра меняется, что приводит также к соответствующим изменениям и значения G . Расширение спектра может быть результатом структурирования образца. Последнее влияет и на ряд тепловых свойств стеклующегося вещества, что может, в свою очередь, изменить вероятность образования переходных процессов подвижных частиц вещества, так как такие процессы возникают благодаря флуктуации тепловой энергии образца. Отсюда следует, что существует определенная связь энергии активации кинетических элементов с тепловыми свойствами образца. Установление этой связи и разработка способов получения дополнительной информации о состоянии образца из нее является целью настоящей работы.

2. Для определения условий образования активационных процессов кинетических элементов вещества выделим в нем некоторую малую подсистему, охватывающую один кинетический элемент и наделенную усредненными параметрами по всем таким элементам образца. Найдем вероятность перехода такого кинетического элемента в новое равновесное по-

жение, если переход происходит за счет флуктуации тепловой энергии системы. Выделенная частица при этом должна совершить переход из некоторого начального (равновесного) состояния в другое конечное («возбужденное») состояние. Энергия U , равная разности внутренних энергий разных состояний частицы, является энергией ее связи в данном равновесном положении. Эта энергия еще не может рассматриваться как энергия активации частицы. Под последней понимается работа перевода системы из начального состояния в конечное состояние, которая зависит от способа такого перевода. Энергия U может рассматриваться постоянной, так как при существовании распределения всех частиц относительно этой энергии средняя энергия равна наиболее вероятной, если это распределение симметричное. Для аморфных веществ последнее условие является вполне приемлемым. Расширение спектра будет происходить относительно одного и того же значения энергии U .

Если считать, что активация кинетического элемента является результатом изохорического накопления тепловой энергии (т. е. при накоплении тепловой энергии изменение объема не происходит), то вероятность W_a перехода кинетического элемента в возбужденное состояние определится равенством [3]

$$W_a = \int_U dW(\Delta E), \quad (2)$$

где $dW(\Delta E)$ есть вероятность возникновения в локальной области подсистемы тепловой энергии ΔE .

Величина $dW(\Delta E)$ определяется работой $\Delta\Phi$ перевода подсистемы из начального состояния в состояние, которому соответствует энергия ΔE :

$$dW(\Delta E) = A \exp\left(-\frac{\Delta\Phi}{kT}\right) d(\Delta E),$$

где A — нормирующий множитель,

$$\Delta\Phi = \Delta E - T\Delta S, \quad (3)$$

ΔS — флуктуация энтропии подсистемы.

Полагая, что ΔS зависит от ΔE , найдем

$$\Delta S \cong \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V \Delta E + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_V \Delta^2 E. \quad (4)$$

Учитывая, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \frac{1}{T} \quad (5)$$

и

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_V = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_V = -\frac{N_A}{T^2 C_{V,a}}, \quad (6)$$

где N_A — число Авогадро, а $C_{V,a}$ — та часть молярной теплоемкости образца, измеренной при постоянном объеме, которая соответствует рассматриваемому виду движения частиц, найдем

$$\Delta\Phi = \frac{N_A}{2 TC_{V,a}} \Delta^2 E \quad (7)$$

или

$$dW(\Delta E) = A \exp\left(-\frac{\Delta^2 E}{2 RT^2 C_{V,a}}\right) d(\Delta E), \quad (8)$$

если ΔE определять для одного моля вещества.

Используя это соотношение в равенстве (2) и производя приближенное интегрирование, найдем

$$W_a \simeq \exp\left[-\frac{U}{RT} \left(\frac{R}{C_{V,a}}\right)^{1/2}\right]. \quad (9)$$

Эту же величину можно определить как отношение времен пребывания частицы в возбужденном и равновесном состояниях:

$$W_a = \frac{\tau_0}{\tau + \tau_0} \simeq \frac{\tau_0}{\tau}, \quad (10)$$

так как $\tau_0 \ll \tau$.

Из последних двух равенств найдем

$$\tau = \tau_0 \exp\left[\frac{U}{RT} \left(\frac{R}{C_{V,a}}\right)^{1/2}\right]. \quad (11)$$

Сравнивая это соотношение с равенством (1), получим

$$G = U \left(\frac{R}{C_{V,a}}\right)^{1/2}. \quad (12)$$

Последнее равенство и выражает зависимость энергии активации частицы как от величины потенциальной энергии связи частицы в равновесном положении, так и от параметра, характеризующего тепловые свойства образца. Изменение этого параметра, возникающее в результате стеклования образца, может привести к значительным изменениям энергии активации частицы.

3. Значение энергии активации частиц вещества можно определить из опытных данных его вязкости и при использовании для коэффициента вязкости соотношения

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{G}{RT}\right), \quad (13)$$

где η_0 — постоянная, определяемая из данных эксперимента. Величина G в этом случае определяется равенством

$$G = RT \ln \frac{\eta}{\eta_0}. \quad (14)$$

На рис. 1 приводится кривая зависимости $\lg \eta$ от $1/T$ для стекла состава 30% PbO и 70% SiO_2 , построенная по данным работы [4]. Кривая этого рисунка показывает, что понижение температуры образца приводит к значительному возрастанию его вязкости. Рост энергии активации с понижением температуры образца заметен на рис. 2.

Пользуясь условием, вытекающим из равенства (12):

$$C_{V,a} = R \left(\frac{U}{G} \right)^{1/2} \quad (15)$$

и полагая $U = G_p$, где G_p — энергия активации частицы, соответствующая области высоких температур образца, можно построить кривую температурного изменения величины $C_{V,a}$ для исследованного стекла. Такая кривая изображена на рис. 3, откуда следует, что $C_{V,a}$ с охлаждением образца падает от R до бесконечно малых величин.

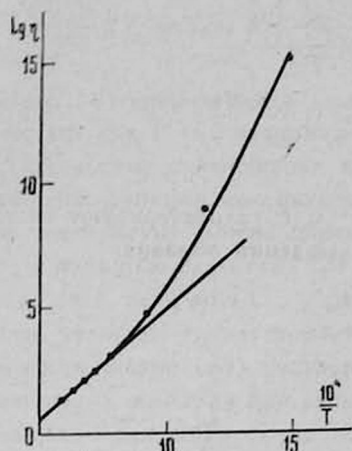


Рис. 1. Кривая зависимости $\lg \eta$ от $1/T$ для стекла состава 30% PbO и 70% SiO_2 [4].

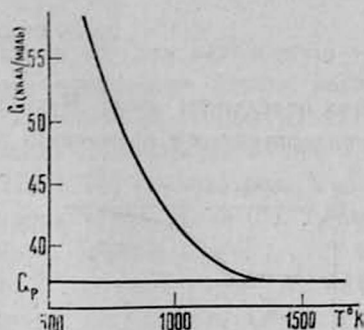


Рис. 2. Кривая зависимости энергии активации кинетических элементов от температуры образца.

4. Опытные данные по вязкости стекла относятся к состоянию структурных элементов, поэтому полученное температурное изменение величины $C_{V,a}$ соответствует условию образования в веществе жестких конформаций макромолекулярных цепей, состоящих из кремне-кислородных тетраэдров. В образце с его охлаждением создаются новые связи, возрастает степень полимеризованного состояния сетки стекла. Отсюда следует, что температурное изменение $C_{V,a}$ отражает состояние макромолекулярных цепей.

Изучение состояния таких цепей можно начать с исследования состояния свободно-сочлененных цепей [5]. Звенья такой цепи оказываются способными совершать свободные вращательные движения вокруг единичных связей атомов, входящих в состав цепи. Реальные цепи отличаются от свободно-сочлененных существованием потенциалов торможения внутреннего вращения звеньев цепи. Это условие приводит к возрастанию среднего квадрата длины цепи, что эквивалентно растяжению цепи. Оно приводит к возможности представления реальных макромолекулярных цепей в виде свободно-сочлененных, но растянутых под действием некоторых условно введенных внешних сил f . Схематически реальная цепь показана на рис. 4.

Условие произвольности распределения звеньев свободно-сочлененных цепей в пространстве позволяет рассматривать такую цепь в виде совокупности жестких двухатомных ротаторов. Если представить, что вещество

состоит из таких взаимосвязанных концами цепей, то статистическую сумму одного моля вещества можно выразить соотношением

$$Q = \left\{ \frac{1}{z!} \left(\frac{T}{T_x} \right)^z \left[\int_0^\pi \exp(a \cos \theta) \sin \theta d\theta \right]^z \right\}^{\frac{N_A}{z}}, \quad (16)$$

где z — число молекул вещества, охваченных отдельной макромолекулярной цепью, T_x — характеристическая температура, определяемая параметрами отдельного звена, а величина a определяется равенством

$$a = \frac{l f}{k T} = \frac{U^*}{k T} = \frac{T^*}{T}, \quad (17)$$

где

$$T^* = \frac{U^*}{k}, \quad (18)$$

l — длина отдельного звена. Величины U^* и T^* характеризуют состояние цепи, подвергающееся изменению при охлаждении образца.

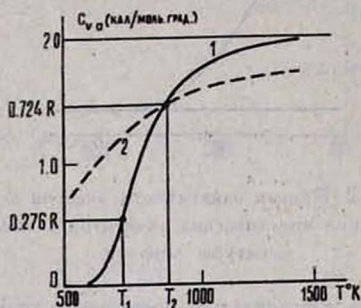


Рис. 3. Кривая зависимости $C_{v, \alpha}$ от температуры образца: 1 — опытные данные, 2 — расчет.

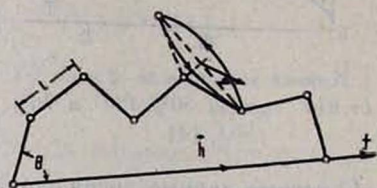


Рис. 4. Модель макромолекулярной цепи.

Полученная статистическая сумма позволяет рассчитать величину внутренней энергии системы

$$U_{k, f} = k T^2 \frac{d \ln Q}{dT} = U_k + U_f, \quad (19)$$

где U_k соответствует кинетической энергии элементов системы и определяется равенством

$$U_k = RT, \quad (20)$$

а U_f является энергией взаимодействия с силой f звеньев цепи и дается выражением

$$U_f = -U^* L(a), \quad (21)$$

где $L(a)$ является функцией Ланжевена. Величина U_f численно должна быть равна потенциальной энергии внутренних сил, растягивающих макромолекулярные цепи, и иметь противоположный знак:

$$U_n = -U_f = U^* L(a). \quad (22)$$

Поэтому внутренняя энергия системы определяется соотношением

$$U_{\text{вн.}} = U_k + U_n = R [T + T^* L(a)]. \quad (23)$$

С помощью внутренней энергии системы можно рассчитать и величину теплоемкости, соответствующей состоянию цепи:

$$C_{V,a} = \left(\frac{\partial U_{\text{вн.}}}{\partial T} \right)_V = R \frac{4a^2}{[\exp(a) - \exp(-a)]^2}. \quad (24)$$

Последнее соотношение позволяет также найти величину энтропии системы

$$S = \int \frac{C_{V,a}}{T} dT + S_0 = R \left\{ \frac{2a}{\exp(2a) - 1} + 2a - \ln[\exp(2a) - 1] \right\}. \quad (25)$$

Постоянная интегрирования в приведенных расчетах принимается равной нулю, так как при $T \rightarrow 0$ величина $S \rightarrow 0$.

5. Полученные соотношения показывают, что для нахождения термодинамических функций состояния системы необходимо знание величины T^* . Эту температуру можно определить из опытных данных для величины $C_{V,a}$ с помощью равенства (24). Согласно этому равенству при $T = T^*$, т. е. когда $a = 1$, величина $C_{V,a}$ равна $0,724 R$. Из графика рис. 3 следует, что этому условию удовлетворяет некоторая температура T_2 . Если при помощи соотношения (24) построить кривую зависимости $C_{V,a}$ от температуры образца, выбирая при этом вместо T^* температуру T_2 , то получится кривая, изображенная на рис. 3 пунктиром, которая расходится с опытной кривой.

Такое расхождение расчетных значений и опытных данных объясняется тем, что при охлаждении образца система проходит через ряд состояний, каждому из которых соответствует своя микроструктура, т. е. свое значение T^* . Зная опытные данные для $C_{V,a}$, можно определить значения T^* , соответствующие каждой температуре образца. Оказывается, что T^* соответствует условию

$$T^* = T_2 \left(\frac{2 T_2}{T + T_2} \right)^n. \quad (26)$$

Параметр n выбирается так, чтобы величина $C_{V,a}$ при некоторой температуре T_1 была бы равной $0,276 R$. Этому условию удовлетворяет значение $a = 2,075$, т. е. величина T^* при температуре T_1 должна быть равна $2,075 T_1$. Тогда для параметра n имеем

$$n = \frac{\ln(2,075 T_1/T_2)}{\ln[2 T_2/(T_1 + T_2)]}. \quad (27)$$

Оценив параметры равенства (26) и пользуясь формулой (24), можно построить кривую зависимости $C_{V,a}$ от температуры образца. Такая кривая совпала с опытной кривой.

6. Знание величины T^* позволяет с помощью полученных соотношений построить кривые зависимости U_n и S от температуры образца, которые приведены на рис. 5. Эти кривые показывают характер структурообразования вещества при его стекловании, изменения состояния вещества, связанного с образованием участков с жестким распределением макромо-

лекулярных цепей и склонного к образованию некоторого порядка во взаимной ориентации этих цепей.

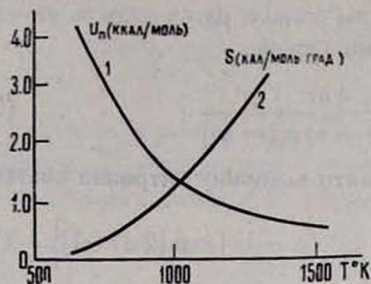


Рис. 5. Кривые зависимости U_n (1) и S (2) от температуры образца для исследованного стекла.

Таким образом, изменения параметров вещества связаны с его переходом в новое состояние при охлаждении образца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петросян В. П. ФХС, 4, 289 (1978).
2. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, М.—Л., 1945.
3. Джанбарян А. В., Асланян В. М. Ученые записки ЕГУ, № 1, 43 (1971).
4. Саринюлян Р. С. Автореферат кандидатской диссертации, Ереван, 1972.
5. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд. АН СССР, М.—Л., 1959.

ԱՊԱԿԵԱՑՎՈՂ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ԷԼԵՄԵՆՏՆԵՐԻ ԱԿՏԻՎԱՑՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ

Վ. Պ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

Աշխատանքում քննարկվում է ապակեացվող նյութերի կինետիկական էլեմենտների անցումային պրոցեսների ֆիզիկական բնույթը: Ցույց է տրված, որ այդպիսի անցումների հավանականությունը որոշվում է նյութի չեղմային բնութագրերով: Հաշվված են ուսումնասիրվող ապակու վիճակի թերմոդինամիկական ֆունկցիաները:

THE ACTIVATION MECHANISM OF KINETIC ELEMENTS OF VITRIFYING MATERIALS

V. P. PETROSYAN

The physical nature of transient processes of kinetic elements of vitrifying materials has been investigated. The probability of such processes was shown to be determined by thermal parameters of the material. The thermodynamic state functions of the glass under investigation were calculated.