

© Д.С. Сандитов, А.А. Машанов, Ш.Б. Цыдыпов, В.Н. Парфенов

Россия, Улан-Удэ, Бурятский государственный университет

О возможности применения изоэнтропийного уравнения состояния жидкости к стеклообразным веществам¹

Путем модификации изоэнтропийного уравнения состояния жидкости применительно к стеклообразным веществам получено соотношение, которое находится в согласии с экспериментальными данными для свинцовосиликатных стекол. Плотность энергии акустического поля линейно зависит от внутреннего давления этих систем.

© D.S. Sanditov, A.A. Mashanov, S.B. Tsydypov, V.N. Parfenov

About possibility of application of the isentropic equation states of a fluid to vitreous substances¹

By modification of an isentropic equation of state of a fluid with reference to vitreous substances the relation which is in the consent with experimental dates. The density of energy of the audio field linearly depends on intrinsic pressure of these systems

Жидкое состояние является промежуточным между твердым и газообразным состояниями. Если для газов и кристаллов имеются упрощенные модели, соответствующие предельным случаям – идеальному газу и идеальному кристаллу, то для жидкостей не существует такой простой модели, на основе которой можно было строить теорию. То же самое можно сказать относительно стеклообразных твердых тел. Ввиду беспорядочного расположения атомов и отсутствия дальнего порядка в структуре жидкостей и стекол прямые дифракционные методы применительно к ним оказались малоэффективными. Лишь для кристаллов разработаны эффективные структурные методы и достаточно строгие теории [1, 2].

Поэтому в настоящее время по-прежнему остаются актуальными приближенные модельные подходы к природе жидкостей и стекол. Среди них, несомненно, заслуживает внимания концепция Белинского [3, 4], согласно которой основное состояние жидкости представляет собой бозе-конденсат квазичастиц акустической природы, изоэнтропийное уравнение состояния которого имеет вид

$$\rho v_s^2 = \Gamma_{ad}(P_i + P), \quad (1)$$

где P_i - внутреннее молекулярное давление, обусловленное силами межатомного (межмолекулярного) притяжения, P - внешнее давление, ρ - плотность, v_s - адиабатическая скорость звука, Γ_{ad} - постоянная, которая вдали от области фазовых переходов практически не зависит от давления и температуры. В этом смысле Γ_{ad} относится к параметрам класса постоянных Грюнайзена и называется нелинейным акустическим параметром. Он характеризует взаимодействие акустического поля жидкости с веществом.

Для изотермического случая уравнение (1) записывается в виде

$$\rho v_t^2 = \Gamma(P_i + P), \quad (2)$$

где v_t - изотермическая скорость звука, $v_s^2 = \gamma v_t^2$, γ - отношение теплоемкостей (C_P/C_V), $\Gamma = \Gamma_{ad}/\gamma$ - некоторая постоянная.

В настоящем сообщении приводятся предварительные результаты применения уравнения (2) к стеклообразным твердым телам.

Структура стекла в отличие от кристаллического твердого тела представляет собой фактически замороженную неупорядоченную структуру соответствующей жидкости. Поэтому в первом приближении стекла структурно неотличимы от жидких

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (код проекта 05-01-00071а) и гранта БГУ «Лучшая научная школа».

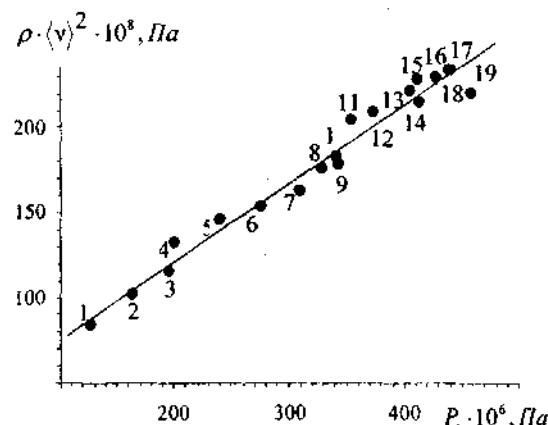


Рис. 1. Корреляция между плотностью энергии акустического поля $\rho \langle v \rangle^2$ и максимальным внутренним давлением P_i свинцово-силикатных стекол ($P \approx 1 \text{ atm}$, $t = 20^\circ\text{C}$). Содержание PbO , мол.%: 1-2.78; 2-5.5; 3-8.28; 4-10.51; 5-13; 6-15.4; 7-17.95; 8-19.65; 9-20.5; 10-21.4; 11-22.8; 12-24.2; 13-25.06; 14-27.3; 15-29.8; 16-31; 17-32.5; 18-34.7; 19-37.25.

расплавов. Различие стекла от расплава заключается в наличии некоторого "замороженного" конфигурационного беспорядка [1, 2]. Кроме того, если в жидкостях возможно прохождение только продольной звуковой волны, то в стеклах (как и в любых твердых телах) распространяются как продольные, так и поперечные акустические волны.

Поэтому в уравнении (2) в случае стекла следует брать среднюю квадратичную скорость $\langle v \rangle$, которая не зависит от направления распространения звуковых волн [5]

$$\langle v \rangle = \left[\frac{\nu_l^2 + 2\nu_t^2}{3} \right]^{1/2}, \quad (3)$$

где ν_l и ν_t - скорости продольных и поперечных волн, соответственно. В качестве внутреннего давления в первом приближении можно использовать максимальное внутреннее давление, определяемое из данных о модуле упругости E и коэффициенте Пуассона (коэффициенте поперечной деформации) μ [1, 6]

$$P_i \cong \frac{(1-2\mu)}{6(1+\mu)} E. \quad (4)$$

Нами исследованы 18 составов свинцово-силикатных стекол $PbO-SiO_2$, в которых содержание окиси свинца PbO меняется в

пределах от 20 до 70 мол.% [7]. Введение PbO в кварцевое стекло SiO_2 приводит к разрушению пространственного сеточного каркаса ковалентных связей и образованию полярных группировок. Происходит разрыв мостиковых связей $-Si-O-Si-$ и их число уменьшается [8].

Использованные нами экспериментальные данные о величинах ρ , ν_l , ν_t , E , μ относятся к комнатной температуре 20°C и атмосферному давлению $P \approx 10^5 \text{ Pa}$ (1 atm.) [7]. В твердых телах и жидкостях внутреннее давление, обусловленное силами сцепления между частицами, оказывается порядка $P_i \approx 10^9 - 10^{10} \text{ Pa}$ ($10^4 - 10^5 \text{ atm}$). Поэтому в рассматриваемых условиях по сравнению с внутренним давлением можно пренебречь внешним атмосферным давлением $P \approx 1 \text{ atm}$, сжимающим систему извне: $P_i >> P$. В рамках нашего приближения уравнение Белинского (2) применительно к стеклообразному состоянию принимает следующий вид:

$$\rho \langle v \rangle^2 \cong \Gamma P_i. \quad (5)$$

Поскольку величина Γ по Белинскому [3, 4] является константой, зависимость $\rho \langle v \rangle^2$ от P_i должна быть линейной. Как видно из рисунка, указанная зависимость в координатах $\rho \langle v \rangle^2 - P_i$ для свинцовосиликатных стекол выражается прямой линией, что подтверждает наше предположение.

Прямая на данном рисунке описывается эмпирическим соотношением

$$\rho \langle v \rangle^2 = 0.456P_i + 29.4.$$

Таким образом, полученные предварительные результаты подтверждают возможность применения изоэнтропийного уравнения состояния жидкости к стеклообразным твердым телам. В дальнейшем необходимо провести более детальное исследование в этом направлении, в частности, представляет интерес обоснование данного подхода в рамках модели возбужденного состояния жидкостей и стекол [9].

Литература

- Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. – Новосибирск: Наука, 1982. 259 с.
- Аграфонов Д.В., Сандитов Д.С., Цыдыпов Ш.Б. Физика классических неупорядоченных сис-

- тем. – Улан-Удэ: Изд-во Бурятского гос. ун-та, 2000. – 234 с.
3. Белинский Б.А. Жидкость и вириальная теорема Клаузиуса // Применение ультразвука к исследованию вещества. – Вып. 31. – М.: Изд-во ВЗМИ, 1981. С. 75-93.
4. Белинский Б.А., Ярков В.А. Изоэнтропийное уравнение состояния, нелинейные параметры и молекулярная кинетика жидких бромистого этила и этилового спирта // Применение ультразвука к исследованию вещества. – Вып. 30. – М.: Изд-во ВЗМИ, 1980. – С. 9-20.
5. Леонтьев К.Л. Взаимосвязь между упругими и тепловыми характеристиками твердых тел // Акустический журнал. – 1981. – Т. 27. – № 4. – С. 554-561.
6. Сандитов Б.Д., Мантатов В.В. Нелинейность сил межатомных взаимодействий в некристаллических твердых телах. – Улан-Удэ: Изд-во Бурятского гос. ун-та, 2001. – 96 с.
7. Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.Н. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. – Л.: Наука, 1973. – 444 с.
8. Немилов С.В., Романова Н.В. Сравнительное изучение вязкости и структуры стекол силикатных, боратных и германатных систем // Стеклообразное состояние. – Тр. V Всесоюзного совещ. – Л.: Наука, 1971. – С. 284-289.
9. Сандитов Д.С. Модель возбужденного состояния и вязкоупругие свойства аморфных полимеров и стекол // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2005. – Т. 47. – № 3. – С. 478-489.