

КОММЕНТАРИЙ К СТАТЬЕ Д. С. САНДИТОВА «О ПРИРОДЕ УРАВНЕНИЯ ПЕРЕХОДА ЖИДКОСТЬ–СТЕКЛО»

С. В. Немиллов*

*Университет ИТМО
199034, Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 13 октября 2016 г.

DOI: 10.7868/S0044451017050108

В статье Сандитова [1] предложен новый анализ соотношения, связывающего время структурной релаксации жидкости при T_g (τ_g) и скорость изменения температуры $|q|$,

$$\tau_g |q| = \delta T_g, \quad (1)$$

которое определяет появление стеклообразного состояния при температуре T_g в процессе охлаждения.

Это соотношение в работе [1] неправильно названо «уравнением Немилова». Немиллов в работе [2] «Уравнение Максвелла и классические теории стеклования как основа прямого расчета вязкости при температуре стеклования»¹⁾ действительно записал это соотношение. Однако он при этом лишь показал, что величина δT_g , введенная под другим обозначением Волькенштейном и Птицыным [3], соответствует величине такого же параметра в известном эмпирическом уравнении Бартенева [4]. Она составляет по Бартеневу [5] для неорганических оксидных стекол около 20 К, а для полимеров около 10 К. В работе [3] была предложена строгая физическая модель явления стеклования и член δT_g определен как $\delta T_g \propto -\partial T / \partial \ln \tau \approx -\partial T / \partial \ln \eta$ (где η — вязкость, а давление постоянно).

Немиллов [2] с использованием релаксационного уравнения Максвелла и прямых экспериментальных данных по вязкости и модулю сдвига конкретизировал способ расчета δT_g как масштабного фактора ширины области стеклования: $\delta T_g \approx -\partial T / \partial \lg \eta|_{T_g}$. Таким образом, в соотношение работы [3] был вве-

ден эмпирически оправданный сомножитель 2.3 (или $\ln 10$). Рассчитанные значения δT_g оказались близкими к полученным Бартеневым из эксперимента [5], а величины вязкости при стекловании [2] совпали с теми, которые были измерены для температуры стеклования в других работах. Таким образом, δT_g с большой точностью соответствует интервалу температур, включающему T_g , в котором вязкость изменяется на порядок:

$$\delta T_g = -\partial T / \partial \lg \eta|_{T_g} \approx \Delta T / \Delta \lg \eta. \quad (2)$$

Здесь значения $\Delta T / \Delta \lg \eta$ берутся непосредственно из эксперимента по вязкости. Такой способ нахождения производной $\partial T / \partial \lg \eta$ при T_g соответствует теореме Лагранжа, поскольку функция $\eta(T)$ (или $\tau(T)$) в интервале ΔT не только непрерывна, но и монотонна.

Сандитов [1] согласен с соотношением (1), где $\delta T_g = -\partial T / \partial \lg \eta|_{T_g}$, но считает использованный в работе [2] способ расчета δT_g по соотношению (2) неправильным, поскольку в нем якобы не учитывается экспоненциальная температурная зависимость процесса релаксации. По его мнению, этот способ расчета справедлив только при допущении постоянства энергии активации. Аналогичный упрек сделан в адрес работ Бартенева и авторов работы [3].

Сандитов [1] предложил свой способ расчета величины δT_g . Он использовал обобщение теории свободного объема, что дало ему универсальное значение доли флуктуационного свободного объема в точке стеклования (0.024–0.028). Для температурной зависимости времени релаксации он использовал свой вариант известного эмпирического приближения Вильямса – Ландела – Ферри, которое было введено в физике полимеров; этот вариант также считается автором работы [1] универсальным.

* E-mail: nemilovsv@yandex.ru

¹⁾ В статье [1] эта работа цитируется в варианте англоязычного издания.

В результате Сандитов получил значения δT_g для неорганических стекол в узких пределах 5–10 К, а для органических стекол в пределах 1–3 К. Они в 2–5 раз меньше тех, которые получил на основании эксперимента Бартенев, и тех экспериментальных значений, которые получил Немилов [2] как $-\partial T/\partial \lg \eta|_{T_g} \approx \Delta T/\Delta \lg \eta$ (см. табл. 1, 2 в работе [1]).

Расхождение экспериментальных значений δT_g и рассчитанных Сандитовым показал он сам. Существенное различие величин δT_g , рассчитанных по теории свободного объема и по соотношению Вильямса – Ландела – Ферри, показывает, что эти методы описания температурной зависимости времени релаксации между собой не согласованы (табл. 1, 2 в работе [1]).

Теоретические приближения для температурной аппроксимации вязкости, предложенные Сандитовым, не соответствуют эксперименту. По-видимому, это, в первую очередь, относится к величинам температурных коэффициентов в области стеклования. На неудовлетворительность подобных приближений для нахождения температурных коэффициентов вязкости и именно при использовании уравнения Вильямса – Ландела – Ферри неоднократно обращалось внимание в литературе (см. [6, 7]).

Классические теории стеклования (см. [2]) не зависят от молекулярного механизма, являющегося причиной возрастания времени релаксации структуры с понижением температуры²⁾. Возражение Сандитова о неправомерности моего расчета ΔT_g по уравнению (2) является ошибкой и не имеет отношения к содержанию моей работы [2], так как я не предлагал механизма структурной релаксации.

В работе [1] на основании полученных результатов приводятся также пояснения известных эмпирических соотношений и подходов, связанных со стеклованием, а также предлагается дополнить теорию Мандельштама – Леонтовича [8]. На этих моментах я здесь не останавливаюсь по понятной причине.

Я по-прежнему считаю, как и в работе [2], что замена экспериментальных данных удобными эмпирическими зависимостями (которые играют роль своеобразных «легал») при решении принципиальных вопросов в физике неприемлема³⁾.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. С. Сандитов, ЖЭТФ **150**, 501 (2016).
2. С. В. Немилов, Физ. и химия стекла **39**, 857 (2013).
3. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, ЖТФ **26**, 204 (1956).
4. Г. М. Бартенев, ДАН СССР **76**, 227 (1951).
5. Г. М. Бартенев, *Строение и механические свойства неорганических стекол*, Стройиздат, Москва (1966).
6. D. R. Uhlmann, Viscous Flow in Glass-forming Liquids, in: *Amorphous Materials*, ed. by R. W. Douglas and B. Ellis, Wiley, London–New York–Sidney–Toronto (1972), p. 205.
7. S. V. Nemilov, J. Non-Cryst. Sol. **353**, 4613 (2007).
8. Л. И. Мандельштам, М. А. Леонтович, ЖЭТФ **7**, 438 (1937).

²⁾ В этом состоит их совершенство и красота.

³⁾ Они, возможно, допустимы для качественных неотчетливых оценок.