

ТЕПЛОЕМКОСТЬ СТЕКЛООБРАЗНОГО И КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО SiO₂-PbO-B₂O₃-K₂O-Na₂O ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Н.Н. АЛИЕВ

Азербайджанский Медицинский Университет
г. Баку, ул. Бакиханова, 23

Показано, что при температурах выше 50 К в поведении теплоемкости изученных образцов наряду с акустическими ветвями спектра важную роль играют и оптические ветви колебательного спектра.

Взаимосвязь теплоемкости и природы физико-химических процессов, сопровождающихся взаимодействием структурных фрагментов с кремнекислородной сеткой стекла, определяет необходимость изучения температурной зависимости теплоемкости композиции SiO₂-PbO-B₂O₃-K₂O-Na₂O.

Нами изучалась в интервале температур 5-300 К температурная зависимость $C_p(T)$ композиций SiO₂-PbO-B₂O₃-K₂O-Na₂O в кристаллическом и стеклообразном состояниях.

Теплоемкость определяли методом адиабатической калориметрии [1]. Относительная погрешность при $T \geq 15$ К составляет 0,6-0,2 %, для нижнего предела измерений она значительно выше 3 %.

Для стеклообразной и кристаллической SiO₂-PbO-B₂O₃-K₂O-Na₂O температурные зависимости теплоемкости ($C_p(T)$) получены впервые. Они представлены на рис. На рис. дана зависимость $C_p(T)$ для стекла SiO₂ [2]. Из рисунка видно, что стеклообразный

кремнезем (кривая 1) обладает наименьшей теплоемкостью во всем исследованном диапазоне температур, а стекло и кристалл (обр. 2,3, кривая 2,3) - наибольшей, т.е. с увеличением числа и содержания вводимых модификаторов, по отношению к B₂O₃, в силикатные стекла и кристаллы C_p возрастает. Здесь же даны температурные зависимости температуры Дебая ($\theta_D(T)$). Анализ экспериментальных результатов (рис., кривые 2,3) показывает, что поведение $C_p(T)$ изучаемых композиций при $T < \theta_D/30$ ($\theta_D=120$, $\theta_D=150$ К для образцов 2 и 3, соответственно; значения θ_D найдены экстраполяцией $\theta_D(T)$ к $T \rightarrow 0$) не может быть объяснено в рамках модели Дебая. Это следует из зависимостей $\theta_D(T)$, приведенных на рис. Резкое изменение зависимости $\theta_D(T)$ при низких температурах свидетельствует о невыполнении кубического закона теплоемкости для изученных образцов, что обусловлено дисперсией акустических мод, характерной для большинства стеклообразных веществ [3,4,5]. В широком температурном интервале $50 \leq T \leq 160$ К экспериментальные значения C_p для изученных стекол и кристаллов можно удовлетворительно аппроксимировать к линейной температурной зависимости $C_p(T)$, характерной для стекол и полимеров, обладающих линейной структурой [6,7]. Однако, эта линейность не является следствием выполнения теории Тарасова, целиком обусловленной акустическими колебаниями в квазицепочечных структурах. Было убедительно показано [2], что для стеклообразного SiO₂ это выполняется даже при низких температурах кроме деформационных акустических колебательных мод. В действительности, сопоставление результатов калориметрических измерений теплоемкости с результатами расчета показывает, что в поведении теплоемкости исследованных стекол и кристаллов выше 50 К существенную роль играют также оптические ветви колебательного спектра. Поэтому при расчетах теплоемкости необходимо учитывать также влияние одних колебательных мод на другие. Применяя для описания теплоемкости этих ветвей, соответственно, дебаевские и эйнштейновские функции в рассматриваемой области температур, имеем

$$C = D\left(\frac{T}{\theta_D}\right) + \sum_{i=1}^n E_i\left(\frac{T}{\theta_i}\right)$$

где $n = 5$ число эйнштейновских функций. При этом значение дебаевской температуры ($\theta_D = 150$ К) для исследованного пятикомпонентного стекла определено

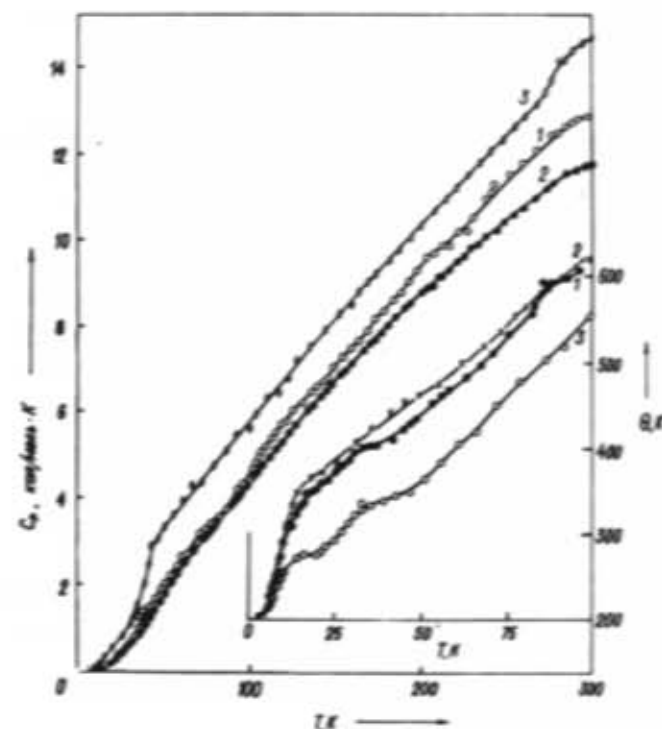


Рис. а) Температурные зависимости теплоемкости стеклообразной и кристаллической систем SiO₂-PbO-B₂O₃-K₂O-Na₂O - 2 и 3; SiO₂ - 1.
б) Температурные зависимости характеристической температуры Дебая образцов - 2 и 3.

таким образом по данным теплоемкости, а эйнштейн-овских температур ($\theta_1^2=683$, $\theta_2^2=977$, $\theta_3^2=1332$, $\theta_4^2=2014$ К) - по данным ИК спектроскопии. Анализ полученных результатов показывает, что формула (1) хорошо описывает ход $C_p(T)$ для исследованных стекол в интервале $50 \leq T \leq 280$ К. При этом основную роль играют деформационные колебания (465 см) кремнекислородно-го каркаса стекла.

В области 60 К вклад всех оптических колебаний составляет около 10 %, а в области 150 К - около ~ 30 %.

На основе экспериментальных данных по C_p были вычислены изменения термодинамических функций - энтропии, энтальпии и приведенной энергии Гиббса для кристаллического и стеклообразного состояния исследованных композиций $T = 298,15$ К (табл. 1).

Таблица 1.

Теплоемкость, изменение энтропии, энтальпии и приведенной свободной энергии Гиббса для стеклообразной и кристаллической системы $\text{SiO}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ - при стандартных условиях ($T=298,15$ К).

Образцы	Составы стекла и кристалла, моль %	C_p кал/моль·К	$S_T - S_0$ кал/моль·К	$H_T - H_0$ кал/моль	$\Delta F = - \left[S_T - \left(\frac{H_T - H_0}{T} \right) \right]$ кал/моль·К	θ_1 , К
1	SiO_2 стекло	11,27	10,69	1765	4,771	385
2	71,84 SiO_2 14,19 PbO 2,50 B_2O_3 10,34 K_2O 1,13 Na_2O стеклообр.					
3	71,84 SiO_2 14,19 PbO 2,50 B_2O_3 10,34 K_2O 1,13 Na_2O кристалл.	12,76	14,28	2185	6,952	150

- [1] *Н.Н. Алиев.* Теплоемкость и термодинамические свойства двуокиси кремния, легированной бором и германием, при низких температурах. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук, Баку, 1983, с. 198.
- [2] *К.К. Мамедов, Н.Н. Алиев, Б.З. Шатузов, М.И. Мехтиева, И.Г. Керимов, М.А. Алджанов.* Физ. и хим. стекла, 1983, т. 9, № 1, с. 111-117.
- [3] *В.В. Тарасов.* Проблемы физики стекла. М., 1979, с. 255.
- [4] *R.O. Pohl.* Low temperature specific heat of glasses in "Amorphous Solids, low temperature Properties", Springer, 1981, pp. 27-52.
- [5] *R.C. Zeller, R.O. Pohl.* Phys. Rev. B., Solid State, 1971, v. 4, № 6.
- [6] *Б. Вундерлик, Г. Бауер.* Теплоемкость линейных полимеров, М., 1972, с. 228.
- [7] *И.И. Перепечко.* Введение в физику полимеров, М., Химия, 1978, с. 238.

N.N. Əliyev

ŞÜŞƏVARI VƏ KRİSTALLİK $\text{SiO}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ KOMPOZİSİYALARIN AŞAĞI TEMPERATURLARDA İSTİLİK TUTUMU

İlk dəfə $5 \leq T \leq 300$ K temperatur intervalında kristallik və şüşəvari $\text{SiO}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ kompozisiyaların istilik tutumu tədqiq olunmuşdur. Göstərilmişdir ki 50 K-dən yuxarı tədqiq olunmuş nümunələrin istilik tutumunun dəyişməsində akustik rəqslərdə yanaşı optik rəqslər də mühüm rol oynayır.

N.N. Aliyev

HEATCAPACITY OF THE CRYSTALLIC AND CUASIGLASS $\text{SiO}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ AT LOW TEMPERATURE

Temperature dependence on the crystallic and cuasiglass $\text{SiO}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ compositions is investigated at low temperature ($5 \leq T \leq 300$ K). It is shown that up to $T > 50$ K in behavior of heatcapacity along with acoustic oscillations the optic oscillations also play an important role.

Дата поступления: 08.10.97

Редактор: Ф.М. Гашимова