



*Применение теории перколяции  
для описания превращений  
стекло – жидкость*

асп. 2 г/о Иванов Андрей

# Пионерские работы

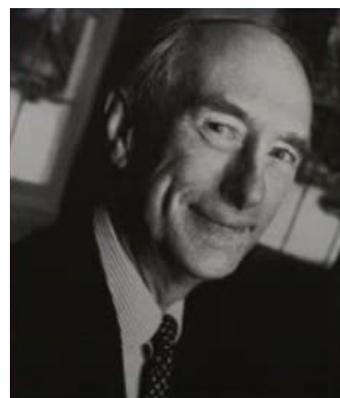
- **Перколяция** (от англ. percolation – протекание, просачивание)
- **Процессы полимеризации и гелеобразования**
  - **Flory P.J.** *Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers* // J.Am.Chem.Soc. Vol., Issue 11. P. 3083-3100. (1941).
  - **Stockmayer W.H.** *Theory of molecular size distribution and gel formation in branched polymers* // J. Chem. Phys. Vol. 11. P. 45-55 (1943).
- **Процессы просачивания жидкости и газа через пористую среду**
  - **Broadbent S.R., Hammersley J.M.** *Percolation processes* // Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. Vol. 53. Issue 03. P. 629-645 (1957).



Paul John Flory  
(1910-1985)



Walter Hugo Stockmayer  
(1914-2014)



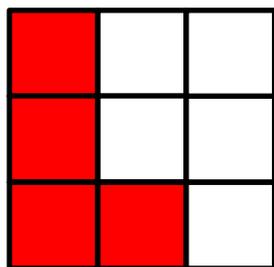
Simon Ralph Broadbent  
(1928-2002)



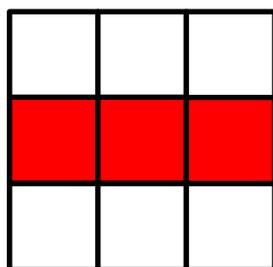
John Michael Hammersley  
(1920-2004)

- Основной вопрос

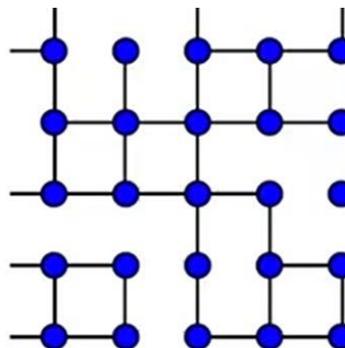
- При какой доле покрашенных квадратов связей  $p$  (при случайном их окрашивании) возникает цепочка из покрашенных квадратов, соединяющая противоположные стороны квадрата ( $p=p_c$  – критическая доля)?



Сверху вниз



Слева направо

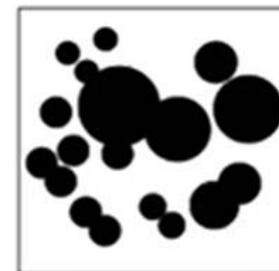


Задача связей

Задача узлов

А также задачи бывают:

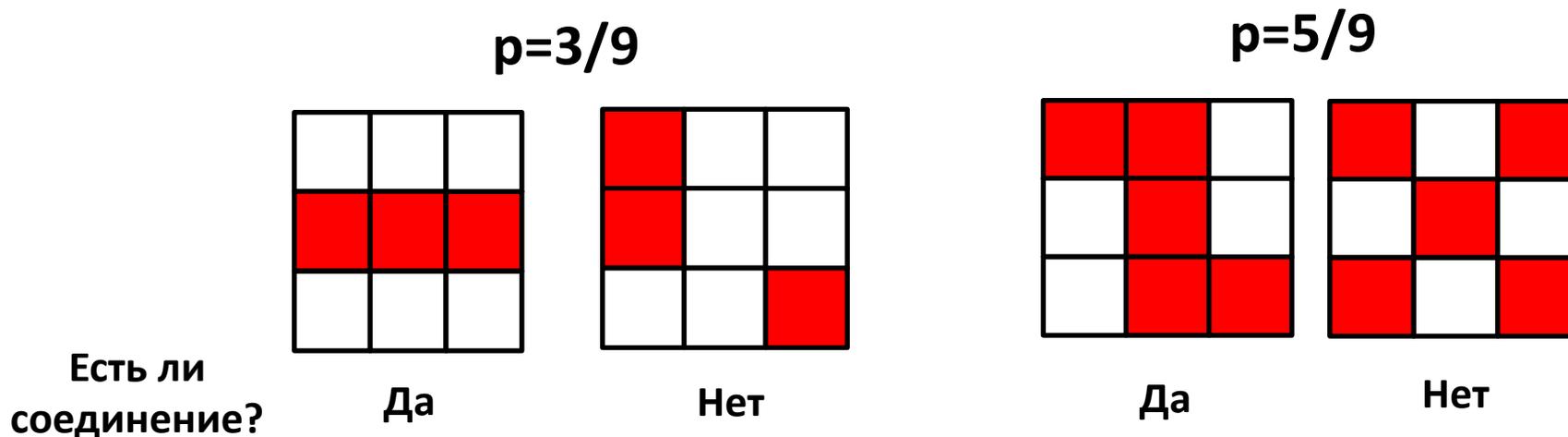
- дискретные и континуальные
- регулярные и нерегулярные
- двумерные и многомерные



2D модель  
швейцарского сыра

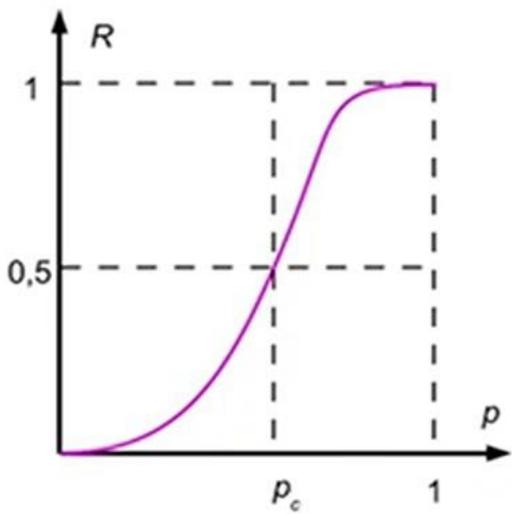
При конечном размере квадрата критическая доля  $p_c$  – случайная величина.

При бесконечном размере квадрата критическая доля  $p_c$  – фиксированная величина. Это строго доказано в математике. Такую критическую долю  $p_c$  называют **порогом перколяции**. Для задачи узлов  $p_c=0.5$ , для задачи связей  $p_c \approx 0.59275$ .



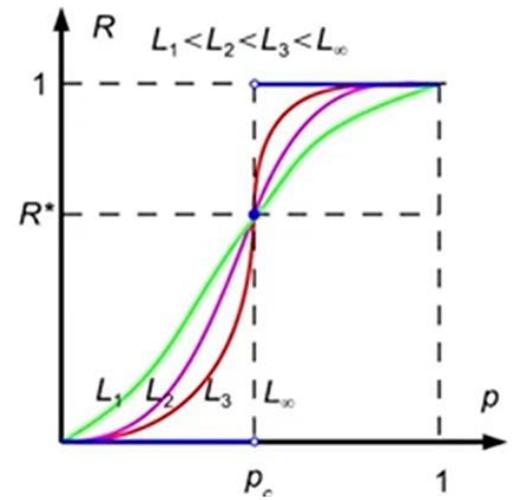
# Основные понятия

- Перколяция
- Кластер (перколяционный и неперколяционный)
- Концентрация (узлов или связей) и пороговая концентрация
- Вероятность возникновения протекания



При  $L = \infty$

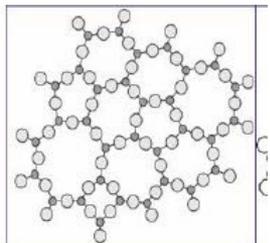
$$R(p) = \begin{cases} 0, & \text{если } p < p_c, \\ R^*, & \text{если } p = p_c, \\ 1, & \text{если } p > p_c. \end{cases}$$



- Теория перколяции описывает процессы самой разной природы, когда при плавном изменении одного из параметров системы (концентрации чего-либо) свойства системы меняются скачком
  - Переход металл-диэлектрик
  - Переход парамагнетик-ферромагнетик
  - Переход золь-гель
  - Разрушение образца трещинами или дырками
  - Просачивание жидкостей и газов через пористые материалы
  - Распространение эпидемий и пожаров (локальные/глобальные)
  - **Фазовые переходы (!)**

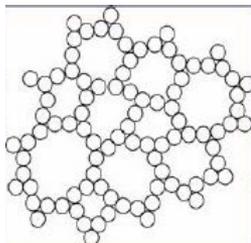
# Перколяционный кластер из конфигуранов

фото в  
«позитиве»  
(система атомов)



$T=0$

фото в  
«негативе»  
(система связей)



**Конфигуран** – это:

1. Разорванная связь
2. Перераспределение атомов

$T_1$

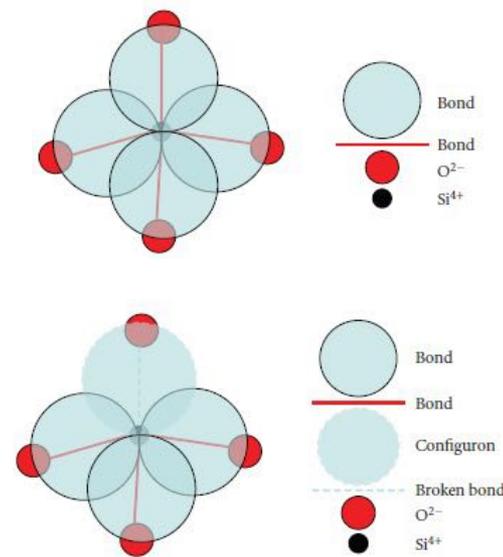
$T_g > T_1 > 0$

$T_2$

$T_g > T_2 > T_1$

$T_3$

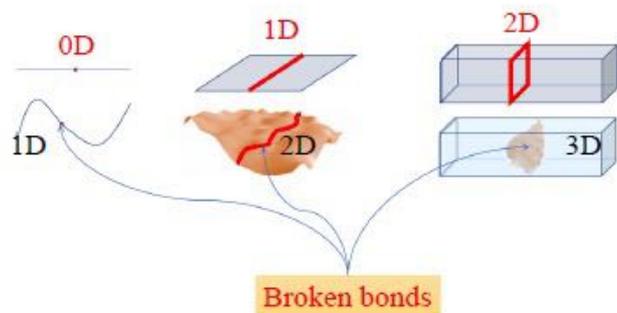
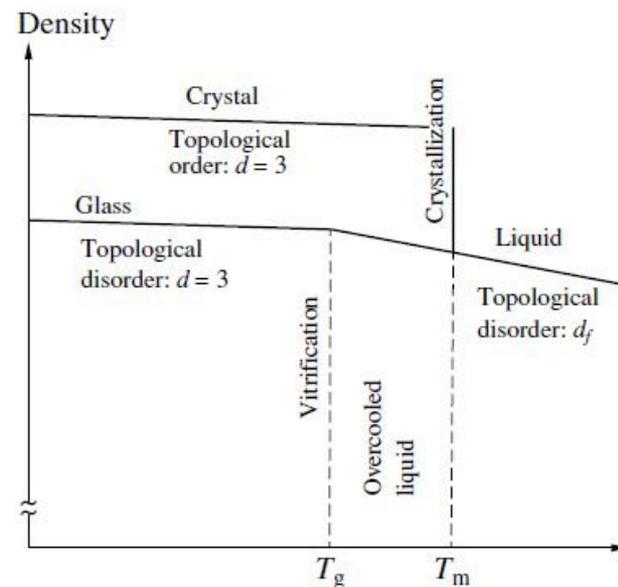
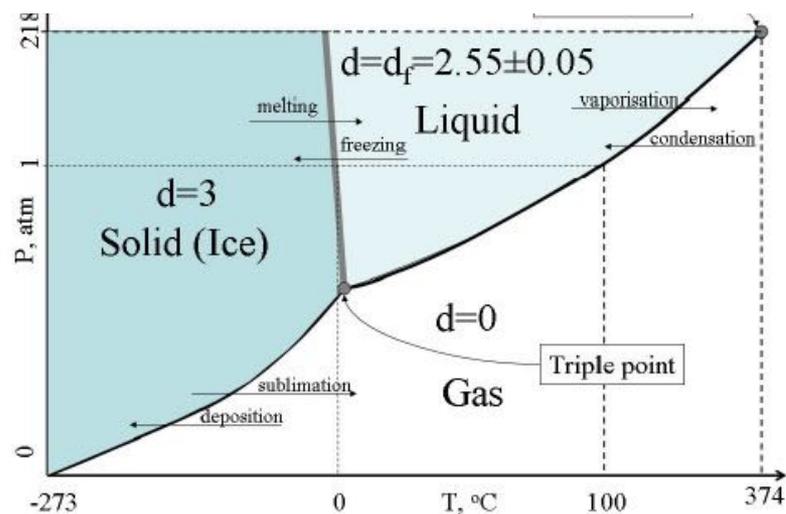
$T_3 > T_g > T_2$



Нет  
конфигуранов

1 конфигуран

# Хаусдорфова размерность связей



Michael I. Ojovan // *Advances in Condensed Matter Physics*, 2008, Article ID 817829. DOI: [10.1155/2008/817829](https://doi.org/10.1155/2008/817829)  
 Ojovan MI // *Entropy*. 2008; 10(3):334-364. DOI: [10.3390/e10030334](https://doi.org/10.3390/e10030334)  
 Ozhovan, M.I. // *J. Exp. Theor. Phys.* **103**, 819–829 (2006). DOI: [10.1134/S1063776106110197](https://doi.org/10.1134/S1063776106110197)

# Модель вязкости Доремуса

$\eta(T) = kT/6\pi rD$ ,      Уравнение Стокса-Эйнштейна

$D(T) = f\alpha\lambda^2\nu \left(\frac{C_d}{C_0}\right) \exp\left(\frac{S_m}{R}\right) \exp\left(-\frac{H_m}{RT}\right)$  Коэффициент диффузии (посредством дефектов)

$C_d = C_0 \frac{\exp(-G_d/RT)}{1 + \exp(-G_d/RT)}$        $G_d = H_d - TS_d$

$D_0 = f\alpha\lambda^2\nu$       **модель Доремуса (Д-модель)**

$$\eta(T) = \frac{kT}{6\pi rD_0} \exp\left(-\frac{S_m}{R}\right) \exp\left(\frac{H_m}{RT}\right) \left[1 + \exp\left(-\frac{S_d}{R}\right) \exp\left(\frac{H_d}{RT}\right)\right]$$

$$\eta(T) = \frac{kT}{6\pi rD_0} \left[1 + \exp\left(-\frac{S_m}{R}\right) \exp\left(\frac{H_m}{RT}\right)\right] \left[1 + \exp\left(-\frac{S_d}{R}\right) \exp\left(\frac{H_d}{RT}\right)\right] \quad \text{Линейный предел}$$

$\ln[\eta(T)] = A_{VTF} + \frac{B_{VTF}}{R(T - T_V)}$ ,      модель Фогеля-Таммана-Фульчера

Для сравнения:  $\ln[\eta(T)] = A_{AG} + \frac{B_{AG}}{TS_{conf}(T)}$ ,      модель Адама-Гиббса

$\ln[\eta(T)] = A_{AM} + 2.3(13.5 - A_{AM})\left(\frac{T_g}{T}\right)^\alpha$ ,      модель Аврамова-Мильчева

М. И. Ожован // Письма в ЖЭТФ, 79:2 (2004), 97–99; JETP Letters, 79:2 (2004), 85–87. <http://mi.mathnet.ru/jetpl2214>  
 Michael I. Ojovan // Advances in Condensed Matter Physics, 2008, Article ID 817829. DOI: [10.1155/2008/817829](https://doi.org/10.1155/2008/817829)

# Коэффициент хрупкости Доремуса

$$\eta(T) = A \exp\left(\frac{B}{RT}\right) \left[1 + C \exp\left(\frac{D}{RT}\right)\right]$$

модель вязкости Доремуса  
(изначально эмпирическая)

$$\eta(T) = A \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \text{ модель Аррениуса}$$

$T \uparrow$

$\log \eta < 3$

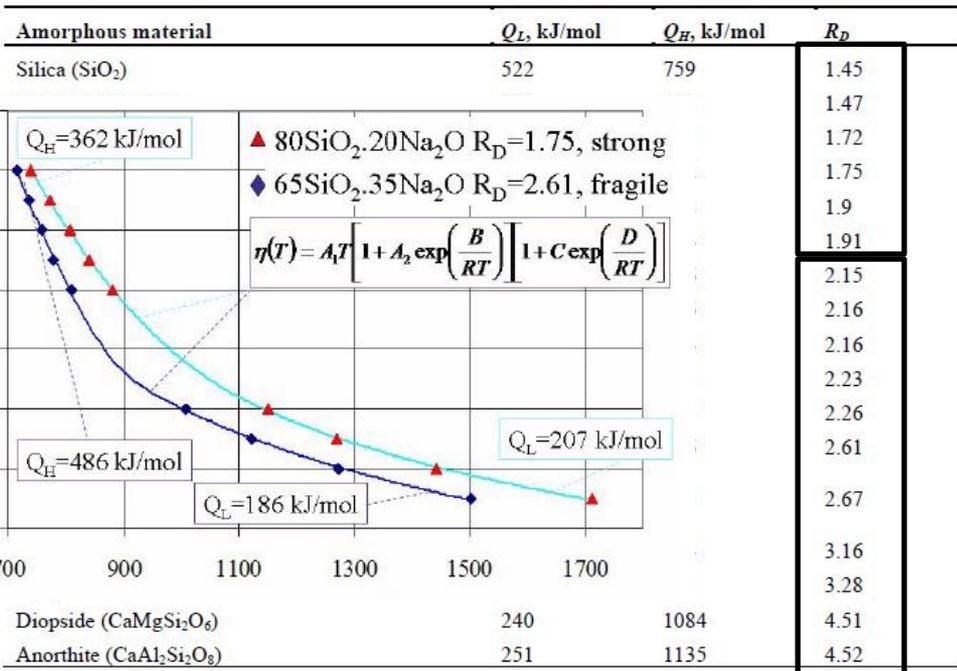
$\log \eta > 10$

$$Q_{Low} = H_m = B = 80-300 \text{ кДж/моль}$$

$$Q_{High} = H_m + H_d = (B + D) = 400-800 \text{ кДж/моль}$$

**коэффициент хрупкости Доремуса**

$$R_D = Q_H / Q_L$$



$$1 < R_D < 2$$

«прочные» тела  
(много разорванных связей)

$$H_d < H_m$$

$R_D \uparrow$

$$R_D > 2$$

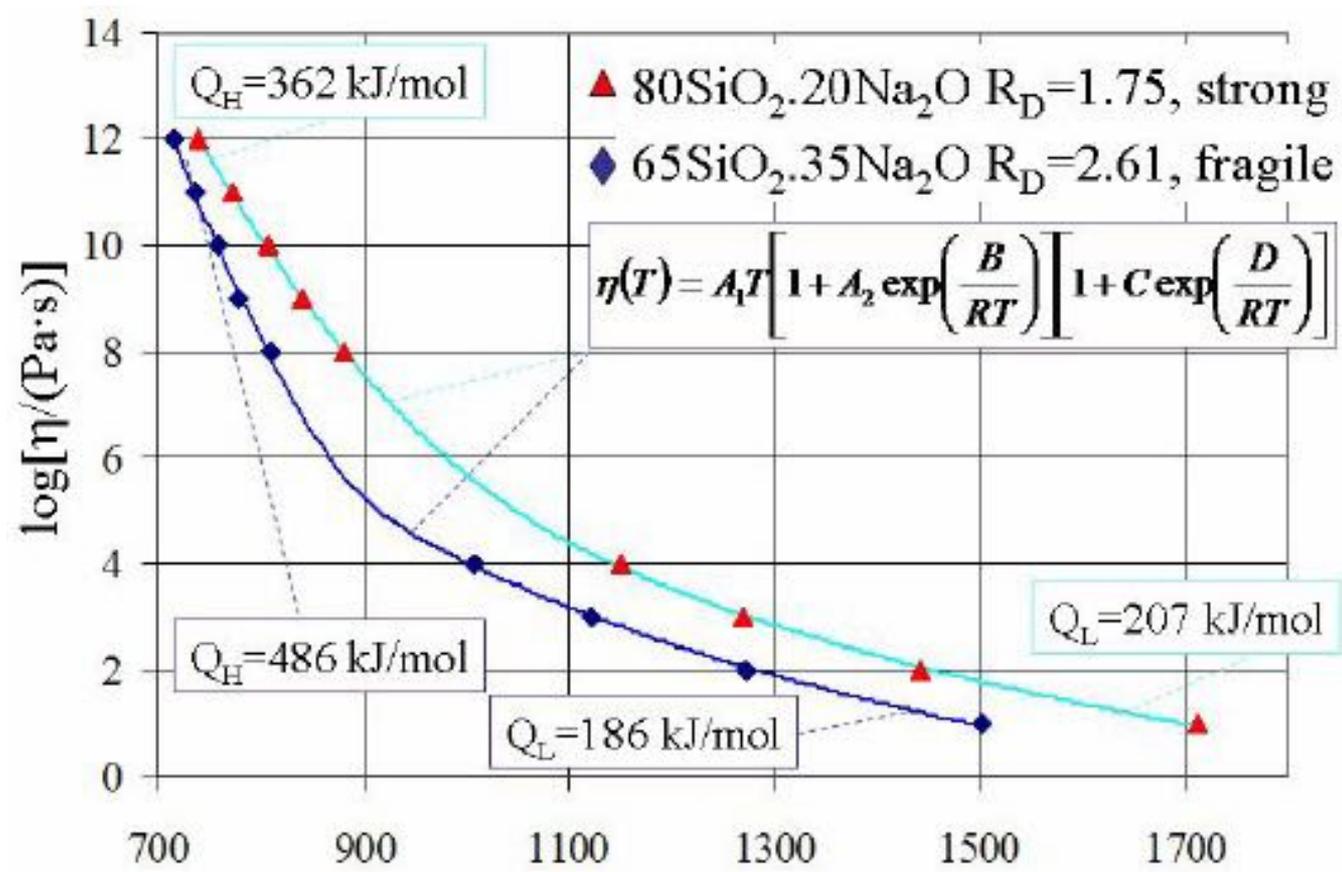
«хрупкие» тела  
(мало разорванных связей)

$$H_d > H_m$$

# Коэффициент хрупкости Доремуса

коэффициент хрупкости Доремуса

$$R_D = Q_H / Q_L$$



# Расчет температуры стеклования

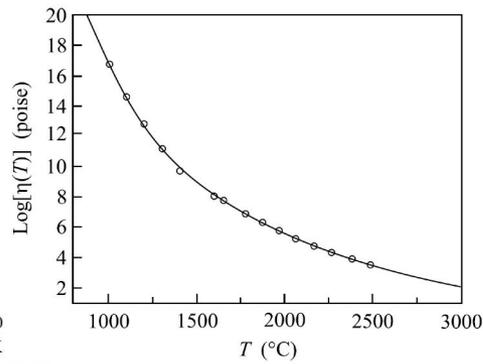
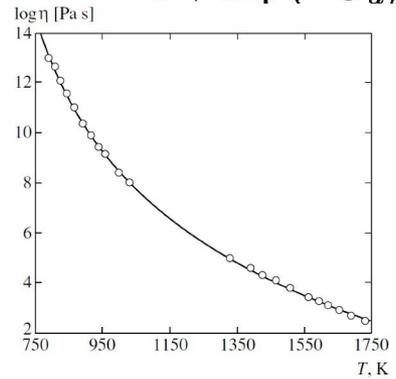
$$C_d = C_0 \frac{\exp(-G_d/RT)}{1 + \exp(-G_d/RT)}$$

$$f(T) = C_d / C_0 \rightarrow f(T) = \frac{\exp(-G_d/RT)}{1 + \exp(-G_d/RT)}$$

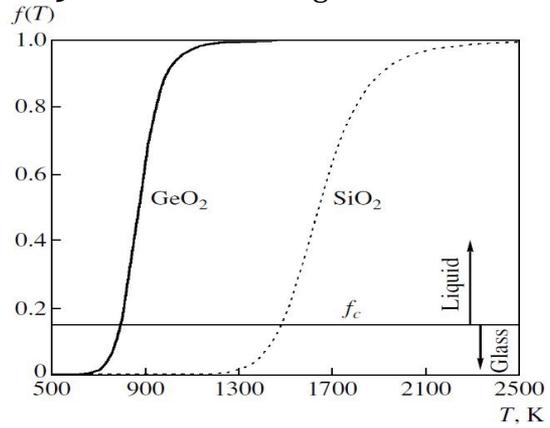
$$\frac{1 - f(T)}{f(T)} = \exp(G_d/RT)$$

$$f(T_g) = f_c \quad G_d = H_d - TS_d$$

$$T_g = \frac{H_d}{S_d + R \ln[(1 - f_c)/f_c]}$$



$T_g^{calc}(GeO_2) = 792 \text{ K}$      $T_g^{calc}(SiO_2) = 1209 \text{ °C}$



Amorphous material	$R_D$	$T_g/K$	$f_c$
Silica (SiO <sub>2</sub> )	1.45	1475	0.15
Germania (GeO <sub>2</sub> )	1.47	786	0.15
SLS (mass%): 70SiO <sub>2</sub> 21CaO 9Na <sub>2</sub> O	2.16	870	$1.58 \times 10^{-3}$
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.28	580	$9.14 \times 10^{-5}$
Diopside (CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )	4.51	978	$6.35 \times 10^{-7}$
Anorthite (CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	4.52	1126	$3.38 \times 10^{-7}$

$R_D > 2$

$f_c = 0.15$  – инвариант Шера-Заллена

Amorphous oxide	$H_d$ , kJ/mol	$S_d$ , R	$H_m$ , kJ/mol
SiO <sub>2</sub>	220	16.13	525
GeO <sub>2</sub>	129	17.84	272

Oxide	Calculated $T_g$	Experimental $T_g$
SiO <sub>2</sub>	1482	1475
GeO <sub>2</sub>	792	786

М.И. Ожован // Письма в ЖЭТФ, 79:12 (2004), 769–771 <http://mi.mathnet.ru/jetpl2330>

# Диапазон температуры стеклования

1. Падение температуры стеклования с увеличением времени охлаждения (с уменьшением скорости охлаждения):

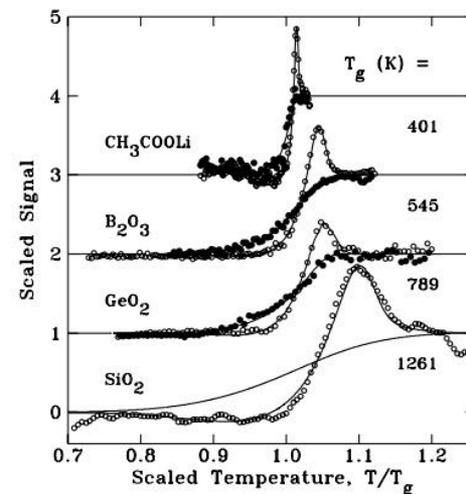
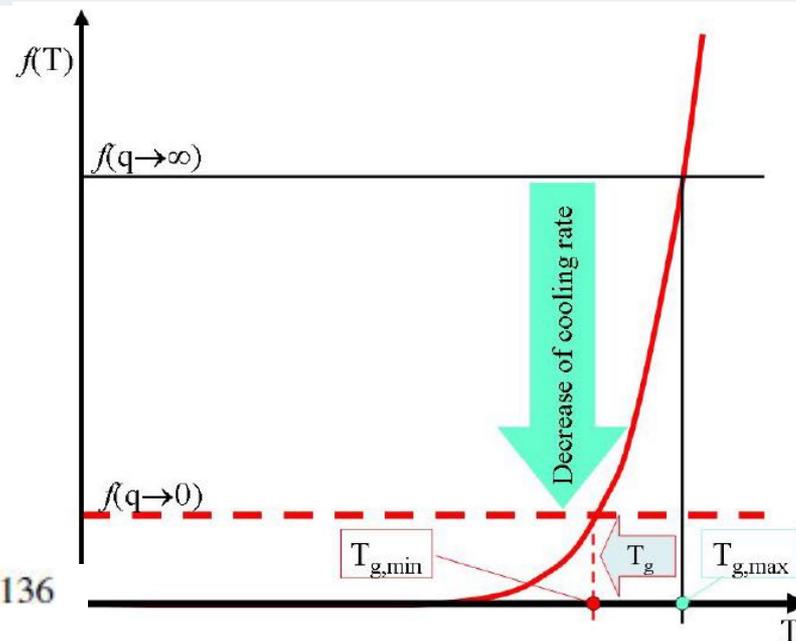
$$\Delta T_g \approx \frac{T_g R}{S_d} \ln(5.66 + 0.39 \pi I_v u^3 t_{\max}^4).$$

2. Падение температуры стеклования с уменьшением размеров образца:

$$T_g(\infty) - T_g(L) = 0.1275 T_g \frac{RT_g}{H_d} \left( \frac{\xi_{50}}{L} \right)^{1.136}.$$

3. Больше уширение температуры стеклования для веществ с большей температурой стеклования :

$$\frac{\delta T_g}{T_g} \approx \text{const} \approx 0.006 - 0.008.$$



Ojovan MI // *Entropy*. 2008; 10(3):334-364. DOI: [10.3390/e10030334](https://doi.org/10.3390/e10030334)

Ozhovan, M.I. // *J. Exp. Theor. Phys.* 103, 819–829 (2006). DOI: [10.1134/S1063776106110197](https://doi.org/10.1134/S1063776106110197)

Ralf Brüning // *J Non Cryst Solids* 330 (1–3), 2003, 13-22. DOI: [10.1016/j.jnoncrsol.2003.08.051](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2003.08.051)

Сандитов Д С, Ожован М И // *УФН* 189 113–133 (2019). DOI: [10.3367/UFNr.2018.04.038319](https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.04.038319)

# Экспериментальное определение $T_g$

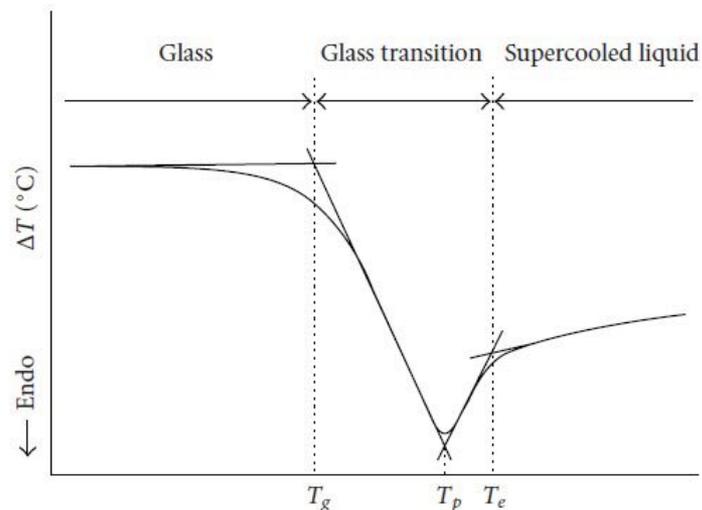
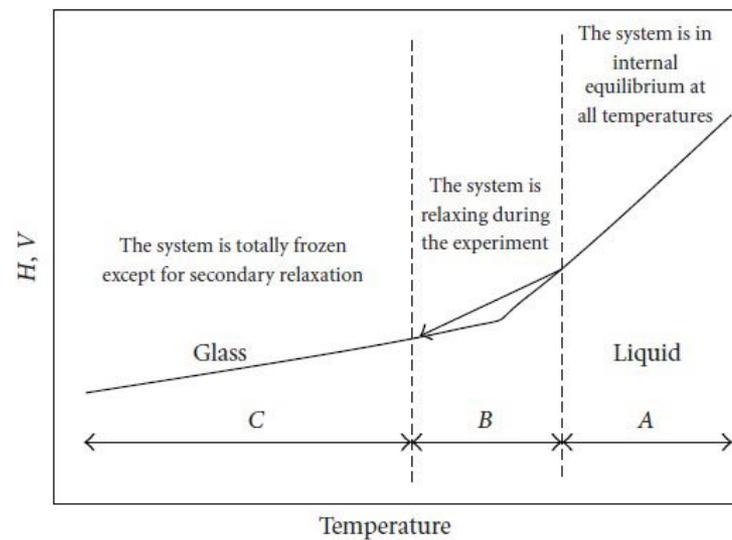


FIGURE 2: Determination of glass transition temperature  $T_g$  based on differential temperature analysis (DTA), below the  $T_g$  the material is glassy whereas above the  $T_e$  the material is liquid (after



# Изменение теплоемкости

$$C_{p,conf} \propto T_g^{1-\beta} / |T - T_g|^{1-\beta}, \quad \beta = 0.41$$

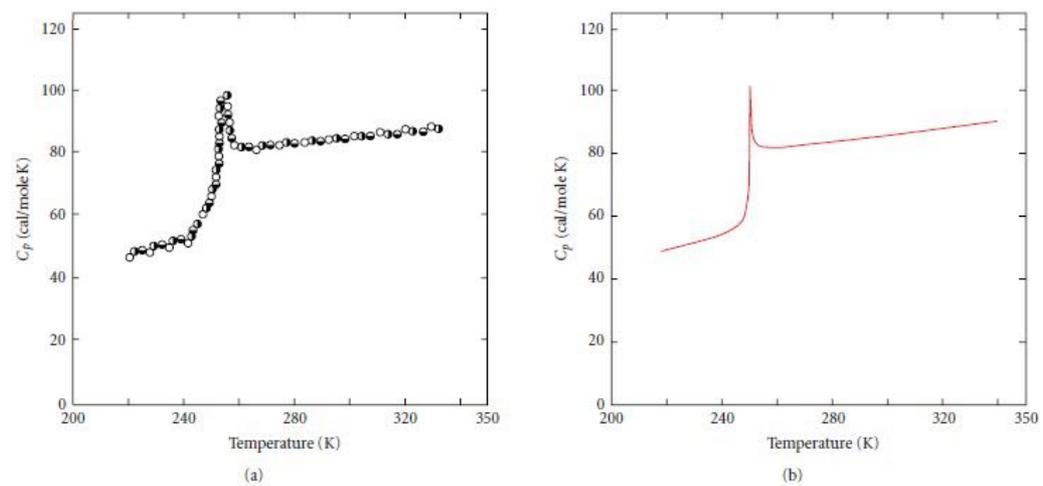
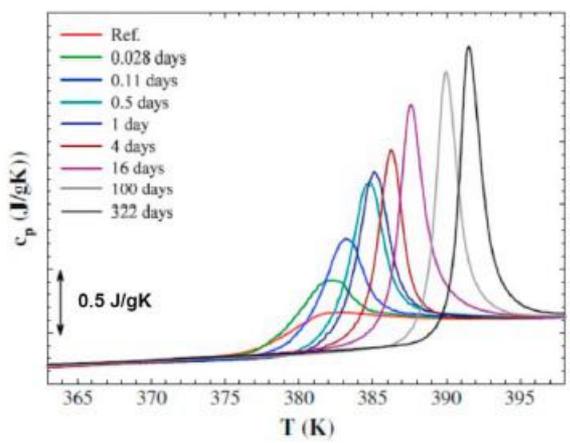


FIGURE 1: Specific heat of amorphous *o*-terphenil. (a) Experimental and (b) calculated [12].



Определение температуры размягчения  
после различной длительности старения  
в стеклообразном состоянии

Michael I. Ojovan // *Advances in Condensed Matter Physics*, 2008, Article ID 817829. DOI: [10.1155/2008/817829](https://doi.org/10.1155/2008/817829)

Michael I Ojovan, William (Bill) E Lee // *J Non Cryst Solids*, 356 (44–49), 2010, 2534-2540. DOI: [10.1016/j.jnoncrysol.2010.05.012](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.05.012)

