

На правах рукописи



Сангадиев Сергей Шойжинимаевич

ПЕРЕХОД ЖИДКОСТЬ-СТЕКЛО И
ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ ВЕЩЕСТВ
В МОДЕЛИ ДЕЛОКАЛИЗОВАННЫХ АТОМОВ

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Улан-Удэ – 2020

Работа выполнена в Лаборатории физики неупорядоченных систем Бурятского государственного университета имени Доржи Банзарова

Научный консультант: доктор физико-математических наук, профессор,
Сандитов Дамба Сангадиевич

Официальные оппоненты: **Новиков Владимир Николаевич**
доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, Институт автоматизации и электрометрии СО РАН, главный научный сотрудник

Иржак Вадим Исакович
доктор химических наук, профессор, Институт проблем химической физики РАН, главный научный сотрудник

Егранов Александр Васильевич
доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, ведущий научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский педагогический государственный университет»

Защита состоится 24 июня 2021 года в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.074.04 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Иркутский государственный университет» по адресу: 664003, г. Иркутск, бульвар Гагарина, 20.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте Иркутского государственного университета, www.isu.ru.

Автореферат разослан «___» _____ 2021 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук,
профессор



Аграфонов Ю.В.

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. Аморфное стеклообразное состояние вещества (как одна из форм твердого агрегатного состояния) широко распространено в природе. Все вещества, за исключением гелия, принципиально могут быть переведены в это состояние [1-3].

Исследования аморфных веществ развиваются применительно к трем основным классам стеклообразных систем практически независимо: неорганические стекла, аморфные органические полимеры и металлические стекла. Вместе с тем наблюдается много общего в процессе стеклования и вязкоупругих свойствах этих классов стекол, хотя они по морфологиям структур различны. Представляет интерес комплексный подход к проблеме стеклообразного состояния, основанный на совокупном рассмотрении различных классов стекол с единых позиций.

Как отметил один из авторитетных ученых в области физики неупорядоченных систем П. Андерсон [3], «самой глубокой и интересной нерешенной проблемой в физике твердого тела возможно является теория о природе стекла и переходе жидкость–стекло». Стеклообразное состояние вещества таит в себе много загадочного. Одно из интересных явлений заключается в том, что при определенных условиях силикатные и другие хрупкие стекла при 20 °С ведут себя как пластичные материалы (эффект пластичности стекла) [2,4]. Путем удаления поверхностных микротрещин удается получить бездефектные силикатные стекла, прочность которых при статических испытаниях намного превышает прочность современных сталей (эффект сверхпрочности стекла) [4]. До сих пор не достигнуто полной ясности в природе необычных свойств стеклообразных материалов и самого стеклообразного состояния, в частности, в природе стеклования.

Между тем свойства стекол определяются структурой жидкости, замороженной в области перехода из жидкого в твердое стеклообразное состояние, о чем свидетельствует корреляция между температурой

стеклования и пределом текучести. Поэтому исследование перехода жидкость – стекло имеет важное значение не только в теории стеклообразного состояния, но и при решении практических задач.

Одни авторы стеклование жидкости относят к фазовому переходу, а другие считают его чисто релаксационным, кинетическим процессом [1-3]. Дискуссия продолжается в течение многих десятилетий. В выяснении природы переохлажденных жидкостей и процесса стеклования, а также своеобразных вязкоупругих свойств аморфных веществ, связанных с процессами структурной релаксации, достигнут определенный прогресс в прошлом веке (Тамман Г., Еyring Н., Кобеко П.П., Волькенштейн М.В., Птицын О.Б., Мандельштам Л.И., Леонтович М.А., Мюллер Р.Л., Бартенев Г.М., Немиллов С.В., Мазурин О.В., Филипович В.Н., Разумовская И.В., Розенберг Б.А., Иржак В.И., Малиновский В.К., Новиков В.Н., Суворцев Н.В., Ferry J.D., Cohen M., Turnbull D., Macedo P., Litovitz T., Johari G., Гуцов И., Angell C., Doremus R.H., Ojovan M.I. и др.).

В настоящее время быстро накапливаются экспериментальные данные о физических свойствах известных и вновь создаваемых стеклообразных материалов, в том числе металлических стекол. Достижения теории неупорядоченных (некристаллических) систем имеют ограниченный характер, экспериментальные данные нуждаются в теоретических трактовках [1-4].

Ввиду беспорядочного расположения атомов и отсутствия дальнего порядка в структуре стекол дифракционные методы применительно к ним оказываются малоэффективными. Остается актуальным развитие модельных представлений, основанных на анализе и обобщении свойств этих систем. Одним из таких подходов, который не опирается на конкретную химическую природу стекол, является модель делокализованных атомов [5], развиваемая в Бурятском государственном университете.

В рамках этой модели удастся объяснить важные свойства стекол и их расплавов. Вместе с тем требуется её дальнейшее развитие.

Диссертационная работа выполнена при поддержке Грантов РФФИ (02-01-00007_a, 05-01-00071_a), гранта Министерства науки и высшего образования РФ №3.5406.2017/8.9 «Проблемы молекулярной физики неупорядоченных структур» и грантов ФГБОУ ВО «Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова».

Цель диссертационной работы

В диссертации предлагается развитие указанной модели применительно главным образом к переходу жидкость – стекло и к вязкоупругим свойствам аморфных веществ в области стеклования – процесса, обратного размягчению стекла.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **основные задачи**:

- изучение вязкого течения стеклообразующих расплавов в широком интервале температур;
- исследование природы полосы температур δT_g , характеризующей интервал перехода жидкость – стекло;
- разработка нового критерия перехода жидкость – стекло в рамках модели делокализованных атомов;
- исследование взаимосвязи модуля упругости и температуры стеклования;
- эффект пластичности стекол в модели делокализованных атомов.

Научная новизна

1. Дана принципиально новая интерпретация природы уравнения стеклования и предложена его модификация с привлечением модели делокализованных атомов, что позволило сформулировать обобщенный (фактически новый) кинетический критерий перехода жидкость – стекло, устанавливающий связь между скоростью охлаждения расплава, температурой стеклования и временем структурной релаксации, а также предложить новый способ расчета полосы температур δT_g , характеризующей интервал перехода жидкость – стекло.

2. Впервые показано, что металлические стекла (аморфные сплавы) подчиняются такому же условию перехода жидкость – стекло, что и неорганические стекла и органические аморфные полимеры. Это подтверждает представление о том, что основные закономерности процесса стеклования в качественном отношении одинаковы у стеклующихся систем независимо от их природы.
3. Установлена линейная корреляция между модулем упругости E и температурой стеклования T_g . У стекол одного класса отношение (T_g/E) постоянно и определяется предельной деформацией межатомных и межмолекулярных связей, ответственной за процесс размягчения стеклообразных твердых тел.
4. Предложен новый подход к интерпретации эффекта пластичности стекол, основанный на модели делокализованных атомов. Развито представление, что пластическая деформация стекол при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ и их размягчение при нагревании характеризуются одним и тем же элементарным актом, а именно делокализацией активного атома.
5. Получено уравнение, способное описать вязкость стеклообразующих жидкостей в широком интервале температур.
6. Вводится новая характеристика твердых тел, равная произведению плотности на квадрат среднеквадратичной скорости волн деформации и названная эффективным модулем упругости.

Научная и практическая значимость. Полученные результаты имеют не только научное значение в проблеме стеклообразного состояния, они могут быть использованы на практике, например, в качестве справочных материалов. Они найдут применение в учебном процессе вузов, например, в спецкурсах «Физика неупорядоченных систем» и «Введение в физику твердого тела».

Научная достоверность результатов подтверждается согласием теоретических расчетов с экспериментальными данными.

Личный вклад автора состоит в его участии в теоретических разработках, в обобщении полученных результатов. Он принимал активное участие в поисках необходимых экспериментальных данных, в их обработке, в сборке установки, в проведении измерений.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. В соответствии с моделью делокализованных атомов жидкость переходит в замороженное стеклообразное состояние, когда время структурной релаксации τ_g достигает определенной доли C_g от характерного времени изменения температуры $\tau_T = (T_g/q)$, тесно связанного со скоростью охлаждения расплава $q = (dT/dt)$ и температурой стеклования T_g ,

$$\frac{\tau_g}{(T_g/q)} = C_g \approx \text{const} \approx 7 \cdot 10^{-3}.$$

Величина C_g определена объемной долей флуктуационного объема f_g , замороженной при температуре стеклования, и слабо зависит от природы аморфных веществ: $C_g = f_g / \ln(1/f_g)$. Данное соотношение представляет собой обобщенный кинетический критерий стеклования (Обобщение подходов Бартенева, Волькенштейна-Птицына и Шмельцера).

2. Относительный интервал температур $(\delta T_g/T_g)$, характеризующий область перехода жидкость-стекло, однозначно определяется параметром модели делокализованных атомов f_g (см. пункт 1). Между δT_g и T_g наблюдается линейная корреляция.

Доля флуктуационного объема f_g металлических стекол имеет практически такое же значение, как и у неорганических стекол и аморфных органических полимеров, что подтверждает представление о том, что закономерности процесса стеклования в качественном отношении одинаковы у аморфных веществ независимо от их природы.

3. В области размягчения стекла – процесса, обратного стеклованию, – отношение предельного среднеквадратичного смещения атома к среднему

межатомному расстоянию равно универсальной постоянной, что служит критерием размягчения стекла: при достижении среднеквадратичной амплитуды колебаний атома критической доли межатомного расстояния, атом теряет устойчивость, возникает колебательная нестабильность атомов в узлах решетки и начинается переход стекло–жидкость (по аналогии с правилом плавления Линдемана).

Отношение температуры стеклования к модулю упругости стекол одного класса является постоянной величиной, связанной с критерием перехода стекло – жидкость.

4. Делокализация атома – его предельное смещение из локального равновесного положения – служит элементарным актом пластической деформации стеклообразных систем. Модель делокализованных атомов предсказывает наличие линейной корреляции между температурой стеклования T_g и пределом текучести σ_y , выше которого наблюдается пластичность стекол. Данная модель успешно описывает зависимость скорости термостимулированного восстановления неупруго деформированных стеклообразных материалов от температуры и давления.

5. Плотность стекол, умноженная на квадрат среднеквадратичной скорости волн деформации, служит эффективным модулем упругости. Его отношение к модулю объемного сжатия является однозначной функцией коэффициента Пуассона твердых тел.

Относительная деформация межатомной связи $(\Delta r_m / r_0)$, реализуемая в результате делокализации атома, тесно связана с параметром Грюнайзена γ_D – мерой ангармонизма: $(\Delta r_m / r_0) = 1/6\gamma_D$ и является однозначной функцией коэффициента Пуассона (коэффициента поперечной деформации).

Апробация результатов работы. Основные результаты работы докладывались на X Совещании по стеклообразному состоянию (Санкт-Петербург, ИХС РАН, 1997), на Международной научной конференции «Стекла и твердые электролиты» (Санкт-Петербург, СПбГУ, 1999), на

Второй Байкальской молодежной научной школе по фундаментальной физике (Иркутск, ИГУ, 1999), на Всероссийской научной конференции «Математическое моделирование процессов в синергетических системах (Улан-Удэ, БФ ТГУ, 1999), на I, II и VII международных конференциях «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (Москва, ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, 2006, 2007, 2017), на II научной конференции по фундаментальным и прикладным проблемам физики (Улан-Удэ, БНЦ СО РАН, 2003), на XX сессии Российского акустического общества (Москва, Акуст. ин-т РАН, 2008), на Международной конференции «Физика металлов и сплавов» (Екатеринбург, ИММ УрО РАН, 2009), на международном научном семинаре «Физическая химия стекол и стеклообразующих расплавов» (Санкт-Петербург, СПбГУ, 2011), на всероссийской конференции «Актуальные проблемы физики полимеров и биополимеров», посвященной 100-летию со дня рождения М.В. Волькенштейна и А.А. Тагер (Москва, ИНЭОС РАН, 2012), на XXV сессии Российского акустического общества (Таганрог, ЮФУ, 2012), на II Байкальском материаловедческом форуме (Улан-Удэ, БГУ и БИП СО РАН, 2015), на I Китайско–Монгольско–Российской международной научно-практ. конференции по материаловедению (Улан-Удэ, БГУ и ИФМ СО РАН, 2016), на I и II Российской конференции с международным участием «Стекло: наука и практика» (Санкт-Петербург, ИХС РАН, 2013, 2017), на III, IV, V, IX всероссийской конференции с международным участием «Наноматериалы и технологии» (Улан-Удэ, БГУ, 2011, 2013, 2015, 2019), на III всероссийской научной конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (Улан-Удэ, БГУ и БИП СО РАН, 2017, 2018), на I Коршаковской Всероссийской конференции «Поликонденсационные процессы и полимеры» (Москва, ИНЭОС РАН, 2019), на III Всероссийской акустической конференции (Санкт-Петербург, 2020), на 9th International Conference on Materials Science (ICMS2020) (Ulan-Bator, National University of Mongolia, 2020), на ежегодных научно-

практических конференциях преподавателей и сотрудников Бурятского государственного университета (Улан-Удэ, 1997-2020).

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 69 печатных изданиях, 43 из которых опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, девяти глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 184 страницы с 36 рисунками и 21 таблицами. Список литературы содержит 248 наименований.

Содержание работы

Во **Введении** обоснована актуальность исследований, сформулированы цель и задачи диссертации, охарактеризованы новизна и практическая значимость работы, перечислены основные положения, которые выносятся на защиту.

В **первой главе** обсуждается современное состояние физики стеклообразного состояния вещества, перехода жидкость – стекло, кратко изложены основные положения модели делокализованных атомов аморфных веществ, которая используется в данной работе.

Во **второй главе** дано описание собранной акустической установки для измерения продольной и поперечной скоростей ультразвука в аморфных полимерах и неорганических стеклах. На основе полученных данных о скоростях ультразвука и плотности рассчитаны упругие постоянные (коэффициент Пуассона и модули упругости) для ряда исследуемых веществ (табл.2.1). Средняя погрешность измерений скорости ультразвука составляет 0,4 %. Плотность измерена методом гидростатического взвешивания с точностью $\pm 0,001$ г/см³. Измерения проводились при комнатной температуре.

Таблица 2.1. Скорости ультразвука v_l , v_t , плотность ρ и упругие свойства аморфных полимеров и стекол

№	Вещество	v_l , м/с	v_t , м/с	ρ , кг/м ³	E, МПа	B, МПа	G, МПа	μ
1	ПС	2280	1155	1052	3691	2412	925	0,33
2	ПАр	2365	1000	1221	3424	3459	821	0,39
3	МСП	2570	1040	1138	3508	3898	835	0,40
4	ПК	2290	800	1197	2205	3500	514	0,43
5	ПЭТФ	2485	1100	1352	4460	4130	1077	0,38
6	АВС	2240	820	1053	2070	2875	486	0,42
7	ПЭНП	2100	1125	-	-	-	-	0,30
8	ПЭВП	2485	900	-	-	-	-	0,42
9	листовое силикатное стекло	5610	3360	2470	68000	26984	18579	0,22
10	кварцевое стекло ГСМ-700	5847	3607	-	-	-	-	0,19

Примечание: ПС – полистирол, ПАр – полиарилат, ПЭНП – полиэтилен низкой плотности, ПК – поликарбонат, ПЭВП – полиэтилен высокой плотности, ПЭТФ – полиэтилентерефталат, АВС – акрилонитрилбутадиенстирольный сополимер, МСП – сополимер стирола, метаметилметакрилата и полибутадиенового каучука.

Наряду с этим в диссертации широко привлекались экспериментальные данные других исследователей (электронные базы данных, например, SciGlass; Мазурин О.В. и др. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. Т.1-6. Л.: СПб: Наука, 1973-1997; Судзуки К. и др. Аморфные металлы. М.: Металлургия, 1987; и др.).

Третья глава посвящена рассмотрению понятия о свободном объеме аморфных веществ в рамках модели делокализованных атомов. Развито представление о том, что «образованию дырки в жидкостях» по Я.И. Френкелю [6] соответствует процесс делокализации атома – его флуктуационное предельное смещение из локального равновесного положения.

Сравним дырочную теорию жидкости по Френкелю с моделью делокализованных атомов [5]. Свободный объем жидкости V_f по Френкелю определяется как суммарный объем дырок [6] (v_h – объем дырки, N_h – число дырок)

$$V_f = v_h \cdot N_h. \quad (3.1)$$

Методами статистической физики выводится формула для относительного числа делокализованных атомов в аморфных веществах [5]

$$\frac{N_e}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_e + p \cdot \Delta v_e}{kT}\right). \quad (3.2)$$

Здесь $\Delta\varepsilon_e$ – энергия делокализации атома, равная работе смещения атома из равновесного положения, Δv_e – элементарный флуктуационный объем, необходимый для делокализации атома. Одним из важных параметров модели, от которого зависит подвижность делокализованных атомов, является флуктуационный объем аморфной системы, обусловленный тепловыми смещениями частиц,

$$\Delta V_e = N_e \cdot \Delta v_e. \quad (3.3)$$

Проведенное нами сравнение теории Френкеля с моделью делокализованных атомов приводит к заключению, что образование дырки в жидкости обусловлено процессом делокализации атома – его флуктуационным предельным смещением из локального равновесного положения. Мы считаем, что френкелевский свободный объем (3.1) приобретает смысл флуктуационного объема (3.3), а число дырок N_h – числа делокализованных атомов N_e . Энергия образования дырки ε_h совпадает с энергией делокализации атома $\Delta\varepsilon_e$ и объем дырки v_h – с объемом делокализации атома Δv_e .

Классический свободный объем аморфных систем V_F по Ван-дер-Ваальсу – пустое пространство между атомами – входит в состав атомных комплексов структуры. У неорганических стекол, как и у аморфных полимеров, он составляет 25-35 % от объема системы

$$\frac{V_F}{V} \approx 0.25 - 0.35, \quad (3.4)$$

что следует из данных о коэффициенте упаковки атомов, определяемом по известной методике А.И. Китайгородского (см. [2]). Его можно назвать геометрическим свободным объемом.

Френкелевский свободный объем примерно в 10 раз меньше

«геометрического» вандерваальсова свободного объема. Они принципиально отличаются и по физическому смыслу. Теорию свободного объема по Френкелю иногда называют теорией флуктуационного свободного объема [2], подчеркивая тем самым флуктуационный характер процесса образования дырки в жидкости. Тем не менее для названий этих двух свободных объемов используется, как правило, один и тот же термин «свободный объем», что приводит к путанице и кажущимся противоречиям между свободно-объемной теорией и экспериментом.

С точки зрения модели делокализованных атомов френкелевский флуктуационный свободный объем, как мы предлагаем, целесообразно переименовать на «флуктуационный объем» без прилагательного «свободный», ибо он обусловлен делокализацией атомов и по существу не является свободным объемом как таковым, а термин «свободный объем» предлагаем сохранить для традиционного вандерваальсова свободного объема.

В 1999 году в работе «Новый подход к интерпретации свободного объема аморфных полимеров и стекол» (Сандитов Д.С., Сангадиев С.Ш. Высокомолек. соед. Серия А. 1999. Т.41. №6) нами впервые четко было указано на различие этих двух видов свободных объемов и предложено, как устранить встречающиеся путаницы и противоречия в этом вопросе.

Расчет f_g . Нами для различных классов стекол проведен расчет параметров модели делокализованных атомов, например, доли флуктуационного объема f_g , замороженной при температуре стеклования T_g . Оказывается, что величина f_g слабо зависит от природы аморфных веществ – она колеблется в небольших пределах у органических аморфных полимеров, низкомолекулярных органических и неорганических стеклующихся веществ (табл. 3.1)

$$f_g = \left(\frac{\Delta V_c}{V} \right)_{T=T_g} \approx 0.020 - 0.030. \quad (3.5)$$

У стекол одного класса f_g является практически универсальной постоянной $f_g \approx \text{const}$. Один из способов расчета f_g заключается в применении известного

уравнения Вильямса-Ландела-Ферри (ВЛФ) [7] для температурной зависимости вязкости $\eta(T)$ в области стеклования (табл.3.1) (см. раздел 5 и (5.3)).

Равенство (3.5) можно рассматривать как условие стеклования жидкости: когда флуктуационный объем уменьшается до 2-3 % от объема системы, прекращается процесс делокализации атома – замораживается подвижность делокализованных атомов, ответственных за вязкое течение, и стеклообразующий расплав переходит в твердое стеклообразное состояние.

Таблица 3.1. Постоянные уравнения Вильямса-Ландела-Ферри C_1 и C_2 и параметры модели делокализованных атомов для аморфных полимеров и неорганических стекол

Стекло	$T_g,$ K	C_1	$C_2,$ K	f_g	$\beta_f \cdot 10^4$	$\Delta\beta \cdot 10^4$	$\Delta\epsilon_e,$ кДж/моль
					K^{-1}		
Na ₂ O-SiO ₂ Na ₂ O, mol.%							
19	746	38	317	0.026	0.86	–	23
32.9	704	36	275	0.028	1.03	0.86	21
44.8	667	44	211	0.023	1.08	1.39	21
Na ₂ O-PbO-SiO ₂	761	32	280	0.031	1.1	1.0	22
Na ₂ O-CaO-SiO ₂	833	37	320	0.027	0.9	0.9	25
K ₂ O-B ₂ O ₃ K ₂ O, mol.%							
8.5	623	30	89	0.030	2.6	–	18
34.4	701	33	117	0.026	2.0	–	21
Na ₂ O-GeO ₂ Na ₂ O, mol.%							
5	729	40	220	0.025	1.1	–	23
25	755	40	160	0.025	1.6	–	23
Поливинилацетат	305	36	47	0.028	5.9	5.0	9
Натуральный каучук	300	38	54	0.026	4.8	4.0	9
Метакрилатный этиловый полимер	335	40	65	0.025	3.7	3.0	10

Примечание: $f_g = 1/C_1$, $\beta_f = 1/C_1 C_2$, $\Delta\epsilon_e = RT_g \ln(1/f_g)$, $\Delta\beta$ – скачок коэффициента теплового расширения при $T=T_g$.

Таблица 3.2. Постоянные уравнения Фогеля-Фульчера-Таммана (A , B , T_0) и параметры модели делокализованных атомов для металлических стекол

№	Аморфный сплав	T_g , K	$A \cdot 10^3$, Pa·s	B_0 , K	T_0 , K	f_g	$\beta_f 10^4$, K ⁻¹	$\Delta \varepsilon_e$, кДж/моль
1	Ni	430	2.0	4700	295	0.029	2.1	13
2	Ni _{62.4} Nb _{37.6}	945	0.49	5380	810	0.025	1.9	29
3	Ni ₇₅ Si ₈ B ₁₇	782	2.53	4280	670	0.026	2.3	24
4	Fe ₉₁ B ₉	600	14.1	4635	513	0.019	2.2	20
5	Fe ₈₉ B ₁₁	640	8.53	4625	515	0.027	2.2	19
6	Fe ₈₃ B ₁₇	760	3.3	4630	638	0.026	2.2	23
7	Fe _{41.5} Ni _{41.5} B ₁₇	720	3.78	4500	601	0.026	2.2	22
8	Fe ₇₉ Si ₁₀ B ₁₁	818	1.9	4505	701	0.026	2.2	25
9	Fe ₈₀ P ₁₃ C ₇	736	2.25	4600	616	0.026	2.2	22
10	Pd ₈₂ Si ₁₈	657	6.32	3730	557	0.027	2.7	20
11	Pd _{77.5} Cu ₆ Si _{16.5}	653	2.57	3820	553	0.026	2.6	20
12	Pd ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀	602	1.5	3600	509	0.026	2.8	18
13	Pt ₆₀ Ni ₁₅ P ₂₅	500	5.31	3560	405	0.027	2.8	15
14	Te	290	0.13	3790	198	0.024	2.6	9
15	Co ₇₅ Si ₁₅ B ₁₀	785	2.87	4190	675	0.026	2.4	24
16	Ge	750	18.3	1930	700	0.026	5.2	23

Примечание: $f_g = (T_g - T_0)/B_0$, $\beta_f = 1/B_0$, $\Delta \varepsilon_e = RT_g \ln(1/f_g)$.

Нами впервые установлено, что доля флуктуационного объема f_g у так называемых металлических стекол (аморфных металлических сплавов) принимает такие же значения (табл.3.2), что и у аморфных органических полимеров и неорганических стекол (табл.3.1). Этот факт указывает на то обстоятельство, что основные закономерности стеклования в качественном отношении одинаковы у многих аморфных веществ независимо от их природы.

Значения f_g для металлических стекол (табл.3.2) получены нами по данным о параметрах известного уравнения вязкости ФФТ (Фогеля–Фульчера–Таммана [2])

$$\eta = A \exp\left(\frac{B_0}{T - T_0}\right), \quad f_g = \frac{T_g - T_0}{B_0},$$

где B_0 и T_0 – эмпирические постоянные. Уравнения ВЛФ и ФФТ эквивалентны. Из формулы ФФТ алгебраически выводится соотношение ВЛФ.

Четвертая глава посвящена разработке критерия перехода стекло–жидкость в рамках модели делокализованных атомов с привлечением идеи, заложенной в известном правиле плавления кристалла по Линдемани.

Поскольку в стеклах ближний порядок примерно такой же, как и в соответствующих кристаллах, естественно предположить, что нечто подобное критерию Линдемана должно иметь место и в случае размягчения стеклообразных твердых тел. Полагаем, что как при температуре плавления кристалла, так и при температуре размягчения стекла происходит резкая делокализация группы активных (возбужденных) атомов решетки, приводящая к её неустойчивости.

В неорганических стеклах и их расплавах в качестве кинетической единицы, подвергающейся делокализации, выступает мостиковый атом (типа атома кислорода в мостике $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$). Предельное смещение мостикового атома Δr_m из равновесного положения представляет собой делокализацию атома в этих системах. Она обусловлена флуктуацией ближнего порядка и отражает локальное конфигурационное изменение структуры аморфного вещества.

В приближении гармонического осциллятора при температуре размягчения T_g энергия теплового движения возбужденного атома $(1/2)kT_g$ становится равной (или больше) потенциальной энергии упругой деформации межатомной связи $(1/2)a\langle\Delta r_m^2\rangle$, обусловленной предельным смещением мостикового атома Δr_m ,

$$\frac{1}{2}a\langle\Delta r_m^2\rangle = \frac{1}{2}kT_g, \quad (4.1)$$

где k – постоянная Больцмана, a – коэффициент упругости (коэффициент жесткости связи). Если принять во внимание связь a с модулем упругости при одноосной деформации $E=a/r_0$, равенство (4.1) записывается в виде (r_0 – среднее межатомное расстояние)

$$\langle\Delta r_m^2\rangle = \frac{kT_g}{Er_0}. \quad (4.2)$$

В модели делокализованных атомов аморфных веществ вводится элементарный флуктуационный объем $\Delta v_e = \pi d^2 \cdot \Delta r_m$, необходимый для делокализации атома [5] (πd^2 – эффективное сечение атома)

$$\Delta v_e = \frac{3(1-2\mu)kT_g}{f_g E}, \quad (4.3)$$

где μ – коэффициент Пуассона. Разделив обе части равенства (4.2) на r_0^2 и подставив в него kT_g/E из данного соотношения, приходим к следующей формуле для относительной величины квадрата среднеквадратичного смещения возбужденного атома при $T=T_g$

$$\left(\frac{\langle \Delta r_m^2 \rangle}{r_0^2} \right)_{T=T_g} = \frac{f_g}{3(1-2\mu)} \left(\frac{\Delta v_e}{r_0^3} \right). \quad (4.4)$$

По аналогии с параметром Линдемана δ_L введем «параметр размягчения» (стеклования) δ_g , характеризующий переход стекло–жидкость,

$$\delta_g = \left(\frac{\langle \Delta r_m^2 \rangle}{r_0^2} \right)_{T=T_g}^{1/2}.$$

Этот параметр δ_g можно оценить по правой части полученного равенства (4.4). Здесь величина f_g определяется по экспериментальным данным о вязкости в области стеклования с помощью уравнения Вильямса-Ландела-Ферри [7] (табл.3.1). Для оценки отношения $(\Delta v_e/r_0^3)$ используем приближение Сандитова-Бартенева (ЖФХ, 1973): $(\Delta v_e/r_0^3) \approx 0.8$.

Такой подход приводит окончательно к следующей формуле для оценки δ_g

$$\delta_g \cong \left(0.27 \frac{f_g}{(1-2\mu)} \right)^{1/2}. \quad (4.5)$$

Коэффициент Пуассона μ у неорганических стекол меняется в узких пределах $\mu \cong 0.25-0.30$. Кроме того, между f_g и $(1-2\mu)$ в соотношении (4.5) наблюдается линейная корреляция: с ростом функции коэффициента Пуассона $(1-2\mu)$, характеризующей относительное изменение объема тела

при одноосном растяжении, возрастает и доля флуктуационного объема f_g . Поэтому следует ожидать, что параметр размягчения (4.5) будет фактически универсальным у различных стекол (по крайней мере, у стекол одного класса).

У исследованных стекол он в первом приближении оказывается действительно приближенной константой, которая по порядку величины совпадает с параметром Линдемана,

$$\delta_g = \left(\frac{\langle \Delta r_m^2 \rangle}{r_0^2} \right)^{1/2} \approx \text{const} \approx 0.11 - 0.14. \quad (4.6)$$

Постоянство δ_g лучше выполняется у стекол одного структурного типа. Так, например, у калиевоборатных стекол имеем $\delta_g \approx 0.14$ (табл.4.1), а у сульфатнофосфатных стекол – $\delta_g \approx 0.10$, у щелочносиликатных стекол – $\delta_g \approx 0.13 - 0.14$.

Таблица 4.1. Калиево-боратные стекла.

$K_2O-B_2O_3$, K_2O , мол. %	μ	f_g	δ_g	$\Delta r_m/r_0$
2.5	0.293	0.033	0.14	0.10
3.9	0.293	0.032	0.14	0.10
8.5	0.293	0.030	0.14	0.10
13.0	0.295	0.030	0.14	0.10
18.0	0.301	0.029	0.14	0.09
22.8	0.295	0.028	0.14	0.10
28.2	0.288	0.027	0.14	0.10
33.5	0.303	0.026	0.14	0.09

Соотношение (4.6) представляет собой полуэмпирический критерий элементарного акта процесса размягчения стекол, который по аналогии с правилом Линдемана можно сформулировать следующим образом: когда среднеквадратичная амплитуда тепловых колебаний атома $\langle \Delta r_m^2 \rangle^{1/2}$ достигает определенной доли среднего межатомного расстояния r_0 (около 10-15 %), возбужденный атом теряет устойчивость, возникает колебательная неустойчивость атомов в узлах решетки и начинается переход стекло–жидкость (размягчение стекла).

В пятой главе рассмотрены интерпретация уравнения стеклования в рамках модели делокализованных атомов и особенности температурного интервала, в котором происходит стеклование жидкости. Предлагается новое условие перехода жидкость – стекло, устанавливающее связь между скоростью охлаждения расплава q , температурой стеклования T_g и временем структурной релаксации τ_g при T_g .

В процессе стеклования решающую роль играет взаимосвязь времени структурной релаксации τ и скорости охлаждения расплава $q=dT/dt$. Из релаксационной теории стеклования [8] следует соотношение, устанавливающее связь между этими величинами (вариант записи С.В. Немилова [9]),

$$q\tau_g = \delta T_g, \quad (5.1)$$

где τ_g – значение τ при температуре стеклования T_g , δT_g – ширина полосы температур, характеризующей интервал стеклования. Полуэмпирический вариант этого соотношения (уравнения стеклования) был предложен впервые Г.М. Бартневым [ДАН,1951]: $q\tau_g = C$, C – эмпирический параметр (см.[2]).

Далее предлагается интерпретация уравнения стеклования в рамках модели делокализованных атомов и новый способ оценки δT_g , приводятся результаты расчета для аморфных полимеров, низкомолекулярных стеклующихся жидкостей, неорганических стекол и металлических аморфных сплавов.

Обратимся к соотношению для определения температуры стеклования [8]

$$\left(\frac{d\tau}{dT} \right)_{T=T_g} = -\frac{1}{|q|}. \quad (5.2)$$

Температурная зависимость времени релаксации $\tau(T)$ и вязкости $\eta(T)$ различных аморфных веществ в области стеклования успешно описывается уравнением ВЛФ (Вильямса-Ландела-Ферри) [2,7]

$$\ln a_T = -C_1 \frac{T - T_g}{T - T_g + C_2}, \quad a_T = \frac{\tau(T)}{\tau(T_g)} \cong \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)}, \quad (5.3)$$

где C_1 и C_2 – эмпирические параметры. Подставив зависимость $\tau(T)$ из уравнения ВЛФ (5.3) в условие стеклования (5.2), нами впервые получено соотношение

$$q\tau_g = \frac{C_2}{C_1}, \quad (5.4)$$

которое при сравнении с равенством (5.1) приводит к следующему способу оценки интервала температур δT_g

$$\delta T_g = \frac{C_2}{C_1}. \quad (5.5)$$

В таблице 5.1 приводятся значения δT_g , вычисленные по этой формуле (5.5).

Таблица 5.1. Параметры уравнения ВЛФ C_1 , C_2 и характеристики стеклования аморфных веществ

Аморфное вещество	T_g , К	C_1	C_2 , К	$\delta T_g = \frac{C_2}{C_1}$ К	f_g	$C_g = \frac{\delta T_g}{T_g} \cdot 10^3$ (5.8)	τ_g , с	$\left(\frac{N_e}{N}\right)_{T=T_g}$, %
Натриевосиликатные стекла Na_2O-SiO_2								
Na_2O , мол. %	782	36	430	12	0.028	7.8	240	3.5
15	759	36	390	11	0.028	7.8	220	3.4
20	739	35	355	10	0.028	7.8	200	3.5
25	721	35	322	9	0.028	7.8	180	3.5
30	712	35	304	9	0.028	7.8	180	3.5
33	705	35	291	8	0.028	7.8	160	3.5
35								
Металлические стекла (аморфные сплавы)								
$Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$	602	39	93	2.4	0.026	7.1	48	3.6
$Pt_{60}Ni_{15}P_{25}$	500	37	95	2.6	0.027	7.5	52	3.6
$Pd_{77.5}Cu_6Si_{16.5}$	653	38	100	2.6	0.026	7.1	52	3.7
$Fe_{80}P_{13}C_7$	736	38	120	3.2	0.026	7.1	64	3.6
Аморфные органические полимеры и селен								
Поливинилацетат	305	36	47	1.3	0.028	7.8	61	3.5
Натуральный каучук	300	38	54	1.4	0.026	7.1	57	3.6
Метакрилат этиловый	335	40	65	1.6	0.025	6.8	50	3.6
Селен	303	32	58	1.8	0.031	8.9	44	3.6
Низкомолекулярные органические стекла								
Пропанол	98	41	25	0.6	0.024	6.4	12	3.6
Протиленгликоль	160	44	40	0.9	0.023	6.1	18	3.7
Глицерин	185	42	53	1.3	0.024	6.4	26	3.9

Примечание: $f_g = 1 / C_1$, $\tau_g = C_2 / (C_1 \cdot q)$.

Обратимся к модели делокализованных атомов [5]. С точки зрения этой модели параметры уравнения ВЛФ (5.3) имеют следующий физический смысл

$$C_1 = \frac{1}{f_g}, \quad C_2 = \frac{f_g}{\beta_f}, \quad (5.6)$$

причем произведение T_g и коэффициента теплового расширения флуктуационного объема при температуре стеклования $\beta_f = (df/dT)_{T=T_g}$ зависит только от доли флуктуационного объема f_g , замороженной при температуре стеклования,

$$\beta_f T_g = f_g \ln(1/f_g). \quad (5.7)$$

Нетрудно убедиться, что из соотношений (5.5)-(5.7) следует линейная корреляция между температурным интервалом δT_g и температурой стеклования T_g

$$\delta T_g = \frac{f_g}{\ln(1/f_g)} T_g, \quad (5.8)$$

поскольку $f_g \approx \text{const}$ у стекол одного класса. В самом деле, у ряда неорганических стекол и аморфных полимеров между δT_g и T_g наблюдается линейная корреляция (рис. 5.1).

Таким образом, в рамках модели делокализованных атомов уравнение стеклования получает следующую трактовку

$$q\tau_g = \frac{f_g}{\ln(1/f_g)} \cdot T_g.$$

Остановимся на установлении нового кинетического условия перехода жидкость–стекло, вытекающего из рассматриваемой модели.

Разделим обе части уравнения стеклования (5.1) на T_g и для δT_g учтем соотношение (5.8), тогда получим следующий обобщенный новый критерий стеклования

$$\frac{q}{T_g} \tau_g = C_g, \quad (5.9)$$

где величина C_g (в отличие от параметра $C = \delta T_g$, зависящего от природы стекол) является безразмерной практически универсальной постоянной (табл.5.1)

$$C_g = \frac{\delta T_g}{T_g} = \frac{f_g}{\ln(1/f_g)} \approx \text{const} \approx 0.007.$$

Равенство (5.9) можно рассматривать как обобщение работ Бартенева (1951, см. [2]), Волькенштейна–Птицына (1955, [8]), Шмельцера и др. (2016, [1]), посвященных релаксационным аспектам стеклования.

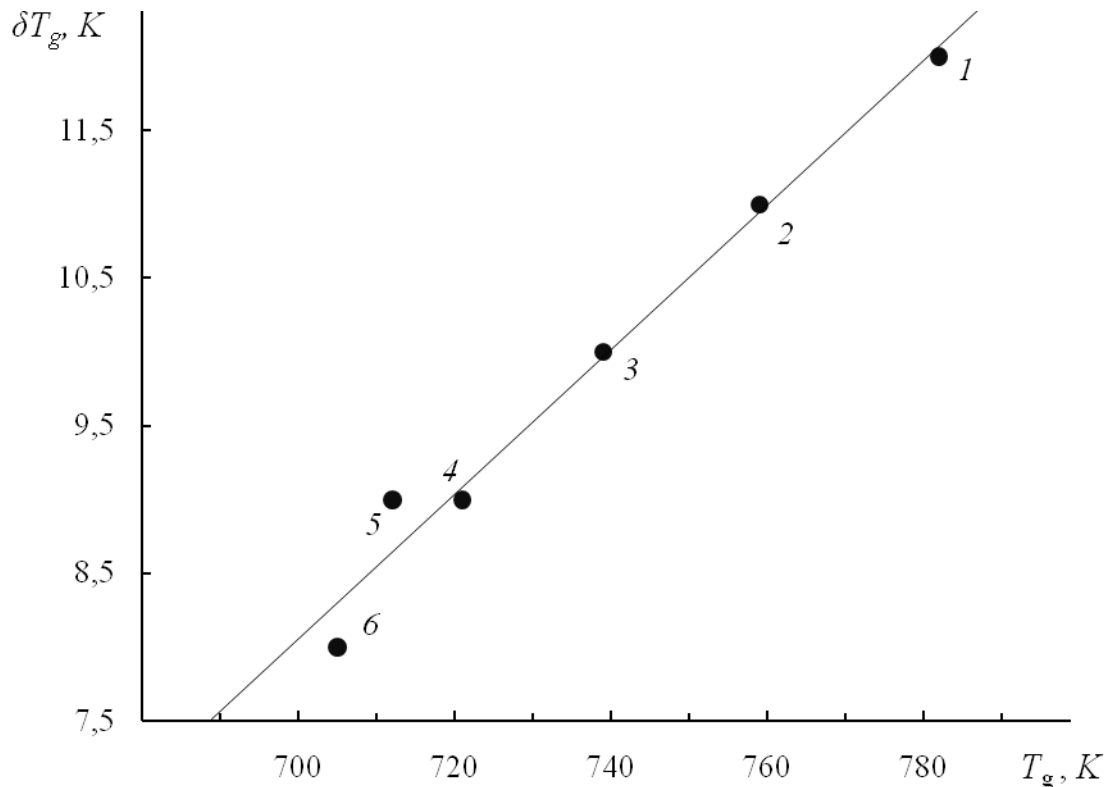


Рис. 5.1. Линейная корреляция между δT_g и T_g для натриево-силикатных стекол. Содержание Na_2O , мол. %: 1- 15, 2- 20, 3- 25, 4- 30, 5- 33, 6- 35.

Таким образом, с этих позиций стеклование жидкости представляет собой релаксационный процесс и подчиняется кинетическим закономерностям. В области перехода жидкость–стекло молекулярные перегруппировки становятся настолько медленными (время релаксации структуры τ оказывается настолько большим), что изменение структуры не

успевают следовать за изменением температуры. Поэтому в процессе стеклования решающую роль играет соотношение между временем релаксации, температурой стеклования и скоростью охлаждения расплава $q=(dT/dt)$.

Предлагаемый нами обобщенный критерий стеклования (5.9) можно сформулировать следующим образом: жидкость переходит в замороженное стеклообразное состояние, когда скорость её охлаждения q достигает определенной постоянной доли C_g от характерной скорости охлаждения $q_g=(T_g/\tau_g)$, тесно связанной со временем релаксации структуры τ_g при температуре стеклования T_g ,

$$\frac{q}{(T_g/\tau_g)} = C_g = \frac{f_g}{\ln(1/f_g)} \cong \text{const} \approx 7 \cdot 10^{-3}, \quad (5.10)$$

где f_g – объемная доля флуктуационного объема, замороженная при $T=T_g$ [$f_g \approx \text{const} \approx 0.025$ (табл. 3.1 и 3.2)].

Критерий (5.9) можно сформулировать также аналогичным, но несколько иным образом: жидкость переходит в стеклообразное состояние, когда время релаксации структуры достигает определенной доли C_g характерного времени изменения температуры $\tau_T = (T_g / q)$

$$\frac{\tau_g}{(T_g/q)} = C_g = \text{const} \approx 7 \cdot 10^{-3}, \quad (5.11)$$

Обобщенный критерий стеклования (5.9) с учетом $q=dT/dt$ можно записать в виде выражения, из которого определяется температура стеклования T_g ,

$$\left[\frac{1}{T} \left(\frac{dT}{dt} \right) \tau \right]_{T=T_g} = C_g, \quad C_g \approx \text{const} \approx 7 \cdot 10^{-3}. \quad (5.12)$$

В **шестой главе** обсуждается вязкость стекол и их расплавов. Вязкость является принципиально важным свойством, определяющим специфику стеклообразного состояния. Именно резкое повышение вязкости,

замедляющее кристаллизацию, способствует стеклованию жидкости [2,10-12]. В этой главе предлагается вывод уравнения вязкости стеклообразующих жидкостей, способного описать температурную зависимость вязкого течения в широком интервале, включающем область перехода жидкость–стекло и область повышенных температур,

$$\eta = \eta_0 \exp \left\{ \frac{\Delta F_\infty}{kT} + \left[\exp \left(\frac{\Delta \varepsilon_e}{kT} \right) - 1 \right] \right\}, \quad (6.1)$$

где ΔF_∞ – потенциал перескока атома (кинетической единицы) в новое положение, $\Delta \varepsilon_e$ – энергия делокализации атома, η_0 – предельная вязкость при $T \rightarrow \infty$.

Предполагается, что вероятность перехода кинетической единицы W из одного равновесного положения в другое определяется, во-первых, вероятностью локального конфигурационного изменения структуры W_1 у данной кинетической единицы и, во-вторых, вероятностью W_2 того, что она обладает энергией ΔF_∞ , достаточной для перескока в новое положение

$$W = W_1 \cdot W_2. \quad (6.2)$$

При повышенных температурах $W_1=1$ и молекулярная подвижность определяется вероятностью W_2

$$W_2 = \exp \left(- \frac{\Delta F_\infty}{kT} \right). \quad (6.3)$$

С понижением температуры, в области стеклования, в подвижности молекул существенную роль начинает играть вероятность локального конфигурационного изменения структуры W_1 , для которой в рамках модели делокализованных атомов нами получено выражение

$$W_1 = \exp \left\{ - \left[\exp \left(\frac{\Delta \varepsilon_e}{kT} \right) - 1 \right] \right\}. \quad (6.4)$$

Используя соотношения (6.3) и (6.4), а также известную связь между вязкостью и величиной W в соответствии с теорией Стокса-Эйнштейна

$$\eta \sim \frac{1}{W} = \frac{1}{W_1 \cdot W_2},$$

окончательно получили уравнение вязкости (6.1).

Показано, что это уравнение находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными. [Сангадиев С.Ш., Мункуева С.Б., Сандитов Д.С. Конфигурационно-активационная теория вязкого течения сильновязких жидкостей // Вестник БГУ. Химия. Физика. 2016. Вып.1. С.60-69; Мункуева С.Б. // Автореферат дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. Иркутск: ИГУ, 2016. 18 с.]

Седьмая глава посвящена исследованию взаимосвязи модуля упругости E и температуры стеклования T_g аморфных полимеров и стекол. Установлено, что между E и T_g наблюдается линейная корреляция (рис.7.1, 7.2, табл.7.1):

$$\frac{T_g}{E} \approx const. \quad (7.1)$$

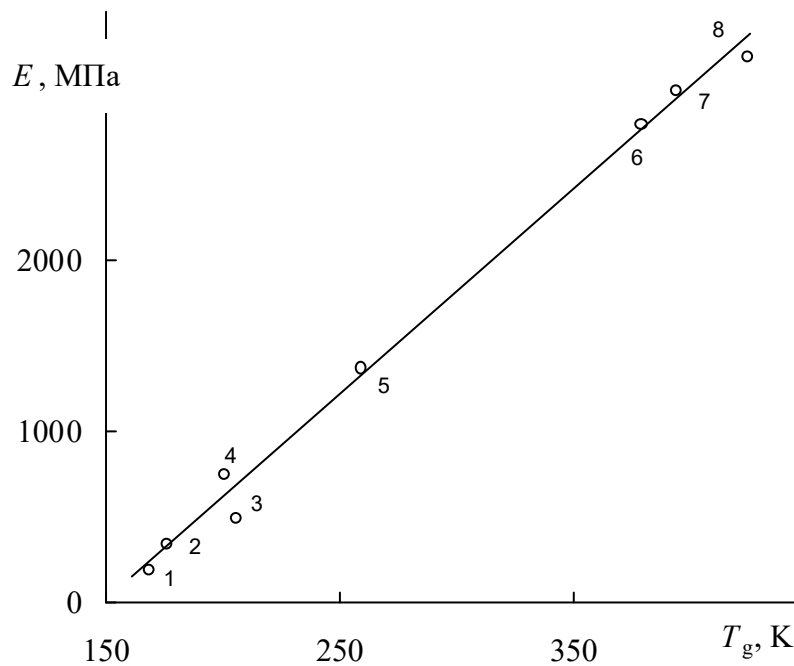


Рис.7.1. Линейная корреляция между модулем упругости E и температурой стеклования T_g аморфных полимеров. 1 – полибутадиев; 2 – фторпласт; 3 – полиэтилен высокой плотности; 4 – полиизопрен; 5 – полипропилен; 6 – полиметилметакрилат; 7 – эпоксидная смола; 8 – полиимид.

Таблица 7.1. Температура стеклования и модуль упругости калиево-силикатных стекол K_2O-SiO_2

Состав стекла. мол. %		μ	$E \cdot 10^{-10}$, Па	T_g , К	f_g	Δv_e , \AA^3	$\frac{T_g}{E} \cdot 10^8$, К/Па
K_2O	SiO_2						
16.7	83.3	0.236	5.09	766	0.030	11.2	1.5
18.8	81.2	0.244	4.95	760	0.029	11.3	1.5
21.4	78.6	0.254	4.80	745	0.029	10.8	1.5
26.9	73.1	0.275	4.46	733	0.028	11.0	1.6
28.7	71.3	0.281	4.34	728	0.028	10.8	1.7

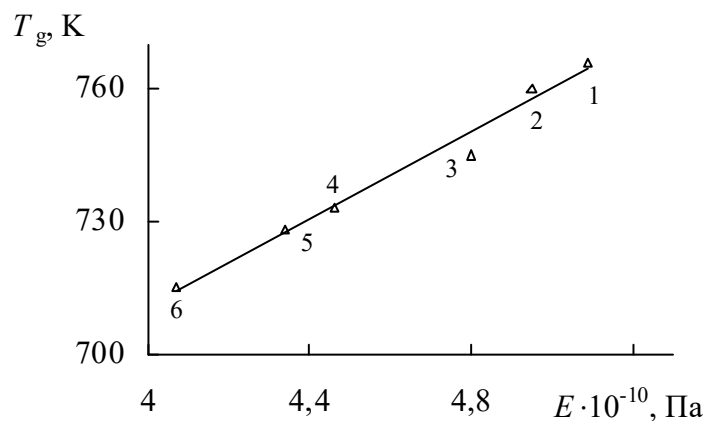


Рис.7.2. Корреляция между температурой стеклования T_g и модулем упругости E калиево-силикатных стекол K_2O-SiO_2 .

Содержание K_2O , мол. %: 1 – 16.7, 2 – 18.8, 3 – 21.4, 4 – 26.9, 5 – 28.7, 6 – 33.

Кратко остановимся на одном из вариантов интерпретации постоянства отношения $T_g/E \approx \text{const}$ (в рамках модели делокализованных атомов).

Разделив обе части равенства (4.2) на r_0^2 , приходим к заключению, что отношение (T_g/E) определяется главным образом предельным среднеквадратичным смещением атома $\langle \Delta r_m^2 \rangle$ и тесно связано с критерием размягчения стекла δ_g (см. (4.4))

$$\frac{kT_g}{Er_0^3} = \left\langle \frac{\Delta r_m^2}{r_0^2} \right\rangle = \delta_g^2 \approx \text{const}, \quad (7.2)$$

где r_0 – среднее межатомное расстояние, $r_0^3 \approx \Delta v_e \approx \text{const}$.

Таким образом, отношение T_g/E служит мерой деформации, характеризующей переход структуры стекла из упругого в вязкотекучее состояние.

Если в неорганических стеклах предельная деформация межатомной связи Δr_m имеет ионно-ковалентную природу, то в органических аморфных полимерах она по природе является межмолекулярной. Поэтому у них отношение $(T_g/E) \sim \Delta r_m$ достигает значительных величин. На это указывает тот факт, что объем делокализации атома у аморфных полимеров $\Delta v_e \approx (30-70)\text{\AA}^3$ существенно больше, чем у силикатных стекол $\Delta v_e \approx (6-8)\text{\AA}^3$.

В **восьмой главе** с привлечением модели делокализованных атомов рассмотрены ангармонизм и упругие свойства стеклообразных твердых тел. Обсуждается природа взаимосвязи между гармоническими (линейными) и ангармоническими (нелинейными) свойствами твердых тел.

1. Параметр Грюнайзена γ_D характеризует ангармонизм колебаний решетки и нелинейность силы межатомного взаимодействия:

$$\gamma_D = \frac{\beta BV}{C_V}, \quad (8.1)$$

где β – коэффициент объемного теплового расширения, B – упругий модуль объемного сжатия, V – молярный объем, C_V – молярная теплоемкость.

Наряду с уравнением Грюнайзена (8.1) существуют другие способы расчета. Опираясь на теорию упругости, молекулярную акустику и физику твердого тела, Беломестных и Теслева [13] получили соотношение

$$\gamma_D = \frac{3}{2} \left(\frac{1+\mu}{2-3\mu} \right), \quad (8.2)$$

которое позволяет рассчитывать γ_D по данным только о коэффициенте Пуассона μ . Примечательно то обстоятельство, что наблюдается удовлетворительное согласие между этим сравнительно простым соотношением и уравнением Грюнайзена (8.1) для различных кристаллов и стекол ([13], см. также: Сандитов Д.С., Беломестных В.Н. // ЖТФ. 2011. Т.81. №11).

Нами рассмотрена взаимосвязь между долей флуктуационного объема f_g , замороженной при температуре стеклования, и параметром Грюнайзена γ_D . Показано, что между ними наблюдается линейная корреляция для аморфных полимеров и неорганических стекол, хотя значения f_g и γ_D меняются в небольших пределах.

Связь ангармонизма с параметром модели делокализованных атомов f_g следует из самой сути модели, ибо делокализация атома сводится к его значительному смещению Δr_m , при котором нарушается линейная зависимость силы межатомного притяжения от смещения атома и проявляется ангармонизм колебаний решетки, мерой которого служит параметр Грюнайзена.

Формула Беломестных–Теслевой (8.2) однозначно связывает между собой линейную (гармоническую) величину μ с сугубо нелинейной (ангармонической) величиной γ_D . Встречаются другие подобные примеры, например, эмпирическое правило Баркера: $\beta^2 E = \text{const}$ [J. Appl. Phys. 1963]. С привлечением теоретических разработок Pineda (Phys. Rev. 2006. V.B73), Конторовой Т.А. (ЖТФ. 1958. Т.28. №8), Кузьменко В.А. (Киев, 1968) в данной главе обсуждается природа взаимосвязи между линейными и нелинейными величинами. Дается обоснование однозначной связи между коэффициентом Пуассона и параметром Грюнайзена.

2. Развито представление о том, что произведение плотности твердого тела ρ на квадрат средней квадратичной скорости волн деформации v_k^2 обладает характерными для упругих модулей признаками. Это произведение нами обозначено через K

$$K = \rho v_k^2$$

и названо эффективным (или характерным) модулем упругости (ЖТФ. 2013. Т.83. Вып.9). Величина v_k^2 для изотропных тел является инвариантом суммы квадратов скоростей распространения продольных (v_L) и поперечных (v_S) акустических волн [14]

$$v_k^2 = \frac{v_L^2 + 2v_S^2}{3}. \quad (8.3)$$

Рассмотрим формулу модуля объемного сжатия B кубических кристаллов

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}$$

и соотношение квадрата среднеквадратичной скорости звуковых волн v_k^2 [14], представленное нами в виде

$$\rho v_k^2 = \frac{C_{11} + 2C_{44}}{3},$$

где C_{11} , C_{12} и C_{44} – упругие постоянные 2-го порядка.

Мы обратили внимание на тот факт, что при выполнении условия Коши $C_{12}=C_{44}$, когда между однородно деформированными областями кубической решетки действуют центральные силы, величина $K=\rho v_k^2$ совпадает с модулем объемного сжатия $K=B$. Во всех других случаях произведение ρv_k^2 отлично от B .

Убедимся, что отношение B/K так же, как и отношения упругих модулей, является однозначной функцией коэффициента Пуассона μ . В самом деле, сравнение уравнений Беломестных–Теслевой (8.2) и Леонтьева [14]

$$\gamma_D = \frac{3}{2} \left[\frac{B}{\rho v_k^2} \right]$$

приводит к равенству, согласно которому отношение B/K является однозначной функцией коэффициента Пуассона

$$\frac{B}{K} = \frac{1+\mu}{2-3\mu}. \quad (8.4)$$

Нами показано, что для различных стекол и аморфных полимеров зависимость отношения B/K от $(1+\mu)/(2-3\mu)$ является линейной. В качестве примера на рис. 8.1 приводится такая зависимость для натриевоалюмо-силикатных стекол $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при различных содержаниях окислов.

Как и следовало ожидать, для исследованных нами аморфных

полимеров (табл.2.1) удовлетворительно выполняется данная зависимость (8.4) (рис.8.2).

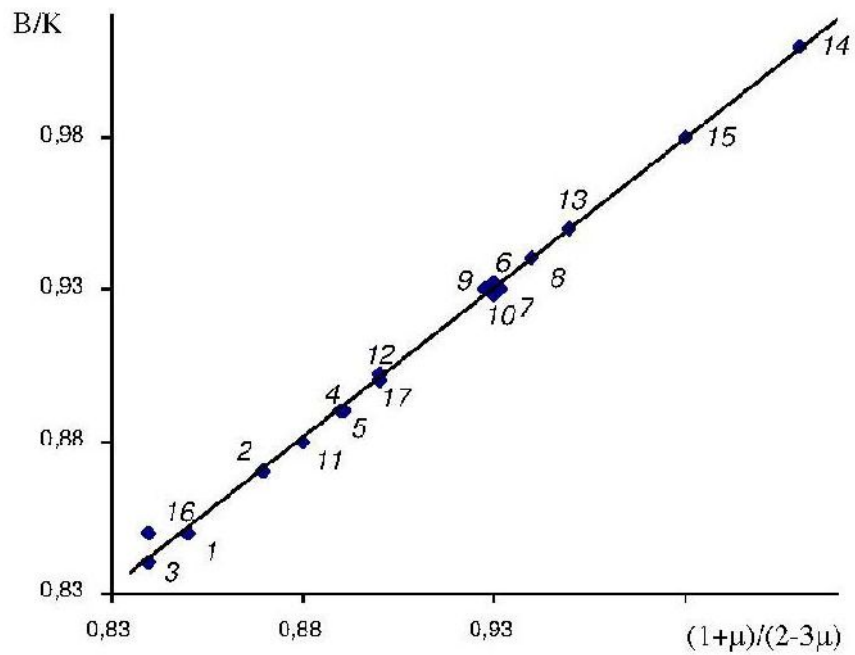


Рис.8.1. Линейная корреляция между отношением модуля объемного сжатия к эффективному модулю упругости V/K и функцией коэффициента Пуассона $(1+\mu)/(2-3\mu)$. Натриево-алюмо-силикатные стекла при различных содержаниях окислов [например, точка 3: $15\text{Na}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-75\text{SiO}_2$, мол. %].

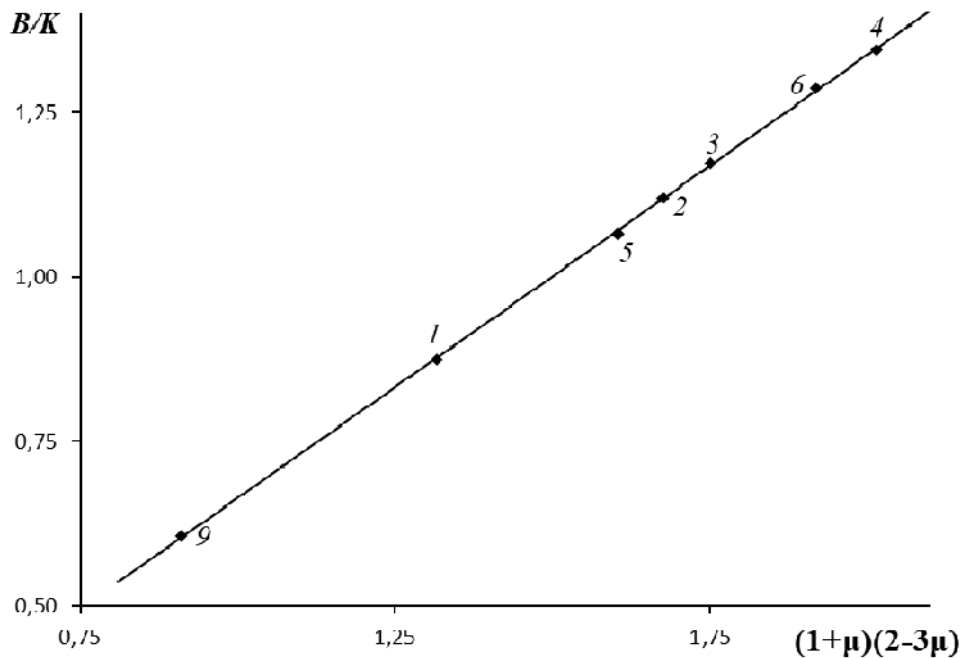


Рис.8.2. Зависимость отношения (V/K) от функции коэффициента Пуассона $(1+\mu)/(2-3\mu)$ для аморфных полимеров.

Номера точек соответствуют номерам полимеров (1-6) и листового стекла (9) в таблице 2.1.

Таким образом, величина $K = \rho v_k^2$ обладает общими признаками, характерными для упругих модулей. Во-первых, как и модуль сдвига, например, $G = \rho v_s^2$, эффективный упругий модуль K выражается через произведение плотности на квадрат скорости звука, во-вторых, при выполнении условия Коши он совпадает с модулем объемного сжатия B . В третьих, так же, как и отношения упругих модулей, отношение B/K оказывается однозначной функцией коэффициента Пуассона.

Характерной особенностью эффективного модуля упругости K является его связь с параметром Грюнайзена γ_D , которая следует из сравнения равенства (8.4) с формулой Беломестных–Теслевой (8.2),

$$K = \frac{3}{2} \left(\frac{B}{\gamma_D} \right). \quad (8.5)$$

Ангармонизм колебаний решетки и нелинейность силы межатомного взаимодействия проявляются, например, в пластической деформации стеклообразных твердых тел [15]. Предел текучести σ_y – напряжение, выше которого наблюдается пластичность стекла, является функцией отношения модуля упругости E к параметру Грюнайзена γ_D , аналогично отношению B/γ_D в равенстве (8.5),

$$\sigma_y = \frac{1}{6} \left(\frac{E}{\gamma_D} \right). \quad (8.6)$$

В процессе пластической деформации стеклообразных полимеров усиливается ангармонизм (растет γ_D) и снижаются потенциальные барьеры межмолекулярного происхождения в сравнении с недеформированным исходным состоянием, которое характеризуется межмолекулярным взаимодействием, определяемым модулем упругости E .

У стеклообразных твердых тел, у которых $\mu \approx \text{const}$, предел текучести пропорционален эффективному модулю упругости [см. (6.2), (8.5) и (8.6)]

$$\sigma_y = \left(\frac{1-2\mu}{3} \right) K. \quad (8.7)$$

Эффективный модуль упругости K оказывается полезным при

рассмотрении физико-механических свойств стеклообразных материалов с учетом ангармонизма колебаний решетки и нелинейности силы межатомного (межмолекулярного) взаимодействия.

3. Коэффициент Пуассона μ , который иногда называют коэффициентом поперечной деформации, равен отношению поперечной деформации тела к его продольному удлинению при одноосном растяжении $\mu = - (\Delta r/r)/(\Delta l/l)$. Как видим, в определении μ речь идет о «тихих» обычных упругих деформациях. Однако, как показано нами, величина μ оказывается тесно связанной с динамическими и критическими процессами.

Нами установлено, что относительная предельная деформация межатомной связи $(\Delta r_m/r_0)$ является однозначной функцией коэффициента Пуассона

$$\frac{\Delta r_m}{r_0} = \frac{2 - 3\mu}{9(1 + \mu)}. \quad (8.8)$$

Мы рассчитали по этой формуле величину $(\Delta r_m/r_0)$ для исследованных нами полимеров. Она колеблется в небольших пределах (табл.8.1): $(\Delta r_m/r_0) \approx 0,05 \div 0,08$ и согласуется с имеющимися данными [2,4]. Величина $(\Delta r_m/r_0)$ представляет собой деформацию, при которой достигается максимум силы межатомного (межмолекулярного) притяжения и происходит переход от упругой к неупругой деформации.

Таблица 8.1. Коэффициент Пуассона μ и рассчитанные на его основе предельная деформация межатомной связи $(\Delta r_m / r_0)$, критическая деформация сдвига ε_c и объемная плотность энергии межмолекулярного взаимодействия аморфных органических полимеров

Полимеры	μ	$\left(\frac{\Delta r_m}{r_0}\right)$	$\varepsilon_c = \frac{1}{mn}$	$\frac{U}{V}, \text{МПа}$
ПС	0.33	0.08	0.08	1845
ПЭТФ	0.38	0.07	0.06	2081
Пар	0.39	0.07	0.05	1650
МСП	0.40	0.06	0.05	1684
АВС	0.42	0.06	0.04	957
ПК	0.43	0.05	0.03	1039

Примечание: расшифровка названий полимеров даны в табл.2.1.

Остановимся на связи коэффициента поперечной деформации с потенциалом межатомного взаимодействия Ми: $U = -Ar^{-m} + Br^{-n}$, где r – расстояние между атомами, m и n – показатели, характеризующие силы притяжения и отталкивания атомов, соответственно, A и B – постоянные.

Немилов [16] для неорганических стекол различного состава установил соотношение, связывающее однозначно коэффициент Пуассона μ с произведением параметров потенциала Ми mn

$$\mu = \frac{mn - 3}{2mn + 3} \quad (8.9)$$

Лазаревым с соавторами [17] показано, что обратная величина произведения mn имеет смысл критической деформации ε_c , при которой твердое тело теряет устойчивость при сдвиге,

$$\varepsilon_c = \frac{1}{mn}. \quad (8.10)$$

При выводе этого равенства было использовано приближение упругоизотропного поликристаллического тела с модифицированным потенциалом Ми, который не связан с представлениями о парности и центральности межатомного взаимодействия [17].

Полагая применимыми указанные соотношения к исследуемым нами полимерным стеклам, по формуле (8.9) мы рассчитали для них произведение mn как функцию μ , а затем – критическую деформацию $\varepsilon_c = 1/mn$

$$\varepsilon_c = \frac{(1 - 2\mu)}{3(1 + \mu)}. \quad (8.11)$$

Результаты расчета (табл.8.1) по порядку величины близки к относительной предельной деформации межатомных связей ($\Delta r_m/r_0$).

Для объемного упругого модуля B для стекол справедливо соотношение Грюнайзена (см. [16])

$$B = \frac{mn}{9} \left(\frac{U}{V} \right).$$

Располагая данными о величинах B и mn , мы рассчитали объемную

плотность энергии межмолекулярного взаимодействия (U/V) для наших полимеров (табл.8.1).

Таким образом, величина μ оказывается однозначной функцией параметров, характеризующих динамические и критические процессы.

Среди работ, посвященных природе коэффициента Пуассона, заслуживает особого внимания подход Берлина, Ротенбурга и Басерста [18], где предложена модель случайно упакованных атомов в виде сфер, взаимодействующих друг с другом в месте контакта двумя видами сил: нормальных к плоскости контакта (центральных сил) и тангенциальных (сил трения), действующих по касательной к данной плоскости. Назовем ее моделью БРБ. Предполагается, что нормальные f_n и тангенциальные f_t силы пропорциональны соответствующим смещениям атома x_n и x_t из равновесного положения: $f_n = a_n x_n$, $f_t = a_t x_t$, где a_n и a_t – нормальная и тангенциальная жесткости, соответственно. Из модели БРБ следует, что коэффициент Пуассона определяется отношением этих сдвиговой и изгибной жесткостей $\lambda = a_t/a_n$ [18]

$$\mu = \frac{1 - \lambda}{4 + \lambda}. \quad (8.12)$$

Важно то, что в эту формулу входит микроскопический параметр λ . Нами показано, что анализ содержания λ дает важную информацию о природе коэффициента поперечной деформации. В частности, нами установлено, что в уравнении БРБ (8.12) в неявном виде заложена зависимость коэффициента Пуассона от ангармонизма: $\lambda = (1.5 - \gamma_D)/\gamma_D$. В аморфных органических полимерах на коэффициент Пуассона μ заметное влияние оказывают боковые разветвления основной цепи макромолекулы («боковые привески» главной цепи). Минимальными значениями μ и γ_D обладает полиэтилен, у которого роль «боковой привески» выполняет легкий атом водорода. Замещение атомов водорода более крупными и тяжелыми атомами фтора при переходе от полиэтилена к политетрафторэтилену приводит к росту ангармонизма (γ_D) и соответственно увеличению μ .

При замещении легких атомов более крупными и тяжелыми атомами на боковых (а также концевых) участках цепей макромолекул усиливается нелинейность силы межмолекулярного взаимодействия и ангармонизм колебаний решетки (γ_D), что снижает относительную сдвиговую жесткость связей λ . В свою очередь снижение λ приводит к возрастанию коэффициента Пуассона μ . В диссертации приводятся другие подобные примеры.

Девятая глава посвящена рассмотрению эффекта пластичности стекол в рамках модели делокализованных атомов.

Под действием механического напряжения, превышающего некоторый порог – предел текучести σ_y , в стеклах различных классов [2, 15, 19-22] возникает деформация, которая после снятия внешнего напряжения может сохраняться сколь угодно долго. Однако примечательно то обстоятельство, что при нагревании (ниже и вблизи T_g) данная деформация релаксирует практически до исчезновения.

Пластичность хрупких неорганических стекол удобно изучать методом микротвердости. При вдавливании алмазной пирамидки Виккерса (и других заостренных инденторов) в силикатное стекло образуется пластичный микроотпечаток (при 20 °С). При этом микротвердость по Виккерсу H_v у силикатных, германатных и других неорганических стекол служит пределом текучести $H_v \approx \sigma_y$.

Предлагаемое нами представление о том, что элементарный акт пластической деформации стекол сводится к делокализации атома (кинетической единицы), находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными: расчеты предела текучести и энергии активации этой деформации согласуются с экспериментом. Энергия активации пластической деформации силикатных стекол $\Delta u \approx 20$ кДж/моль совпадает с энергией делокализации атома у этих стекол $\Delta u \approx \Delta \epsilon_e$ (отнесенной к молю).

Предел текучести σ_y имеет смысл напряжения, необходимого для предельного смещения (делокализации) кинетической единицы. По величине

он совпадает с внутренним давлением $p_i = \Delta\varepsilon_e/\Delta v_e$, против которого совершается работа делокализации атома. Принимая во внимание $\sigma_y = p_i$ и соотношение для энергии делокализации атома $\Delta\varepsilon_e$ [5]

$$\Delta\varepsilon_e = RT_g \ln(1/f_g), \quad (9.1)$$

приходим к заключению о линейной корреляции между пределом текучести σ_y и температурой размягчения (температурой стеклования) T_g

$$\sigma_y = \frac{R \ln(1/f_g)}{\Delta v_e} T_g, \quad (9.2)$$

поскольку у стекол одного типа в данном выражении $f_g \approx const$ и $\Delta v_e \approx const$ [5]. В самом деле, у ряда аморфных полимеров между σ_y и T_g обнаруживается линейная корреляция [15]. Как видно из рис. 9.1, микротвердость (предел текучести) халькогенидных стекол также линейно зависит от температуры стеклования T_g .

Таким образом, предлагаемый подход предсказывает наличие линейной корреляции между пределом текучести и температурой размягчения стекол.

Скорость термостимулированной релаксации деформированных стеклообразных полимеров i как функция температуры и давления подчиняется экспоненциальной зависимости [20]

$$i = A \exp\left(-\frac{\Delta u + p\Delta v_y}{kT}\right). \quad (9.3)$$

Для эпоксидного аморфного полимера получено следующее значение активационного объема данного релаксационного процесса $\Delta v_y = (55 \pm 8) \text{ \AA}^3$. В рамках модели делокализованных атомов скорость термостимулированной релаксации деформированного стекла (9.3) определяется скоростью изменения числа делокализованных атомов в данном процессе

$$i \sim (dN_e/dt),$$

откуда зависимость (9.3) выводится из уравнения модели (3.2). При этом активационный объем Δv_y получает следующую трактовку: $\Delta v_y = \Delta v_e$. У сетчатых эпоксидных полимеров типа модифицированной эпоксидной смолы

ЭД-16 значения объема делокализации атома $\Delta v_e \approx 45 - 74 \text{ \AA}^3$, рассчитанные по формуле модели (4.3), имеют такой же порядок величины, что и приведенное выше значение активационного объема Δv_y . Для указанных эпоксидных полимеров для расчета Δv_e приняты данные [Филянов Е.М. // ВМС. 1987]: $T_g = 358 \text{ K}$, $\mu = 0.33 - 0.37$, $E = (28 - 35) \cdot 10^8 \text{ Па}$.

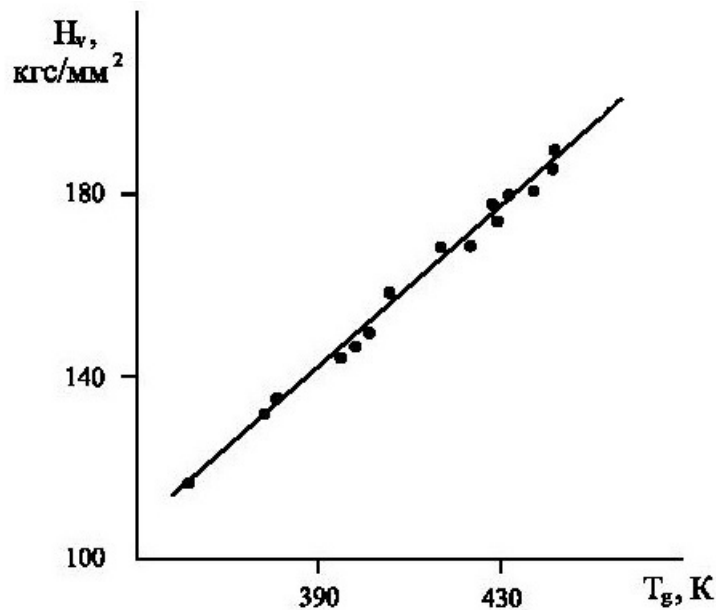


Рис.9.1. Корреляция между микротвердостью H_v и температурой стеклования T_g халькогенидных стекол системы мышьяк-теллур-галлий при различных содержаниях компонентов (Дунаев А.А., Борисова З.У. и др. ФХС, 1980).

Нами развито представление, что пластическая деформация неорганических стекол под действием механического напряжения при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ и их размягчение при нагревании в области $T=T_g$ характеризуются одним и тем же молекулярным механизмом, а именно делокализацией мостикового атома.

В разделе 9.6 данной главы диссертации обсуждается пластичность стекол с привлечением результатов компьютерного моделирования. Олейник Э.Ф. с соавторами (см. обзор [21]) в результате экспериментальных исследований и компьютерного моделирования последовательно развивают представление о том, что пластическая деформация стекол и её

термостимулированная релаксация связаны с зарождением под напряжением специфических мелкомасштабных дефектов – элементарных сдвигов, получивших название «сдвиговые трансформации» [21, 22], и с их релаксацией при нагревании ниже и вблизи температуры стеклования. Они образуются в малых объемах и создают локальную пластическую деформацию. Их накопление ведет к появлению остаточной макроскопической пластической деформации. На наш взгляд, «делокализацию атома» в модели делокализованных атомов можно рассматривать как один из возможных вариантов «сдвиговой трансформации».

Представляет интерес работа Бэнзайн (Benzine O., Adv. Science, 2018), где локальную пластичность сравнивают с другим универсальным для стекол явлением – наличием в спектре комбинационного рассеяния света низкочастотного бозонного пика, который связывают с радиусом корреляции неупорядоченной структуры стекол $R_c = v_s / \omega_m$, где v_s – скорость звука, ω_m – частота, соответствующая данному пику [11, 23]. Прослеживается определенная связь между энергией делокализации атома $\Delta\varepsilon_e$ и частотой максимума ω_m : $\Delta\varepsilon_e = C \cdot h \cdot \omega_m$, C – коэффициент пропорциональности, h – постоянная Планка. Так, линейная корреляция между ω_m и T_g [11] находится в согласии с линейной корреляцией между $\Delta\varepsilon_e$ и T_g [5] (см. (9.1)). Бозонный пик характеризуется низкой энергией активации, близкой к $\Delta\varepsilon_e$.

В целом необходимо отметить, что природа эффекта пластичности стеклообразных систем остается до конца нерешенной проблемой, несмотря на многочисленные исследования (Argon A.S., Bridgman P.W., Simon I.J., Show T.S., Mackenzie J.D., Benzine O., Bowden P.B., Komine N., Perez J., Falk M.L., Langer J.S., Александров А.П., Лазуркин Ю.С., Олейник Э.Ф., Руднев С.Н., Саламатина О.П., Бартенев Г.М., Разумовская И.В., Мазо М.А., Берлин А.А., Аржаков М.С., Луковкин Г.М., Степанов В.А., Синани А.Б., Волынский А.Л. и др.).

Заключительные замечания

В рамках одной диссертации трудно охватить все аспекты перехода жидкость–стекло и вязкоупругих свойств аморфных веществ. Поэтому в работе приняты определенные ограничения. Из разнообразных высокомолекулярных и низкомолекулярных аморфных веществ выбраны в качестве объектов исследований главным образом неорганические (силикатные, германатные, фосфатные, боратные) стекла, небольшой класс органических аморфных полимеров и металлических стекол.

Из различных процессов структурной релаксации в неупорядоченных системах рассмотрены в основном релаксационные процессы в области стеклования жидкостей и ниже этой области в интервале от комнатной температуры (20 °С) до температуры стеклования. Лишь вязкое течение стеклообразующих расплавов исследовано при повышенных температурах выше T_g .

При анализе и интерпретации полученных результатов использована в основном модель делокализованных атомов, развиваемая в БГУ имени Доржи Банзарова, хотя известно большое количество теоретических разработок (теорий, моделей) по процессу стеклования и вязкоупругим свойствам стекол и их расплавов. Они отражены кратко в обзорной главе.

В обзорной части отражены не все исследования по тематике диссертации, заслуживающие внимания. Большая часть исследований процессов структурной релаксации в области стеклования и ниже этой области проведены на макроуровне такими макроскопическими методами как дилатометрия, визкозиметрия и т.д.

Одной из причин того, что в настоящее время отсутствует достаточно адекватное общепризнанное теоретическое описание процессов структурной релаксации в стеклообразных системах, является практическое отсутствие экспериментальной информации об указанных процессах на микроскопическом уровне. Вопрос о микроскопической природе процессов релаксации структуры в неупорядоченных системах, несмотря на многочисленные

исследования, остается невыясненным.

В связи с этим представляет несомненный интерес исследования релаксационных процессов в неупорядоченных твердотельных средах на микроуровне, проводимые в Институте спектроскопии РАН (г. Троицк, Московская область) и в Московском педагогическом государственном университете (г. Москва) [24-26]. В этих научных учреждениях с привлечением спектроскопии одиночных молекул и методики температурных циклов разработан способ, позволяющий проводить исследования микроскопической природы структурных релаксационных процессов в широком температурном интервале от нескольких градусов Кельвина до температуры стеклования.

Разработанная методика позволяет исследовать локальные модификации структуры и параметров низкоэнергетических элементарных возбуждений. Показано, что локальные релаксационные процессы могут приводить к необратимым изменениям индивидуальных параметров одиночных низкоэнергетических элементарных возбуждений – двухуровневых систем и квазилокализованных низкочастотных колебательных мод [24].

Основные результаты и выводы

1. В результате интерпретации в рамках модели делокализованных атомов и модификации основного уравнения стеклования получено новое условие для перехода жидкости в стекло, устанавливающее взаимосвязь времени структурной релаксации, скорости охлаждения расплава и температуры стеклования.

2. Предложен новый способ расчета полосы температур δT_g , характеризующей интервал перехода от жидкости к стеклу в процессе её охлаждения. Проведен расчет δT_g для различных классов аморфных веществ: неорганических стекол, органических аморфных полимеров и металлических аморфных сплавов (металлических стекол). Относительный интервал температур ($\delta T_g/T_g$), является однозначной функцией доли флуктуационного

объема f_g , замороженной при температуре стеклования T_g . В свою очередь величина f_g служит характеристикой состояния замороженной неравновесной аморфной системы.

3. Установлено постоянство отношения температуры стеклования к модулю упругости: $(T_g/E) \cong \text{const}$ (у стекол одного класса). Из модели делокализованных атомов следует, что отношение (T_g/E) определяется предельной межатомной деформацией, ответственной за размягчение стекла.

Показано, что при температуре T_g отношение среднеквадратичного смещения атома к среднему межатомному расстоянию является универсальной постоянной. Размягчение стекол обусловлено возникновением колебательной неустойчивости атомов в узлах решетки.

4. Делокализация атома – его предельное смещение из локального равновесного положения – служит элементарным актом пластической деформации стеклообразных систем. Развито представление, что пластическая деформация стекла при 20°C и его размягчение при нагревании в области стеклования определяются одним и тем же молекулярным механизмом, а именно делокализацией атома.

5. Показано, что произведение плотности на квадрат среднеквадратичной скорости волн деформации обладает свойствами, характерными для упругих модулей. Это произведение названо эффективным модулем упругости. Его характерной особенностью является связь с параметром Грюнайзена. Он может быть использован при рассмотрении физико-механических свойств стекол с учетом ангармонизма колебаний решетки и нелинейности силы межатомного взаимодействия.

6. Разработан новый подход к интерпретации свободного объема аморфных веществ. Показано, что молекулярно-кинетические процессы в жидкостях, аморфных полимерах и стеклах зависят не от вандерваальсова свободного объема – «пустого пространства между атомами», а от флуктуационного свободного объема, который совпадает с флуктуационным объемом, обусловленным делокализацией атомов.

7. Впервые показано, что доля флуктуационного объема f_g металлических стекол, замороженная при температуре стеклования, имеет такое же значение, как и у аморфных полимеров и неорганических стекол. Этот факт подтверждает представление, что основные закономерности стеклования в качественном отношении одинаковы для аморфных веществ независимо от их природы.

8. Получено уравнение вязкости, способное описать температурную зависимость вязкого течения стеклообразующих жидкостей в широком интервале температур, включающем область стеклования и область повышенных температур.

Список основных публикаций по теме диссертации

Статьи в рецензируемых журналах из перечня ВАК

1. Сангадиев, С.Ш. Расчет параметра Грюнайзена натриевогерманатных и ванадиевофосфатных стекол / С.Ш. Сангадиев, Д.С. Сандитов // Физика и химия стекла. - 1996. - Т.22. - №5. - С.660-662.
2. Сандитов, Д.С. О взаимосвязи модуля упругости стеклообразных твердых тел и температуры стеклования расплавов / Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев, Г.В. Козлов // Физика и химия стекла. - 1998. - Т.24. - №6. - С.758-766.
3. Сандитов, Д.С. Условие стеклования в теории флуктуационного свободного объема и критерий плавления Линдемана / Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев // Физика и химия стекла. - 1998. - Т.24. - №4. - С.417-428.
4. Сандитов, Д.С. Коэффициент Пуассона и флуктуационный свободный объем аморфных полимеров и стекол / Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев // Высокмолекулярные соединения. Серия А. - 1998. - Т.40. - №12. - С.1996-2003.

5. Сандитов, Д.С. Коэффициент Пуассона и среднеквадратичные смещения атомов неорганических стекол / Д.С. Сандитов, М.А. Хинданов, С.Ш. Сангадиев // Физика и химия стекла. - 1998. - Т.24. - №6. - С.752-757.
6. Сандитов, Д.С. О внутреннем давлении и микротвердости неорганических стекол / Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев // Физика и химия стекла. - 1998. - Т.24. - №6. - С.741-751.
7. Сандитов Д.С. Новый подход к интерпретации флуктуационного свободного объема аморфных полимеров и стекол / Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев // Высокомолекулярные соединения. Серия А. - 1999. - Т.41. - №6. - С.977-1000.
8. Сандитов, Б.Д. Интерпретация зависимости температуры стеклования от давления в рамках теории флуктуационного свободного объема / Б.Д. Сандитов, С.С. Бадмаев, С.Ш. Сангадиев, Д.С. Сандитов // Физика и химия стекла. - 1999. - Т.25. - №4. - С.417-423.
9. Сандитов, Д.С. Расчет коэффициента поверхностного натяжения силикатных стекол в рамках дырочной модели / Д.С. Сандитов, С.С. Бадмаев, С.Ш. Сангадиев // Физика и химия стекла. - 1999. - Т.25. - №6. - С.699-702.
10. Сандитов, Д.С. Флуктуационный свободный объем металлических стекол / Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев, Б.Д. Сандитов // Физика и химия стекла. - 2000. - Т.26. - №1. - С.84-90.
11. Сандитов, Д.С. Дырочно-кластерная модель стеклообразных твердых тел и их расплавов / Д.С. Сандитов, Ш.Б. Цыдыпов, С.Ш. Сангадиев, Б.Д. Сандитов // Физика и химия стекла. - 2000. - Т.26. - №3. - С.322-325.
12. Сангадиев, С.Ш. Микротвердость и пластическая деформация стекла при микровдавливании / С.Ш. Сангадиев, Д.С. Сандитов, В.В. Мантатов // Физика и химия стекла. - 2004. - Т.30. - №5. - С.565-571.
13. Сандитов, Д.С. О релаксационной теории стеклования жидкостей / Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев, Д.Н. Цыденова // Журнал физической химии. - 2006. - Т.80. - №4. - С.737-742.

14. Сандитов, Б.Д. О молекулярной подвижности в аморфных полимерах, неорганических стеклах и металлических аморфных сплавах в области стеклования / Б.Д. Сандитов, С.Ш. Сангадиев, Д.С. Сандитов // Высокомолекулярные соединения. Серия А. - 2006. - Т.48. - №12. - С.2129-2137.
15. Сандитов, Б.Д. Время релаксации и скорость охлаждения жидкости в области стеклования / Б.Д. Сандитов, С.Ш. Сангадиев, Д.С. Сандитов // Физика и химия стекла. - 2007. - Т.33. - №5. - С.615-627.
16. Сангадиев, С.Ш. Ангармонизм колебаний решетки и скорости распространения акустических волн в квазиизотропных твердых телах / С.Ш. Сангадиев, Д.С. Сандитов, А.А. Машанов, Б.Д. Сандитов // Журнал технической физики. - 2011. - Т.81. - №5. - С.44-48.
17. Сангадиев, С.Ш. Флуктуационный объем аморфных веществ и его зависимость от скорости охлаждения расплава / С.Ш. Сангадиев // Журнал физической химии. - 2012. - Т.86. - №8. - С.716-718.
18. Сангадиев, С.Ш. Ангармонизм колебаний решетки и флуктуационный объем аморфных веществ / С.Ш. Сангадиев, Д.С. Сандитов // Журнал физической химии. - 2012. - Т.86. - №7. - С.1291-1293.
19. Сандитов, Д.С. Параметр Грюнайзена и скорости распространения акустических волн в стеклообразных твердых телах / Д.С. Сандитов, С.Б. Мункуева, Д.З. Батлаев, С.Ш. Сангадиев // Физика твердого тела. - 2012. - Т.54. - Вып.8. - С.1540-1544.
20. Сандитов, Б.Д. Взаимосвязь модуля упругости и температуры размягчения стекол в модели делокализованных атомов / Б.Д. Сандитов, С.Ш. Сангадиев, Д.С. Сандитов // Журнал экспериментальной и теоретической физики. - 2012. - Т.142. - Вып.3(9). - С.498-510.
21. Сандитов, Д.С. Параметр Грюнайзена и флуктуационный объем аморфных полимеров и стекол / Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев, Б.Д. Сандитов // Физика и химия стекла. - 2013. - Т.39. - №4. - С.553-564.

22. Сандитов, Д.С. Упругие модули и коэффициент Пуассона аморфных полимеров и стекол / Д.С. Сандитов, П.Д. Голубь, С.Ш. Сангадиев // Журнал технической физики. - 2013. - Т.83. - Вып.9. - С.154-156.
23. Сандитов, Д.С. Критерий стеклования и скорость охлаждения стеклообразующих жидкостей / Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев, В.Б. Шагдаров // Физика и химия стекла. - 2014. - Т.40. - №4. - С.402-407.
24. Сандитов, Д.С. Температура стеклования и скорость охлаждения расплава / Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев, М.В. Дармаев // Физика твердого тела. - 2016. - Т.58. - Вып.10. - С.2005-2007.
25. Сангадиев, С.Ш. Образование дырки и делокализация атома в жидкостях, аморфных полимерах и стеклах / С.Ш. Сангадиев, А.А. Машанов, Д.С. Сандитов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. - 2018. - Т.15. - №1. - С.31-36.
26. Сандитов, Б.Д. Анализ напряженного состояния и пластической деформации аморфных полимеров и стекол при микровдавливании / Б.Д. Сандитов, С.Ш. Сангадиев, В.В. Мантатов, Д.С. Сандитов // Деформация и разрушение материалов. - 2006. - №10. - С.41-45.
27. Сандитов, Б.Д. Анггармонизм и пластичность аморфных полимеров и стекол / Б.Д. Сандитов, С.Ш. Сангадиев, В.В. Мантатов, Д.С. Сандитов // Деформация и разрушение материалов. - 2006. - №12. - С.2-8.
28. Сандитов, Д.С. Пластичность и вязкость стеклообразных материалов / Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев, Б.Д. Сандитов // Деформация и разрушение материалов. - 2013. - №3. - С.2-7.
29. Сангадиев, С.Ш. Упругие модули и коэффициент Пуассона аморфных органических полимеров / С.Ш. Сангадиев, М.В. Дармаев, Д.С. Сандитов // Высокомолекулярные соединения. Серия А. - 2020. - Т.62. - №3. - С.170-180.
30. Сандитов, Д.С. Обобщенный кинетический критерий перехода жидкость–стекло / Д.С. Сандитов, В.В. Мантатов, С.Ш. Сангадиев // Физика твердого тела. - 2020. - Т.62. - Вып.10. - С.1706-1709.

31. Sanditov, D.S. A new approach to the criterion of the liquid-glass transition // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering / D.S. Sanditov, S.Sh. Sangadiev, M.V. Darmaev - 1000 (2020) 012003. doi:10.1088/1757-899X/1000/1/012003.
32. Сангадиев, С.Ш. Определение параметров уравнения Фогеля-Фульчера-Таммана для температурной зависимости вязкости в области перехода жидкость-стекло / С.Ш. Сангадиев, С.Б. Мункуева, Д.С. Сандитов // Вестник БГУ. Химия. Физика. - 2009. - Вып.3. - С.153-157.
33. Сандитов, Д.С. Полуквантовая теория стеклования жидкостей / Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев, Б.Д. Сандитов // Вестник БГУ. Химия. Физика. - 2010. - Вып.3. - С.103-117.
34. Сангадиев, С.Ш. Новый параметр теории упругости / С.Ш. Сангадиев, Д.З. Батлаев, Д.С. Сандитов // Вестник БГУ. Химия. Физика. - 2011. - Вып.3. - С.184-189.
35. Сандитов, Д.С. Модель возбужденного состояния и дырочная теория жидкостей и стекол / Д.С. Сандитов, В.В. Мантатов, С.Ш. Сангадиев // Вестник БГУ. Химия. Физика. - 2011. - Вып.3. - С.144-160.
36. Сандитов, Б.Д. Вывод уравнения вязкости в рамках модели возбужденного состояния / Б.Д. Сандитов, С.Ш. Сангадиев // Вестник БГУ. Химия. Физика. - 2012. - Вып.3. - С.140-141.
37. Сангадиев, С.Ш. Энергия возбуждения атома в стеклах / С.Ш. Сангадиев // Вестник БГУ. Химия. Физика. - 2012. - Вып.3. - С.141-145.
38. Сангадиев, С.Ш. Физический смысл параметров уравнения Бартенева для зависимости температуры стеклования от скорости охлаждения / С.Ш. Сангадиев, Б.Д. Сандитов, В.Б. Шагдаров, Д.С. Сандитов // Вестник БГУ. Химия. Физика. - 2012. - Вып.3. - С.148-151.
39. Батлаев, Д.З. Критическое смещение атома и коэффициент Пуассона неорганических стекол / Д.З. Батлаев, С.Ш. Сангадиев, В.В. Мантатов, Д.С. Сандитов // Вестник БГУ. Химия. Физика. - 2012. - Вып.3. - С.154-157.

40. Шагдаров, В.Б. О природе скачка коэффициента теплового расширения стекол при переходе жидкость–стекло / В.Б. Шагдаров, Д.З. Батлаев, С.Ш. Сангадиев, С.Б. Мункуева // Вестник БГУ. Химия. Физика. - 2012. - Вып.3. - С.151-154.
41. Сандитов, Д.С. Интерпретация перехода жидкость–стекло в рамках квантовой механики / Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев, Б.С. Сыдыков // Вестник БГУ. Химия. Физика. - 2013. - Вып.3. - С.124-129.
42. Сангадиев, С.Ш. Взаимосвязь температуры стеклования и параметра уравнения Вильямса-Ландела-Ферри / С.Ш. Сангадиев, Б.С. Сыдыков, Д.С. Сандитов // Вестник БГУ. Химия. Физика. - 2014. - Вып.3. - С.117-122.
43. Бадмаев, С.С. Температурно-временная зависимость молекулярной подвижности аморфных веществ в области стеклования / С.С. Бадмаев, С.Ш. Сангадиев, Д.С. Сандитов // Вестник БГУ. Химия. Физика. - 2015. - Вып.3. - С.123-131.

Публикации в других изданиях (сборниках статей, материалах конференций)

44. Сангадиев, С.Ш. Конфигурационно-активационная теория вязкого течения сильновязких жидкостей / С.Ш. Сангадиев, С.Б. Мункуева, Д.С. Сандитов // Вестник БГУ. Химия. Физика. - 2016. - Вып.1. - С.60-69.
45. Сангадиев, С.Ш. О молекулярной подвижности в жидкостях и стеклах / С.Ш. Сангадиев, А.А. Машанов, Д.С. Сандитов // Вестник БГУ. Химия. Физика. - 2017. - Вып.1. - С.41-45.
46. Сангадиев, С.Ш. Термодинамический и решеточный параметры Грюнайзена фосфатных и германатных стекол. В кн.: Научные труды молодых ученых. Часть 1. / С.Ш. Сангадиев - Улан-Удэ: БГУ, 1996. - С.6-10.
47. Сангадиев, С.Ш. Ультразвуковая установка для исследования упругих свойств полимеров. В кн.: Научные труды молодых ученых. Часть 1. /

- С.Ш. Сангадиев, Ш.Б. Цыдыпов - Улан-Удэ: Изд-во Бурятского гос. ун-та, 1996. - С.15-18.
48. Сангадиев, С.Ш. Определение упругих постоянных аморфных полимеров методом молекулярной акустики. В кн.: Сборник научных трудов. Серия Физико-математические науки. Часть 2. Физика / С.Ш. Сангадиев - Улан-Удэ: Изд-во Восточносибирского гос. технологич. ун-та, 1998. - С.82-86.
49. Сангадиев, С.Ш. О влиянии ионов металлов на ангармонизм колебаний квазирешетки неорганических полимерных систем. В кн.: Сборник трудов молодых ученых Байкальского региона. Физика. Химия / С.Ш. Сангадиев - Улан-Удэ: Изд-во Бурятского гос. ун-та, 1999. - С.5-9.
50. Сангадиев, С.Ш. Критерий плавления Линдемана и условие стеклования жидкостей. В кн.: Тезисы докладов I региональной конференции по фундаментальным и прикладным проблемам физики / С.Ш. Сангадиев, Д.С. Сандитов, В.В. Мантатов - Улан-Удэ: Изд-во Бурятского научного центра СО РАН, 1999. - С.88-89.
51. Сангадиев, С.Ш. Вывод соотношения, связывающего условие стеклования жидкости с критерием плавления кристаллов. В кн.: Сборник трудов молодых ученых Байкальского региона. Физика. Химия / С.Ш. Сангадиев, С.С. Бадмаев - Улан-Удэ: Изд-во Бурятского гос. ун-та, 1999. - С.14-21.
52. Сангадиев, С.Ш. Дырочно-кластерная модель и универсальные свойства стеклообразных твердых тел и их расплавов. В кн.: Материалы Второй Байкальской школы по фундаментальной физике. Т.2. / С.Ш. Сангадиев, Д.С. Сандитов, Ш.Б. Цыдыпов, Б.Д. Сандитов - Иркутск: СиЛаП, 1999. - С.349-356.
53. Сангадиев, С.Ш. Параметры теории свободного объема металлических стекол. В кн.: Материалы Второй Байкальской школы по фундаментальной физике. Т.2. / С.Ш. Сангадиев, С.С. Бадмаев, А.Б. Баинова - Иркутск: СиЛаП, 1999. - С.340-346.

54. Сангадиев, С.Ш. Дырочно-кластерная модель стеклообразных твердых тел и их расплавов. В кн.: Тезисы докладов международной конференции «Стекла и твердые электролиты» / С.Ш. Сангадиев, Д.С. Сандитов, Ш.Б. Цыдыпов, Б.Д. Сандитов - С.–Петербург: Изд-во С.–Петербургского гос. ун-та, 1999. - С.13.
55. Дармаев, М.В. Анггармонизм колебаний решетки стеклообразных твердых тел и температура стеклования. В кн.: Наноматериалы и технологии. Сборник трудов II научно-практической конференции с международным участием / М.В. Дармаев, С.Ш. Сангадиев, С.С. Бадмаев - Улан-Удэ: БГУ, 2009. - С.68-73.
56. Сангадиев, С.Ш. Среднеквадратичная скорость волн деформации и усредненный модуль объемного сжатия твердых тел. В кн.: Наноматериалы и технологии. Сборник трудов III всероссийской научной конференции с международным участием / С.Ш. Сангадиев, Б.Д. Сандитов, Д.З. Батлаев - Улан-Удэ: БГУ, 2010. - С.123-125.
57. Сандитов, Д.С. Упругие характеристики оптических стеклообразных материалов. В кн.: Материалы Всеросс. научной конф. с международным участием «II Байкальский материаловедческий форум». Часть I / Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев, М.В. Дармаев, Б.С. Сыдыков - Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2015. - С.103-105.
58. Сангадиев, С.Ш. Свободный объем аморфных веществ в модели делокализованных атомов. В кн.: Сборник трудов Китайско-Монгольско-Российской международной научно-практ. конференции «Наноматериалы и технологии – VI» / С.Ш. Сангадиев, Д.С. Сандитов, В.В. Мантатов - Улан-Удэ: БГУ, 2016. - С.244-248.

Список цитируемой литературы

1. Тропин, Т.В. Современные аспекты кинетической теории стеклования / Т.В. Тропин, Ю.В.П. Шмельцер, В.Л. Аксенов // Успехи физических наук. - 2016. - Т.186. - №1. - С.47-73.

2. Сандитов, Д.С. Физические свойства неупорядоченных структур / Д.С. Сандитов, Г.М. Бартенев - Новосибирск: Наука, 1982. - 259 с.
3. Anderson, P. Through the glass lightly / P. Anderson // Science. - 1995. - V.267. - P.1615-1629.
4. Бартенев, Г.М. Сверхпрочные и высокопрочные неорганические стекла / Г.М. Бартенев – М.: Стройиздат, 1974. - 240 с.
5. Сандитов, Д.С. Модель делокализованных атомов в физике стеклообразного состояния / Д.С. Сандитов // ЖЭТФ. - 2012. - Т.142. - №1. - С.123-137.
6. Френкель, Я.И. Введение в теорию металлов / Я.И. Френкель - Л.-М.: Гостехиздат, 1948. - 291 с.
7. Ферри, Дж. Вязкоупругие свойства полимеров / Дж. Ферри - М.: ИЛ, 1963. - 535 с.
8. Волькенштейн, М.В. Релаксационная теория стеклования / М.В. Волькенштейн, О.Б. Птицын // ДАН СССР. - 1955. - Т.103. - №5. - С.795-798.
9. Немилов, С.В. Уравнение Максвелла и классические теории стеклования как основа прямого расчета вязкости при температуре стеклования / С.В. Немилов // Физика и химия стекла. - 2013. - Т.39. - №6. - С.857-878.
10. Ростиашвили, В.Г. Стеклование полимеров / В.Г. Ростиашвили, В.И. Иржак, Б.А. Розенберг - Л.: Наука, 1987. - 192 с.
11. Малиновский, В.К. Особенности динамики и пространственных корреляций в генезисе стеклообразного состояния / В.К. Малиновский, В.Н. Новиков, А.П. Соколов // Физика и химия стекла. - 1996. - Т.22. - №3. - С.204-221.
12. Попова, В.А. О температуре зарождения наноразмерной структуры стекол / В.А. Попова, В.К. Малиновский, Н.В. Суровцев // Физика и химия стекла. - 2013. - Т.39. - №2. - С.189-198.
13. Беломестных, В.Н. Взаимосвязь ангармонизма и поперечной деформации квазиизотропных поликристаллических тел / В.Н. Беломестных, Е.П.

- Теслева // ЖТФ. - 2004. - Т.74. - Вып.8. - С.140-142.
- 14.Леонтьев, К.Л. О связи упругостных и тепловых свойств веществ / К.Л. Леонтьев // Акустический журнал. - 1981. - Вып.4. - С.554-561.
- 15.Козлов, Г.В. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров / Г.В. Козлов, Д.С. Сандитов - Новосибирск: Наука, 1994. – 261 с.
- 16.Немилов, С.В. Взаимосвязь между скоростью распространения звука, массой и энергией химического взаимодействия / С.В. Немилов // ДАН. - 1968. - Т.181. - №6. - С.1427-1429.
- 17.Лазарев, В.Б. Структурная устойчивость и динамическая прочность неорганических материалов / В.Б. Лазарев, А.С. Баланкин, А.Д. Изотов, А.А. Кожушко - М.: Наука, 1993. - 176 с.
- 18.Берлин, Ал.Ал. Структура изотропных материалов с отрицательным коэффициентом Пуассона / Ал.Ал. Берлин, Л. Ротенбург, Р. Басэрст // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. - 1991. - Т.33. - №8. - С.619-621.
- 19.Чах, К. Обратимая вязкоупругая деформация массивного металлического стекла / К. Чах, С.А. Ляхов, В.А. Хоник // Деформация и разрушение материалов. - 2006. - №8. - С.22-25.
- 20.Магафуров, И.Ш. Восстановление размеров деформированных полимерных стекол под давлением / И.Ш. Магафуров, В.А. Тополкараев, Р.Е. Маркарян, А.Л. Коварский, Э.Ф. Олейник // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. - 1991. - Т.33. - №2. - С.147-150.
- 21.Олейник, Э.Ф. Механизм пластичности стеклообразных полимеров: картина по результатам компьютерного моделирования / Э.Ф. Олейник, М.А. Мазо, И.А. Стрельников, С.Н. Руднев, О.Б. Саламатина // Высокомолекулярные соединения. Серия А. - 2018. - Т.60. - №1. - С.3-57.
- 22.Argon, A.S. The Physics of Deformation and Fracture of Polymers / A.S. Argon - New York: Cambridge Univ. Press, 2013. - 534 p.
- 23.Суровцев, Н.В. Релаксационная и колебательная динамика стекол в

- низкочастотных спектрах комбинационного рассеяния света. Автореферат дис. ... доктора физико-математических наук / Н.В. Суровцев - Новосибирск: ИАиЭ СО РАН, 2004. - 34 с.
24. Ерёмчев, И.Ю. Наблюдение структурных релаксаций в неупорядоченных твердых телах по спектральным историям одиночных примесных молекул / И.Ю. Ерёмчев, Ю.Г. Вайнер, А.В. Наумов, L. Kador. // ФТТ. - 2013. - Т.55. - Вып.4. - С.652-660.
25. Наумов, А.В. Одиночные молекулы как спектральные нанозонды для диагностики динамических процессов в твердых средах / А.В. Наумов, Ю.Г. Вайнер // УФН. - 2009. - Т.179. - Вып.3. - С.322-328.
26. Eremchev, I.Y. Low-temperature dynamics in amorphous polymers and low-molecular-weight glasses – what is the difference? / I.Y. Eremchev, Y.G. Vainer, A.V. Naumov, L. Kador // Physical Chemistry Chemical Physics. - 2011. - V.13. - N5. - P.1843-1848.