

МОДЕЛЬ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ И ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ АКТ РАЗМЯГЧЕНИЯ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

*Д. С. Сандитов**

*Бурятский государственный университет
670000, Улан-Удэ, Россия*

*Бурятский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук
670047, Улан-Удэ, Россия*

Поступила в редакцию 28 августа 2008 г.

Предлагается новый элементарный акт перехода стекло–жидкость и проводится расчет критерия размягчения для различных классов стеклообразных систем. Переход аморфного вещества из твердого стеклообразного состояния в жидкое объясняется размораживанием процесса возбуждения кинетической единицы, ответственной за вязкое течение, когда средняя энергия тепловых колебаний решетки становится равной или больше работы предельной упругой деформации межатомной связи, соответствующей максимуму квазиупругой силы. Под возбуждением кинетической единицы подразумевается ее критическое смещение из равновесного положения, соответствующее максимуму силы притяжения между частицами. Кинетическая единица (атом, группа атомов), способная к критическому смещению, названа возбужденным атомом, а сам подход — моделью возбужденного состояния. Обсуждается природа возбужденных атомов в силикатных стеклах и аморфных полимерах. В рамках модели возбужденного состояния рассмотрена природа флуктуационных дырок в жидкостях и стеклах. Известная френкелевская формула-экспонента для концентрации дырок приобретает смысл вероятности возбуждения кинетической единицы, ответственной за вязкое течение. Элементарный акт процесса размягчения стекол может служить молекулярным механизмом их пластической деформации.

PACS: 61.43.-j, 66.20.-d

1. ВВЕДЕНИЕ

В физике стеклообразного состояния важное место занимает стеклование жидкости — обратный процесс размягчения стекла. Переход жидкость–стекло по ряду фундаментальных признаков похож на фазовый переход второго рода [1, 2]. Вместе с тем он носит ярко выраженный релаксационный характер (см., например, [3]).

В последние годы намечается тенденция совместного рассмотрения этих двух подходов. Ожован [4] на основе модели разорванных связей (конфигуронов) Анжела [5] и теории вязкости Доремуса [6] недавно установил, что при размягчении аморфного вещества происходит качественное изменение геометрии пространственного распределения конфигу-

ронов, а именно, трехмерная геометрия в твердом стеклообразном состоянии ($d = 3$) заменяется на фрактальную геометрию выше температуры стеклования ($d_f < d$). Переход стекло–жидкость сопровождается образованием кластера из разрывов сетки, пронизывающего весь объем системы и обладающего фрактальной размерностью $d_f = 2.55$. Расчет температуры стеклования (температуры размягчения) из данных о термодинамических параметрах аморфных веществ (SiO_2 и GeO_2) находится в хорошем согласии с экспериментом. Ожован [4] характеризует стеклование жидкости как термодинамический фазовый переход второго рода. Вместе с тем в данном подходе сохранен кинетический характер перехода: дается объяснение зависимости температуры стеклования от скорости охлаждения расплава и известного парадокса Каузмана.

*E-mail: Sanditov@bsu.ru

Однако в целом приходится признать, что сегодня природа стеклования жидкостей не выяснена до конца. По-прежнему остаются актуальными приближенные модельные подходы [4–12].

В настоящей работе в рамках модели возбужденного состояния [12, 13] предлагается новый элементарный акт размягчения стеклообразных систем и дальнейшее развитие данной модели.

2. МОДЕЛЬ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ

2.1. Вероятность возбуждения кинетической единицы

Будем полагать, что элементарным актом процесса размягчения стекла служит предельная упругая деформация межатомной или межмолекулярной связи Δr_m , соответствующая максимуму квазиупругой силы (рис. 1). Наличие предельно деформированных межмолекулярных связей в аморфных полимерах подтверждается методом оптической колебательной спектроскопии [14, 15]. Такой элементарный акт можно интерпретировать по-другому как смещение кинетической единицы на критическое расстояние Δr_m , соответствующее максимуму силы межатомного притяжения F_m (рис. 1). Кинетическую единицу (атом, группу атомов), способную к критическому смещению, назовем возбужденным ато-

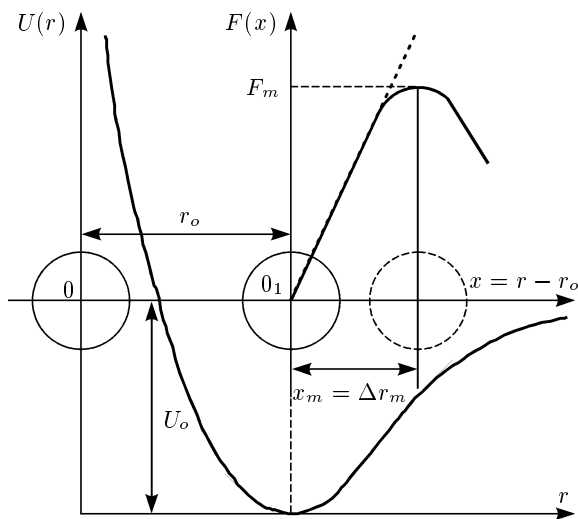


Рис. 1. Схема возбуждения атома (группы атомов): r_0 — среднее межатомное расстояние, Δr_m — критическое смещение атома, соответствующее максимуму силы межатомного притяжения (возбуждение межатомной связи)

мом, а сам подход — моделью возбужденного состояния [12, 13]. Рождение возбужденного атома обусловлено флуктуационной перегруппировкой соседних частиц и носит энтропийный характер [16]. Кинетические единицы могут перейти в возбужденное состояние и под внешним воздействием.

Критическое смещение — возбуждение атома — является необходимым условием вязкого течения стеклообразующих жидкостей и аморфных сред. Тепловое движение в этих системах сводится к беспорядочным перескокам кинетических единиц из одних временных положений равновесия в другие и к их тепловым колебаниям в промежутках между скачками [17]. Шаг за шагом с кратковременными остановками частица странствует по всему объему примерно так же, как и в случае беспорядочного теплового движения молекулы газа. Поэтому для вероятности критического смещения кинетической единицы Δr_m можно воспользоваться формулой, аналогичной уравнению Клаузиуса для вероятности свободного пробега молекулы газа:

$$W = \exp\left(-\frac{\Delta r_m}{\Delta r}\right), \quad (1)$$

где Δr — среднее смещение атома, которое (как аналог средней длины свободного пробега молекулы газа) зависит от площади его сечения πr^2 и концентрации атомов $n = N/V$:

$$\Delta r \approx \frac{1}{\pi r^2 n}. \quad (2)$$

Уравнение состояния представляет собой условие баланса, которое требует, чтобы внешнее давление p совместно с внутренним давлением p_i уравновешивало тепловое давление p_t , действующее на поверхность системы изнутри [18]:

$$p + p_i = p_t. \quad (3)$$

Для твердых тел и жидкостей величина p_t в классической области (выше температуры Дебая) выражается формулой [15, 18]

$$p_t = \gamma \frac{U_D}{V} = \gamma \frac{3RT}{V} = 3\gamma nkT, \quad (4)$$

где U_D — дебаевская энергия тепловых колебаний решетки, γ — параметр Грюнайзена, характеризующий нелинейность силы межатомного взаимодействия и ангармонизм колебаний решетки, R — газовая постоянная, k — постоянная Больцмана.

Подставив $n(p, T)$ из уравнения состояния (3) с учетом (4) в равенство (2), а затем и (2) в соотношение (1), приходим к следующему уравнению для вероятности процесса возбуждения атома $W = N_e/N$:

$$\frac{N_e}{N} = \exp \left[- \left(\frac{\pi r^2 \Delta r_m}{3\gamma} \right) \frac{p + p_i}{kT} \right] = \exp \left(- \frac{\Delta \varepsilon_e + p \Delta v_e}{kT} \right). \quad (5)$$

Здесь N_e/N — доля возбужденных атомов, Δv_e — элементарный флуктуационный объем, необходимый для процесса возбуждения атома,

$$\Delta v_e = \frac{1}{3\gamma} \pi r^2 \Delta r_m, \quad (6)$$

а энергия атомного возбуждения $\Delta \varepsilon_e$ равна работе против внутреннего давления p_i , обусловленного силами притяжения между атомами,

$$\Delta \varepsilon_e = p_i \Delta v_e. \quad (7)$$

Под p_i следует понимать максимальное внутреннее давление, соответствующее максимуму силы межатомного притяжения. Элементарный флуктуационный объем (6) обратно пропорционален параметру Грюнаузена. Это означает, что чем сильнее выражена нелинейность силы межатомного взаимодействия (рис. 1), тем при меньшем флуктуационном объеме Δv_e происходит критическое смещение — возбуждение атома (см. табл. 1).

Важным параметром модели возбужденного состояния жидкостей и аморфных сред является флуктуационный объем системы

$$\Delta V_e = N_e \Delta v_e,$$

объемная доля которого $f = \Delta V_e/V = (\Delta v_e/v)N_e/N$ или

$$f = \frac{\Delta v_e}{v} \exp \left(- \frac{\Delta \varepsilon_e + p \Delta v_e}{kT} \right) \quad (8)$$

является функцией среднего квадрата относительной флуктуации плотности [13, 19]:

$$f = \frac{v}{\Delta v_e} \left\langle \frac{d\rho}{\rho} \right\rangle^2,$$

где $v = V/N$ — объем, приходящийся на атом. В отсутствие флуктуации плотности $\langle d\rho/\rho \rangle^2 = 0$ флуктуационный объем аморфных систем равен нулю, $f = 0$.

2.2. Модель возбужденного состояния и дырочная теория жидкостей и стекол

Выражение (5) совпадает с френкелевским соотношением для концентрации дырок в жидкости N_h/N [17]:

$$\frac{N_h}{N} = \exp \left(- \frac{\varepsilon_h + v_h p}{kT} \right), \quad (9)$$

а формула (8) — с уравнением состояния жидкости [13, 17]:

$$f = \frac{v_h}{v} \exp \left(- \frac{\varepsilon_h + v_h p}{kT} \right),$$

где ε_h — энергия образования дырки объемом v_h , $f = V_f/V$ — объемная доля флуктуационного свободного объема $V_f = v_h N_h$.

Это дает основание полагать, что образование дырки свободного объема обусловлено процессом возбуждения атома — флуктуационным критическим смещением молекулы. Тогда параметры дырочной теории жидкостей совпадают с соответствующими параметрами модели возбужденного состояния:

$$v_h = \Delta v_e, \quad \varepsilon_h = \Delta \varepsilon_e,$$

$$N_h = N_e, \quad V_f = \Delta V_e.$$

С этой точки зрения флуктуационный свободный объем $V_f = \Delta V_e$ не является свободным объемом в традиционном его понимании. Поэтому V_f целесообразно называть просто флуктуационным объемом, который образуется благодаря флуктуационным смещениям возбужденных атомов в процессе флуктуации плотности.

Френкелевская формула-экспонента (9) для концентрации дырок в жидкости приобретает смысл вероятности процесса возбуждения атома — критического его смещения (5). Следовательно, можно говорить лишь об условных или эффективных флуктуационных дырках.

В ранних работах Френкеля [20] занятый объем V_o в формуле свободного объема

$$V_f = V - V_o = v_h N_h$$

рассматривался как «минимальный объем, который может быть отождествлен с постоянной b в теории Ван дер Ваальса» [20, с. 167]. Тем самым под V_f подразумевался ван-дер-ваальсов свободный объем, представляющий собой пустое пространство между молекулами. Пустой объем между частицами, определенный из данных о коэффициенте упаковки молекул, у аморфных полимеров и стекол составляет около 25–35 % от общего объема системы [3, 21]. Его называют структурно-обусловленным [22], геометрическим [3] свободным объемом. Он составляет элемент структуры и, как правило, не играет существенной роли в физических свойствах аморфных веществ, по крайней мере, в их динамических свойствах.

Таблица 1. Параметры модели возбужденного состояния для калиево-боратных стекол $K_2O-B_2O_3$

K_2O , мол. %	T_g , К	f_g	μ	$\frac{\Delta v_e}{v}$	$\Delta v_e, \text{Å}^3$	$\Delta \varepsilon_e, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	g	γ
0	578	0.034	0.262	0.56	20	13	2.8	1.8
1.1	582	0.034	0.292	0.48	16	13	2.6	2.2
2.5	588	0.033	0.293	0.48	15	13	2.7	2.2
3.9	597	0.032	0.293	0.48	14	13	2.7	2.2
8.5	623	0.030	0.293	0.48	13	14	2.8	2.2
13.0	658	0.030	0.295	0.47	13	15	2.8	2.2
18.0	685	0.029	0.301	0.46	13	16	2.8	2.2
22.8	711	0.028	0.295	0.47	13	16	2.8	2.2
28.2	723	0.027	0.288	0.49	12	17	2.9	2.1
33.5	706	0.026	0.303	0.45	11	17	2.9	2.3

Таблица 2. Параметры модели возбужденного состояния для аморфных органических полимеров (использованы данные [28])

Полимер	T_g , К	μ	f_g	$\frac{\Delta v_e}{v}$	$\Delta v_e, \text{Å}^3$	$\Delta \varepsilon_e, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	g
Полипропилен	258	0.32	0.035	0.41	26	5	2.5
Полистирол	363	0.34	0.030	0.36	39	7	2.5
Полиметилметакрилат	373	0.33	0.030	0.38	25	8	2.5
Полиформальдегид	213	0.31	0.037	0.43	12	4	2.5
Поликарбонат	420	0.38	0.036	0.26	33	7	2.0
Полиэтилен	248	0.36	0.032	0.31	30	5	2.3

Френкель [17] в более поздних работах свободному объему жидкости придавал смысл суммарного объема дополнительных дырок, возникающих при плавлении кристалла (« V_o — истинный объем тела при отсутствии дырок» [17, с. 184]). С этой точки зрения, свободный объем равен избыточному объему жидкости в сравнении с объемом твердого тела. У подавляющего большинства кристаллов увеличение объема при плавлении составляет около 2–4 % [23, 24]. Такой избыточный объем обычно называют флуктуационным свободным объемом [3, 25]. По-видимому, он обеспечивает текучесть жидкости и замораживается при переходе аморфного вещества из жидкого в твердое стеклообразное состояние. В самом деле, флуктуационный свободный объем, замороженный при температуре стеклования $T = T_g$, у различных стеклующихся систем (аморфных органических полимеров [25],

неорганических стекол [3], металлических аморфных сплавов [26]) составляет 2–4 %:

$$f_g = \left(\frac{V_f}{V} \right)_{T=T_g} \approx \text{const} \approx 0.02-0.04,$$

что на порядок величины меньше геометрического структурно-обусловленного свободного объема. Физический смысл $V_f = v_h N_h$ определяется главным образом природой зависимости $N_h(p, T)$.

Таким образом, френкелевские флуктуационные дырки представляют собой эффективные дырки — возбужденные атомы, которые возникают в процессе плавления кристалла (размягчения стекла) и обеспечивают текучесть системы. Их низкая концентрация в области стеклования при допущении $f_g \approx 0.02-0.03$ и $\Delta v_e/v \approx 0.6$ (см. табл. 1–5),

$$\frac{N_h}{N} = \frac{N_e}{N} = \frac{v}{\Delta v_e} f_g \approx 0.03-0.05,$$

Таблица 3. Доля флуктуационного объема f_g , коэффициент Пуассона μ и параметр g для сульфатно-фосфатных стекол $\text{NaPO}_3\text{-RSO}_4$ ($R = \text{Zn, Li, Na, K}$) (использованы данные [29])

RSO_4 , мол. %	T_g , К	f_g	μ	$\frac{\Delta v_e}{v}$	Δv_e , Å^3	$\Delta \varepsilon_e$, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	g
NaPO_3	523	0.016	0.294	0.48	16	15	3.4
ZnSO_4	10	0.018	0.288	0.49	12	13	3.3
	20	0.019	0.284	0.50	12	14	3.3
	30	0.020	0.273	0.53	11	14	3.3
	40	0.020	0.259	0.27	10	14	3.3
LiSO_4	10	0.014	0.300	0.46	13	13	3.5
	20	0.013	0.303	0.45	14	13	3.5
	30	0.014	0.304	0.45	12	12	3.5
Na_2SO_4	10	0.016	0.299	0.46	14	14	3.4
	20	0.016	0.292	0.48	15	14	3.4
	30	0.015	0.288	0.49	17	14	3.5
K_2SO_4	10	0.013	0.316	0.42	16	13	3.5
	20	0.014	0.316	0.42	15	13	3.4

объясняется тем, что флуктуации, связанные с критическими смещениями молекул, при низких температурах относятся к редким флуктуациям.

Можно привести определенные аргументы в пользу представления о том, что механизм образования дырки — критическое смещение возбужденного атома — служит элементарным актом процессов плавления кристалла и размягчения стекла [12, 27].

2.3. О природе «возбужденных атомов» в аморфных полимерах и стеклах

В теории флуктуационного свободного объема и в модели возбужденного состояния поведение жидкостей описывается формально одним и тем же уравнением состояния (8). Поэтому, пользуясь известным формализмом теории свободного объема [3, 25], для расчета параметров модели возбужденного состояния можно получить такие же по внешнему виду формулы, что и в случае теории свободного объема жидкостей и стекол [3, 13]:

$$\Delta v_e = \frac{3(1-2\mu)kT_g}{f_g E}, \quad (10)$$

$$\Delta \varepsilon_e \approx kT_g \ln \frac{1}{f_g}, \quad (11)$$

$$f_g = \frac{1}{C_1}, \quad (12)$$

где μ — коэффициент Пуассона, E — модуль упругости при одноосной деформации, C_1 — безразмерная постоянная известного уравнения Вильямса–Ландела–Ферри [25], описывающего температурную зависимость вязкости в области стеклования, k — постоянная Больцмана, f_g — доля флуктуационного объема, замороженная при температуре стеклования,

$$f_g = (\Delta V_e/V)_{T=T_g}.$$

В табл. 1–6 приведены значения этих величин для различных стеклообразных систем. Низкие значения параметров модели $\Delta \varepsilon_e$ и Δv_e свидетельствуют о том, что образование возбужденного атома в этих системах представляет собой мелкомасштабный низкоэнергетический процесс. Обращает внимание приближенное постоянство величины f_g :

$$f_g = \frac{1}{C_1} \approx \text{const} \approx 0.02\text{--}0.03.$$

У силикатных стекол между основными параметрами модели возбужденного состояния (Δv_e , $\Delta \varepsilon_e$) и валентно-конфигурационной теории вязкого течения (v_η и E_η) [32, 33] в области стеклования наблюдаются корреляции [34]:

Таблица 4. Коэффициент Пуассона μ , доля флуктуационного объема f_g и параметр g для кварцевого стекла SiO_2 и щелочно-силикатных стекол $\text{R}_2\text{O-SiO}_2$ ($\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)

R_2O , мол. %	T_g , К	f_g	μ	$\frac{\Delta v_e}{v}$	$\Delta v_e, \text{Å}^3$	$\Delta \varepsilon_e, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	g	
SiO_2	1423	0.03	0.170	0.85	17	39	3.3	
Li_2O	28.6	688	0.028	0.205	0.73	8	19	3.3
	30.0	686	0.027	0.208	0.72	8	19	3.3
	32.6	684	0.029	0.213	0.71	7	18	3.2
	35.9	680	0.029	0.20	0.75	7	18	3.2
	41.3	675	0.029	0.231	0.66	6	17	3.1
Na_2O	19.6	744	0.029	0.234	0.65	10	19	3.1
	29.45	715	0.028	0.254	0.59	9	18	3.1
	30.1	713	0.028	0.255	0.59	9	18	3.1
	32.9	704	0.028	0.255	0.59	9	18	3.1
	36.3	694	0.029	0.255	0.59	8	18	3.1
K_2O	16.7	766	0.030	0.236	0.64	11	20	3.1
	18.8	760	0.029	0.244	0.62	11	20	3.1
	21.4	745	0.029	0.254	0.59	11	19	3.0
	26.9	733	0.028	0.275	0.53	11	18	2.9
	28.7	728	0.028	0.281	0.51	11	17	2.9
	33	715	0.027	0.295	0.47	11	17	2.9

Таблица 5. Параметры модели возбужденного состояния для халькогенидных стекол [30]

Стекло, ат. %	T_g , К	f_g	μ	$\frac{\Delta v_e}{v}$	$\Delta v_e, \text{Å}^3$	$\Delta \varepsilon_e, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	g
$\text{As}_{10}\text{S}_{90}$	302	0.010	0.376	0.27	56	8	3.3
$\text{As}_{20}\text{S}_{80}$	362	0.022	0.305	0.45	29	9	3.0
$\text{As}_{28}\text{S}_{72}$	408	0.024	0.289	0.49	27	10	3.0
$\text{As}_{40}\text{S}_{60}$	453	0.030	0.290	0.49	16	11	2.8
$\text{As}_5\text{Se}_{95}$	316	0.021	0.326	0.39	21	8	2.9
$\text{As}_{10}\text{Se}_{90}$	353	0.020	0.331	0.38	22	9	2.9
$\text{As}_{30}\text{Se}_{70}$	406	0.031	0.290	0.49	15	9	2.8
$\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$	456	0.029	0.260	0.57	18	11	3.0
$\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$	442	0.024	0.300	0.46	24	11	2.9

$$\frac{\Delta v_e}{v_\eta} \approx \text{const} \approx 0.6, \quad \frac{\Delta \varepsilon_e}{E_\eta} \approx \text{const} \approx 0.1.$$

Линейный размер активационного объема вязкого течения $v_\eta^{1/3}$ соответствует масштабу элементарного активированного смещения мостикового атома кис-

лорода в мостике Si-O-Si при переключении соседних мостиковых связей в направлении сдвигающего напряжения (рис. 2б-г) [33], а свободная энергия активации вязкого течения $E_\eta(T_g)$ имеет смысл флуктуационного изменения упругой энергии, при кото-

Таблица 6. Параметры модели возбужденного состояния для металлических стекол — аморфных сплавов (использованы данные [31])

№	Аморфный сплав	T_g , К	C_1	C_2 , К	f_g	$\Delta\varepsilon_e$, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	g
1	Ni	430	35	135	0.029	13	3.0
2	Ni _{62.4} Nb _{37.6}	945	40	135	0.025	29	3.2
3	Ni ₇₅ Si ₈ B ₁₇	782	38	112	0.026	24	3.1
4	Fe ₉₁ B ₉	600	53	87	0.019	20	3.4
5	Fe ₈₉ B ₁₁	640	37	125	0.027	19	3.1
6	Fe ₈₃ B ₁₇	760	38	122	0.026	23	3.1
7	Fe _{41.5} Ni _{41.5} B ₁₇	720	38	119	0.026	22	3.1
8	Fe ₇₉ Si ₁₀ B ₁₁	818	38	117	0.026	25	3.1
9	Fe ₈₀ P ₁₃ C ₇	736	38	120	0.026	22	3.1
10	Pd ₈₂ Si ₁₈	657	37	100	0.027	20	3.1
11	Pd ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀	602	39	39	0.026	18	3.1
12	Pt ₆₀ Ni ₁₅ P ₂₅	500	37	95	0.027	15	3.1
13	Te	290	41	92	0.024	9	3.2
14	Co ₇₅ Si ₁₅ B ₁₀	785	38	110	0.026	24	3.1
15	Ge	750	39	50	0.026	23	3.1

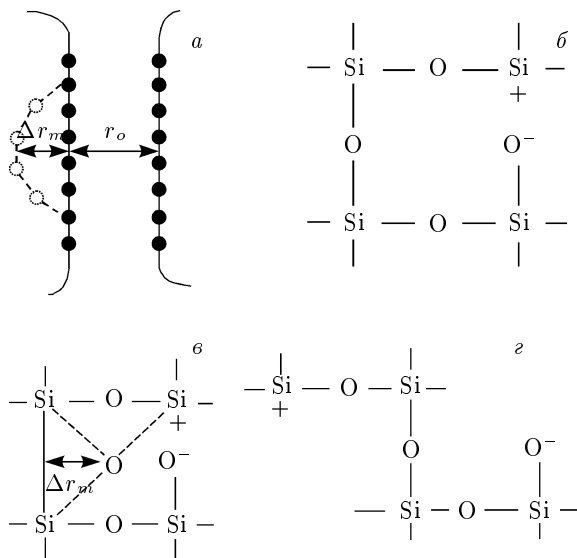


Рис. 2. Схема образования возбужденного атома в аморфном полимере (а) и в силикатном стекле (б-з) [12, 33]

ром упругий элемент структуры превращается в вязкий элемент.

Отсюда полагаем, что процесс возбуждения ато-

ма в силикатных стеклах представляет собой критическое смещение мостикового атома кислорода в мостике кремний–кислород–кремний перед переключением соседних мостиковых связей (рис. 2б-з).

У аморфных органических полимеров объем возбуждения кинетической единицы $\Delta v_e \approx 30\text{--}60 \text{ \AA}^3$ существенно ниже объема звеньев и сегментов макромолекул, а работа возбуждения кинетической единицы $\Delta\varepsilon_e \approx 5\text{--}8 \text{ кДж/моль}$ близка к энергии межмолекулярного взаимодействия между участками соседних цепей (табл. 2). По-видимому, под возбужденным атомом в них следует понимать небольшой участок основной цепи макромолекулы (вероятно, группу атомов в соединительном звене) (рис. 2а).

3. КРИТЕРИЙ РАЗМЯГЧЕНИЯ СТЕКЛОБРАЗНЫХ СИСТЕМ

В соответствии с элементарным актом процесса размягчения стекол — обратного процесса стеклования жидкостей (см. выше) за критерий размягчения стеклообразных твердых тел примем отношение работы предельной деформации связи ΔH_e к средней энергии теплового движения частиц при температуре размягчения kT_g ,

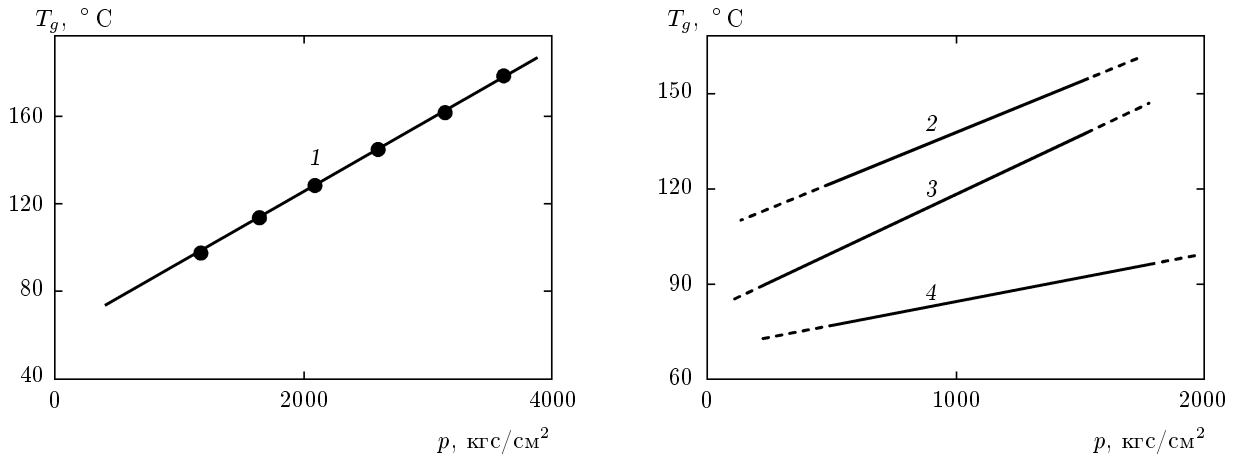


Рис. 3. Зависимость температуры стеклования аморфных полимеров от давления [38]: 1 — полиэпоксид, 2 — полиметилметакрилат, 3 — полистирол, 4 — поливинилхлорид

$$g = \frac{\Delta H_e}{kT_g}, \tag{13}$$

где ΔH_e — энтальпия процесса возбуждения атома, равная работе, совершаемой против внутреннего и внешнего давлений [35, 36],

$$\Delta H_e = (p_i + p)\Delta v_e = \Delta \varepsilon_e + p\Delta v_e. \tag{14}$$

Полагая независимость параметров $\Delta \varepsilon_e$, Δv_e и f_g от температуры T_g и давления p стеклования, из уравнения (8) для линии стеклования, выражающей зависимость T_g от давления, получаем следующее выражение:

$$\frac{dp}{dT_g} = \frac{k \ln(\Delta v_e / f_g v)}{\Delta v_e}. \tag{15}$$

Разрешив уравнение (8) относительно $(\Delta \varepsilon_e + p\Delta v_e)$, с учетом (14) при $T = T_g$ имеем

$$\Delta H_e = kT_g \ln \frac{\Delta v_e}{f_g v}. \tag{16}$$

Принимая во внимание это соотношение, линию стеклования (15) можно представить окончательно в виде

$$\frac{dp}{dT_g} = \frac{\Delta H_e}{T_g \Delta v_e}, \tag{17}$$

что по внешнему виду совпадает с известным уравнением Клапейрона–Клаузиуса для фазовых переходов [36].

Как следует из формулы линии стеклования (17), величина g определяется флуктуационным объемом Δv_e , необходимым для процесса возбуждения атома, и линией стеклования

$$g = \frac{1}{k} \frac{dp}{dT_g} \Delta v_e.$$

Известно, что температура стеклования аморфных веществ одного структурного типа, как правило, линейно зависит от внешнего давления [37, 38], откуда следует, что для них производная dp/dT_g является практически постоянной величиной,

$$\frac{dp}{dT_g} \approx \text{const.}$$

В качестве примеров на рис. 3 приводятся прямые T_g – p для ряда аморфных полимеров [38].

Таким образом, у стекол одного класса величина g зависит главным образом от флуктуационного объема Δv_e и характеризует флуктуацию упаковки частиц вблизи T_g , создающую необходимое условие для предельной деформации межатомной связи ($g \sim \Delta v_e$). В этом смысле безразмерный параметр g может служить неким критерием размягчения стекла (стеклования жидкости).

Известно, что в уравнении Клапейрона–Клаузиуса [36]

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta q}{T \Delta v}$$

отношение скрытой теплоты фазового перехода Δq к температуре перехода T равно энтропии фазового перехода $\Delta S = \Delta q/T$. В выражении (17), идентичном уравнению Клапейрона–Клаузиуса, величину

$$\Delta S_e = \frac{\Delta H_e}{T_g}$$

по аналогии можно назвать энтропией квазифазового перехода жидкость–стекло или, иначе, энтропией процесса возбуждения атома — локальной перегруппировки частиц [16]. В рамках такого формаль-

ного сравнения параметр g приобретает смысл относительной энтропии квазифазового перехода жидкость–стекло:

$$g = \frac{\Delta S_e}{k},$$

что находится в согласии с энтропийной трактовкой g как характеристики локальной переупаковки частиц вблизи температуры стеклования ($g \sim \Delta v_e$).

В пользу энтропийной природы стеклования жидкостей и величины g можно привести следующие аргументы. Доля флуктуационного объема, с которой связан параметр g (см. ниже (18)), характеризует флуктуацию упаковки частиц и имеет энтропийную природу. Следуя работе [39], можно показать, что величина f однозначно связана с конфигурационной энтропией:

$$S_k = cRf \ln \frac{1}{f},$$

где R — газовая постоянная, c — некоторая константа: для простых жидкостей $c \approx 1$, для аморфных полимеров $c \approx 4$.

В общем случае переход кинетической единицы из одного положения в другое определяется одновременно как энергетическим, так и энтропийным механизмами [40, 41]:

$$\tau = \tau_o \exp \left[\frac{U_\infty}{kT} + \frac{1}{f(T)} \right],$$

где τ — время молекулярной релаксации, $\tau_o \approx 10^{-12}$ с, U_∞ — энергия активации перехода частицы при $T \rightarrow \infty$ (когда заведомо имеется достаточный флуктуационный объем: $1/f \approx 0$).

С этих позиций, энергия активации в уравнении времени молекулярной релаксации состоит из двух слагаемых [42, с. 44]:

$$U = U_\infty + \frac{kT}{f(T)},$$

где второе слагаемое представляет собой потенциал конфигурационного изменения структуры вокруг места критического смещения возбужденного атома:

$$U_k = \frac{kT}{f(T)} = \frac{vkT}{\Delta v_e} \exp \frac{\Delta \varepsilon_e + p\Delta v_e}{kT}.$$

Здесь величину $\Delta \varepsilon_e$ можно рассматривать как флуктуационное приращение потенциала единичного структурного звена (соединительного звена) при локальной перегруппировке соседних частиц. При высоких температурах, $T \gg T_g$, за счет быстрого возрастания доли флуктуационного объема $f(T)$ молекулярная подвижность определяется,

главным образом, энергетическим механизмом ($U_\infty/kT \gg 1/f$, $U_\infty \gg U_k(T)$). При низких температурах вблизи T_g , наоборот, $f(T)$ уменьшается и энтропийное слагаемое резко (экспоненциально) увеличивается, поэтому в сравнении с ним можно пренебречь энергетическим слагаемым ($U_\infty/kT \ll 1/f$, $U_\infty \ll U_k(T)$):

$$\tau \approx \tau_o \exp(1/f).$$

Если принять в этом выражении линейную аппроксимацию зависимости $f(T)$ вблизи T_g , то из него вытекает уравнение Вильямса–Ланделла–Ферри [25], которое описывает температурную зависимость времени релаксации $\tau(T)$ и вязкости $\eta(T)$ в области стеклования, причем для всех стеклующихся систем [3].

Следовательно, в области перехода стекло–жидкость доминирующую роль играет энтропийный фактор [32, 43] — вероятность локальной перегруппировки частиц вблизи возбужденной кинетической единицы [16].

4. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Величину g можно оценить по формуле (см. (13) и (16))

$$g = \ln \left(\frac{1}{f_g} \frac{\Delta v_e}{v} \right). \quad (18)$$

Отношение объемов ($\Delta v_e/v$) определяется произведением параметров потенциала Ми ($U = -Ar^{-m} + Br^{-n}$) [44]: $\Delta v_e/v \approx 9/mn$, где mn является функцией коэффициента Пуассона μ [45], с учетом которой, в свою очередь, данное отношение объемов оказывается однозначной функцией μ :

$$\frac{\Delta v_e}{v} \approx \frac{3}{2} \frac{1-2\mu}{1+\mu}. \quad (19)$$

Таким образом, для оценки g окончательно получаем следующее выражение:

$$g \approx \ln \left[\frac{3(1-2\mu)}{2f_g(1+\mu)} \right]. \quad (20)$$

Значения коэффициента Пуассона (при $T < T_g$) брались из справочников и других источников, а доля флуктуационного объема f_g вычислялась из данных о вязкости вблизи T_g по соотношению (12). Результаты расчетов g приведены в табл. 1–6. При заметных изменениях доли флуктуационного объема ($f_g \approx 0.010$ – 0.030) и коэффициента Пуассона

($\mu \approx 0.20-0.33$) обращает на себя внимание достаточно устойчивое приближенное постоянство g вблизи T_g для стекол различной химической природы (табл. 1–6):

$$g = \frac{\Delta H_e}{kT_g} \approx \text{const} \approx 3.$$

Следовательно, стекло переходит в жидкость, когда средняя энергия теплового движения молекул kT_g становится в первом приближении в три раза больше энтальпии возбуждения атома ΔH_e .

Если в соответствии с классической физикой за среднюю энергию тепловых колебаний решетки принять $3RT_g$, то предыдущее утверждение следует сформулировать несколько иначе: стекло размягчается, когда средняя энергия теплового движения решетки $3RT_g$ становится равной или больше работы предельной деформации межатомной связи (отнесенной к молю):

$$3RT_g \geq \Delta H_e.$$

Поскольку образование возбужденного атома связано со значительным отклонением кинетической единицы из равновесного положения и с проявлением нелинейности силы межатомного взаимодействия (рис. 1), доля флуктуационного объема f_g оказывается функцией параметра Грюнайзена γ — меры ангармонизма колебаний решетки [46]. В свою очередь, величина γ является функцией коэффициента Пуассона [46, 47]:

$$\gamma \approx 0.7 \frac{1 + \mu}{1 - 2\mu}. \quad (21)$$

Следовательно, отношение объемов $\Delta v_e/v$, согласно формулам (19) и (21), обратно пропорционально γ . Например, при росте ангармонизма γ с увеличением содержания окиси калия в калиево-боратных стеклах величина $1/f_g$ растет, а $(\Delta v_e/v)$ уменьшается (табл. 1). В результате такой взаимной компенсации друг друга указанными множителями произведение $(\Delta v_e/v)(1/f_g)$ остается постоянным.

В самом деле, у калиево-боратных стекол при росте содержания окиси K_2O от 0 до 33.5 мол. % множитель $(\Delta v_e/v)$ в равенстве (18) убывает со значения 0.56 до величины 0.45, а множитель $1/f_g$ увеличивается от 29 до 38 и в результате этого логарифм произведения $(\Delta v_e/v)(1/f_g)$ в соотношении (18) оказывается практически постоянным $g \approx \text{const} \approx 2.8$ (табл. 1). Как правило, стекла с низкой долей флуктуационного объема f_g имеют высокое значение коэффициента Пуассона (табл. 1–5). В частности,

сульфатно-фосфатные стекла (табл. 3) характеризуются низкими значениями $f_g \approx 0.013-0.020$ и высокими величинами $\mu \approx 0.280-0.300$. У щелочно-силикатных стекол (табл. 4), наоборот, значения μ сравнительно малы (около 0.22–0.25), а f_g выше (примерно 0.028–0.030), что и приводит к постоянству g для разных стекол.

Тем не менее следует признать, что g , хотя и слабо, но зависит от природы стеклующихся веществ. Постоянство g выполняется лучше для стекол одного структурного типа. Так, для щелочно-силикатных стекол имеем $g \approx 3$ (табл. 4), для сульфатно-фосфатных — $g \approx 3.4$ (табл. 3), для калиево-боратных — $g \approx 2.8$ (табл. 1). У органических аморфных полимеров g заметно ниже ($g \approx 2.5$, табл. 2), чем у неорганических стекол ($g \approx 3$), и внутри стекол одного типа наблюдаются небольшие изменения g . Так, например, в халькогенидных стеклах As–S при изменении содержания As величина g меняется вполне определенным образом. При возрастании содержания мышьяка с 10 до 40 ат. % величина g убывает с 3.3 до 2.8 (табл. 5). Известно, что стеклообразная сера имеет преимущественно линейную цепочечную структуру. Введение мышьяка приводит к сшиванию цепей. При этом происходит переход от линейной ($As_{10}S_{90}$) к трехмерно-связанной сетчатой структуре ($As_{40}S_{60}$). Такой переход сопровождается уменьшением ангармонизма: параметр Грюнайзена γ , рассчитанный по формуле (21), снижается с $\gamma = 3.8$ до $\gamma = 2.1$ (табл. 5).

Полученный результат $g = (\Delta H_e/kT_g) \approx 2.5-3.0$ находится в согласии с теорией Кирквуда (см. [20, с. 132]), согласно которой система из плотно упакованных шаров с силами притяжения между ними переходит в жидкоподобное состояние при значении параметра, аналогичного g , равном

$$\frac{U_o}{kT} \approx 2.4.$$

Здесь энергия образования «дырки» U_o по смыслу совпадает с энтальпией критического смещения атома ΔH_e , поскольку под U_o подразумевается работа предельного увеличения расстояния между соседними шарами, при котором один из них отрывается от другого (рис. 1). Модель Кирквуда разработана применительно к процессу плавления, однако элементарные акты плавления кристалла и размягчения стекла тесно взаимосвязаны [12, 27].

Таким образом, безразмерная величина $g = \Delta H_e/kT_g$ связана главным образом с флуктуацией объема, создающей необходимое условие для элементарного акта процесса размягчения стекла —

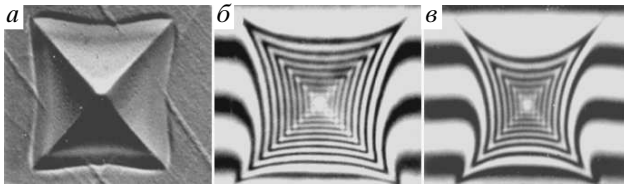


Рис. 4. Микроотпечатки Виккерса на листовом силикатном стекле: *a* — при $T = 20^\circ\text{C}$; *б, в* — виды в интерференционном микроскопе после нагрева, соответственно при $T = 100^\circ\text{C}$, $T = 450^\circ\text{C}$ в течение 10 мин; $P = 150$ г

для предельной деформации (возбуждения) межатомной связи вблизи T_g . Для аморфных веществ различной химической природы вблизи T_g в первом приближении она равна $g \approx \text{const} \approx 3$.

5. ПЛАСТИЧНОСТЬ СТЕКОЛ

В модели возбужденного состояния элементарный акт процесса размягчения стекол (рис. 1) служит молекулярным механизмом пластической деформации аморфных органических полимеров и неорганических стекол [48]. Интерпретация пластической деформации как механического размягчения приводит ко вполне разумным результатам [49]. Например, становится понятной линейная корреляция между микротвердостью и температурой размягчения [3], поскольку микротвердость пропорциональна пределу текучести (пластичности) [50, 51].

Пластические микроотпечатки-лунки, полученные в силикатных стеклах вдавливанием алмазной пирамидки Виккерса, при комнатной температуре могут сохраняться практически сколь угодно долго. Примечательно то, что при нагревании они частично или полностью восстанавливаются (исчезают) в зависимости от температуры нагрева и нагрузки на пирамидку (рис. 4) [3, 52], причем при температурах $T < T_g$.

У деформированных стеклообразных полимеров при отжиге также наблюдается релаксация пластической деформации, которая ничем практически не отличается от таковой у силикатных стекол [53, 54]. Скорость низкотемпературного восстановления деформированных аморфных полимеров как функция температуры и давления подчиняется уравнению [53]

$$i = A \exp\left(-\frac{u_o + v_y P}{kT}\right). \quad (22)$$

Объем активации этого процесса для сшитого сетчатого полимера на основе эпоксида равен [53]

$$v_y = (55 \pm 8) \text{ \AA}^3. \quad (23)$$

Такое же явление термостимулируемой релаксации пластической деформации обнаружено у металлических стекол [55].

Согласно модели возбужденного состояния, при пластической деформации стекло переходит в возбужденное состояние [48], что в определенной степени согласуется с теорией сильно возбужденного состояния [56]. Элементарный акт перехода сводится к процессу возбуждения атома.

Термостимулируемое восстановление пластически деформированных стекол объясняется возвращением возбужденных атомов в основное состояние, соответствующее недеформированной стеклообразной системе. Скорость такого релаксационного процесса определяется скоростью уменьшения количества возбужденных атомов при отжиге $i \sim dN_e/dt$ и прямо связана с их концентрацией при данных T и p (5):

$$i = A \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_e + p\Delta v_e}{kT}\right),$$

что совпадает с зависимостью (22) при $u_o = \Delta\varepsilon_e$ и $v_y = \Delta v_e$. Величины $\Delta\varepsilon_e$ и Δv_e рассчитываются по формулам (10) и (11).

У сетчатых эпоксидных полимеров типа модифицированной эпоксидной смолы ЭД-16 ($T_g = 358$ К, $\mu = 0.33\text{--}0.37$, $E = (28\text{--}35) \cdot 10^8$ Па, $f_g \approx 0.025$ [57]) флуктуационный объем процесса возбуждения атома

$$\Delta v_e = \frac{3(1 - 2\mu)kT_g}{f_g E} \approx (45\text{--}74) \text{ \AA}^3$$

практически совпадает с объемом активации термостимулируемого низкотемпературного восстановления пластической деформации сетчатого эпоксидного полимера (23).

Методом аннигиляции позитронов для аморфного эпоксидного полимера были получены значения объема дырки $v_h = 62 \text{ \AA}^3$ и доли свободного объема при температуре стеклования $f_g = 0.029$ [58–60], которые совпадают с результатами расчета параметров модели возбужденного состояния Δv_e и f_g (см. выше). По-видимому, ловушками позитронов в полимерах служат микрообласти пониженной плотности («дырки») с предельно деформированными возбужденными межмолекулярными связями.

Энергия процесса атомного возбуждения для листового силикатного стекла ($T_g = 807$ К, $f_g = 0.027$, $R = 8.3$ Дж/моль·К)

$$\Delta\varepsilon_e = RT_g \ln(1/f_g) \approx 24 \text{ кДж/моль}$$

примерно совпадает с энергией активации процесса низкотемпературного восстановления пласти-

ческой деформации этого стекла при отжиге (21 кДж/моль [3]).

Таким образом, модель возбужденного состояния удовлетворительно описывает ряд закономерностей термостимулируемой низкотемпературной релаксации пластической деформации аморфных полимеров и силикатных стекол.

Есть основания предположить, что пластическая деформация (до и в области предела текучести) и ее низкотемпературная релаксация при отжиге являются универсальными свойствами стеклообразных систем [3, 53–55].

В стеклах и их расплавах обнаружены другие универсальные свойства. Так, например, в акустической области спектра наблюдаются дополнительные в сравнении с кристаллами локальные низкоэнергетические колебательные возбуждения, которые приводят к аномальным низкотемпературным свойствам [61, 62] и низкочастотному бозонному пику в спектре комбинационного рассеяния света [63, 64], причем все стеклообразные системы, в том числе аморфные полимеры, ведут себя однотипно. Так, например, в силикатных стеклах обнаружены максимумы как внутреннего трения, так и диэлектрических потерь, характеризующиеся низкой энергией активации 20–25 кДж/моль, которая совпадает с энергией возбуждения кинетической единицы. Обычно предлагаемые объяснения указанных потерь сводятся к локальным деформациям сетки стекла в результате определенных смещений (колебаний) мостикового атома кислорода перпендикулярно или вдоль направления цепочки Si–O–Si. Естественно полагать, что эти низкоэнергетические возбуждения тесно связаны с процессом образования возбужденной кинетической единицы.

Термины «возбужденное состояние», «возбуждение атома» в квантовой механике имеют другой смысл. Привлечение их в нашей модели связано с указанными низкоэнергетическими колебательными возбуждениями и с известной теорией стеклования Волькенштейна–Птицына [65]. Согласно данной теории, переход из жидкого состояния в стеклообразное обусловлен замораживанием процесса возбуждения частицы — ее перехода из основного в возбужденное состояние. При этом не раскрывается природа возбуждения частицы. Предложенный нами механизм возбуждения кинетической единицы (рис. 1) может служить возможным вариантом возбуждения частицы в теории Волькенштейна–Птицына. Поэтому считаем оправданным использование указанных терминов в нашей модели.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В молекулярно-кинетических процессах в жидкостях и аморфных средах важную роль играет флуктуационная предельная деформация межатомных и межмолекулярных связей, соответствующая максимуму квазиупругой силы. Она сопровождается критическим смещением кинетической единицы, соответствующим максимальной силе притяжения между атомами. Такая кинетическая единица (атом, группа атомов) названа возбужденным атомом. Процесс возбуждения атома в силикатных стеклах представляет собой критическое смещение мостикового атома кислорода в мостике Si–O–Si при переключении соседних мостиковых связей, а в аморфных полимерах — предельное смещение небольшого участка основной цепи макромолекулы (группы атомов в соединительном звене). Рождение возбужденного атома обусловлено флуктуационной перегруппировкой соседних частиц и носит энтропийный характер. Кинетические единицы могут перейти из основного в возбужденное состояние и под внешним воздействием.

Из сравнения дырочной модели жидкости с моделью возбужденного состояния следует, что образование дырки обусловлено флуктуационным критическим смещением кинетической единицы, т. е. процессом возбуждения атома.

Элементарным актом размягчения стекла — обратного процесса стеклования жидкости — служит предельная упругая деформация межатомной связи. В терминах дырочной модели этот акт означает процесс образования флуктуационной дырки. За критерий размягчения стекла можно принять отношение работы критической деформации межатомной связи ΔH_e к средней энергии теплового движения частицы при температуре размягчения kT_g , которое оказывается постоянным для стеклообразных систем различной химической природы (неорганических стекол, аморфных органических полимеров, металлических аморфных сплавов):

$$g = \frac{\Delta H_e}{kT_g} \approx \text{const} \approx 3.$$

Это означает, что стекло размягчается, когда средняя энергия тепловых колебаний решетки $3RT_g$ становится равной или больше работы предельной упругой деформации межатомной связи (энтальпии возбуждения атома, отнесенной к молю):

$$3RT_g \geq \Delta H_e.$$

Таким образом, параметр g характеризует размораживание при $T = T_g$ процесса возбуждения атома, служащего элементарным актом перехода стекло–жидкость.

Молекулярный механизм пластической деформации стекол сводится к процессу возбуждения атома — элементарному акту размягчения стеклообразных твердых тел.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 05-01-00071а).

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Гетце, *Фазовые переходы жидкость–стекло*, Наука, Москва (1992).
2. J. H. Gibbs and E. A. Di Marzio, *J. Chem. Phys.* **28**, 373 (1958).
3. Д. С. Сандитов, Г. М. Бартенев, *Физические свойства неупорядоченных структур*, Наука, Новосибирск (1982).
4. М. И. Ожован, *ЖЭТФ* **130**, 944 (2006).
5. C. A. Angell and K. J. Rao, *J. Chem. Phys.* **57**, 47 (1972).
6. R. H. Doremus, *J. Appl. Phys.* **92**, 7619 (2002).
7. А. Ю. Прядыльщиков, А. Т. Косилов, А. В. Евтеев, Е. В. Левченко, *ЖЭТФ* **132**, 1352 (2007).
8. L. Sjögren and W. Götz, *J. Non-Cryst. Sol.* **131**, 153 (1991).
9. R. A. Chamberlin, *Phys. Rev. B* **48**, 15638 (1993).
10. А. В. Евтеев, А. Т. Косилов, Е. В. Левченко и др., *ЖЭТФ* **128**, 607 (2005).
11. А. И. Олемской, А. В. Хоменко, *ЖТФ* **70**, 10 (2000).
12. Д. С. Сандитов, *ДАН* **390**, 209 (2003).
13. Д. С. Сандитов, *Вестник Бурятского гос. унив. Химия и физика* **3**, 141 (2008).
14. В. И. Веттегрень, К. Ю. Фридланд, *Опт. и спектр.* **38**, 521 (1975).
15. В. А. Петров, А. Я. Башкарев, В. И. Веттегрень, *Физические основы прогнозирования долговечности конструкционных материалов*, Политехника, Санкт-Петербург (1993).
16. Д. С. Сандитов, *ДАН* **403**, 498 (2005).
17. Я. И. Френкель, *Введение в теорию металлов*, Гостехиздат, Москва (1948).
18. А. И. Бурштейн, *Молекулярная физика*, Наука, Новосибирск (1986).
19. Д. С. Сандитов, С. С. Бадмаев, Т. Н. Мельниченко, Б. Д. Сандитов, *Физ. и хим. стекла* **33**, 56 (2007).
20. Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей*, Изд-во АН СССР, Москва–Ленинград (1945).
21. А. А. Аскадский, Ю. И. Матвеев, *Химическое строение и физические свойства полимеров*, Химия, Москва (1983).
22. В. И. Бетехтин, А. М. Глезер, А. Г. Кадомцев, А. Ю. Кипяткова, *ФТТ* **40**, 85 (1998).
23. Н. И. Кошкин, М. Г. Ширкевич, *Справочник по элементарной физике*, Наука, Москва (1974).
24. Д. С. Сандитов, *ЖФХ* **50**, 1653 (1976).
25. Дж. Ферри, *Вязкоупругие свойства полимеров*, ИИЛ, Москва (1963).
26. Д. С. Сандитов, С. Ш. Сангадиев, Б. Д. Сандитов, *Физ. и хим. стекла* **26**, 84 (2000).
27. Б. Д. Сандитов, М. В. Дармаев, Д. С. Сандитов, В. В. Мантатов, *ЖФХ* **82**, 213 (2008).
28. С. Ш. Сангадиев, *Дисс. ... канд. физ.-матем. наук*, ИГУ, Иркутск (1999).
29. Д. С. Сандитов, В. Л. Мамошин, В. Г. Архипов, *Физ. и хим. стекла* **19**, 503 (1993).
30. Т. Н. Мельниченко, В. М. Ризак, Т. Д. Мельниченко, *Физ. и хим. стекла* **29**, 75 (2003).
31. К. Судзуки, Х. Фузимори, К. Хасимото, *Аморфные металлы*, Металлургия, Москва (1987).
32. S. V. Nemilov, *Thermodynamic and Kinetic Aspects of the Vitreous State*, CRC Press Inc. Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo (1995).
33. С. В. Немилов, *Физ. и хим. стекла* **4**, 662 (1978).
34. Д. С. Сандитов, С. С. Бадмаев, Ш. Б. Цыдыпов, Б. Д. Сандитов, *Физ. и хим. стекла* **29**, 5 (2003).
35. Б. А. Белинский, *Применение ультразвуки к исследованию вещества*, вып. 31, Всесоюзн. заочн. машиностроит. ин-т, Москва (1981).
36. М. П. Вукалович, И. И. Новиков, *Термодинамика*, Машиностроение, Москва (1972).
37. Н. И. Шишкин, *ФТТ* **2**, 350 (1960).

38. С. Б. Айнбиндер, Э. Л. Тюнина, К. И. Цируля, *Свойства полимеров в условиях различных напряженных состояний*, Химия, Москва (1981).
39. S. Matsuoka, C. J. Aloisio, and H. E. Bair, *J. Appl. Phys.* **48**, 4058 (1977).
40. P. V. Macedo and T. A. Litovitz, *J. Chem. Phys.* **42**, 245 (1965).
41. Д. С. Сандитов, *Изв. вузов, физика* вып. 2, 17 (1971).
42. Г. М. Бартнев, Д. С. Сандитов, *Релаксационные процессы в стеклообразных системах*, Наука, Новосибирск (1986).
43. G. Adam and J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **43**, 139 (1965).
44. Д. С. Сандитов, Г. М. Бартнев, *ЖФХ* **47**, 2271 (1973).
45. С. В. Немилов, *ДАН* **181**, 1427 (1968).
46. Ю. В. Аграфонов, Д. С. Сандитов, Ш. Б. Цыдыпов, *Физика классических неупорядоченных систем*, Изд-во Бурятского гос. унив., Улан-Удэ (2001).
47. Б. Д. Сандитов, М. В. Дармаев, Д. С. Сандитов, В. В. Мантатов, *Высокомолек. соед. А* **49**, 316 (2007).
48. Б. Д. Сандитов, В. В. Мантатов, Д. С. Сандитов, *Высокомолек. соед. А* **49**, 1679 (2007).
49. Г. П. Андрианова, В. А. Каргин, *Высокомолек. соед. А* **12**, 3 (1970).
50. D. Marsh, *Proc. Roy. Soc. A* **282**, 33 (1964).
51. Д. С. Сандитов, *Изв. вузов, физика* вып. 10, 110 (1969).
52. Г. М. Бартнев, Д. С. Сандитов, *ДАН* **176**, 66 (1967).
53. Э. Ф. Олейник, О. Б. Саламатина, С. Н. Руднев, С. В. Шенюгин, *Высокомолек. соед. А* **35**, 1819 (1993).
54. *Structural and Mechanical Behavior of Glassy Polymers*, ed. by M. S. Arzhakov and G. E. Zaikov, Nova Science Publishers, New York (1997).
55. К. Чах, С. А. Ляхов, В. А. Хоник, *Деформация и разрушение материалов* **8**, 22 (2006).
56. В. Е. Панин, В. Е. Егорушкин, А. В. Панин, *Физ. мезомех.* **9**, 9 (2006).
57. Е. М. Филянов, *Высокомолек. соед. А* **29**, 975 (1987).
58. Y. Y. Wang, H. Nakanishi, Y. C. Jean, and T. C. Sandereczki, *J. Polymer Sci. B* **28**, 1431 (1990).
59. Y. C. Jean, H. Nakanishi, L. Y. Hao, and T. C. Sandereczki, *Phys. Rev. B* **42**, 9705 (1990).
60. Q. Deng, C. S. Sunder, and Y. C. Jean, *J. Phys. Chem.* **96**, 492 (1992).
61. И. А. Чабан, *ФТТ* **21**, 1444 (1979).
62. М. И. Клиnger, *УФН* **154**, 623 (1987).
63. В. К. Малиновский, В. Н. Новиков, А. П. Соколов, *Физ. и хим. стекла* **22**, 204 (1996).
64. И. В. Проць, В. К. Малиновский, Н. В. Суровцев, *Физ. и хим. стекла* **34**, 39 (2008).
65. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, *ДАН* **103**, 795 (1955).