

14,11,19

О релаксационной природе стеклования аморфных полимеров и низкомолекулярных аморфных веществ

© Д.С. Сандитов^{1,2}, М.В. Дармаев¹, Б.Д. Сандитов¹

¹ Бурятский государственный университет,
Улан-Удэ, Россия

² Институт физического материаловедения СО РАН,
Улан-Удэ, Россия

E-mail: sanditov@bsu.ru

(Поступила в Редакцию 22 октября 2014 г.)

Относительный температурный интервал ($\delta T_g/T_g$), характеризующий переход жидкости в стекло, является однозначной функцией доли флуктуационного объема f_g , замороженной при температуре стеклования T_g . Флуктуационный объем ΔV_e аморфного вещества обусловлен делокализацией активных (возбужденных) атомов: их тепловыми смещениями из равновесных положений. Долей флуктуационного объема $f = \Delta V_e/V$ определяется молекулярная подвижность, характерная для делокализованных атомов в области перехода жидкость–стекло. Показано, что у большинства аморфных веществ величина δT_g составляет лишь около 0.7% от температуры стеклования T_g . Узость интервала температур δT_g находится в согласии с классическим представлением Саймона о незначительной величине интервала температур, в котором происходит замораживание структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (грант № 1932-014).

1. Введение

Природе перехода аморфных веществ из жидкого в твердое стеклообразное состояние посвящено довольно много работ, как теоретических, так и экспериментальных. Несмотря на это, данная проблема не решена до конца (см., например, обзоры [1–3]).

Среди различных подходов к переходу жидкость — стекло важное место занимают релаксационные теории [4–14], согласно которым в процессе стеклования решающую роль играет соотношение между временем структурной релаксации τ и скоростью охлаждения расплава $q = dT/dt$. Бартеневым [4] в 1951 г. из общих соображений на основе анализа экспериментальных данных было предложено следующее уравнение, устанавливающее связь между этими величинами:

$$q\tau_g = C, \quad (1)$$

где τ_g — значение τ при температуре стеклования T_g , C — эмпирическая постоянная с размерностью температуры. Это соотношение использовалось для установления зависимости температуры стеклования от скорости охлаждения, а также в релаксационной спектроскопии аморфных полимеров и других стеклообразных систем [13–15].

Недавно Немилев [8] в результате обобщения релаксационных теорий стеклования Волькенштейна–Птицына [5,6] и Мандельштама–Леонтовича [7] получил аналогичное выражение

$$q\tau_g = \delta T_g, \quad (2)$$

где δT_g — изменение температуры, соответствующее определенному изменению времени релаксации, необходимому для появления стекла.

Температурный интервал δT_g определен по формуле [8]

$$\delta T_g = - \left(\frac{\partial T}{\partial \ln \eta} \right)_{T=T_g}, \quad (3)$$

на основе которой величина δT_g принимается равной области температур, в которой вязкость $\eta(T)$ вблизи T_g меняется на порядок (от 10^{13} до 10^{12} Па·с):

$$\delta T_g = T_{12} - T_{13}, \quad (4)$$

где T_{12} и T_{13} — температуры, соответствующие $\lg \eta = 12$ и 13. У исследованных Немилевым [8] силикатных и боратных стекол интервал температур δT_g оказывается узким. Например, у свинцово-боратных стекол $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ при изменении содержания PbO от 18 до 71 mol.% значение δT_g колеблется в узких пределах $\delta T_g = 6-10$ К.

Таким образом, параметр уравнения Бартевева C по теории Немилова [8] приобретает смысл ширины полосы температур δT_g , в которой происходит замораживание структуры жидкости в процессе охлаждения,

$$C = \delta T_g. \quad (5)$$

При этом δT_g не совпадает с общепринятым макроскопическим интервалом стеклования жидкости ΔT_g , где физические свойства изменяются наиболее резко [1,8,12,13]. Как правило, $\Delta T_g > \delta T_g$. Тем не менее они должны быть близки по порядку величины.

В настоящей работе предлагается несколько иной способ оценки δT_g и приводятся результаты расчета для аморфных органических полимеров, низкомолекулярных стеклюющихся жидкостей, неорганических стекол и металлических аморфных сплавов. Кроме того, обсуждаются физический смысл величины δT_g и ряд ее особенностей.

Параметры уравнения ВЛФ C_1 , C_2 и характеристики стеклования различных аморфных веществ

Аморфное вещество	T_g , К	C_1	C_2 , К	f_g	$\frac{\delta T_g}{T_g} \cdot 10^3$	δT_g , К	τ_g , с	$\Delta \varepsilon_e$, кДж/мол	$\left(\frac{N_e}{N}\right)_{T=T_g}$, %
Натриево-силикатные стекла $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [24]									
Na_2O , mol.‰: 15	782	36	430	0.028	7.8	6.1	240	23	3.5
20	759	36	390	0.028	7.8	5.9	220	22	3.4
25	739	35	355	0.028	7.8	5.8	200	22	3.5
30	721	35	322	0.028	7.8	5.6	180	21	3.5
33	712	35	304	0.028	7.8	5.6	180	21	3.5
35	705	35	291	0.028	7.8	5.5	160	21	3.5
Металлические стекла (аморфные сплавы) [19,20]									
$\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$	602	39	93	0.026	7.1	4.3	48	18	3.6
$\text{Pt}_{60}\text{Ni}_{15}\text{P}_{25}$	500	37	95	0.027	7.5	3.7	52	15	3.6
$\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$	653	38	100	0.026	7.1	4.6	52	20	3.7
$\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$	736	38	120	0.026	7.1	5.2	64	22	3.6
Аморфные органические полимеры [16] и селен [18]									
Поливинилацетат	305	36	47	0.028	7.8	2.4	61	9	3.5
Натуральный каучук	300	38	54	0.026	7.1	2.1	57	9	3.6
Метакрилат этиловый	335	40	65	0.025	6.8	2.3	50	10	3.6
Селен	303	32	58	0.031	8.9	2.7	44	9	3.6
Низкомолекулярные органические стекла [21]									
Пропанол	98	41	25	0.024	6.4	0.6	12	3	3.6
Протиленгликоль	160	44	40	0.023	6.1	1.0	18	5	3.7
Глицерин	185	42	53	0.024	6.4	1.2	26	6	3.9

Примечание. $f_g = 1/C_1$, $\Delta \varepsilon_e = RT_g \ln(1/f_g)$, R — газовая постоянная, $\tau_g = C_2/C_1 q$; величина δT_g рассчитана по формуле (12).

2. Интервал температур δT_g и параметры уравнения Вильямса–Ландела–Ферри

Волькенштейн и Птицын [5,6] разработали теорию стеклования жидкости, молекулы которой могут находиться в основном и возбужденном состояниях и характеризуются временем релаксации τ . Изменение концентрации частиц n в возбужденном состоянии определяется кинетическим уравнением

$$\frac{dn}{dT} = - \left(\frac{1}{q\tau} \right) (n - n_0),$$

где n_0 — равновесное значение n . Анализ решения этого уравнения приводит к заключению, что при некоторой температуре T_g происходит замораживание n — стеклование жидкости. Условие перехода жидкость–стекло выражается соотношением [5]

$$\left(\frac{d\tau}{dT} \right)_{T=T_g} = - \frac{1}{|q|}. \quad (6)$$

Температурные зависимости времени релаксации $\tau(T)$ и вязкости $\eta(T)$ различных аморфных веществ в области стеклования успешно описываются уравнением

Вильямса–Ландела–Ферри (ВЛФ) [16,17]

$$\ln a_T = -C_1 \frac{T - T_g}{T - T_g + C_2}. \quad (7)$$

Величина a_T представляет собой относительное время релаксации (относительную вязкость),

$$a_T = \frac{\tau(T)}{\tau(T_g)} \cong \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)},$$

C_1 и C_2 — эмпирические параметры.

Подставив зависимость $\tau(T)$ из уравнения ВЛФ (7) в условие стеклования (6), нетрудно получить соотношение

$$q\tau_g = \frac{C_2}{C_1}, \quad (8)$$

которое при сравнении с равенством (2) приводит к следующей связи интервала температур δT_g с параметрами уравнения ВЛФ:

$$\delta T_g = \frac{C_2}{C_1}. \quad (9)$$

Уравнение ВЛФ (7) используется при прогнозировании вязкоупругих свойств аморфных полимеров [16] и других стеклообразных веществ [14,18]. Его параметры C_1 и C_2 определены для аморфных органических полимеров [16], неорганических стекол [18],

металлических аморфных сплавов (металлических стекол) [19,20] и других низкомолекулярных аморфных веществ [17,18,21–23]. При вычислении C_1 и C_2 привлекаются данные о величине T_g и времени релаксации $\tau(T)$ или вязкости $\eta(T)$. Погрешность измерений по вязкости составляет в среднем около $\pm(0.1-0.3) \lg \eta$, а по температуре стеклования — $\pm 5-10$ К.

У натриево-силикатных стекол значения $\delta T_g \cong 5-6$ К (см. таблицу) находятся в удовлетворительном согласии с данными для произведения времени релаксации $\tau_g \sim (1-2) \cdot 10^2$ с и „стандартной“ скорости охлаждения $q \cong 3$ К/мин = 0.05 К/с [13,14,18]

$$q\tau_g \approx 5-10 \text{ К.}$$

По-видимому, предложенный нами способ расчета δT_g фактически совпадает с методикой Немилова [8]: они приводят по порядку величины к одинаковым результатам для неорганических стекол.

3. Интервал температур δT_g и флуктуационный объем

Обратимся к двухуровневой модели делокализованных атомов [25], аналогичной подходам, основанным на представлении о флуктуационном среднеквадратичном смещении атома из равновесного положения [26,27]. Одним из важных параметров модели является флуктуационный объем аморфной системы ΔV_e , который возникает в результате тепловых смещений частиц из равновесного положения: $\Delta V_e = N_e \Delta v_e$. Здесь N_e — число делокализованных атомов, Δv_e — элементарный флуктуационный объем, необходимый для делокализации активного атома (его смещения из одного равновесного положения в другое). Предполагается, что молекулярная подвижность в области стеклования определяется главным образом долей флуктуационного объема $f = (\Delta V_e/V)$ [25].

С точки зрения данной модели параметры уравнения ВЛФ (7) имеют следующий физический смысл [25]:

$$C_1 = \frac{1}{f_g}, \quad C_2 = \frac{f_g}{\beta_f}, \quad (10)$$

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 $f_g = (\Delta V_e/V)_{T=T_g}$, замороженной при температуре стеклования [25,28],

$$\beta_f T_g = f_g \ln(1/f_g). \quad (11)$$

Из соотношений (9)–(11) следует, что относительный интервал температур ($\delta T_g/T_g$) является однозначной функцией доли флуктуационного объема f_g , замороженной при температуре стеклования,

$$\frac{\delta T_g}{T_g} = \frac{f_g}{\ln(1/f_g)}. \quad (12)$$

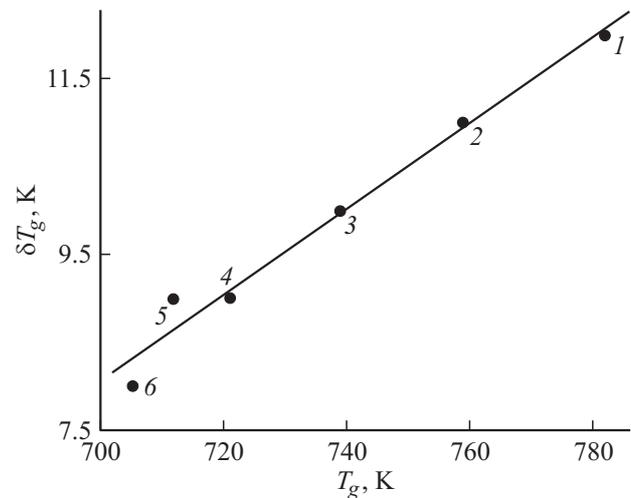


Рис. 1. Линейная корреляция между δT_g и T_g для натриево-силикатных стекол. Содержание Na_2O , mol.%: 1 — 15, 2 — 20, 3 — 25, 4 — 30, 5 — 33, 6 — 35. Используются данные [24].

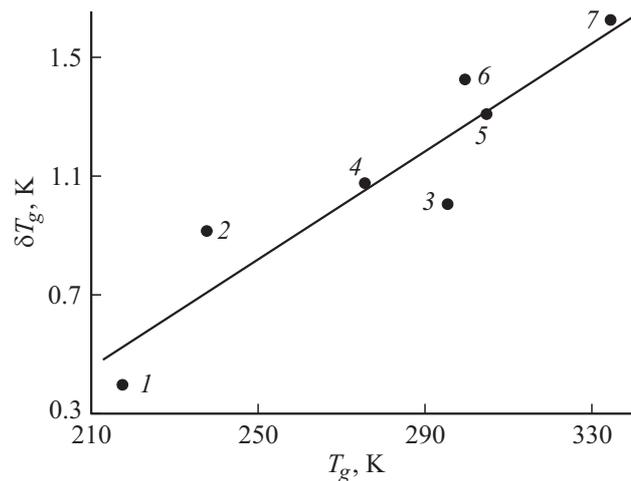


Рис. 2. Линейная корреляция между интервалом температур δT_g и температурой стеклования T_g для аморфных органических полимеров. 1 — полигексен-1, 2 — полиуретан, 3 — поливинилхлорид, 4 — полиметилакрилат, 5 — поливинилацетат, 6 — натуральный каучук, 7 — метакрилат этиловый. Используются данные [16].

Отсюда следует линейная корреляция между температурным интервалом δT_g и температурой стеклования T_g , поскольку $f_g \sim \text{const} \sim 0.02-0.03$ у стекол одного класса (см. таблицу).

В самом деле, у силикатных стекол, аморфных полимеров и металлических стекол между δT_g и T_g при $f_g \cong \text{const}$ наблюдается линейная корреляция (рис. 1–3). Наклон прямых δT_g-T_g определяется величиной f_g . На рис. 4 приводится зависимость δT_g от T_g для свинцово-боратных стекол, где величина δT_g рассчитана по формуле (4) в соответствии с методикой

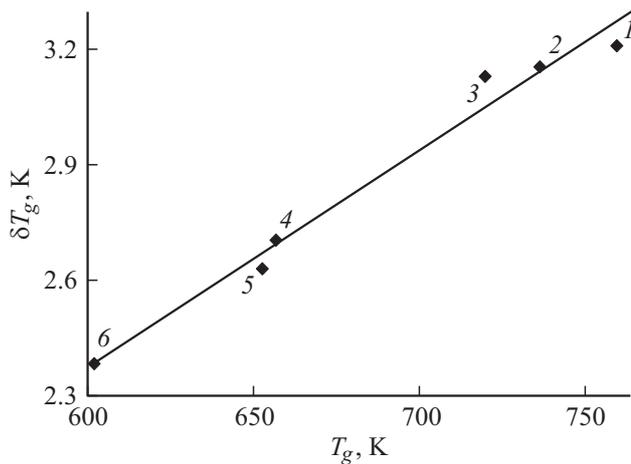


Рис. 3. Корреляция между δT_g и T_g для металлических стекол. Использованы данные [19,20]. 1 — $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$, 2 — $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$, 3 — $\text{Fe}_{41.5}\text{Ni}_{41.5}\text{B}_{17}$, 4 — $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$, 5 — $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$, 6 — $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$.

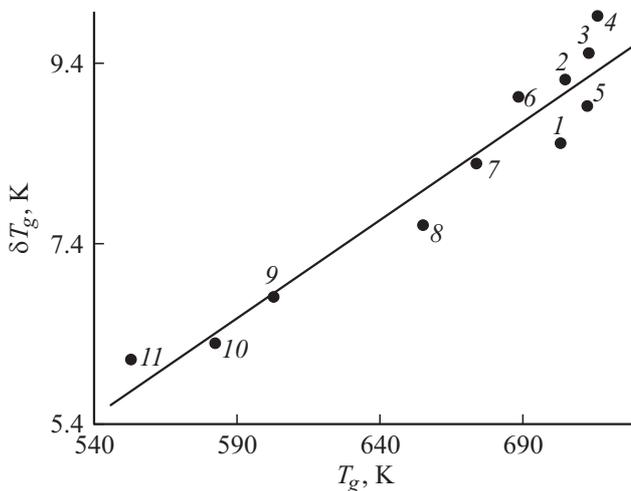


Рис. 4. Корреляция между интервалом температур δT_g и температурой стеклования T_g температурой стеклования свинцово-боратных стекол (использованы данные [8]). Содержание PbO , mol%: 1 — 18.7, 2 — 21.1, 3 — 24.6, 4 — 30.5, 5 — 35.2, 6 — 41.6, 7 — 46.4, 8 — 49.8, 9 — 59.4, 10 — 64.4, 11 — 71.

Немилова [8]. Как и следовало ожидать, она также оказывается линейной.

Однако следует отметить, что у некоторых аморфных веществ обнаруживается отклонение от такой линейной зависимости. Величина f_g , хотя и слабо, зависит от природы стекол; иногда достаточно сильно, что может служить причиной отклонения от линейной зависимости δT_g от T_g . Например, у сульфатно-фосфатных стекол $\text{NaPO}_3\text{—RSO}_4$ ($R = \text{Li, Na, K, Zn}$) f_g существенно меньше, чем у силикатных стекол, и колеблется в заметных пределах $f_g \sim 0.013\text{—}0.019$ [29].

Зная f_g и T_g , по формуле (12) можно оценить величину интервала температур δT_g , характеризующего

переход жидкости в стекло (см. таблицу). У натриевосиликатных стекол он равен $\delta T_g = (5\text{—}6)$ К, а у аморфных органических полимеров $\delta T_g \approx (2\text{—}3)$ К. Стеклообразный селен ($\delta T_g = 2.7$ К) представляет собой неорганический аморфный полимер с цепочечной линейной структурой —Se—Se—Se— . Металлические стекла по значениям $\delta T_g \approx (4\text{—}5)$ близки к силикатным стеклам, чем к аморфным полимерам. У низкомолекулярных органических стекол имеем $\delta T_g \approx 1$ К (см. таблицу).

В равенстве (12) левая часть (δT_g) относится к жидкости в области стеклования, а правая (f_g) — к твердому стеклу. Это противоречие является кажущимся, поскольку структура и свойства стекла представляют собой фактически структуру и свойства „замороженной“ жидкости. Встречаются другие аналогичные случаи [30–32]. Так, например, наблюдается линейная корреляция между отношением модулей упругости стекол и так называемой хрупкостью соответствующих стеклообразующих расплавов m [30]

$$m = 29 \left(\frac{B}{G} - 0.41 \right),$$

где хрупкость определяется температурной зависимостью вязкости жидкости $\eta(T)$ вблизи температуры стеклования [33]

$$m = \left. \frac{d \ln \eta(T)}{d(T_g/T)} \right|_{T=T_g}. \quad (13)$$

Данная корреляция установлена для большого числа стеклообразных систем, включая стекла с ковалентными, водородными, ван-дер-ваальсовыми и ионными связями [30]. Этот факт означает, что хрупкость жидкости определяется только отношением упругих модулей (B/G) соответствующего стекла.

Легко убедиться, что подстановка температурной зависимости вязкости $\eta(T)$ из уравнения ВЛФ (7) в равенство (13) приводит к выражению

$$m = \left(\frac{C_1}{C_2} \right) T_g,$$

откуда с учетом $\delta T_g = C_2/C_1$ (см. (9)) при $m = \text{const}$ следует линейная корреляция между δT_g и температурой стеклования T_g

$$\delta T_g = \left(\frac{1}{m} \right) T_g.$$

Величина m служит показателем классификации стекол [33]. С этой точки зрения указанная корреляция справедлива для стекол одного класса с одинаковой хрупкостью $m = \text{const}$.

У большинства стекол величина δT_g , согласно (12), при $f_g \sim 0.025$ (см. таблицу) составляет около 0.7% от температуры стеклования

$$\frac{\delta T_g}{T_g} \approx \text{const} \approx 0.007.$$

Таким образом, тот факт, что температурный интервал δT_g оказывается очень узким, объясняется низким значением доли флуктуационного объема f_g , замороженной при температуре стеклования (иными словами, небольшим масштабом локальной флуктуации структуры вблизи T_g).

Такая интерпретация δT_g находится в согласии с классическим представлением Саймона [34] о незначительной величине интервала температур, в котором происходит замораживание структуры жидкости. Стеклование объяснялось им замораживанием структуры расплава в очень узкой области температур, включающей T_g . Саймон использовал понятие о структурном порядке жидкости, который при охлаждении увеличивается и при достижении определенной температуры замерзает.

В релаксационной теории стеклования Волькенштейна–Птицына не раскрывается физический смысл процесса возбуждения частицы — ее перехода из основного в возбужденное состояние. По-видимому, делокализацию атома в первом приближении можно рассматривать как один из возможных вариантов возбуждения частицы по Волькенштейну и Птицыну. Тогда число делокализованных атомов соответствует числу возбужденных частиц в данной теории.

Концентрация делокализованных атомов (N_e/N), обеспечивающих выше T_g вязкое течение стеклообразующих расплавов, в интервале стеклования уменьшается до ничтожно малого значения (порядка 3%) [35], что равносильно „замораживанию“:

$$\left(\frac{N_e}{N}\right)_{T=T_g} \cong \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_e}{kT_g}\right) \approx \text{const} \approx 0.03, \quad (14)$$

где $\Delta\epsilon_e = p_i \Delta v_e$ — энергия делокализации атома, равная по величине работе, совершаемой против внутреннего давления p_i , обусловленного силами межмолекулярного (межмолекулярного) притяжения.

Мандельштам и Леонтович [7] при описании неравновесного замороженного состояния жидкости наряду с независимыми переменными (p, T) ввели дополнительный параметр ξ , характеризующий внутреннее состояние неравновесной системы. На наш взгляд, доля флуктуационного объема $f = (\Delta V_e/V)$ в модели делокализованных атомов выполняет аналогичную роль внутреннего структурного параметра. С этой точки зрения относительный интервал температур ($\delta T_g/T_g$) в равенстве (12) является однозначной функцией внутреннего параметра f_g , отражающего замороженное неравновесное состояние структуры системы при температуре стеклования.

4. Делокализация атома и флуктуационный свободный объем

Делокализацию активного атома — его тепловое смещение из равновесного положения — можно рассматривать как образование флуктуационной дырки в

аморфных веществах. При таком подходе „дырка“ носит динамический характер. По существу, речь идет о локальной предельной упругой деформации межатомной связи, обусловленной смещением связанного атома (типа мостикового атома кислорода в мостике Si—O—Si [25]). Образованный из таких „дырок“ свободный объем аморфных веществ имеет смысл флуктуационного свободного объема [16,18,29], совпадающего с избыточным свободным объемом по Френкелю [36] (см. [29]).

Традиционный свободный объем по Ван-дер-Ваальсу — статическое „пустое пространство“ между атомами — называют иногда структурно-обусловленным [37], геометрическим [18] свободным объемом. Его определяют по коэффициенту упаковки атомов. У аморфных полимеров [38,39] и неорганических стекол [18] он составляет около 25–35% от общего объема системы, что на порядок величины превышает долю флуктуационного свободного объема при $T \leq T_g$ (2–3%) [29]. Молекулярно-кинетические процессы в аморфных системах зависят главным образом от флуктуационного свободного объема [18].

С точки зрения модели делокализованных атомов флуктуационный свободный объем, вообще говоря, целесообразно переименовать во „флуктуационный объем“, так как он собственно не является свободным объемом, а термин „свободный объем“ следует сохранить для классического ван-дер-ваальсова свободного объема.

В заключение отметим, что уравнение Бартенева типа (1) успешно применялось не только для процесса стеклования, но и для других релаксационных процессов [13–15]. Его можно рассматривать как условие реализации структурного релаксационного перехода аналогично тому, как при механической релаксации существует условие ($\omega\tau = 1$), при котором наблюдается максимум механических потерь [13]. При изменении температуры с постоянной скоростью q условие наблюдения структурного релаксационного перехода записывается в виде $q\tau_i = C$, где τ_i — время релаксации i -го процесса релаксации. Например, термостимулирование электрической деполяризации аморфного полимера относится к структурной релаксации, и условие ее наблюдения описывается подобным соотношением [13, С. 144, 145].

Таким образом, из приведенных выше данных видно, что уравнение Бартенева (1) занимает вполне определенное место среди работ, посвященных релаксационной природе стеклования жидкости, особенно после его обоснования Немилковым [8] в виде равенства (2), которое не имеет аналогов ни в одной из известных теоретических работ по проблеме перехода жидкость–стекло. Бартенев придавал важное значение своему уравнению (1), иногда называл его „основным уравнением стеклования“ [40, С. 27; 41, С. 191].

5. Заключение

Предложен новый способ оценки интервала температуры δT_g , характеризующего переход жидкость–стекло.

Значения δT_g определены для органических аморфных полимеров ($\delta T_g \sim 2-3$ К), для силикатных стекол ($\delta T_g \sim 5-6$ К), для металлических аморфных сплавов ($\delta T_g \sim 4-5$ К). У аморфных веществ с одинаковым значением доли флуктуационного объема f_g между величиной δT_g и температурой стеклования T_g наблюдается линейная зависимость. Сделано предположение, что процесс делокализации активного атома — его смещение из равновесного положения — можно рассматривать как один из возможных вариантов возбуждения частицы в релаксационной теории стеклования Волькенштейна–Птицына. Долю флуктуационного объема $f = (\Delta V_e/V)$ можно рассматривать как внутренний структурный параметр, аналогичный параметру ξ в теории Мандельштама–Леонтовича, отражающему замороженное неравновесное состояние жидкости.

Список литературы

- [1] В.Г. Ростиашвили, В.И. Иржак, Б.А. Розенберг. Стеклование полимеров. Химия, Л. (1987). 192 с.
- [2] M.I. Ojovan. Adv. Cond. Matter Phys. **2008**, 817 829 (2008).
- [3] M.I. Kinger. Glassy disordered systems. Glass formation and universal anomalous low-energy properties: ICP (2013). 356 p.
- [4] Г.М. Бартенева. ДАН СССР **76**, 227 (1951).
- [5] М.В. Волькенштейн, О.Б. Птицын. ДАН СССР **103**, 795 (1955).
- [6] М.В. Волькенштейн, О.Б. Птицын. ЖТФ **26**, 2204 (1956).
- [7] Л.И. Мандельштам, М.А. Леонтович. ЖЭТФ **7**, 438 (1937).
- [8] С.В. Немилов. ФХС **39**, 857 (2013).
- [9] O.S. Narayanaswamy. J. Am. Ceram. Soc. **54**, 491 (1971).
- [10] С.Т. Моунихан, А.Д. Эстел, М.А. ДеБолт, Д. Тукер. J. Am. Ceram. Soc. **59**, 12 (1976).
- [11] G.W. Sherer. J. Am. Ceram. Soc. **67**, 504 (1984).
- [12] О.В. Мазурин. Стеклование. Наука, Л. (1986). 156 с.
- [13] Г.М. Бартенева, А.Г. Бартенева. Релаксационные свойства полимеров. Химия, М. (1992). 384 с.
- [14] Г.М. Бартенева, Д.С. Сандитов. Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Наука, Новосибирск (1986). 237 с.
- [15] Г.М. Бартенева, В.А. Ломовской. ЖФХ **77**, 2266 (2003).
- [16] J.D. Ferry. Viscoelastic properties of polymers. John Wiley and Sons, N.Y. (1970). 565 p.
- [17] M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry. J. Am. Chem. Soc. **77**, 3701 (1955).
- [18] Д.С. Сандитов, Г.М. Бартенева. Физические свойства неупорядоченных структур. Наука, Новосибирск (1982). 258 с.
- [19] Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев, Б.Д. Сандитов. ФХС **26**, 84 (2000).
- [20] К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. Аморфные металлы. Металлургия, М. (1987). 328 с.
- [21] В.А. Дуров, М.И. Шахпаронов. ЖФХ **53**, 2456 (1979).
- [22] Д.С. Сандитов, Д.Б. Доржиев, Ж.П. Балданов. ЖФХ **47**, 2990 (1973).
- [23] В.А. Bestul. Glastechn. Ber. **32**, 59 (1959).
- [24] MDL® SciGlass-7.8. Institute of Theoretical Chemistry, Shrewsbury, MA, (2012).
- [25] Д.С. Сандитов. ЖЭТФ **142**, 123 (2012).
- [26] S. Magazu, F. Migliardo. J. Phys.: Cond. Matter **20**, 104 202 (2008).
- [27] В.С. Нечитайло. ЖФХ **65**, 1979 (1991).
- [28] Б.Д. Сандитов, С.Ш. Сангадиев, Д.С. Сандитов. ФХС **39**, 553 (2013).
- [29] Д.С. Сандитов. ЖЭТФ **135**, 108 (2009).
- [30] V.N. Novikov, A.P. Sokolov. Nature **431**, 961 (2004).
- [31] Д.С. Сандитов, А.А. Машанов, Б.Д. Сандитов. ФХС **34**, 512 (2008).
- [32] Д.С. Сандитов, С.Б. Мункуева, Д.З. Батлаев. ФТТ **54**, 1540 (2012).
- [33] С.А. Ангелл. J. Phys. Chem. Solids **49**, 836 (1988).
- [34] F. Simon. Z. Anorg. Allg. Chem. **203**, 219 (1931).
- [35] Д.С. Сандитов. ЖЭТФ **138**, 912 (2010).
- [36] Я.И. Френкель. Введение в теорию металлов. ОГИЗ, Л.–М. (1948). 291 с.
- [37] В.И. Бегехтин, А.М. Глезер, А.Г. Кадомцев, А.Ю. Кипяткова. ФТТ **40**, 85 (1998).
- [38] Г.Л. Слонимский, А.А. Аскадский, А.М. Китайгородский. Высокомолекуляр. соединения А **12**, 494 (1970).
- [39] А.А. Аскадский, Ю.И. Матвеев. Химическое строение и физические свойства полимеров. Химия, М. (1983). 248 с.
- [40] Г.М. Бартенева. Строение и механические свойства неорганических стекол. Стройиздат, М. (1966). 216 с.
- [41] Г.М. Бартенева, С.Я. Френкель. Физика полимеров. Химия, Л. (1990). 432 с.