

03

Анализ жидко-кластерного состояния расплавов вблизи температуры плавления

© В.Д. Александров, А.П. Зозуля, Е.А. Покинтелица, Н.В. Щebetовская

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры,
286123 Макеевка, Украина
e-mail: lnk0013@gmail.com

Поступило в Редакцию 30 сентября 2019 г.
В окончательной редакции 11 декабря 2019 г.
Принята к публикации 5 июля 2020 г.

Проанализированы известные данные о переходе от равновесной кристаллизации расплавов различных веществ к неравновесно-взрывной в зависимости от предварительных прогревов жидкой фазы до температуры T_C^+ . Интервал перегревов $\Delta T_L^+ = T_C^+ - T_L$ относительно температуры плавления T_L по аналогии с жидкокристаллическим состоянием отнесен к области существования мезофазы, описываемой параметром порядка Q . Дан сравнительный анализ зависимости изменения свободной энергии от параметра порядка для кластеров в мезофазе и от размеров кристаллических зародышей в метастабильной области ниже температуры плавления.

Ключевые слова: жидкая фаза, мезофаза, твердая фаза, перегрев, переохлаждение, кристаллизация, свободная энергия, параметр порядка, кластеры, зародыши.

DOI: 10.21883/JTF.2020.12.50117.321-19

Введение

В литературе большое внимание уделяется кластерному строению расплавов вблизи температуры плавления, так как от его состояния зависят структура и свойства твердой фазы [1–7]. Вместе с тем практически отсутствуют исследования границ существования кристаллоподобных кластеров и процессов их образования из жидкой фазы. Такими границами могут служить перегревы расплавов. Перегрев расплава относительно температуры плавления является важнейшей характеристикой процесса кристаллизации [1–3]. От величины перегрева зависит предкристаллизационное переохлаждение, вследствие чего меняется характер кристаллизации. Такая зависимость есть прямое доказательство взаимосвязи между строением жидкости и структурой кристаллов, образующихся из нее.

Объектами внимания в настоящей работе являются относительно небольшие макроскопические вещества объемами $0.1\text{--}0.5\text{ см}^3$, кристаллизующиеся в нормальных условиях.

В литературе имеется большое число работ, посвященных влиянию термической предыстории расплавов подобных объектов на переохлаждение и кинетику кристаллизации [4,7–6].

В то же время из-за применения различных методик и отсутствия систематических исследований методами термического анализа на графиках зависимости ΔT^- от ΔT^+ , как правило, дается большой разброс точек, по которым трудно судить о четкой зависимости переохлаждения от перегрева.

1. Экспериментальные результаты

Для исследований влияния перегрева ΔT^+ на переохлаждение ΔT^- нами была разработана методика циклического термического анализа (ЦТА), суть которой заключается в непрерывном термоциклировании объектов в заданном температурном интервале с сохранением нижней границы циклов и последовательном изменении верхней границы цикла выше (либо ниже) предыдущего [17,18]. Пользуясь этой методикой, мы проводили многочисленные эксперименты по влиянию прогрева жидкой фазы на степень переохлаждения на разнообразных веществах — металлах и сплавах, химических соединениях, кристаллогидратах, низкомолекулярных органических веществах [3].

В результате подобных исследований были выявлены следующие закономерности:

- обнаружен быстрый переход от квазиравновесной кристаллизации (ЕС) с практически отсутствием переохлаждения к неравновесно-взрывной (NEC) со средним переохлаждением $\langle \Delta T_{st}^- \rangle$;

- установлено, что этот эффект связан с определенным критическим прогревом жидкой фазы до температуры T_C^+ , недогретый до T_C^+ расплав кристаллизуется при охлаждении по типу ЕС, а прогретый выше T_C^+ — по типу NEC;

- средние переохлаждения $\langle \Delta T_{st}^- \rangle$ не зависят от дальнейшего увеличения прогрева расплава выше температуры T_C^+ ;

- область температур в интервале от T_L до T_C^+ отнесена к мезофазе.

Данный эффект трактуется с точки зрения кластерно-коагуляционной модели кристаллизации [3], согласно

Таблица 1. Температуры плавления, перегрева и переохлаждения некоторых химических элементов и соединений

Вещество	T_L , К	T_C^+ , К	ΔT_L^+ , К	ΔT_{st}^- , К
Ga	302.9	312.9–317.9	10–15	~35
Sn	505.1	509.1–510.5	4–5	7–10
Bi	544.6	549.6–554.6	5–10	до 30
Sb	903.9	913.9–915.9	10–12	55–65
S	392.0	400.0–402.0	8–10	20–60
Se	490.0	497.0–500.0	7–10	~30–60
Te	723.0	733.0–735.0	10–12	90–120
InBi	383.0	387.0–378.0	4–5	16 ± 2
InSb	525.0	~555.0	~30	40–42
PbCl ₂	438.0	~443.0	~5	~24
Ag ₃ AsS ₃	498 ± 3	~ 512 ± 3	~14	~80
H ₂ O	273.0	~277.0	~4	7–10
Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O	321.0	339.0	~18	до 45
Na ₂ SO ₃ · 7H ₂ O	306.5	~324.5	~18	25–27
Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	305.4	~320.4	~15	14–18
Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O	305.0	~314.0	~9	~13
NaCH ₃ COO · 3H ₂ O	331.0	338.0–340.0	7–9	72–82
бензол	378.6	~382.6	~4	6–10
фенол	313.5	316.5–317.5	3–4	10–23
нафталин	353.5	356.5–358.5	3–5	~10
дифенил	343.5	~348.5	~5	~10
дибензил	325.5	327.5–328.5	2–3	20–24
о-терфенил	329.3	332.3–334.3	3–5	30–34
m-терфенил	360.5	~362.5	~2	~37
пирокатехин	378.0	380.0–381.0	2–3	20–40
резорцин	383.8	387.8–389.8	4–6	55–65
3-метил-4-нитро-пиридин-1-оксид	408	416–417	8–9	9–10

которой в слабо прогретом расплаве вблизи температуры плавления (т.е. в области мезофазы) сохраняются кристаллоподобные кластеры. При охлаждении такой жидкости кристаллизация носит квазиравновесный характер практически с отсутствием переохлаждения. При большем прогреве (выше T_C^+) эти кластеры окончательно разрушаются. В процессе охлаждения от изотропной жидкости идет обратный процесс налаживания утраченных связей за определенный инкубационный период. Достигнув некоторой предельной концентрации кластеров, последние коагулируют, вызывая стартовую быструю кристаллизацию из переохлажденного состояния.

В табл. 1 для ряда веществ сведены следующие данные: справочные энтальпии ΔH и температуры T_L плавления [3,19], а также температуры прогрева жидкой фазы T_C^+ , критические перегревы ΔT_L^+ и разброс переохлаждений ΔT_{st}^- , полученные практически в одних и тех же условиях эксперимента [3].

В качестве примеров, характеризующих быстрый переход от ЕС к NEC или наоборот, на рис. 1 приведены фрагменты термограмм теллура (а), висмута (b), воды (с) и „жидкого кристалла“ 3-метил-4-нитропиридин-

1-оксида (d), отражающие скачкообразный переход от взрывной кристаллизации к равновесной.

На термограммах показаны предельные температуры T_C^+ нагрева расплава, являющиеся как бы водоразделом для последующих видов кристаллизации. Кроме того, видно, что при дальнейшем повышении температуры расплава ($T > T_C^+$) и охлаждении от этой температуры, кристаллизация остается неравновесной с прежним переохлаждением.

На основании многочисленных термоциклов нагревания и охлаждения как на одном образце, так и на нескольких образцах одинаковой массы строились графики зависимости ΔT^- от ΔT^+ , характеризующие быстрый переход от ЕС к NEC.

Математическую зависимость средних значений $\langle \Delta T^- \rangle$ от $\langle \Delta T^+ \rangle$ в этих примерах можно представить в виде

$$\langle \Delta T^- \rangle = \langle \Delta T_{st}^- \rangle \Theta(\Delta T^+ - \Delta T_C^+),$$

где Θ — ступенчатая функция Хевисайда:

$$\Theta = \begin{cases} 0, & \Delta T^+ < \Delta T_C^+, \\ 1, & \Delta T^+ \geq \Delta T_C^+. \end{cases}$$

Обобщая данные по эффекту перехода от одного типа кристаллизации (ЕС) к другому (NEC) в зависимости от предварительного прогрева жидкой фазы, нарисуем ряд схематических последовательных термоциклов нагревания и охлаждения (рис. 2). Условно покажем на нем области жидкой фазы (L), мезофазы (M), метастабильного (N) и твердого (S) состояний, разделенных друг от друга пунктирными горизонтальными линиями. Первая термограмма относится к процессу плавления без перегрева, вторая и третья — к случаям небольших прогревов ($T_L < T < T_C^+$) жидкой фазы. В примерах I–III кристаллизация при охлаждении носит равновесный характер без переохлаждения. Термограмма IV отражает некий „критический“ перегрев ΔT_C^+ расплава, после которого при охлаждении резко меняется тип кристаллизации от ЕС к NEC из переохлажденного состояния. Достигнув за период времени τ_1 предельного переохлаждения ΔT_{st}^- , температура за время τ_2 быстро поднимается до температуры плавления T_L (от точки e до точки d) на величину ΔT^- . На заключительной стадии за время τ_3 наблюдается горизонтальное плато (dd') кристаллизации с последующим охлаждением твердой фазы по линии (d/f).

2. Анализ и обсуждение результатов

Область сосуществования жидкости с кристаллоподобными кластерами напоминает жидко-кристаллическое состояние (мезофазу M), характерное для классических жидких кристаллов [20], которые имеют две температуры плавления. В нашем случае также имеются как бы две температуры плавления — основная T_L и

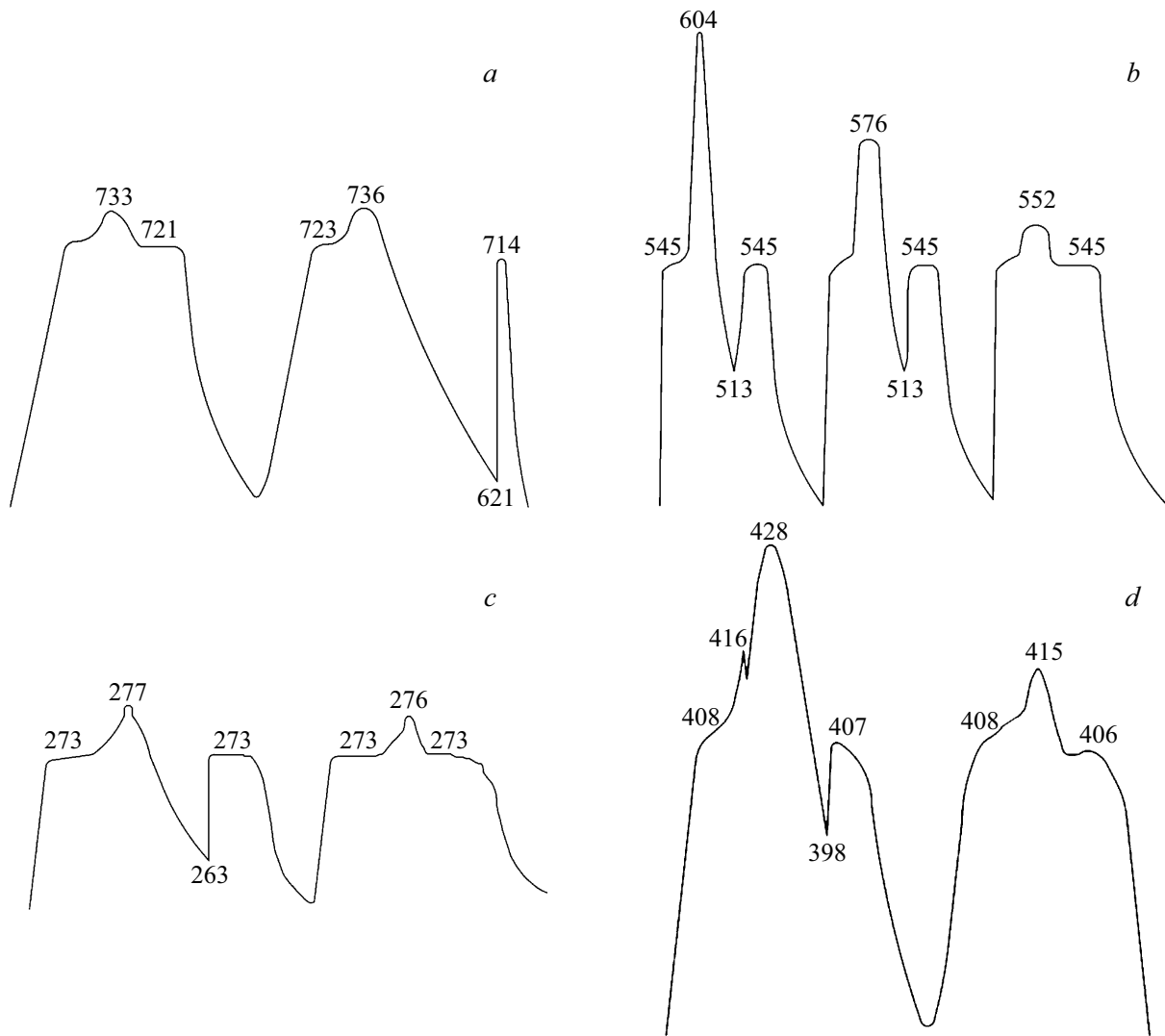


Рис. 1. Термоциклы нагревания и охлаждения теллура (а), висмута (b), воды (c) и 3-метил-4-нитропиридин-1-оксида (d). На термограммах приведены температуры в градусах Кельвина.

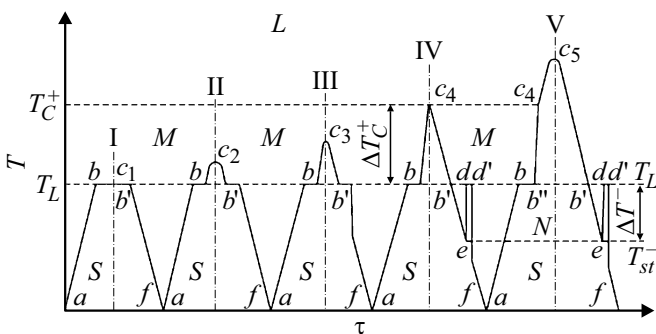


Рис. 2. Схематические термоциклы, характеризующие переход от ЕС (I–III) к NEC (IV–V). Обозначения *L* — liquid, *S* — solid, *M* — mezophase, *N* — nucleus.

окончательная T_C^+ , при которой мезофаза переходит в „идеальное“ изотропное состояние *L*.

Специально для настоящей работы нами были проведены исследования по влиянию перегрева на переохлаждение на одном из представителей жидких кристаллов — 3-метил-4-нитропиридин-1-оксиде (рис. 1, d) массой 0.5 г по стандартной методике [3]. Видно, что при нагревании фиксируется два тепловых эффекта: один при $T_L \approx 408$ К, а второй — при $T_C^+ \approx 416$ К. При охлаждении от температуры 428 К наблюдается кристаллизация типа NEC с переохлаждением $\sim 9-10$ К, а при охлаждении от температуры 415 К — кристаллизация типа EC с незначительным переохлаждением ~ 0.2 К.

Таким образом, критические температуры T_C^+ характеризуют верхнюю границу, а температуры плавления T_L — нижнюю границу жидко-кластерного состояния.

Термодинамическое условие устойчивости той или иной фазы представляют на основании температурных зависимостей свободных энергий [21]:

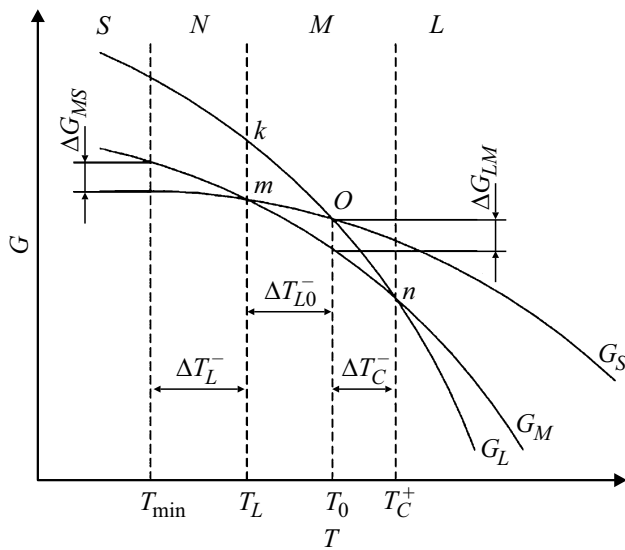


Рис. 3. Зависимости энергий Гиббса для жидкой (G_L), твердой (G_S) и жидко-твердой (G_M) фаз от температуры.

– для жидкой (L) фазы

$$G_L = H_L - TS_L = H_L - T \int (c_p^L/T) dT, \quad (1)$$

где $c_p^L = a' + b'T + c'T^2$;

– для твердой (S) фазы

$$G_S = H_S - TS_S = H_S - T \int (c_p^S/T) dT, \quad (2)$$

где $c_p^S = a'' + b''T + c''T^2$; H_L, H_S — энтальпии и c_p^L, c_p^S — удельные теплоемкости жидкой и твердой фаз; a, b, c со штрихами — постоянные коэффициенты.

В отсутствие мезофазы эти кривые пересекаются в точке O , относящейся к одной температуре плавления T_0 (рис. 3). Введем еще одну характеристику, а именно энергию Гиббса для жидко-кластерного состояния $G_M(T)$:

$$G_M = H_M - TS_M = H_M - T \int (c_p^M/T) dT, \quad (3)$$

где $c_p^M = a''' + b'''T + c'''T^2$, H_M, c_p^M — энтальпия и удельная теплоемкость мезофазы.

Эта кривая должна удовлетворять основным требованиям термодинамического равновесия и поэтому пересекает кривые G_L и G_S в точках m и n (рис. 3), соответствующих температурам T_L и T_C^+ . Ниже температуры плавления устойчива твердая фаза, так как $G_S < G_M < G_L$, а выше температуры T_C^+ — жидкая фаза, так как $G_S > G_M > G_L$. На участке mn между температурами T_L и T_C термодинамически устойчива мезофаза. Видно, что в этой области $G_M < G_S$ и $G_M < G_L$. В то же время основная температура плавления сдвигается из точки O в точку m .

Кроме того, вблизи температуры T_L могут происходить фазовые переходы $S \leftrightarrow M$, а вблизи температуры T_C^+ — переходы $L \leftrightarrow M$ с соответствующими „движущими силами“ ΔG_{LM} и ΔG_{MS} (рис. 3), что свидетельствует о возможности существования термических гистерезисных явлений при нагревании и охлаждении [22].

Значения свободных энергий ΔG используют, в частности, для вычисления размеров зародышей кристаллов и работы их образования в метастабильной области ниже температуры плавления [1,2]. Однако в случае с кластерами, состоящими из нескольких атомов или молекул, выражение зависимости ΔG от l [1] вряд ли уместны, так как при этом должны использоваться такие макроскопические характеристики, как энтальпия плавления и межфазная поверхностная энергия, которые нельзя определить для агрегатов малых размеров.

Для анализа свободной энергии для случая образования кластеров в мезофазе можно воспользоваться представлениями о так называемом параметре порядка, используемого в феноменологической теории жидких кристаллов. [20,23]. Параметр порядка имеет вид

$$Q_{ij} = Q(n_i n_j - (1/3)\delta_{ij}), \quad (4)$$

где \mathbf{n} — директор, характеризующий упорядочение молекул в макроскопическом объеме жидких кристаллов; Q — скалярная величина, дающая долю молекул, направленных вдоль определенного направления; $n_i n_j$ — компоненты директора; δ_{ij} — символ Кронекера: $\delta = 1$ при $i = j$ и $\delta_{ij} = 0$ при $i \neq j$.

Подобный подход к состоянию жидкость–кристаллоподобные кластеры (область M на рис. 3) также обоснован, так как в результате плавления анизотропного кристалла вначале разрушаются наименее прочные, а затем более прочные связи между молекулами. Это приводит к тому, что вблизи температуры плавления сохраняется определенный порядок в расположении молекул с незначительным изменением координационных чисел [4,24,25].

Как известно, для вычисления параметра порядка Q можно использовать анизотропию различных физических свойств кристаллов [20]. В нашем случае воспользуемся энергиями связей U_a, U_b, U_c между молекулами вдоль различных кристаллографических направлений. Например, при $U_b > U_a = U_c$

$$Q = (U_b - U_a)/\Delta U_b, \quad (5)$$

где a, b, c — параметры решетки кристалла, ΔU_b — максимальная величина изменения энергии по направлению наиболее сильной связи.

Разложение свободной энергии по степеням параметра Q [23] дает уравнение для области мезофазы:

$$G_M = G_L + U_a Q^2 - U_b Q^3 + U_c Q^4, \quad (6)$$

откуда движущая сила фазового превращения от изотропной жидкости Lk мезофазе M будет равна

$$\Delta G_{LM} = U_a Q^2 - U_b Q^3 + U_c Q^4. \quad (7)$$

Таблица 2. Справочные физические характеристики и расчетные значения A_N для Sn, Bi, H₂O и C₁₀H₈

Вещество	T_L , К	ΔH , кДж/кг	σ , мДж/м ²	c_p , Дж/кг·К	ρ_S , 10 ³ кг/м ³	ρ_L , 10 ³ кг/м ³	$\Delta\rho$, 10 ³ кг/м ³	A_N , эВ
Sn	505.1	59.6	59.0	247.8	7.80	7.0	0.80	0.444
Bi	544.6	54.7	54.4	146.2	10.70	9.8	0.92	0.195
H ₂ O	273.0	335.0	32.0	4200.0	0.90	1.0	0.10	~0.130
C ₁₀ H ₈	353.5	146.9	12.4	2400.0	1.17	~1.05	0.12	0.116

Коэффициенты U_a, U_b, U_c имеют вполне физический смысл, а их размерности совпадают с размерностью $\Delta G[U_a] = [U_b] = [U_c] = [\Delta G] = [J/mol]$.

Обратим внимание на знак „–“ перед третьим слагаемым в уравнении (6). Обычно знак минус относят к коэффициенту U_b . Учитывая, что $U_a > 0, U_b > 0, U_c > 0$, значение знака, скорее всего, связано со свойством инварианта третьего порядка в нечетной степени Q^3 . В четной степени Q^2 и Q^4 знаки положительны, а в нечетной при Q^3 матрица тензора может быть и отрицательной. Поэтому физический смысл имеют выражения (6) и (7) со знаком минус перед слагаемым $U_b Q^3$.

При $Q = 0$ из выражения (7) следует $\Delta G_{LM} = 0, G_M = G_L$. Это означает, что на границе жидко-кластерного состояния (M) и изотропной жидкости (L) в равновесных условиях нет фазового перехода, но они сосуществуют между собой. При $Q = 1$ и на границе M и анизотропного кристалла (C) также нет фазового перехода, так как $\Delta G_{MS} = 0$ и $G_M = G_S$ (рис. 3).

Согласно [20,23], параметр порядка лежит в пределах от нуля (изотропная жидкость) до единицы (идеальный анизотропный кристалл).

Рассмотрим значения ΔG_{LM} в зависимости от Q в интервале $0 \leq Q \leq 1$ в области мезофазы. Из условия $\partial(\Delta G_{LM})/\partial Q_{p,T} = 0$ получаем из (7) уравнение

$$4U_c Q^2 - 3U_b Q + 2U_a = 0, \tag{8}$$

откуда

$$Q_{1,2} = Q_0(1 \pm \sqrt{1 - \xi}), \tag{9}$$

где $Q_0 = 3U_b/8U_c, \xi = 32U_a U_c/9U_b^2$.

Далее находим вторую производную от (7):

$$\partial^2(\Delta G_{LM})/\partial Q^2 = 8U_c Q - 3U_b. \tag{10}$$

Расчеты показывают, что, например, при $U_a = U_c = 1.4 \text{ эВ}$ и $U_b = 3 \text{ эВ}$: $Q_0 \approx 0.8, \xi = 0.74, Q_2 \approx 1.24, Q_2 \approx 0.36$. Параметр $Q_1 > 1$, поэтому мы его не учитываем. Подставляя параметр Q_2 в (10), получаем соответственно $8U_c Q_2 - 3U_b < 0$. Следовательно, при Q_2 имеем максимум ΔG_{\max} .

График зависимости $\Delta G_{LM} = f(Q)$ имеет вид, показанный на рис. 4, пунктирная кривая. Эта кривая соответствует значениям $U_a = U_c = 1.4 \text{ эВ}$ и $U_b = 3 \text{ эВ}$. Максимальное значение ΔG_{\max} , соответствующее работе A_C образования кластера, составляет 0.068 эВ .

Сравним работу $A_C = \Delta G_{LM}$ образования кластера при переходе из изотропной жидкости L в мезофазу M с работой $A_N = \Delta G_{MS}$ формирования кристаллического зародыша при переходе из мезофазы M в твердое состояние S . Для этого воспользуемся уравнением зависимости изменения свободной энергии от размера l зародыша кубической формы [1–3]:

$$\Delta G_{MS} = -\Delta q l^3 + \sigma l^2, \tag{11}$$

где $\Delta q = \rho_S \Delta H - c_p \Delta \rho (T_L - \Delta T^-)$ [26], ρ_S и c_p , ΔH плотность и теплоемкость твердой фазы, T_L и ΔH температура и энтальпия плавления, $\Delta \rho$ — разность плотностей между жидкой ρ_L и твердой ρ_S фазами, ΔT^- — переохлаждение, σ — поверхностное натяжение на границе кристалл–жидкость.

Для конкретных расчетов были выбраны олово, висмут, вода и нафталин. Пользуясь справочными данными [1,19], были рассчитаны работы A_C для этих веществ при $\Delta T^- = 10 \text{ К}$. Результаты представлены в табл. 2.

Для построения графика зависимости ΔG_{MS} от l по формуле (11) в качестве примера было выбрано олово (рис. 4, сплошная кривая).

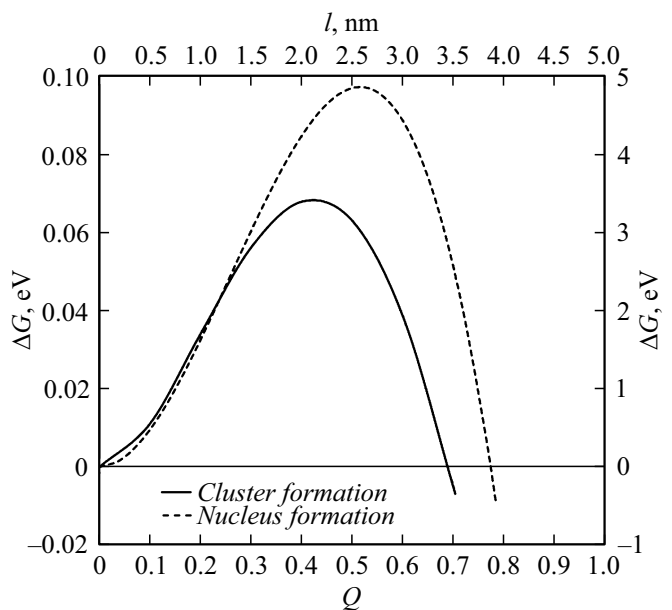


Рис. 4. Зависимости изменения свободной энергии: от параметра порядка (сплошная кривая) и от размеров зародышей (пунктирная кривая).

Сравнивая кривые на рис. 4 между собой, видим, что для образования кластеров требуется меньше работы, чем для устойчивого кристаллического зародыша.

Заключение

На основании термограмм нагревания и охлаждения различных веществ проанализированы причины перехода от равновесной кристаллизации (ЕС) жидкой фазы к неравновесно-взрывной (NEC). Переходы ЕС ↔ NEC трактуются с точки зрения кластерного строения жидкости вблизи температуры плавления. Сделана попытка адаптации известных положений теории жидких кристаллов к этим переходам. Показана корреляция между зависимостью энергии Гиббса от параметра порядка для кластеров в мезофазе и зависимостью этой энергии от размеров зародышей кристаллов в метастабильной фазе.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Б. Чалмерс. *Теория затвердевания*. (Металлургия, М, 1968).
- [2] М. Флеминг. *Процессы затвердевания*. (Мир, М., 1977).
- [3] В.Д. Александров. *Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных жидкостей и аморфных сред*. (Донецк, Донбасс, 2011).
- [4] В.И. Данилов. *Строение и кристаллизация жидкости*. (АН УССР, Киев, 1956).
- [5] В.И. Архаров. *ФТТ*, **9**, 73 (1979).
- [6] В.И. Большаков. *Теор. и практ. металлургия*, **5–6**, 120 (2010).
- [7] Н.К. Толочко, А.А. Андрушович. *Литье и металлургия*, **4** (73), 59 (2013).
- [8] М.П. Коробкова, В.П. Максимов, В.П. Черпаков. В сб. *Некоторые вопросы физики твердого тела*. (ВПИ, Воронеж, 1969). С. 159–165.
- [9] М.Я. Дашевский, А.Н. Потерухин. *Неорганич. матер.*, **4** (5), 689 (1968).
- [10] В.А. Ефимов, А.С. Эльдарханов. *Технологии современной металлургии*. (Новые технологии, М., 2004).
jbibitem11Оно Ацуми, Мотэги Тэцунти. *Metals*, **32** (12), 1228 (1968).
- [12] Ю.О. Кантер, Ю.Г. Сидоров. 6-ая междунар. конф. по росту кристаллов. Расширенные тезисы, 1980, Т. 2. С. 18–19.
- [13] В.М. Глазов. *Неорганич. матер.*, **6** (10), 1775 (1970).
- [14] С.Н. Задумкин, Х.И. Ибрагимов, Д.Т. Озниеф. *Цветная металлургия*, **1**, 82 (1979).
- [15] О.В. Копач. *Структурні перетворення поблизу температури плавлення при синтезі нелегованого та легованого кадмітелуриду*. Дис. канд. наук. Чернівці. Черн. нац. ун-т. 2004. 189 с.
- [16] Б.И. Кидяров. *Механизм кинетика образования и выращивание нелинейных кристаллов для оптоэлектроники*. Автореферат докт. дис. Новосибирск. 2011. 40 с.
- [17] В.Д. Александров, А.А. Баранников. *Способ термічного аналізу*. Патент № 33399А. 15.02.2001. Бюл. № 1.
- [18] В.Д. Александров, С.А. Фролова, В.А. Постніков, С.В. Прокоф'єв. *Способ сумісного циклічного та диференційного термічного аналізу*. Патент № 83721 11.08.2008. Бюл. № 15.
- [19] *Таблица физических величин*. Справочник. Под ред. И.К. Кикоина. (Атомиздат, М., 1976).
- [20] А.С. Сонин. *Введение в физику жидких кристаллов*. (Наука, М., 1983).
- [21] А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. *Физическая химия*. (Высшая школа, М., 2001).
- [22] В.Д. Александров, Е.А. Покинтелица, А.Ю. Соболев. *ЖТФ*, **87** (5), 722 (2017).
- [23] И.Г. Чистяков, С.А. Пикин. *Жидкие кристаллы*. В сб. *Современная кристаллография*. Т. 4. (Наука, М., 1981). С. 425–472.
- [24] А.Ф. Скрышевский. *Структурный анализ жидкостей и аморфных тел*. (Высшая школа, М., 1980).
- [25] Л.И. Татарина. *Структура твердых аморфных и жидких веществ*. (Наука, М., 1983).
- [26] В.Д. Александров, Е.А. Покинтелица. *Журнал физической химии*, **90** (9), 1 (2016).