

Министерство образования и науки  
Российской Федерации  
Федеральное государственное  
бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ  
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,  
НАНОСТРУКТУР  
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

***МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ***

**выпуск 7**

**ТВЕРЬ 2015**

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145  
ББК Ж36:Г5+В379  
Ф50

**Рецензенты:**

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной физики  
Тверского государственного технического университета

*А.Н. Болотов*

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики конденсированного  
состояния Тверского государственного университета

*Н.Н. Большакова*

**Рецензирование осуществляется на основании Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».**

**Официальный сайт издания в сети Интернет:  
[www.physchemaspects.ru](http://www.physchemaspects.ru)**

**Ф50** Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2015. – Вып. 7. – 588 с.

ISBN 978-5-7609-1071-4

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145  
ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1071-4

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2015  
© Тверской государственной  
университет, 2015

УДК 666.11.01:669.017:531.3:536.7:539.0:539.2

**ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СТЕКЛОВАНИЯ И ПРОЦЕССОВ  
СТРУКТУРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ<sup>1</sup>**

Ю.К. Старцев

*ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет  
гражданской авиации»*

*196210, Россия, Санкт-Петербург, ул. Пилотов, 38*

*ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет)»*

*190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский пр-кт, 26*

**Аннотация:** Выполнен анализ особенностей релаксационных процессов в области стеклования и их известных феноменологических описаний. Детальное рассмотрение микроскопического описания стеклования и характера атомной динамики в стеклующихся материалах привело автора к выводу о возможности физико-химического обоснования функции дробной экспоненты, широко применяемой для спектра времен структурной релаксации.

*Ключевые слова:* стеклование, микроскопическое описание стеклования, дробная экспонента.

## **1. Введение**

Современные нанотехнологии тесно связаны с такими научными разделами, как физика конденсированного состояния, физическая и коллоидная химия. Разработка методов прогнозирования свойств наноматериалов является важнейшей задачей нанотехнологии. Стеклообразное состояние продолжает оставаться одним из интригующих состояний для понимания и количественного описания изменений свойств материалов, включающих в большей или меньшей доле стеклофазу. За последние годы наметился повышенный интерес к анализу этого состояния. В немалой степени это связано с развиваемыми моделями самоорганизации динамических свойств неупорядоченных систем, используемыми в эконофизике (моделирование финансовых данных с целью прогнозирования динамики тех или иных финансовых активов и самоорганизация экономической системы) и в биофизике (модель нейронных сетей). Хотя лучшего понимания процесса стеклования эти усилия пока не принесли. Равно как и попытки расчета этих процессов из первых принципов и моделирование их методами молекулярной динамики. Осмелюсь утверждать, что в настоящее время только феноменологический подход к стеклованию, основанный на микроскопическом описании и анализе атомной динамики в стеклующихся материалах, предлагает решения, более перспективные для практических приложений.

---

<sup>1</sup> *Памяти заслуженного деятеля науки РФ, профессора, доктора физико-математических наук Щербакова Леонида Михайловича (1919-2002), специалиста в области нелинейной неравновесной термодинамики, посвящается.*

Всесторонние исследования и теоретическое осмысление явления стеклования является наиболее важной областью современной науки о стекле. Понимание природы и основных закономерностей этого явления имеет не только очевидное теоретическое значение, но играет также весьма важную роль при решении большого числа ответственных практических задач. Поэтому неудивительно, что очень большой круг исследователей в течение многих лет продолжает работать в этой области. К настоящему времени уже накоплен колоссальный объём экспериментальных фактов, прямо или косвенно касающихся явления стеклования в самых разных стеклообразующих веществах и материалах. В то же время, к сожалению, буквально каждый год появляются новые теории, гипотезы и интерпретации этого явления. Вряд ли такое положение можно назвать благоприятным, в особенности в образовательном плане. Сложившаяся ситуация приводит к немалым дополнительным трудностям при попытках дать современные знания в этой столь же сложной, сколь и важной области студентам и аспирантам, а также специалистами, работающим в других областях науки и технологии и интересующихся проблемами стеклования. Необходимо найти какие-то критерии отбора небольшой группы наиболее достойных для детального исследования теорий, сосредоточить на них внимание и в процессе сравнительного их изучения и анализа продвинуться вперед в понимании этого явления.

По моему мнению таких основных критериев могло бы быть два. Во-первых, универсальность теории, то есть её способность интерпретировать, а еще лучше количественно моделировать возможно больший объём имеющихся в литературе данных. Во-вторых, полное отсутствие при ее построении допущений, которые следует принимать на веру и невозможно ни доказать ни опровергнуть при современном уровне развития науки.

Что касается первого условия, то, вероятно, бесспорное первое место среди существующих теорий и гипотез стеклования занимает так называемая релаксационная теория стеклования (этот термин был впервые предложен в [1]), которая разрабатывается специалистами без малого столет (за начало отсчёта истории подхода к стеклованию как к кинетическому процессу принимают публикацию [2]). Эта теория разрабатывалась как феноменологическая, основанная на ряде постулатов. Она уже давно приобрела все свойства, характерные для сущностной модели, но до сих пор большинством специалистов, в том числе и теми, кто внес в её развитие ощутимый вклад, она воспринимается именно как феноменологическая. Релаксационную теорию стеклования [3] можно построить не на кинетике изменения времён релаксации, но основываясь

на химическом подходе к природе высоковязких жидкостей и стекол таким образом, что все её позиции будут прямо следовать из общепринятых представлений о химических особенностях конденсированных веществ, как сейчас говорят, на наноуровне. При этом появились и обнаруживаются новые возможности интерпретации тех результатов, что долгое время не получали удовлетворительного объяснения. Изложение физико-химического подхода к пониманию явления стеклования и является основной задачей настоящей публикации.

## **2. Особенности релаксационных процессов в области стеклования**

Специфика теории стеклообразного состояния состоит в сочетании кинетического описания с термодинамическим (неравновесная термодинамика, термодинамика неравновесных состояний). Возможность перехода жидкость-стекло сильно зависит от скорости охлаждения в той области, где вероятность образования кристалла наиболее значительна, т.е. в интервале между температурой плавления и нижней границей нуклеации. Вообще, любое вещество, в принципе допускающее стеклование, можно характеризовать критической скоростью охлаждения наименьшей скоростью, позволяющей получить его в стеклообразном состоянии. Критические скорости изменяются от  $10^2 \text{ K/c}$  для силикатных стекол до  $10^{12} \text{ K/c}$  для материалов исследуемых методами компьютерного моделирования [4]. Таким образом, вопрос о практическом получении стекла из данного материала представляет в большой степени проблему экспериментально достижимых скоростей охлаждения. При снижении температуры стеклообразующего расплава в области перехода жидкость-стекло первые производные от термодинамического потенциала (энтропия, объем, и т.д.) изменяются непрерывно, при этом наблюдаются плавные изменения (иногда, правда, определяемые как скачок, размытый из-за неравновесного характера перехода) теплоемкости, коэффициента теплового расширения и изотермической сжимаемости (вторых производных термодинамического потенциала). Вместе с тем, в области стеклования происходит быстрое возрастание вязкости  $\eta$ . Для жидкостей в температурной области выше интервала стеклования и в интервале стеклования наилучшее согласие с экспериментом дает описание температурной зависимости  $\eta(T)$  на основе эмпирического закона Фогеля-Фалчера-Таммана [3]:

$$\eta(T) = A \exp(B / (T - T_0)), \quad T_0 < T_g, \quad (1)$$

где  $A, B$  и  $T_0$  постоянные. Ниже температуры стеклования  $T_g$  зависимость  $\eta(T)$  имеет аррениусовский характер. С точки зрения феноменологической теории различие в поведении вязкости и других кинетических

характеристик связано с наличием двух условий, необходимых для перестройки структуры:

- а) частица должна обладать энергией, достаточной для преодоления энергетического барьера и разрыва связей с соседями;
- б) должна существовать подходящая величина свободного объема, необходимого для перемещения частицы.

Преобладание условия а) или б) приводит, соответственно, к зависимостям Фогеля-Фалчера-Таммана или Аррениуса. Основные черты релаксации различных свойств стеклюющихся систем (объема, энтальпии, электропроводности, показателя преломления и т.д.) носят универсальный характер и сводятся к следующим закономерностям [3, 5]:

**А.** Релаксация в области стеклования при большом начальном отклонении системы от равновесия носит нелинейный характер, т.е. время релаксации не является константой, а само зависит от релаксирующей величины и изменяется по мере приближения к равновесию.

**Б.** С нелинейностью связана асимметричность релаксации: при одинаковых по амплитуде, но противоположенных по знаку отклонениях от равновесия релаксация любого свойства идет с различной скоростью.

**В.** Если система сначала охлаждается, а затем нагревается, то температурные зависимости данного свойства при охлаждении и нагревании в области перехода не совпадают, т.е. имеет место явление гистерезиса. Такое поведение определяется наличием спектра времен релаксации и «эффектом памяти»: зависимостью релаксационных процессов от тепловой предыстории приготовления образца.

Эти три ситуации многократно реализованы экспериментально в экспериментах по исследованию структурной релаксации, диэлектрической восприимчивости, изотермической релаксации упругих напряжений, исследовании процессов поглощения ультразвука, калориметрической спектроскопии.

При этом существует целый ряд эмпирически установленных форм функций релаксации. Для временной шкалы в большинстве случаев удовлетворительное описание удается получить с использованием дробно-экспоненциального закона Кольрауша [6]:

$$M(t) = \exp\left(-\left(t/\tau_k\right)^\beta\right), 0 < \beta < 1, \quad (2)$$

где  $\tau_k$  — кольяушевское время релаксации. При описании отклика материала в частотной области наряду с Фурье преобразованием функции (2), которая включает как частные случаи другие функции, например, Хавриляка-Негами [7] или Коул-Девидсона [8], такие, что описание экспериментальных данных с их помощью дает близкие результаты, причем между параметрами этих функций существует соотношение,

определяемое с помощью численных расчетов [9]. Таким образом, (2) может рассматриваться как удобная аналитическая аппроксимация восприимчивости  $\varepsilon(\omega)$ , соответствующей дробной экспоненте (2), а закон Кольрауша как удовлетворительный для описания экспериментальных данных в частотном и/или временном представлении.

В тоже время хорошо известно [10, 11], что функция (2), рассматриваемая как суперпозиция элементарных дебаевских релаксационных процессов, характеризуется нефизическими особенностями: наличием нулевого и бесконечнобольшого времен релаксации в спектре времен релаксации. Эти особенности соответствуют бесконечно большой скорости релаксации при  $t \rightarrow 0$  и неэргодическому характеру динамики системы на асимптотически больших временах [12].

### **3. Феноменологическое описание процессов при стекловании**

Вещество в стеклообразном состоянии в отличие от кристалла и равновесной жидкости термодинамически неравновесно. Это является следствием того, что из-за уменьшения подвижности частиц структура вещества при изменении температуры или давления не успевает перестраиваться на масштабе экспериментальных времен в соответствии с новыми значениями внешних параметров. Общий феноменологический подход к описанию подобных систем, предоставляется термодинамической теорией релаксации и ее частным случаем термодинамической теорией стеклования (ТТС) [13], рассматривающей переход жидкость стекло как процесс замораживания структуры. Состояние структуры характеризуется кроме внешних параметров (температуры  $T$  и давления  $p$ ) независимым структурным параметром  $\zeta$ . В конкретных моделях стеклования молекулярно-кинетическое содержание параметра  $\zeta$  может быть различно, но в рамках ТТС оно не нуждается в конкретизации. При этом предполагается, что состояние системы в равновесии полностью определяется двумя независимыми переменными  $T$  и  $p$ , а равновесное значение  $\zeta$  является их функцией:  $\zeta_e = \zeta_e(T, p)$ . Если внешние параметры изменяются, то новые значения  $\zeta$  из-за запаздывания в перестройке структуры достигаются не мгновенно, а за некоторое конечное время, то есть в общем случае  $\zeta \neq \zeta_e(T, p)$  и структурный параметр должен рассматриваться в качестве новой независимой переменной. При этом, чтобы полностью описать систему, необходимо ввести уравнение, определяющее релаксацию структуры:

$$\frac{d\zeta}{dt} = -(1/\tau)(\zeta - \zeta_e), \quad (3)$$

где  $\tau$  время релаксации. Согласно соотношению Максвелла  $\eta \propto \tau$  время

структурной релаксации возрастает с понижением температуры так же как вязкость. В общем случае произвольного отклонения от равновесия в (3) необходимо учитывать нелинейность релаксационных процессов. Как впервые было показано Тулом [2], это может быть достигнуто введением феноменологической зависимости  $\tau(\zeta)$ . Дальнейшее развитие подход Тула получил в релаксационной модели стеклования [3, 5], где учитывается также многопараметрический (неэкспоненциальный) характер релаксации. В ТТС точка стеклования, определяемая кинетикой процесса замораживания жидкости, соответствует точке касания термодинамических потенциалов  $G_g$  фазы стекла и  $G_l$  фазы жидкости. Анализ условий минимума функции  $\Delta G = G_g - G_l$  в точке перехода, когда  $\Delta G = 0$ , позволяет связать скачки термодинамических коэффициентов при переходе жидкость-стекло. Эта связь, известная как соотношение Пригожина-Дэфея, имеет вид:

$$\Pi = \Delta C_p \Delta \chi_T / [T_g V_g (\Delta \alpha)^2]. \quad (4)$$

Здесь  $\Delta C_p, \Delta \chi_T, \Delta \alpha$  – изменения при стекловании, соответственно, теплоемкости, изотермической сжимаемости и коэффициента теплового расширения;  $T_g$  и  $V_g$  температура и объем в точке перехода жидкость-стекло. Знак равенства в (4) справедлив лишь при описании системы с единственным структурным параметром. Если имеется несколько независимых параметров  $\zeta_i$ , то реализуется неравенство. Экспериментальные исследования показывают, что для всех стекол  $\Pi > 1$ . Независимость параметров  $\zeta_i$  в ТТС определяется условием непропорциональности их вклада в объем  $V$  и энтропию  $S$  [14]:

$$\left( \frac{dV}{d\zeta_i} \right) / \left( \frac{\partial S}{\partial \zeta_i} \right) \neq \left( \frac{dV}{d\zeta_j} \right) / \left( \frac{\partial S}{\partial \zeta_j} \right), i \neq j. \quad (5)$$

Для соответствующей кинетики релаксации (5) можно переписать как

$$\frac{dV}{dt} = \sum_i \frac{\partial V}{\partial \zeta_i} \cdot \frac{d\zeta_i}{dt}, \quad \frac{dS}{dt} = \sum_i \frac{\partial S}{\partial \zeta_i} \cdot \frac{d\zeta_i}{dt}. \quad (6)$$

Из соотношений (5) (6) видно важная особенность, которую, к сожалению, игнорируют сторонники модели Мойнихэна-Маседо [15, 16]: кинетика релаксации различных свойств должна быть различна. Большинство исследуемых физических характеристик (упругие напряжения, электропроводность, показатель преломления и т.д.) контролируются как объемом, так и энтропией, и количественные характеристики релаксации этих свойств оказываются также различными.

Вместе с тем в [1] на основе анализа решения уравнения (3) было показано, что температура стеклования  $T_g$  удовлетворяет соотношению:

$$T_g \propto (\ln(const/q))^{-1}, \quad (7)$$

где  $q$  – скорость охлаждения. Выражение (7) хорошо согласуется с практическим критерием определения стеклообразного состояния (справедливости ради, укажем, что впервые такой критерий был предложен Бартневым в [17]).

Согласно ТТС температура стеклования  $T_g$  определяется термодинамическими свойствами равновесной жидкости и кинетикой процесса замораживания структуры жидкости, когда вязкость достигает высоких значений  $\eta \gg 10^{13}$  Па·с. Это позволяет использовать критерий механической стабильности, когда при экспериментальных временах наблюдения вязкое течение не наблюдается. Такой критерий явным образом вводит в определение стекла и его свойств временной масштаб наблюдения, что характерно для систем с долговременной релаксацией, описываемой функцией вида (2). Ясно, что это условный критерий для систем, демонстрирующих высокие значения вязкости и времен релаксации в некотором интервале температур. Согласно ТТР, стеклование по данному свойству будет осуществляться при разных  $T_g$  в зависимости от выбранной скорости охлаждения  $q$ , равно как и при разных  $T_g$  для разных свойств и при постоянной  $q$ . Кроме того, процесс стеклования системы определяется всем спектром времен релаксации, а не только средним временем  $\tau$  и практически все характерные свойства стеклообразующих материалов в области перехода объясняются кинетическими особенностями процесса замораживания структуры.

#### **4. Микроскопическое описание стеклования**

Исходным пунктом последовательного анализа кинетических процессов может быть выбрано уравнение Лиувилля в предположении, что для осуществления структурной перестройки какой-либо локальной области стеклующейся жидкости, необходим ее переход в промежуточное состояние, характеризующееся более высокой энергией и низкой плотностью. Только после этого область релаксирует к состоянию с более высокой плотностью. Широкий спектр скоростей релаксации в данной модели обусловлен зависимостью вероятности перестройки от локальной структуры из-за неоднородности стеклообразующей жидкости.

В другом теоретическом подходе к описанию релаксационных процессов в переохлажденных жидкостях в интервале стеклования (выше  $T_g$ ) – теории взаимодействующих мод (ТВМ), в основе которого также лежат микроскопические уравнения движения для системы многих сильно взаимодействующих частиц [18]. Эти уравнения (гидродинамическая стадия) преобразуются в приближенные уравнения для корреляционных

функций. ТВМ позволяет получить различные временные режимы поведения функции релаксации, при этом, однако, является существенным выбор коэффициентов, который, в свою очередь, определяется выбором нелинейной связи релаксационного ядра и корреляционной функции. Критерием для последнего выбора является согласие с экспериментом [19].

Физический механизм процесса стеклования, как кинетического фазового перехода, определяется в ТВМ наличием положительной обратной связи между корреляционной функцией плотности, описывающей флуктуации, и релаксационным ядром, характеризующим вязкость. Качественно это может быть сформулировано как взаимосвязь между флуктуациями плотности и вязкостью: замораживание флуктуаций плотности в процессе охлаждения ведет к росту вязкости (уменьшению подвижности частиц), а увеличение вязкости в свою очередь приводит к тому, что флуктуации плотности затухают медленнее. Кооперативный характер структурных перестроек в ТВМ определяется тем, что частица, находящаяся в некотором нанокластере, требует для своего перескока коррелированных смещений окружающих частиц для уменьшения потенциального барьера по сравнению со случаем, если бы таких смещений не было. Таким образом, процесс вязкого течения стеклующихся жидкостей описывается в рамках ТВМ как активационное перемещение атомов, которое оказывается возможным из-за флуктуационного «размягчение нанокластера», где находится частица. Это соответствует выводам ТВМ, где такое «размягчение» (или локальное плавление) реализуется за счет элементарных процессов [3]. Теории, использующие представления о конфигурационной перестройке, формулируются в терминах средней вероятности перехода подсистемы из одного конфигурационного состояния в другое, и, соответственно, не позволяют описать неэкспоненциальную релаксацию.

Выражение (2) описывает широкий спектр времен релаксации, который становится шире при снижении температуры. Это соответствует экспериментальным данным для больших температурных интервалов в области стеклования, где не выполняется приближение температурно-временного скейлинга или принципа терморологической простоты [20]. Этот принцип, называемый также «принципом температурно-временного соответствия» или «методом приведенных переменных», позволяет построить единые, «приведенные», кривые зависимости исследованного при разных температурах свойства от времени. Он был предложен Лидерманом в 1943 году для описания температурно-временного поведения (в основном ползучести) волокон из высокомолекулярных органических полимеров [21], но основные идеи этого принципа были сформулированы Александровым и Лазуркиным [22].

## **5. Характер атомной динамики в стеклюющихся материалах**

Все рассмотренные выше теории используют различные подходы к исследованию релаксационных процессов и отличаются как используемым математическим аппаратом, так и степенью конкретизации микроскопических процессов в неравновесных системах с сильным взаимодействием между частицами. Хотя в настоящее время конкретные микроскопические механизмы особенностей релаксации в области стеклования еще не поняты до конца, качественно физическая картина атомной динамики стеклообразующих материалов может быть описана следующим образом. Из-за высокой плотности в переохлажденных жидкостях существуют сильные ограничения на динамику отдельных кинетических единиц (атомов или групп атомов и молекул). Отдельные кинетические единицы захватываются их ближайшими соседями в ячейки, которые могут существовать достаточно долго. Разрушение ячейки, необходимое, например, для осуществления процесса вязкого течения, представляет собой существенно кооперативную перестройку окружения выделенной кинетической единицы, т.к. частицы окружения сами также ограничены в своей динамике. Таким образом, перестраивающаяся область включает большое число атомов, смещения которых оказываются сильно коррелированными, а сам процесс перестройки требует для своего осуществления больших времён.

Такая картина структурной перестройки означает, что ограничения на динамику на масштабе межатомных расстояний приводит к кооперативному характеру перестройки для больших кластеров в стеклообразующих жидкостях. Она позволяет интерпретировать универсальность формы функции долговременной релаксации  $M(t)$  (2) и ее нечувствительность к конкретным значениям микроскопических параметров и стеклообразующих систем от металлов до полимеров.

Рассмотрим физико-химический процесс, когда время между событиями, приближающими систему к равновесию, является случайной величиной. Если среднее время наступления события  $\langle t \rangle$  конечно, то оно является естественным масштабом для процесса. Однако, если  $\langle t \rangle$  бесконечно (много больше времени наблюдения), оно не может рассматриваться как масштаб. Фактически, бесконечность  $\langle t \rangle$  означает, что функция распределения случайных событий должна вести себя на больших временах степенным образом:  $\psi(t) \propto t^{1/\beta}$ . В этом случае универсальность закона Кольрауша, как было продемонстрировано Шлезингером [23], естественным образом следует из теоремы Леви [24], являющейся аналогом центральной предельной теоремы для распределений вероятности с бесконечным первым моментом. Суть теоремы Леви состоит

в том, что для времени, нормированного ко временам релаксации независимых случайных процессов, дробная экспонента  $\exp(-t^\beta)$  является характеристической функцией некоторого предельного распределения, если функция распределения независимых случайных процессов имеет степенное поведение  $t^{(1+\beta)}$  на больших временах. Этот результат важен также и потому, что указывает области, где функция релаксации может отличаться от дробной экспоненты. Во-первых, при малых относительных временах, где существенную роль играет неасимптотическое поведение функции распределения. Во-вторых, при больших временах поведение, соответствующее закону Кольрауша, возникает только на промежуточных временах, а на асимптотически больших должно происходить обрезание степенной асимптотики распределения вероятности случайных процессов.

Близкий к приведенному здесь подходу физико-химического обоснования функции (2) был изложен автором ранее в [25].

## 6. Выводы

Анализ особенностей релаксационных процессов в области стеклования и их феноменологическое описание позволили дать микроскопическое толкование стеклованию, а на основе представлений о характере атомной динамики стеклующихся материалов, сделан вывод о возможности физико-химического обоснования функции дробной экспоненты, широко применяемой при прогнозировании температурно-временных зависимостей свойств наноматериалов, в частности, спектров времен структурной и механической релаксации.

## Библиографический список:

1. **Волькенштейн, М.В.** Релаксационная теория стеклования I. Решение основного уравнения стеклования и его исследование / М.В. Волькенштейн, О.Б. Птицын // Журнал технической физики. – 1956. – Т. 26. – № 10. – С. 2204-2222.
2. **Tool, A.Q.** On the constitution and density of glass / A.Q. Tool, E.F. Hill // Journal of the Society of Glass Technology. – 1925. – V. 9. – P. 185-206.
3. **Мазурин, О.В.** Релаксационная теория отжига стекла и расчет на её основе режимов отжига: учебное пособие / О.В. Мазурин, Ю.К. Старцев, Р.Я. Ходаковская. – М.: МХТИ им.Д.И.Менделеева. – 1986. – 83 с.
4. **Jackle, J.** Models of glass transition / J. Jackle // Reports on Progress in Physics. – 1986. – V. 49. – P. 171-231.
5. **Мазурин, О.В.** О роли вязкости при расчете свойств стекла / О.В. Мазурин, С.М. Рехсон, Ю.К. Старцев // Физика и химия стекла. – 1975. – Т. 1. – № 5. – С. 438-442.
6. **Kohlrausch, F.** Über die elastische Nachwirkung bei der Torsion / F. Kohlrausch // Annalen der Physik und Chemie. Zweite Serie – 1863. – Bd. 119. – S. 337-368.
7. **Havriliak, S.** Results from an unbiased analysis of nearly 1000 sets of relaxation data / S. Havriliak, S.J. Havriliak // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1994. – V. 174. – P. 297-310.

8. **Davidson, D.W.** Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol and n-propanol / D.W. Davidson, R.H. Cole // *The Journal of Chemical Physics*. – 1951. – V. 19. – P. 1484-1491.
9. **Alvarez, F.** Relationship between the time-domain Kohlraush-Williams-Watts and frequency-domain Havriliak-Negami relaxation functions / F. Alvarez, A. Alegria, J. Colmenero // *Physical Review B*. – 1991. – V. 46. – № 14. – P. 7306-7312.
10. **Williams, G.** Molecular motion in glass-forming liquids / G. Williams // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1991. – V. 131-132. – P. 1-12.
11. **Гусаров, А.И.** Долговременная кинетика активационных спектров пострадиационной релаксации в стеклах / А.И. Гусаров, А.В. Дмитриук, А.Н. Кононов, В.А. Машков // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 1990. – Т. 97. – № 2. – С. 523-540.
12. **Учайкин, В.В.** Метод дробных производных / В.В. Учайкин. – Ульяновск: Артишок, 2008. – 512 с.
13. **Соловьев, В.А.** Термодинамическая теория релаксации / В.А. Соловьев // *Релаксационные явления в полимерах: сб. науч. тр.* – М.: Химия, 1972. – С. 129-140.
14. **Немилов, С.В.** Термодинамическое содержание соотношения Пригожина-Дэффея и структурные состояния стекла и жидкости / С.В. Немилов // *Стеклообразное состояние: сборник трудов Восьмого Всесоюзного совещания*. – Л.: Наука, 1988. – С. 15-23.
15. **Macedo, P.B.** On the relative roles of free volume and activation energy in the viscosity of liquids / P.B. Macedo, T.A. Litovitz // *The Journal of Chemical Physics*. – 1965. – V. 42. – № 5. – P. 245-249.
16. **Мойнихан, К.Т.** Кинетика стеклования / К.Т. Мойнихан, П.Б. Маседо, Н.С. Саад и др. // *Физика и химия стекла*. – 1975. – Т. 1. – № 5. – С. 420-426.
17. **Бартенев, Г.М.** О зависимости между температурой стеклования силикатных стекол и скоростью охлаждения / Г.М. Бартенев // *Доклады академии наук СССР*. – 1951. – Т. 76. – № 2. – С. 227-230.
18. **Gotze, W.** The mode-coupling theory of liquid-to-glass transition / W. Gotze // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1990. – V. 2. – Suppl. A. – P. A201-A205.
19. **Гетце, В.** Фазовые переходы жидкость-стекло / В. Гетце. – М.: Наука, 1992. – 192 с.
20. **Мазурин, О.В.** Расчет структурной релаксации свойств стеклообразующих веществ при несоблюдении принципа термореологической простоты / О.В. Мазурин, Ю.К. Старцев // *Физика и химия стекла*. – 1981. – Т. 7. – № 4. – С. 408-413.
21. **Leaderman, H.** Elastic and creep properties of filamentous materials and other high polymers / H. Leaderman. – Washington. D.C.: Textile Foundation, 1943. – 21 p.
22. **Александров, А.П.** Изучение полимеров. 1. Высокоэластическая деформация полимеров / А.П. Александров, Ю.С. Лазуркин // *Журнал технической физики*. – 1939. – Т. 9. – № 4. – С. 1284-1290.
23. **Shlesinger, M.F.** Fractal time in condensed matter / M.F. Shlesinger // *Annual Review of Physical Chemistry*. – 1988. – V. 39. – P. 269-290.
24. **Феллер, В.** Введение в теорию вероятностей и приложения / В. Феллер. – М.: Мир. – 1984. – Т. 2. – 751 с.
25. **Старцев, Ю.К.** Статистическое обоснование распределения времен релаксации в виде дробной экспоненты / Ю.К. Старцев // *II Всесоюзное совещание «Механизмы релаксационных процессов в стеклообразующих системах»: сб. тез. докл., Улан-Удэ, 9-13 июля 1985*. – Улан-Удэ: БГПИ, 1985. – С. 118-120.