

## ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

## Современные аспекты кинетической теории стеклования

Т.В. Тропин, Ю.В.П. Шмельцер, В.Л. Аксёнов

*Представлен обзор теоретических методов в области кинетики стеклования, которые применяются для описания образования структурных стёкол, например ковалентных и металлических, а также переходов полимеров в твёрдое стеклообразное состояние. Как наиболее часто используемые за последние десятилетия в подходах к описанию стеклования, представлены модели Тула–Нарайанасвами–Мойнихана и теория Адама–Гиббса и приведены примеры их применения. Рассмотрены энтропийные подходы к описанию процесса стеклования и основанные на неравновесной термодинамике методы, восходящие к работам де Донде, Мандельштама и Леонтовича. Обсуждены актуальные проблемы, возникающие при использовании этих представлений, и перспективы развития теоретических методов. Дан краткий обзор статистических моделей стеклования, включая теорию взаимодействующих мод и теорию энергетического рельефа.*

**Ключевые слова:** стеклование, кинетика стеклования, стеклование полимеров, теория и моделирование стеклования, тепловые свойства аморфных веществ и стёкол

PACS numbers: 61.43.Fs, 64.70.kj, 64.70.Q–

DOI: 10.3367/UFNr.0186.201601c.0047

## Содержание

1. Введение (47).
2. Экспериментальные наблюдения (48).
3. Теоретические методы (52).
  - 3.1. Понятие структурной температуры.
  - 3.2. Релаксационная теория Волькенштейна–Птицына.
  - 3.3. Модели свободного объёма.
  - 3.4. Метод Тула, Нарайанасвами и Мойнихана.
  - 3.5. Метод Ковакса.
  - 3.6. Теория Адама и Гиббса.
  - 3.7. Модели конфигурационной энтропии при стекловании.
  - 3.8. Описание стеклования с применением неравновесной термодинамики.
  - 3.9. Не-

которые актуальные микроскопические подходы к описанию стеклования.

4. Кинетические критерии стеклования (64).
    - 4.1. Кинетический критерий стеклования и примеры его приложений.
    - 4.2. Ширина интервала стеклования.
  5. Физическая релаксация полимеров (66).
  6. Кинетика стеклования в широком интервале скоростей охлаждения (68).
  7. Заключение (69).
- Список литературы (71).

**Т.В. Тропин.** Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка, Объединённый институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри 6, 141980 Дубна, Московская область, Российская Федерация  
E-mail: ttv@jinr.ru

**Ю.В.П. Шмельцер.** Institute of Physics, University of Rostock, Wismarsche Str. 43-45, 18057 Rostock, Germany; Лаборатория теоретической физики им. Н.Н. Боголюбова, Объединённый институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри 6, 141980 Дубна, Московская область, Российская Федерация  
E-mail: juern-w.schmelzer@uni-rostock.de

**В.Л. Аксёнов.** Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, Орлова роща, 188300 Гатчина, Ленинградская область, Российская Федерация; Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка, Объединённый институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри 6, 141980 Дубна, Московская область, Российская Федерация  
E-mail: dir@pnpi.spb.ru

Статья поступила 17 июля 2015 г., после доработки 8 октября 2015 г.

## 1. Введение

Стеклование — динамический переход системы из жидкого термодинамически равновесного состояния в замороженное термодинамически неравновесное (стеклообразное) — можно считать одним из первых технологических процессов приготовления материалов, используемых человеком [1–4]. Благодаря привлечению новых материалов и значительному расширению диапазона скоростей изменения температуры или других внешних параметров появляются новые методы приготовления стёкол и область их приложений постоянно расширяется. Примеры применения образующихся при стекловании твёрдых аморфных веществ можно встретить в любой сфере жизнедеятельности и производства. Одной из таких систем являются полимерные материалы, спектр приложений которых и ожидаемые перспективы весьма велики.

Сильная зависимость свойств конечного состояния материала от скорости его охлаждения и термической предыстории делает задачу теоретического описания процесса стеклования очень важной для практических приложений. Теория, способная количественно описы-

вать стеклование различных материалов, даёт возможность существенно оптимизировать производственные процессы и характеристики изделий на основе стекла. Однако как сама структура стёкол, так и кинетика их образования пока остаются недостаточно объяснёнными на микроскопическом уровне и поэтому представляют собой интригующие задачи современной физики конденсированного состояния вещества.

Несмотря на то что молекулярные структуры низкомолекулярных веществ и полимеров, металлических стёкол и других стеклообразующих систем и в жидком, и в твёрдом аморфном состоянии сильно различаются, многочисленные наблюдения свидетельствуют о сходстве их главных макроскопических характеристик при стекловании. Например, характер изменения удельного объёма, коэффициента теплового расширения, энтальпии, модуля упругости и других свойств материалов качественно идентичен для совершенно разных веществ, вне зависимости от их молекулярной структуры. Этот факт приводит к заключению, что процессы стеклования разных систем могут быть описаны общей теорией, способной предсказывать, по крайней мере, характер эволюции их макроскопических свойств.

Развитие такой общей теории представляет собой сложную задачу, что ярко отражается в существовании большого количества феноменологических подходов и теорий для описания стеклования, различающихся иногда в некоторых аспектах принципиальным образом. Их количество настолько велико, что подробно рассмотреть все методы в рамках одного обзора не представляется возможным. Однако уже только этот факт показывает, что теория стеклования является одной из самых актуальных нерешённых задач теоретической физики. К известным проблемам описания равновесных реальных систем методами статистической физики здесь добавляются проблемы, связанные с изменением внешних параметров и скоростью их изменения. Так, до сих пор нет единого мнения о том, является ли стеклование чисто динамическим процессом "замораживания" релаксационных явлений, характерных для жидкости, или, по крайней мере при определённых условиях, представляет собой следствие существования особой термодинамической фазы, например так называемого идеального стекла? Можно также отметить, что при описании экспериментальных данных по-прежнему большой популярностью пользуются теоретические методы, сформулированные более 50 лет тому назад. Однако в последние десятилетия предпринимаются интенсивные попытки развития новых микроскопических подходов, тесно связанных с применением статистической физики и, соответственно, компьютерного моделирования, реализующего различные, в том числе первопринципные (*ab initio*), методы расчёта.

В настоящем обзоре последовательно изложены наиболее широко используемые подходы к описанию кинетики стеклования. Ввиду упомянутого подобия процесса стеклования для совершенно разных веществ теоретические методы описываются, как правило, отвлечённо от структурных особенностей или свойств конкретного материала. В соответствии с научной деятельностью авторов обзора, в последние годы связанной с описанием экспериментальных данных по исследованиям полимеров, многие приведённые в обзоре примеры и ссылки на литературу относятся именно к указанной области

исследований. Тем не менее это не сужает круг приложений описываемых методов, они успешно применяются для описания стеклования любых веществ. Более того, обсуждаемые методы представляют интерес и для описания стеклоподобных состояний, возникающих при фазовых переходах, как структурных [5, 6], так и сверхпроводящих (в высокотемпературных сверхпроводниках-стёклах) [7–9]. Также следует упомянуть аналогичные состояния, наблюдаемые в разупорядоченных кристаллах [1].

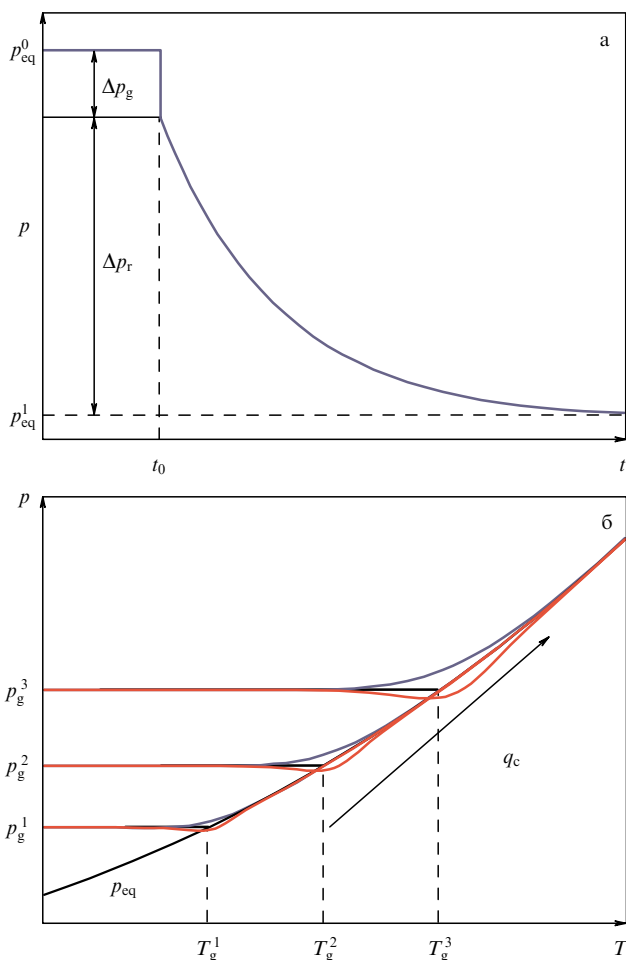
С другой стороны, методы, развитые в теории фазовых переходов, например в теории спиновых стёкол, тоже используются в общих теориях стеклования. Новые идеи возникают и в других смежных областях, таких как исследование металлических [10], дипольных [11] и полимерных [12] стёкол.

Особое внимание в обзоре уделяется применению в описываемых теоретических методах устоявшихся феноменологических моделей, поскольку современные микроскопические теории, несмотря на их большие перспективы, пока не могут описать количественно кинетику стеклования сложных систем. Более того, указанные выше феноменологические подходы дают общую картину, которая, как и в классической термодинамике, далее может развиваться с привлечением микроскопических методов.

Обзор имеет следующую структуру. В разделе 2 кратко представлены типичные экспериментальные наблюдения при стекловании. В разделе 3 последовательно рассмотрены теоретические методы описания кинетики стеклования начиная с понятия структурной температуры Тула и заканчивая теорией мозаичности и теорией взаимодействующих мод. Порядок изложения методов в целом соответствует истории их появления и развития. В разделе 4 представлен обобщённый кинетический критерий стеклования, обсуждаются некоторые его общие следствия, а также его приложение к исследованию зависимости температуры стеклования и ширины интервала стеклования от скорости охлаждения и нагревания. В разделе 5 кратко изложены новые результаты по теоретическому описанию физической релаксации полимеров. В разделе 6 приведены результаты моделирования стеклования полимеров в широком интервале скоростей охлаждения и нагревания, сформулированы связанные с этой задачей проблемы. В заключении обсуждаются результаты ряда работ, актуальные вопросы в области исследования кинетики стеклования и перспективы теоретических подходов к их решению.

## 2. Экспериментальные наблюдения

Характер временной эволюции целого ряда свойств системы (удельного объёма, энтальпии и др.) при стекловании отражает основные особенности данного процесса. Наглядно это можно продемонстрировать на примере поведения некоторого свойства  $p$  при двух температурных "историях", на качественном уровне иллюстрирующих результат большинства экспериментальных измерений: 1) скачкообразное изменение температуры (резкое одновременное изменение температуры на  $\Delta T$ ); 2) понижение температуры с некоторой (обычно постоянной) скоростью  $q = dT/dt$ . При изобарическом скачкообразном изменении температуры системы в области стеклования можно отчётливо выделить два



**Рис. 1.** (В цвете онлайн.) Характерный отклик стеклообразующей системы, выраженный через зависимость  $p$  от температуры или времени (а) при скачкообразном изменении температуры, (б) при переходе из жидкого состояния в стеклообразное при постоянной скорости охлаждения (синие линии) и последующем нагревании (красные линии). Здесь  $p_{\text{eq}}$ ,  $p_{\text{eq}}^0$  и  $p_{\text{eq}}^1$  — равновесные значения свойства  $p$ , соответствующие разным температурам,  $q_c$  — скорость нагревания и охлаждения, принимающая три разных значения,  $T_g^1$ ,  $T_g^2$ ,  $T_g^3$  — соответствующие значениям скорости  $q_c$  температуры стеклования,  $p_g^1$ ,  $p_g^2$ ,  $p_g^3$  — соответствующие "замороженные" при стекловании значения свойства  $p$ .

вклада: мгновенное (изоструктурное) и релаксационное (структурное) изменение  $p$  (рис. 1а). Реакция первого типа, которая сохраняется и в стеклообразном состоянии, отражает изменение характера тепловых колебаний частиц вещества (фононный вклад) в ответ на изменение внешних условий, в то время как второй механизм отклика, связанный с изменением структурных характеристик системы, в "замороженном" состоянии вещества не проявляется.

Важной особенностью релаксации при стекловании, отличающей её от релаксационных процессов во многих других системах, является *неэкспоненциальная* зависимость выбранного параметра  $p$  от времени  $t$  при структурной релаксации. Если при достаточно высоких температурах релаксация в жидкости происходит по закону  $p(t) \sim \exp(-t/\tau)$  (где  $\tau$  — характерное время релаксации), то в области стеклования имеет место сильное отклонение от этого закона, причём для разных свойств системы могут наблюдаться разные закономерности [13, 14].

Одной из качественных и наиболее часто используемых аппроксимаций для функции отклика в данном случае является так называемый закон Колярауша:  $p(t) \sim \exp[-(t/\tau)^\beta]$  [15, 16], где  $\beta$  — положительный коэффициент, меньший единицы, обычно  $0,35 < \beta < 0,75$  [2]. Значение  $\beta$ , равное единице, соответствует максвелловскому экспоненциальному закону релаксации, а значения  $\beta < 1$  приводят к "растягиванию" релаксации (stretched exponential relaxation). Другой особенностью релаксации является её *нелинейность*, выражающаяся в зависимости времени релаксации  $\tau$  как от обычных термодинамических параметров (температуры, давления, состава стекла), так и от дополнительных структурных параметров стекла, которые возникают при термодинамическом описании как следствие неравновесности стеклообразного состояния вещества [1–3].

Изменение одного из исследуемых свойств системы,  $p$  (например, энтальпии, удельного объёма и др.), при равномерном охлаждении из жидкого состояния с различными постоянными скоростями представлено на рис. 1б [17, 18]. По мере понижения температуры возрастает время релаксации системы, в результате чего в определённом интервале температур  $T$  имеет место отклонение наблюдаемых значений  $p$  от равновесного значения  $p_{\text{eq}}$ . В итоге на временном интервале экспериментальных наблюдений  $p$  принимает некоторое "замороженное" значение  $p_g$ . При этом чем больше скорость охлаждения  $q_c$ , тем больше "замороженное" значение  $p_g$ . Если после завершения охлаждения постепенно повышать температуру (переход из стеклообразного состояния в жидкое), то в области стеклования изменение свойства  $p$  не будет повторять ход его изменения при охлаждении, т.е. наблюдается гистерезис. Этот результат подтверждается многочисленными экспериментами, показывающими также, что температура стеклования зависит от скорости нагревания/охлаждения материала. Для других свойств материала, таких как изобарическая теплоёмкость  $C_p$ , температурная зависимость реализуется другим образом (как производная по  $T$  зависимостей, представленных на рис. 1б) — с монотонным переходом в интервале стеклования от линейной зависимости для жидкости к другой линейной зависимости — для стеклообразного состояния. При обратном переходе в случае достаточно быстрого (относительно скорости охлаждения) нагревания наблюдается немонотонная кривая с одним или двумя пиками теплоёмкости.

Один из главных выводов, которые могут быть сделаны из представленных на рис. 1 зависимостей, состоит в том, что стеклование — это кинетический процесс. Эволюция свойств системы зависит как от скорости изменения внешних параметров (в данном случае температуры), так и от времени релаксации системы к соответствующему состоянию равновесия. Для описания кинетического перехода в стеклообразное состояние предлагались разные комбинации этих параметров, что привело начиная с работ Бартенева, Джонса, Ритланда, Волькенштейна и Птицына к возникновению различных критериев, обзор которых представлен в [14, 19]. Как обобщение ранее предложенных критериев, в работах [14, 19] также сформулирован критерий стеклования, основанный только на общем термодинамическом рассмотрении стеклования, безотносительно к конкретным моделям системы. Обобщённый критерий состоит в равенстве времени релаксации  $\tau_R$  структурного параметра сис-

темы и характерного времени изменения внешнего фактора, приводящего к стеклованию. Если система переходит в стеклообразное состояние вследствие изменения температуры, то характерное время изменения температуры  $\tau_T$  можно представить как

$$\tau_T = \left( \frac{1}{T} \left| \frac{dT}{dt} \right| \right)^{-1}. \quad (1)$$

Тогда условием перехода из равновесного жидкого состояния (в котором  $\tau_R \ll \tau_T$ ) в "замороженное" стеклообразное ( $\tau_R \gg \tau_T$ ) будет соотношение [14, 19]  $\tau_R \sim \tau_T$ . Из последнего условия можно получить оценку  $T_g$  — температуры стеклования (температуры перехода в стеклообразное состояние) — в виде

$$\left( \frac{1}{T} \left| \frac{dT}{dt} \right| \tau_R \right) \Big|_{T=T_g} \approx 1. \quad (2)$$

В работах [14, 19] показано, что сформулированные ранее критерии стеклования являются предельными случаями или аппроксимациями общего критерия, выраженного в виде (2). Отметим также, что если переход в стеклообразное состояние происходит вследствие изменения других внешних параметров, определяющих состояние системы (например, давления), то общий вид критерия сохраняется — необходимо лишь заменить  $\tau_T$  характерным временем изменения соответствующего параметра (подробнее см. раздел 4.1).

С помощью критерия стеклования (2), используя соответствующие выражения для времени релаксации конкретной системы, можно получить аналитические выражения для температуры стеклования в зависимости от скорости охлаждения или нагрева. Впервые это было сделано Бартеневым в работе [20], где использовалось приближение критерия (2) в виде  $q|\tau_R| \approx \text{const}$ , где  $|q|$  — скорость нагревания или охлаждения системы. Представляя температурную зависимость времени релаксации в виде  $\tau_R = \tau_{R0} \exp[-A/(k_B T)]$ , Бартенев получил выражение для зависимости температуры стеклования от скорости  $q$ , называемое в настоящее время уравнением Бартенева – Ритланда [20–22]:

$$\frac{1}{T_g} = C_1 - C_2 \ln q, \quad (3)$$

где  $C_1, C_2$  — параметры материала, определяемые из параметров закона релаксации. Используя общий критерий (2), можно показать, что  $C_1$  является не константой, а функцией, слабо зависящей от  $T_g$  (что, как правило, слабо отражается на зависимости (3)).

Как показывают многочисленные эксперименты, зависимость температуры стеклования  $T_g$  от скорости нагревания/охлаждения материала обычно хорошо описывается законом (3) в довольно широком диапазоне скоростей. Это обусловлено тем фактом, что при таком достаточно широком, но всё-таки ограниченном диапазоне изменения температуры время релаксации хорошо описывается выражением Максвелла, использованным Бартеневым. Однако при больших диапазонах скорости изменения температуры температура стеклования  $T_g$  изменяется в большем диапазоне и необходимо рассматривать более точные выражения для времени релаксации, что приводит к отклонениям от закона (3).

Зависимость времени структурной релаксации от температуры отражается температурной зависимостью вязкости переохлаждённой жидкости. Давно известно, что температурные зависимости свойств стеклообразующих систем качественно различны. Существует известное технологическое разделение стёкол на "короткие" и "длинные" в зависимости от скорости изменения вязкости в области перехода в стекло при изменениях температуры (см., например, [1]). С целью описания данных различий в поведении стеклообразующих расплавов зависимостями вида  $\eta(T)$  или  $\tau(T)$  Анджелом недавно был предложен [23] новый параметр — параметр "мягкости" (fragility index), характеризующий меру отклонения от аррениусовского поведения. К классу "жёстких" относятся материалы с типично аррениусовским ходом  $\eta(T)$ , к противоположному классу "мягких" — материалы с наибольшим отклонением от аррениусовского поведения. Для таких систем в области стеклования вязкость резко возрастает.

Отметим, однако, что предложенная Анджелом классификация и её следствия имеют смысл лишь тогда, когда температура стеклования определяется одинаковым образом для всех жидкостей по значению вязкости, равному  $10^{12}$  Па с, независимо от условий (скорости) нагревания или охлаждения системы, согласно предложению Таммана [24] по определению  $T_g$  (подробности см. в [25]). Однако уже из уравнения Бартенева – Ритланда (3) видно, что температура и, следовательно, вязкость при стекловании могут принимать, в зависимости от скорости охлаждения или нагревания, весьма различные значения. Поэтому любой критерий, основанный на конкретном значении вязкости при  $T_g$ , достаточно ограничен как средство для развития общего представления о стёклах и стеклообразовании.

Независимо от теоретических рассуждений и дискуссий о значении индекса мягкости для описания стеклования экспериментальные исследования показывают, что зависимость вязкости стеклообразующих переохлаждённых жидкостей от температуры, как правило, хорошо описывается феноменологическим уравнением Фогеля – Фульчера – Таммана (ФФТ) [26–28]:

$$\eta(T) = \eta_0 \exp \left( \frac{B}{T - T_0} \right), \quad (4)$$

где  $\eta_0, B, T_0$  — константы для конкретного материала. Поэтому в описании стеклования уместно применять уравнение (4) как выражение для характерных времён релаксации с соответствующим множителем для перехода от  $\eta(T)$  к  $\tau(T)$ . Как можно показать [1, 17, 18], закон Бартенева – Ритланда в широком интервале скоростей  $q$  достаточно точно выполняется для "жёстких" стеклообразующих систем, а для "мягких" принимает другой вид (см. раздел 4).

Уравнение (4) хорошо описывает зависимость так называемой равновесной вязкости жидкости, приводящую к аналогичной зависимости для равновесного времени релаксации. Как упоминалось выше в связи с рис. 1, ещё одним важным свойством процесса стеклования является так называемый эффект "памяти" вещества. Этот эффект состоит в том, что как термодинамические, так и кинетические характеристики системы, включая ход её релаксации к равновесию, зависят не только от значений свойств системы в данный момент (таких как

давление, температура и мольные доли различных компонентов), но и от её предшествующей термической истории. Эффект "памяти" наблюдался в ранних экспериментах на примере коэффициента преломления стёкол, закалённых разным способом, и в других экспериментах, обсуждаемых, например, в [29–33].

Следовательно, для описания эволюции свойств материала в процессе стеклования необходимо учитывать не только обычные термодинамические параметры, такие как температура, давление, мольные доли, но и тепловую историю материала. С точки зрения теории, учёт эффекта "памяти" является интересной задачей — очевидно, что для его описания недостаточно простого рассмотрения дифференциального уравнения первого порядка только для одного структурного параметра, характеризующего переход. Для описания этого эффекта могут быть применены разные подходы — можно рассматривать релаксацию нескольких структурных параметров, составляя систему связанных дифференциальных уравнений первого порядка, или, напротив, развивать теорию с одним структурным параметром порядка, вводя при этом интегралы "памяти" по термической истории процесса.

Для экспериментального исследования стеклования и свойств стёкол применяется широкий набор различных методов. Одним из эффективных современных экспериментальных методов исследования стеклования разных материалов является дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Доступные ранее скорости охлаждения материала не более нескольких кельвинов в секунду, используемые в ДСК, в результате развития новых экспериментальных методик увеличились на много порядков, достигнув значения  $10^6 \text{ K c}^{-1}$  [34–37], и приблизились к нижним пределам скоростей, доступным для компьютерного моделирования. С учётом их использования и очень большой длительности экспериментов (например, охлаждение на 100 К со скоростью  $10^{-6} \text{ K c}^{-1}$  длится около трёх лет, а со скоростью  $10^{-5} \text{ K c}^{-1}$  — три месяца) появилась уникальная возможность исследования стеклования в диапазонах скоростей в интервале шириной более чем десять порядков. Альтернативой (или дополнительным методом) является метод температурно-модулированной калориметрии (ТМК) (или ТМДСК, в случае других реализаций приборов) исследования явления динамического стеклования [38–41]. В экспериментальных исследованиях с применением ТМК осуществляются температурные осцилляции с малой амплитудой и заданной частотой ( $\delta T(t) \sim \exp(i\omega t)$ ) и анализируется отклик системы на это внешнее возмущение. Экспериментально доступный диапазон частот составляет от нескольких мкГц до нескольких сотен кГц для лазерной АС-калориметрии (АС — alternating current). Следует отметить, что для измерений в указанных диапазонах  $\omega$  и  $q$  требуется использование нескольких экспериментальных методик (и, следовательно, различных приборов), а также значительно различающихся по объёму (и массе) образцов (см., например, [42, 43]).

На современных приборах, как правило, осцилляции температуры сопровождаются охлаждением или нагреванием образца с заданной постоянной скоростью. В некоторых случаях можно выделить две температуры стеклования — одна соответствует переходу, описанному выше, а другая, динамическая, — запаздыванию релаксации к равновесию некоторых "внутренних" мод

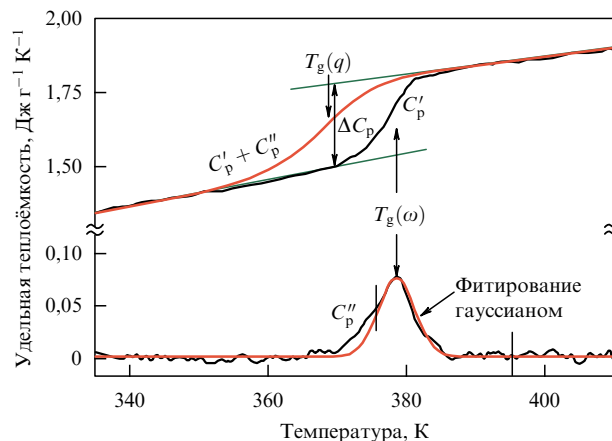


Рис. 2. Температурная зависимость теплоёмкости полистирола, измеренная методом ТМДСК [44].

системы по отношению к быстрым осцилляциям температуры [44, 45]. Первая температура стеклования зависит от скорости охлаждения  $T_g(q)$ , а вторая — от частоты колебаний температуры  $T_g(\omega)$ . Результаты таких измерений на полистироле представлены на рис. 2. Получены выражения, связывающие  $q$  и  $\omega$  для наблюдаемых переходов [46–48], показано хорошее согласие с экспериментальными данными в широком диапазоне частот для разных образцов [42, 49, 50]. Обзор с описанием основ метода ТМДСК и его приложения к исследованию полимеров представлен в [51].

Схематичная модель динамического стеклования аналогична модели Херцфельда и Райса [52] для описания поглощения звука в многоатомных газах, согласно которой вводится время релаксации при переходе энергии от внешних степеней свободы системы к внутренним. В этом случае можно ввести действительную и мнимую части комплексной диэлектрической проницаемости и определять их в эксперименте. Аналогичным образом для модельного случая, в котором переход энергии определяется постоянным временем релаксации  $\tau$ , для частотной зависимости  $C_p$  можно получить выражение [53–55]

$$C_p^*(\omega) = C_p' - iC_p'' = C_{p,\infty} + \frac{C_p^i}{1 + \omega^2\tau^2} - i \frac{C_p^i\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (5)$$

Из (5) видно, что при определённом значении частоты  $\omega$  осцилляций температуры мнимая часть  $C_p(\omega)$  достигает максимума, который и ассоциируется с динамическим стеклованием. Для реальных систем имеет место более сложная ситуация и необходимо учитывать распределение времён релаксации и его температурную зависимость.

Большое число экспериментальных и теоретических работ посвящено исследованиям структурной релаксации ("старения") материала при выдержке при температурах  $T_a < T_g$  [56–60], где  $T_a$  находится в интервале стеклования. После такой выдержки производится дальнейшее охлаждение до заданной температуры за пределами интервала стеклования. Для различных полимеров, таких как полистирол, полиметилакрилат (ПМА), полиметилметакрилат (ПММА), доступны данные измерений как релаксации с малыми временами (от 0,01 с), так



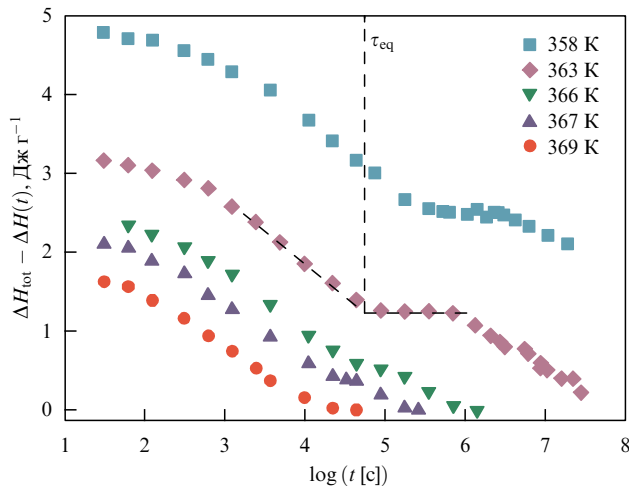


Рис. 3. Наблюдение двухступенчатого механизма релаксации полистирола методом ДСК [65].  $\Delta H(t)$  — значение восстановленной энthalпии в момент времени  $t$ ,  $\Delta H_{\text{tot}}(t)$  — полная величина энthalпии, которую может восстановить система. Температуры отжига указаны на рисунке.

и отжига продолжительностью в 1 год и более [58, 61–65]. Результаты представляются в виде временной зависимости энthalпии, восстановленной системой за время отжига (по сравнению с таковой для образца, охлажденного без выдержки).

В последнее десятилетие в литературе идет дискуссия по вопросу: достигает ли система при достаточном предоставленном времени состояния со значениями энthalпии, экстраполированными по данным для жидкости, т.е. со значениями энthalпии, экстраполированными к равновесным значениям, либо, как предполагалось в некоторых теоретических работах, при  $T < T_g$  существует новый метастабильный предел [66]. Одним из последних наблюдений в этой области, носящих принципиальный характер, является двухступенчатый механизм релаксации, обнаруженный при исследовании структурной релаксации полистирола и поликарбоната [63, 65]. Из рисунка 3, на котором представлены экспериментальные данные, видно, что после начальной релаксации при достаточно низких температурах  $T_a$  наблюдается временное плато разной длительности, после которого возобновляется структурная релаксация и система стремится в пределе к равновесному состоянию. Обсуждение этих результатов продолжается и сейчас, новые экспериментальные данные ожидаются в ближайшее время.

С точки зрения исследований зависимостей свойств различных систем в стеклообразном состоянии интерес представляет также изучение изменений этих свойств и кинетики стеклования в условиях ограничения размера системы [10, 67]. Это, в первую очередь, исследования стеклования веществ в порах или в виде пленок [34, 68–71]. В последние годы большой интерес проявляется к исследованиям тонких пленок полимеров в связи с возможностью фактически непрерывно варьировать толщину пленки от нескольких микрометров до нескольких нанометров [68]. Интерес также обусловлен стремлением к миниатюризации в современной индустрии (в частности, в микроэлектронике).

Температуру стеклования пленки можно определять методами эллипсометрии, дилатометрии, рентгеновской

дифракции, диэлектрической спектроскопии, ДСК. Для тонких пленок полистирола на подложке с помощью разных методов показано, что при уменьшении толщины пленки ниже 300 Å температура стеклования убывает, достигая разницы до 25 К с начальным, "объемным", значением  $T_g$  [72]. Аналогичный эффект наблюдался и в пленках других полимеров [73, 74]. Так, в исследованиях ПММА установлено влияние типа подложки (следовательно, типа взаимодействия полимера с подложкой) на характер зависимости  $T_g$  от толщины пленки  $d$  [75, 76]. Обнаружена зависимость от длины цепи (молярной массы) полимера: наблюдались линейная зависимость для тяжелых полимеров и нелинейная для малых, полностью совпадающая с зависимостью для пленки на подложке [77].

В последнее десятилетие благодаря одновременным измерениям молекулярной динамики и температуры стеклования тонких полимерных пленок стало понятным, что понижение  $T_g$  с уменьшением  $d$  не связано непосредственно с изменением времени релаксации полимера [71, 78–80]. Предполагается, что именно геометрия в наномасштабах (например, толщина пленки) сильно влияет на время релаксации исследуемого образца к равновесию (что сказывается на получаемых значениях  $T_g$ ), тогда как время релаксации, определяемое молекулярной динамикой, по-прежнему соответствует объемным значениям [69].

Экспериментальное определение стандартных свойств и кинетических параметров стеклообразующих веществ в настоящее время происходит рутинным образом как для полимеров, так и для других веществ. Как итог, суммарный объем накопленных данных настолько велик, что уже давно создано несколько электронных баз данных, в которых информация структурирована по системам и свойствам [81–83]. Следует также упомянуть ряд хороших посвященных стеклованию обзоров [23, 84–95], в которых описаны наблюдаемые закономерности и рассмотрены теоретические подходы.

В целом, описанные в этом разделе экспериментальные наблюдения отражают характер кинетики стеклования как кинетического явления, что позволяет перейти к обсуждению теоретических представлений об этом процессе.

### 3. Теоретические методы

Феноменологическое описание кинетики стеклования развивается уже более 80 лет [1–4, 96]. Упрощенное представление о стекловании как о переходе от равновесной жидкости к "замороженному" состоянию стекла при температуре  $T_g$  было предложено Ф. Симонам [97, 98]. Предполагается, что при  $T > T_g$  система способна прийти к равновесию со скоростью, значительно превышающей скорость изменения внешних параметров, в то время как при  $T < T_g$  система оказывается в замороженном неравновесном состоянии стекла и, согласно экспериментальным наблюдениям, она не способна достичь равновесия. Однако экспериментальные данные однозначно свидетельствуют о том, что на самом деле процесс стеклования проходит в некотором интервале температур  $T_g^- < T < T_g^+$ , как было предложено Тамманом [24] в тот же период, когда были выполнены работы Симона по стеклованию. Как показано ниже, ширина интервала стеклования увеличивается с воз-

растанием скорости изменения температуры. В разделах 3.1–3.9 изложены актуальные теоретические методы описания кинетики стеклования и обсуждены их особенности.

### 3.1. Понятие структурной температуры

Для описания перехода переохлажденная жидкость – стекло А. Тулом было введено понятие "структурной" (или "фиктивной") температуры  $T_f$  как дополнительного параметра, характеризующего состояние системы [99–101]. По определению структурная температура соответствует такой температуре, при которой "данная система будет в равновесном состоянии, если её нагреть с достаточной большой скоростью" [100]. То есть предполагается, что в этом состоянии система имеет такую же структуру, как и рассматриваемое стекло, однако при температуре  $T_f$  она находится в равновесном состоянии. Скорость релаксации системы к равновесию в этом случае определяется разностью между текущей температурой системы  $T$  и её структурной температурой  $T_f$ , а также кинетическим фактором, обратно пропорциональным вязкости. В работе [100] показано качественное соответствие экспериментальных кривых эволюции некоторых свойств системы модельным кривым, однако количественного согласия не наблюдалось.

Понятие структурной температуры активно применяется при анализе экспериментальных данных в рамках некоторых моделей и в настоящее время. Так, по данным ДСК определяется предельная структурная температура  $T_f'$  (соответствующая "замороженному" значению  $T_f$ ) как интегральная характеристика кривой  $C_p$  [102]:

$$\int_{T^*}^{T_f'} (C_p^{\text{liq}} - C_p^{\text{gl}}) dT_f = \int_{T^*}^{T'} (C_p - C_p^{\text{gl}}) dT, \quad (6)$$

где  $T^*$  — некоторая температура за пределами интервала стеклования, при которой теплоёмкость равна равновесному значению  $C_p^{\text{liq}}(T)$ ,  $T'$  — температура значительно ниже интервала стеклования,  $T' \ll T_g$ ,  $C_p^{\text{gl}}(T)$  — экстраполированная линейная зависимость теплоёмкости в состоянии стекла. В настоящее время такое определение  $T_f'$  обычно считается определением температуры стеклования  $T_g$  методом ДСК [88, 103]. Эволюция структурной температуры, согласно моделям, в которых за основу берётся релаксация энтальпии, непосредственно связана с теплоёмкостью системы:

$$C_p^{\text{red}} = \frac{dT_f}{dT}, \quad (7)$$

где  $C_p^{\text{red}}$  — приведённая изобарическая теплоёмкость, получаемая по формуле

$$C_p^{\text{red}}(T) = \frac{C_p(T) - C_p^{\text{gl}}(T)}{C_p^{\text{liq}}(T) - C_p^{\text{gl}}(T)}. \quad (8)$$

Видно, что определённая таким образом теплоёмкость равна единице при  $T \gg T_g$  и нулю при  $T \ll T_g$ . Следует отметить, что структурный параметр может быть определён и совершенно другим образом (см., например, раннюю работу [104] или обсуждение [105] и критику подхода с  $T_f$  в [106]), однако понятие структурной температуры оказалось достаточно удобным для количественного описания стеклования. Хотя упрощённая модель, изначально предложенная Тулом, уже не ис-

пользуется для описания экспериментальных данных, некоторые рассмотренные в разделах 3.2–3.9 более развитые модели, используемые и по сей день, имеют в своей основе данный подход.

### 3.2. Релаксационная теория Волькенштейна – Птицына

Теория стеклования на основе теории переходов в рамках модели двух состояний, развитая М.В. Волькенштейном и О.Б. Птицыным [107, 108], позволяет качественно описать как кинетику процесса стеклования, так и общую зависимость его свойств от скоростей нагревания и охлаждения системы.

Теория Волькенштейна – Птицына рассматривает переходы кинетических единиц системы между состояниями 1 и 2 с вероятностями переходов  $\omega_{12}$  и  $\omega_{21}$ ; мольные доли единиц в этих состояниях удовлетворяют равенству  $v_1 + v_2 = 1$ . Тогда для  $v_2$  можно получить следующее уравнение:

$$\frac{dv_2}{dt} = -\frac{1}{\tau} (v_2 - v_2^{\text{eq}}), \quad (9)$$

где  $v_2^{\text{eq}}$  — равновесное значение  $v_2$ , для которого  $dv_2/dt = 0$ ,  $\tau$  — время релаксации системы. Обе эти величины определяются вероятностями переходов, которые в свою очередь зависят от температуры и давления системы:

$$\tau = \frac{1}{\omega_{12} + \omega_{21}}, \quad v_2^{\text{eq}} = \frac{\omega_{12}}{\omega_{12} + \omega_{21}}. \quad (10)$$

Изучая решение уравнения (9) в общем виде для процессов охлаждения и нагревания системы при постоянном давлении и допуская более слабую зависимость  $v_2^{\text{eq}}$  от  $T$ , чем для времени релаксации, авторы работы [107] подробно проанализировали температурный ход величин, линейно зависящих от  $v_2$ , а также производных  $dv_2/dt$ , соответствующих теплоёмкости. Полученные зависимости качественно согласуются с экспериментальными по таким свойствам, как пик теплоёмкости и гистерезис  $v_2$  при разных соотношениях скоростей нагревания и охлаждения.

Волькенштейн и Птицын также получили оценку зависимости температуры стеклования (размягчения) от скорости охлаждения (нагревания) [107]:

$$\left. \frac{d\tau}{dT} \right|_{T_g} \sim -\frac{1}{q(T_g)}. \quad (11)$$

Выражение (11) привело к верному, по крайней мере качественно, описанию доступных на то время экспериментальных данных исследования стеклования жидкостей и полимеров (см., например, [20, 21, 109]). При этом модель такого вида, поскольку  $\tau$  в ней рассматривается как функция только температуры (и давления), не описывает некоторых принципиальных свойств стеклования, например эффекта памяти. Основные положения теории Волькенштейна – Птицына в разных вариациях используются в современных подходах к описанию стеклования, даже в их простейшем виде. Выражение, аналогичное (11), было независимо получено в результате численных расчётов как критерий стеклования несколько лет спустя Купером и Гуптой [110]. Как было отмечено, выражение (11) можно получить как прямое следствие общего критерия (1), взяв производную по

температуре. Если же рассматривать  $\tau$  не только как функцию давления и температуры, но и как функцию соответствующего структурного параметра порядка системы [14, 19], то станет возможным и учёт эффекта памяти. Отметим, однако, что, по нашему мнению, выражение (1) является главным критерием стеклования, а выражения, аналогичные (11), являются его частными следствиями.

### 3.3. Модели свободного объёма

Феноменологические модели свободного объёма основаны на базовых гипотезах, выдвинутых в работах [111–114] (детали и описания ранних работ в этой области см. в [3]). Эти модели основываются на естественном предположении, что для каждой перестройки структуры молекулам требуется некоторое дополнительное пространство, "свободный" объём. Занимаемый жидкостью объём по мере охлаждения уменьшается, следовательно, для молекул оказывается доступным лишь меньший свободный объём, что снижает вероятность перестройки, необходимого для перехода к равновесной структуре.

Если доступный одной молекуле свободный объём обозначить как  $v_f$ , то модель предсказывает время релаксации [112]

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{C}{v_f}\right), \quad (12)$$

где  $C$  — константа для конкретного материала.

Ключевым вопросом в данном случае становится следующий: как определить свободный объём, приходящийся в жидкости на одну молекулу? Различные подходы предлагают разные определения. Изначально [111] свободный объём определялся как разность между текущим объёмом и объёмом, который займёт жидкость при гипотетической экстраполяции к нулевой температуре, следовательно,  $v_f \rightarrow 0$  при  $T \rightarrow 0$ . Согласно другому определению  $v_f$  — это часть объёма жидкости, которая может быть перестроена без потери энергии. Согласно работам [112, 115]  $v_f \rightarrow 0$  при конечной температуре и для времени релаксации получается выражение, эквивалентное уравнению (4).

Одновременный учёт зависимости вязкости как от свободного объёма, так и непосредственно от температуры обсуждается в работах [61, 116–118]. Так, в [116] изначальное выражение (12) модифицировано для учёта активационного характера "прыжков" частиц из доступных полостей:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{A}{RT} + \frac{C}{v_f}\right) = \tau_0 \exp\left(\frac{A}{RT} + \frac{B}{T - T_\infty}\right), \quad (13)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $A$ ,  $B$  — параметры материала.

В настоящее время модели свободного объёма редко используются для моделирования, поскольку стало доподлинно известно, что время релаксации не является функцией только плотности жидкости. Актуально приложение элементов модели свободного объёма для описания современных данных по структурной релаксации полимеров. Так, например, в работе [119] рассмотрены модификации теории Адама–Гиббса, основанные на подходе свободного объёма. Предложены два выра-

жения для времени релаксации системы  $\tau$ , которые применяются для описания экспериментальных данных ДСК для полистирола — стеклования при охлаждении со скоростью  $0,1 - 100 \text{ K c}^{-1}$  и структурной релаксации при выдержке до 20 ч при температуре 363 К. Получено более точное описание экспериментальных данных, чем при использовании выражения ФФТ.

### 3.4. Метод Тула, Нарайанасвами и Мойнихана

Метод Тула–Нарайанасвами–Мойнихана (ТНМ), основанный на представлении о структурной температуре Тула и базовой работе 1971 г. Нарайанасвами [120], активно применяется и в настоящее время для описания экспериментальных данных. После появления работы Нарайанасвами группой Мойнихана были предложены алгоритмы расчёта свойств стекла для изотермической релаксации и изменения температуры с постоянной скоростью [121, 122], вследствие чего метод и носит название ТНМ.

В работе [120] рассматриваются функции отклика свойства  $p$  на изобарическое, мгновенное, изменение температуры в виде

$$M_p(t, \Delta T) = \frac{p - p_{2,\infty}}{p_{2,0} - p_{2,\infty}} = \frac{T_{fp} - T_2}{T_2 - T_1}, \quad (14)$$

где индексы 0 и  $\infty$  соответствуют мгновенному и бесконечно удалённому по времени значению  $p$ , функция отклика равна единице в начальный момент времени и нулю на бесконечности. Нелинейность релаксации отражается в зависимости  $M_p$  от  $\Delta T$ . В (14) введена структурная температура  $T_{fp}$ , соответствующая свойству  $p$  (следовательно, для разных свойств могут быть введены разные структурные температуры). Равновесная функция отклика определяется пределом  $\Delta T \rightarrow 0$  при условии отклонения от равновесия.

Для описания кинетики стеклования с обязательным учётом нелинейности, неэкспоненциальности и эффекта памяти данного процесса Нарайанасвами [123] предложил математическую модель, следующую из трёх предположений. Во-первых, структурная релаксация рассматривается как единый неэкспоненциальный механизм с постоянной энергией активации. Во-вторых, предполагается, что вид равновесной функции отклика не зависит от текущих значений температуры системы и её структурной температуры. Это предположение расширяет принцип термореологической простоты. И в-третьих, связь между движущей силой и откликом линейна, таким образом, причиной нелинейности стеклования является лишь зависимость времени релаксации (или вязкости согласно Нарайанасвами) от структурного параметра системы.

Основываясь на этих трёх предположениях, можно ввести линейную функцию отклика на конечное изменение температуры  $T$  или структурной температуры. Для этого вводится приведённая шкала времени  $\xi$ :

$$\xi = \int_0^t \varphi(T, T_{fp}) dt', \quad (15)$$

где  $\varphi$  — функция, описывающая смещение времени релаксации (или вязкости) по эмпирической формуле

$$\ln \varphi(T, T_{fp}) = \ln \frac{\eta}{\eta_B} = \frac{H_g}{R} \left( \frac{1}{T_B} - \frac{1}{T} \right) + \frac{H_s}{R} \left( \frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_{fp}} \right), \quad (16)$$



где  $T_B$  — некоторая опорная температура, при которой определена вязкость  $\eta_B$ ,  $H_g$  и  $H_s$  — постоянные, эквивалентные энергиям активации мгновенных и структурных изменений. С помощью (15) и (16), опираясь на принцип суперпозиции, что допустимо ввиду линейности функции отклика, можно записать выражение для временной эволюции рассматриваемого свойства  $p$ :

$$p(t) - p(0) = \\ = p(0)\alpha_{pl}(T - T_0) - p(0)\alpha_{pe} \int_0^\xi M_p(\xi - \xi') \frac{dT}{d\xi'} d\xi', \quad (17)$$

где  $\alpha_{pl}$  — скорость изменения свойства  $p$ ,  $\alpha_{pl} \sim (dp/dT)_1$ ,  $\alpha_{pe}$  — вклад в величину  $\alpha_{pl}$ , обусловленный структурной релаксацией системы.

В уравнении (17) изменение свойства  $p$  представлено как разность величины после полной релаксации и той части релаксации, которая не достигнута за прошедший период. Автор работы [120] выбрал  $M_p$  в виде суммы двух или более экспонент с эмпирическими параметрами для описания релаксации коэффициента преломления некоторых стёкол. Для описания эволюции теплоёмкости материала при стекловании в качестве параметра  $p$  рассматривается энтальпия системы и, как правило, предполагается, что выражение для времени её релаксации совпадает с аналогичным выражением для температурной зависимости вязкости. В настоящее время принято рассматривать модифицированное выражение для времени релаксации в виде [121]

$$\tau(T, T_f) = \exp \left[ \ln \tau_0 + \frac{\Delta h^*}{RT} x + \frac{\Delta h^*}{RT_f} (1 - x) \right], \quad (18)$$

где  $x$  — параметр, отвечающий за нелинейность стеклования,  $\Delta h^*$  — параметр материала, соответствующий энтальпии активации процесса релаксации.

Модель, предложенная Нарайанасвами в работе [120], применялась впоследствии как самим её автором [123–127], так и другими [121, 122]. В работах [122, 128] Мойнихан предложил использовать в качестве функции отклика закон Кольрауша, а также привёл формулы для численного расчёта эволюции структурной температуры при произвольной температурной истории системы  $T(t)$ . С этой целью функция  $T(t)$  представляется в виде последовательности достаточно малых скачков температуры  $\Delta T_i$ , за которыми следует пауза длительностью  $\Delta t_i$ . Тогда значение структурной температуры для каждого шага расчётов определяется по формуле

$$T_{f,n} = T_0 + \sum_{i=1}^n \Delta T_i \left\{ 1 - \exp \left[ - \left( \sum_{j=i}^n \frac{\Delta t_j}{\tau_{\text{TNM},j}} \right)^\beta \right] \right\}, \quad (19)$$

где  $\tau_{\text{TNM},j} = \tau_{\text{TNM}}(T_j, T_{f,j})$ .

Серия исследований метода ТНМ была выполнена И. Ходжем с соавторами в работах [57, 58, 129], где представлены результаты использования модели для описания экспериментов по ДСК преимущественно на полимерах. При этом термическая история представляла собой как "старение" (закалку) образца при фиксированной температуре для разных интервалов времени, так и равномерное охлаждение с разной скоростью. В этих работах наглядно продемонстрированы недостатки модели, выражающиеся в том, что одним набором параметров экспериментальные кривые теплоёмкостей опи-

сываются недостаточно точно. Кроме того, подробно исследованы корреляции между параметрами модели (в частности,  $x$  и  $\beta$ ), в том числе показано, что при использовании процедур минимизации по набору параметров следует учитывать взаимозависимость некоторых параметров (например,  $\Delta h$  и  $x$ ). В работе [58] также показаны корреляции между всеми параметрами модели для пяти разных полимеров и двух неорганических стёкол, что трактуется в пользу подтверждения кооперативного характера стеклования.

Метод ТНМ, описанный в работе [128], можно рассматривать как современную формулировку данного подхода. В выражении (19) могут использоваться любые виды времени релаксации  $\tau$ , наилучшим образом отвечающие рассматриваемой системе. Предложенный метод был апробирован для систем с различным набором свойств и для различных материалов [102, 120, 129] сразу после его предложения.

Методом ТНМ можно также моделировать и динамическое стеклование различных систем. Так, в работах [130–133] рассмотрены модельные эксперименты по модулированной калориметрии для глицерина, полистирола, поливинилацетата и некоторых смешанных систем. В указанных работах рассматривается температурная история вида  $T(t) = T_0 + A \cos(\omega t)$  (в ранних работах для ТМК) или  $T(t) = T_0 - qt + A \sin(\omega t)$  (современная ТМДСК) для температурных осцилляций вокруг фиксированного значения  $T_0$  или линейного нагревания, сопровождающегося температурными осцилляциями, соответственно. При достаточно высоких температурах  $T$  структурная температура  $T_f$  имеет такой же профиль, однако по мере понижения средней температуры системы появляется задержка в фазе осцилляций, а также уменьшается их амплитуда. В итоге система перестаёт откликаться на осцилляции внешней температуры. Что характерно, при достаточно высоких частотах  $\omega$  это происходит при температурах  $T_0$ , превышающих температуры стеклования при заданной скорости охлаждения. Моделирование этих явлений методом ТНМ позволило достаточно точно описать результаты некоторых экспериментов [130, 131], рассмотреть аналитические зависимости от частоты амплитуды и отклонений в фазе осцилляций параметров, характеризующих полимер [132].

Метод ТНМ до сих пор остаётся одним из наиболее востребованных методов при обработке экспериментальных данных. Следует отметить, что аналогичный описанному вариант расчёта свойств стекла развивался одновременно в Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Академии наук СССР [85, 134, 135]. Детально ознакомиться с особенностями этого метода, а также с описанием метода Нарайанасвами и аналогичного метода Ковакса [117, 136] можно по отличной книге О.В. Мазурина [2].

### 3.5. Метод Ковакса

Альтернативой методу ТНМ можно считать метод, сформулированный Коваксом, Аклонисом, Хатчинсоном и Рамосом (так называемый метод КАХР) в работах [136, 137]. В отличие от теории Нарайанасвами, в которой рассматривается релаксация одного структурного параметра, структурной температуры  $T_f$ , модель КАХР является мультипараметрической. Как утверждают её авторы, такой подход наиболее адекватен задаче описания эффекта "памяти" при стекловании.

Следует отметить, что до модели КАХР её авторы также рассматривали простые модели с одним структурным параметром [117].

В основе теоретического метода КАХР лежат три базовых принципа. Во-первых, термодинамическое описание состояния системы основывается на параметрах порядка. В результате в системе рассматриваются различные механизмы релаксации к равновесию, описываемые распределением времён релаксации  $\tau_i$ . Этот спектр, как предполагается, инвариантен, изменения температуры и структуры лишь сдвигают его вдоль логарифмической шкалы времени, не изменяя его формы (т.е., как и в методе ТНМ, рассматривается термореологически простая система) [136]. Во-вторых, в рамках метода вводится зависимость  $\tau_i$  от температуры и мгновенного состояния (структуры) стекла. Это приводит к отклику, нелинейному и асимметричному по отношению к степени и знаку отклонения от равновесия. И в-третьих, функция отклика линейризуется с помощью определённого масштабирования временной шкалы. Эта операция соответствует введению новой временной шкалы системы, определяющей интенсивностью спонтанных флуктуаций в соответствующем равновесном состоянии.

Таким образом, состояние системы описывается набором параметров  $(T, P, \zeta_i)$ ,  $1 \leq i \leq N$  (здесь  $P$  — давление). При этом для состояния равновесия  $\zeta = \zeta_i(T, P)$ . Для полного дифференциала некоторого экстенсивного свойства системы  $v$  (объёма, энтальпии) имеем

$$dv = \frac{dv}{dT} \Big|_{P, \zeta_1, \dots, \zeta_N} dT + \frac{dv}{dP} \Big|_{T, \zeta_1, \dots, \zeta_N} dP + \frac{dv}{d\zeta_1} \Big|_{T, P, \zeta_2, \dots, \zeta_N} d\zeta_1 + \frac{dv}{d\zeta_N} \Big|_{T, P, \zeta_1, \dots, \zeta_{N-1}} d\zeta_N. \quad (20)$$

Аналогично рассматривается дифференциал для данного свойства в состоянии равновесия системы  $v_\infty$ , выражения вычитаются и вводится взвешенное отклонение  $\delta = (v - v_\infty)/v_\infty$ . Величину  $\delta$ , как предполагают авторы [136], можно разложить на отдельные вклады, соответствующие структурным параметрам системы:

$$\sum_{i=1}^N \delta_i = \delta, \quad \sum_{i=1}^N d\delta_i = d\delta, \quad \left( \frac{\partial \delta}{\partial \zeta_i} \right)_{T, \zeta_i} = \left( \frac{\partial \delta_i}{\partial \zeta_i} \right)_{T, \zeta_i}.$$

В результате этого подхода после ряда дополнительных преобразований исходное уравнение разбивается на систему из  $N$  кинетических уравнений для отдельных отклонений  $\delta_i$ . Так, для энтальпии системы можно записать

$$\frac{d\delta_i}{dt} = \Delta C_p q(t) + \frac{\delta_i}{\tau_i}, \quad \delta = \frac{H - H_\infty}{H_\infty}, \quad (21)$$

где  $\Delta C_p$  — разность теплоёмкостей стекла и жидкости,  $q(t)$  — временная зависимость скорости нагревания/охлаждения системы,  $H$  и  $H_\infty$  — соответственно текущая энтальпия системы и её равновесная энтальпия,  $\tau_i$  — спектр времён релаксации системы. В работе [136] рассмотрена, по аналогии с таковой в методе ТНМ, реакция системы на скачкообразное, линейное и произвольное изменение температуры, показана реализация в рамках метода эффекта "памяти". Подробный анализ зависимости модельных кривых  $C_p(T)$  от эксперимен-

тальных параметров и параметра нелинейности представлен в работе [138].

В изначальной формулировке метода КАХР [136] предполагалось, что каждый параметр  $\tau_i$  зависит не от отдельных отклонений  $\delta_i$  (или набора  $\{\delta_i\}$ ), а только от общего отклонения  $\delta$ :

$$\tau_i = \tau_i(T, \delta). \quad (22)$$

Авторы работ [139–141] при рассмотрении различий между однородными и неоднородными моделями структурной релаксации стёкол обсуждают, в частности, применимость формулы (22) для описания релаксации при больших отклонениях от равновесия. Показано, что в рамках предположения (22) модель КАХР является полностью эквивалентной модели ТНМ, не отличается от неё по результатам и предсказаниям [141]. Сильно нелинейную кинетику релаксации энтальпии, как ожидается, следует описывать, обобщая зависимость в формуле (22), т.е. заменяя там общее отклонение  $\delta$  набором отклонений  $\{\delta_i\}$ . Пример применения метода Ковакса для описания стеклования в тонких плёнках приведён в работе [142].

Моделирование динамического стеклования методом КАХР выполнено в работе [143] для одного времени релаксации и в работе [144] — для системы, характеризующейся распределением времён  $\tau_i$ . Показана эффективность метода для описания данных ТМДСК и исследованы зависимости компонент комплексной диэлектрической проницаемости от скорости охлаждения/нагревания системы, амплитуды, периода температурных осцилляций, а также от параметров неэкспоненциальности  $\beta$  и нелинейности  $x$ .

### 3.6. Теория Адама и Гиббса

Выражение, связывающее время релаксации с энтропией системы, было получено в теоретических работах Адама, Гиббса и ди Марцио [145, 146]. В работе [146] излагается статистическая теория для аморфного состояния линейных цепочек молекул. Предложив выражение для статистической суммы модельной цепочки, авторы получили формулы для термодинамических свойств модельного полимера. В работе [146] показано, что в рамках модели при понижении температуры до некоторой величины  $T_2$  происходит фазовый переход второго рода к состоянию, характеризующемуся единственно доступной конфигурацией цепочки. Хотя такое состояние не достижимо в эксперименте, другие состояния (при  $T > T_2$ , с большим набором доступных конфигураций) соответствуют стеклу. Исходя из этих предположений получены выражения для температуры стеклования и её зависимости от молекулярного веса полимера, состава и других свойств. Работа [146] впоследствии подверглась критике: так, было отмечено, что модельное представление о цепочке молекул содержит некоторые необоснованные допущения [147], кроме того, сам факт привлечения свойств линейных цепочек для описания общего как для полимеров, так и для низкомолекулярных жидкостей явления стеклования вызывает сомнения. В последующей работе [145] было рассмотрено обобщение этих представлений (вне зависимости от структурных особенностей полимеров) и получено выражение для времени релаксации системы, что впоследствии сделало работу [145] одной из самых цитируемых в данной области.

Переход к состоянию "идеального" стекла, как следует из [146], характеризуется равенством нулю конфигурационной энтропии при температуре  $T_2$ . Следовательно, можно предположить, что замедляющаяся релаксация системы в интервале стеклования является следствием уменьшения конфигурационной энтропии системы (уменьшения числа доступных конфигураций полимера) по мере приближения к температуре перехода. В основе теории лежит представление о совместно перестраиваемых областях материала (cooperatively rearranging regions). Суть этого представления заключается в том, что система разделена на подсистемы, которые слабо взаимодействуют с макроскопической системой. Это позволяет на достаточном длительном промежутке времени рассматривать систему как ансамбль из  $N$  независимых эквивалентных подсистем, каждая из которых состоит из  $z$  молекул. Подсистемы подразделяют на два класса: к первому относятся те подсистемы, которые находятся в состоянии, допускающем совместное перестроение, а ко второму — те, для которых это невозможно. Вероятность перестроения определяется зависимостью  $\sim \exp[-z\Delta\mu/(k_B T)]$ , где  $\Delta\mu$  — энергетический барьер, ограничивающий перестроение (для отдельной молекулы). Понятно, что при достаточно высоких температурах параметр  $z$  равен единице, а по мере приближения к температуре перехода  $T_2$  величина  $z$  должна стремиться к размерам всей системы. Время релаксации системы  $\tau$  обратно пропорционально средней вероятности перестройки подсистем:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta\mu S_c^*}{k_B T S_c}\right), \quad (23)$$

где  $S_c^*$  — конфигурационная энтропия наименьшей совокупности частиц, способной к перестроению, а конфигурационная энтропия системы  $S_c$  может быть оценена из эксперимента как

$$S_c(T) = \int_{T_2}^T \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT, \quad (24)$$

где  $\Delta C_p(T) = C_p^{\text{liq}}(T) - C_p^{\text{gl}}(T)$ . Вид температурной зависимости  $\Delta C_p$  определяет выражение для времени релаксации; например, можно показать, что гиперболическая зависимость  $\Delta C_p(T)$  приведёт к формуле (3).

Шерер в работе [148] предложил учитывать нелинейность стеклования в том смысле, что конфигурационная энтропия должна зависеть от структуры системы, определяемой структурной температурой в настоящий момент времени  $t$ , а не  $T$ :

$$S_c(T_t) = \int_{T_2}^{T_t} \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT. \quad (25)$$

Выражения, следующие из модели Адама–Гиббса (АГ), можно применять в рамках метода ТНМ, т.е., подставляя в формулу (19) различные выражения для  $\tau$ , можно исследовать эволюцию структурной температуры. Некоторые авторы отмечают преимущество теоретически обоснованного выражения АГ для  $\tau$  над феноменологическим выражением Нарайанасвами [148]. Примеры применения метода к описанию релаксации энтальпии полимеров приведены в работах [148–152]. Выражения (23) и (24) можно использовать и в методе

Ковакса [117]. Также следует отметить, что модель АГ является базовой для ряда современных теорий, в том числе регулярно применяется гипотеза о кооперативно перестраиваемых группах [152–155].

Некоторой альтернативой теории АГ является развитие подходов, основанных на конфигурационной энтропии как структурном параметре системы. В настоящее время в рамках этих подходов предложены феноменологически дополненные модели, описываемые в разделе 3.7.

### 3.7. Модели конфигурационной энтропии при стекловании

**3.7.1. Общие замечания.** Вопрос о том, применимо ли к стёклам третье начало термодинамики в формулировке Макса Планка, был одной из центральных обсуждаемых проблем науки о стекловании в 1920–1930 гг. Подробный обзор результатов этих дискуссий можно найти, например, в книгах [1, 3, 4]. Основной вывод, следующий из этих результатов, а также из последующих экспериментальных работ и их теоретического анализа, состоит в том, что при стекловании конфигурационная энтропия системы "застывает" при некотором значении, сохраняясь далее неизменной при стремлении температуры тела к абсолютному нулю. Значение  $T_g$  и, следовательно, величина оставшейся при этом значении  $T_g$  конфигурационной энтропии зависят от скорости охлаждения.

Эти хорошо установленные результаты, вновь активно обсуждаемые в последние десятилетия, отчасти подвергались сомнению, что привело к новым напряжённым дискуссиям, например, на Международном семинаре по стёклам и энтропии в 2008 г. (International Workshop on Glass and Entropy, Trenčín, Slovak Republic), результаты которых можно найти в соответствующих сборниках трудов конференции (*Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 355). Не все авторы придерживаются традиционного мнения по вопросу о существовании конечной величины энтропии при низких температурах. Альтернативные рассуждения, пытающиеся обосновывать обнуление конфигурационной энтропии при стекловании, связаны с представлением о непрерывном нарушении эргодичности системы. Однако, как известно, эргодическая теория не описывает базовых предположений статистической физики даже для равновесных систем, тем более можно сомневаться в её применимости к неравновесным системам. Кроме того, как показано в настоящем обзоре (см., например, модель, описанную в разделе 3.8) и других работах, справедливость термодинамического подхода в сочетании с соответствующими статистическими моделями подтверждается большим объёмом экспериментальных данных по ненулевому значению конфигурационной энтропии стекла.

**3.7.2. Модель предельной конфигурационной энтропии  $S_c^{\text{lim}}$ .** Для теоретического описания процесса стеклования и термодинамических свойств стекла необходимо предложить некоторую модель стеклообразующего расплава. Например, одна простая модель рассматривается в [1, 3, 4]. Там же представлен обзор более сложных подходов к построению таких моделей. В этом разделе представлены некоторые модели, соответствующие современному развитию данного направления.

В работах [59, 66, 156–161] предложена и применена модель стеклования, в основе которой лежит гипотеза о

существовании предельного "плато" при релаксации системы при  $T < T_g$ . Данное предположение основано на результатах исследований релаксации различных материалов при постоянных температурах методом ДСК [162, 163]. Дискуссия о существовании указанного плато, как и возможной двухступенчатой релаксации, активно ведётся в последние 20 лет [63–65]. В рамках теории АГ предполагается, что существует некоторое промежуточное метастабильное состояние, в котором системе доступно лишь несколько конфигураций, и система не способна перейти из этого состояния в более низкое по энергии состояние за время, доступное для наблюдений. Эволюция конфигурационной энтропии в этом случае описывается как

$$S_c(t) = S_c^{\text{lim}}(T(t)) - \sum_{i=1}^n (S_c^{\text{lim}}(T_i) - S_c^{\text{lim}}(T_{i-1}))M(\xi - \xi_{i-1}), \quad (26)$$

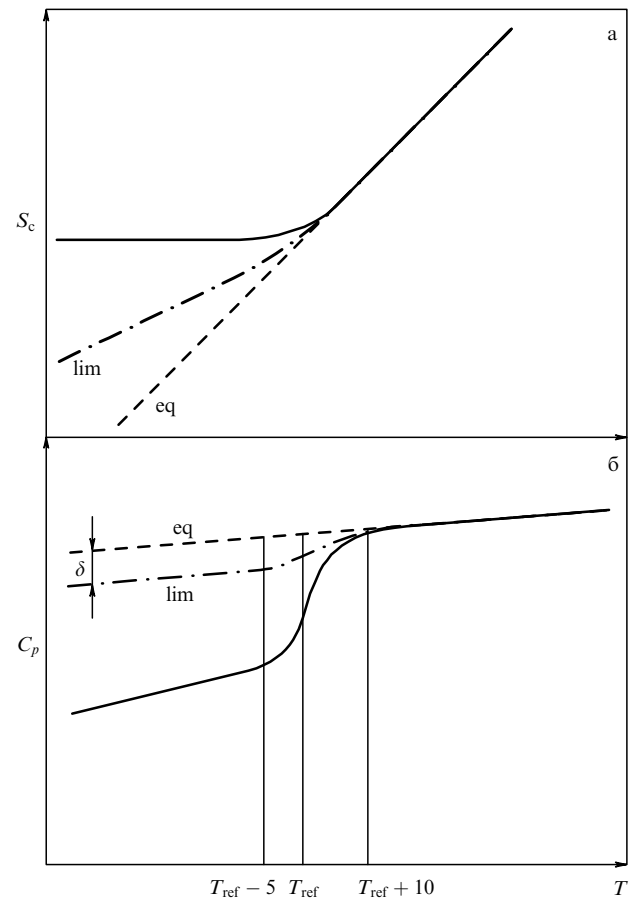
где  $M$  — функция отклика в форме Кольрауша,  $\xi$  — приведённое время, время релаксации определяется формулой Адама–Гиббса (23),  $S_c^{\text{lim}}(T)$  — предельно достижимое значение конфигурационной энтропии. Для сравнения с экспериментальными результатами необходимо получить зависимости измеряемой теплоёмкости от температуры, для чего делается предположение об эквивалентности релаксации энтропии и энтальпии системы. Получено выражение для эволюции конфигурационной энтальпии, из которого легко вывести выражение для  $C_p$ .

В описанной модели необходимым образом возникает дополнительный феноменологический параметр  $\delta$  — отклонение метастабильного состояния от экстраполированного равновесного (рис. 4). Параметр  $\delta$  определяет отклонение в терминах теплоёмкости от равновесного значения  $C_p$  (для переохлаждённой жидкости). Более того, в работе [164] предлагается также рассматривать температуру  $T_{\text{gd}}$ , при которой происходит отклонение метастабильного состояния от равновесного, как эмпирический параметр. Расчёты в рамках модели показывают улучшение результатов для описания экспериментов, однако полного согласия для измерений при разных  $q$  не достигнуто.

**3.7.3. Гипотеза о нелинейности конфигурационной энтропии.** В работе [165] развивается альтернативный подход с использованием конфигурационной энтропии. Авторы обсуждают способ введения нелинейности в модели АГ (представленный в работе [148]) и предлагают альтернативный вариант, отражающий частичное замораживание конфигурационной энтропии при достижении некоторой структурной температуры. Следовательно, выражение для полной конфигурационной энтропии принимает вид

$$S_c(T, T_f') = x_s S_c(T) + (1 - x_s) S_c(T_f'). \quad (27)$$

Авторы работы [165] утверждают, что, в отличие от параметра  $x$  модели ТНМ, который часто зависит от термической истории, введённый новый параметр  $x_s$  является свойством материала. Получены уравнения, связывающие  $x$ ,  $x_s$ ,  $T_f$ ,  $T_2$ . Сравнение эффективности данной модели с эффективностью предыдущей проведено в работе [166], и в результате сделан вывод о далеко идущей общности описания методом предельной конфигурационной энтропии.



**Рис. 4.** (а) Схема зависимости конфигурационной энтропии от температуры: в жидком состоянии (штриховая прямая), экспериментальная зависимость при охлаждении (сплошная кривая) и гипотетическая зависимость предельного состояния (штрихпунктирная линия). (б) Зависимость теплоёмкости  $C_p(T)$  в аналогичных обозначениях [59].

### 3.8. Описание стеклования с применением неравновесной термодинамики

Альтернативный представленный в разделе 3.7 методам описания кинетики стеклования подход основывается на неравновесной термодинамике (де Донде [167], Пригожин, Дефэй [168]). В рамках этого подхода, кроме параметров, характеризующих состояние системы в классической равновесной термодинамике, для описания неравновесных состояний вводятся дополнительные структурные, или внутренние, параметры порядка. Описание стеклования в рамках данных представлений, которое выполнялось различными авторами [1–3, 168–171], является развитием представлений, сформулированных Брэггом и Вильямсом [172] в 1934 г. и Мандельштамом и Леонтовичем [173]. В настоящем обзоре изложение будет вестись согласно термодинамике Пригожина и Дефэя, следуя работам [168, 169, 174, 175].

На наш взгляд, излагаемый ниже подход наиболее соответствует задаче общего описания кинетики стеклования различных материалов, сочетая в себе общность термодинамики с возможностью тонкого определения особенностей рассматриваемых процессов и систем с помощью моделей статистической физики. Рассматриваемые методы обладают необходимой гибкостью, часто отсутствующей или неочевидной в случае феноменоло-

гических методов, и при этом позволяют избежать существующих в настоящее время проблем, связанных с микроскопическим описанием стекла.

Для описания стеклования (или, наоборот, размягчения), следуя подходу де Донде, необходимо ввести по крайней мере один дополнительный внутренний параметр  $\xi$ , описывающий переход системы в неравновесное состояние. В общем случае  $\xi$  отличается от структурного параметра  $\xi_{\text{eq}}$  в состоянии равновесия. Зависимость  $\xi_{\text{eq}}$  от термодинамических параметров определяется из рассмотрения выбранной модели системы. Например, следуя работам [148, 169, 175, 176], можно получить упрощённое выражение для  $\xi_{\text{eq}}$ :

$$\xi_{\text{eq}} = \begin{cases} g_0(T - T_0), & T_m \geq T > T_0, \\ 0, & T_0 \geq T > 0, \end{cases} \quad (28)$$

где  $T_m$  — температура плавления. Описываемая модель разработана в рамках дырочной теории жидкостей [114]. Здесь структурный параметр порядка  $\xi$  соответствует числу дырок на один моль жидкости. Более точное и приближенное к реальности выражение для  $\xi_{\text{eq}}$  следует из рассмотрения дополнительного модельного выражения для термодинамического потенциала и энтропии [174], приводит к температурной зависимости  $\xi_{\text{eq}}$  в виде transcendентного уравнения

$$\frac{1 - \xi_{\text{eq}}}{\ln \xi_{\text{eq}}} = -\frac{1}{\chi} \frac{T}{T_m}, \quad (29)$$

где  $\chi$  — параметр материала.

В процессе стеклования параметр  $\xi$  "замораживается" на значениях, соответствующих  $T_g$ . Данные значения параметра сохраняются при дальнейшем понижении температуры. Стекло размягчается по мере его нагревания, и параметр  $\xi$  должен вернуться к своему исходному значению  $\xi_{\text{eq}}(p, T)$ .

Аналогично введению предположения в модели ТНМ о линейности связи между силой и откликом в термодинамике необратимых процессов рассматривается линейное дифференциальное уравнение для производной  $d\xi/dt$ . В некоторых случаях удобно представить диапазон изменения  $\xi$  в виде  $0 \leq \xi \leq 1$ , где нуль соответствует упорядоченному состоянию (кристалл), а единица — полностью разупорядоченному состоянию. В итоге можно прийти к типичному уравнению для  $\xi$  общего вида:

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\tau(p, T, \xi)} (\xi - \xi_{\text{eq}}), \quad (30)$$

где  $\tau(p, T, \xi)$  — время релаксации системы, которое вследствие нелинейности стеклования зависит не только от давления и температуры, но и от  $\xi$  [175]. Уравнение (30) эквивалентно уравнению (9) теории Волькенштейна–Птицына, при этом, однако, в нём учитывается зависимость  $\tau$  от  $\xi$ . Справедливость феноменологического описания релаксации подобными уравнениями в наиболее общем виде показана в работах Мандельштама и Леонтовича [173].

Решая уравнение (30), можно исследовать эволюцию всех термодинамических функций системы при стекловании, имея в распоряжении соответствующее выражение для  $\tau(p, T, \xi)$ . Так, конфигурационная теплоёмкость опре-

деляется по формуле

$$\Delta C_p(T) = \frac{d\Delta H(T, \xi)}{d\xi} \frac{d\xi}{dT}, \quad (31)$$

где первый множитель можно считать константой, или использовать другие приближения, опираясь на предложенную модель системы. Для описания охлаждения или нагревания можно перейти в уравнении (30) от независимой переменной — времени  $t$  — к температуре (через скорость нагревания/охлаждения  $q = dT/dt$ ). Тогда из решения уравнения (30) можно получить зависимость структурного параметра порядка от температуры в виде, представленном на рис. 1б. С помощью этой зависимости, рассматривая соответствующие модели, можно рассчитать все требуемые термодинамические величины. Например, выбирая адекватную модель для зависимости конфигурационной энтропии от структурного параметра, можно получить зависимость величины "замороженной" конфигурационной энтропии (которая сохраняется при охлаждении системы до  $T \rightarrow 0$ ), подобную представленной на рис. 5а [17]. Очевидно, что эта простая модель соответствует совокупности экспериментальных наблюдений, показывающих, что при  $T_g$  конфигурационная энтропия в системе замораживается и её значение при  $T < T_g$  зависит от скорости охлаждения.

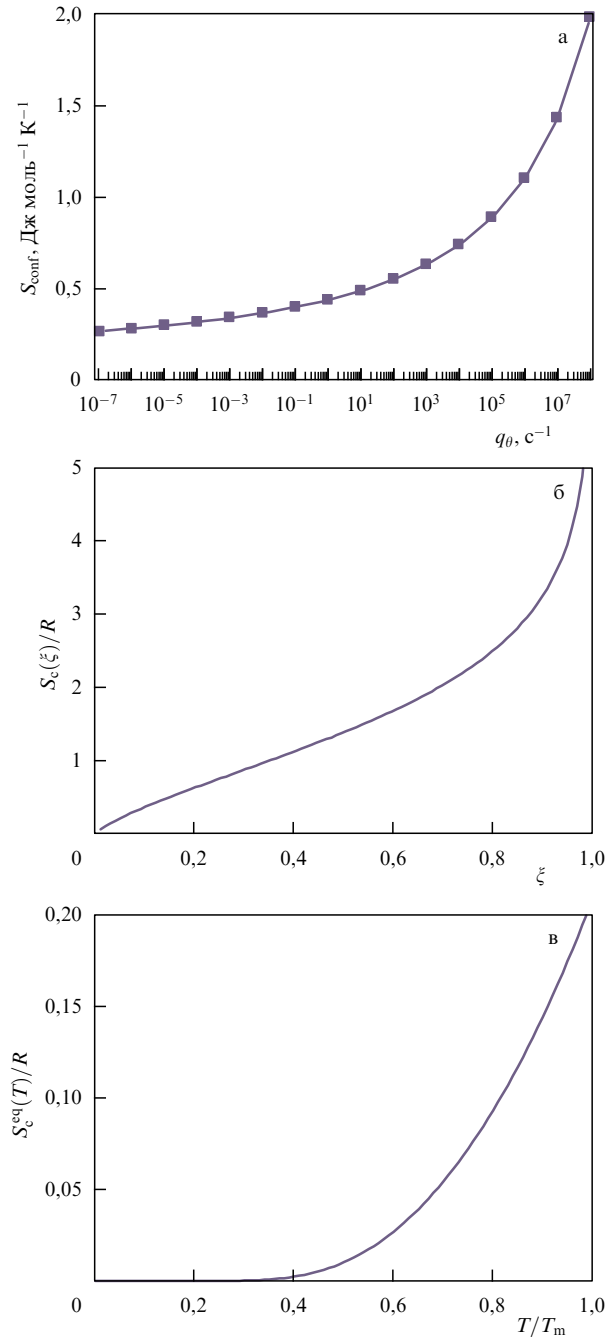
На рисунке 5б, в представлены зависимость конфигурационной энтропии  $S_c$  от структурного параметра  $\xi$  и температурная зависимость равновесного значения  $S_c^{\text{eq}}$ , рассчитанные в рамках дырочной модели стеклообразующей жидкости. Как видно, при соответствующем выборе модели системы отсутствует парадокс Каузманна [84], конфигурационная энтропия метастабильной системы стремится к нулю только при  $T \rightarrow 0$ . В модельном виде парадокс будет иметь место лишь при выборе неадекватной при температурах  $T \ll T_g$  аппроксимации, например линейной, как в (28) (см. также [2]).

Другим интересным результатом является оценка производимой при необратимой релаксации энтропии системы. Интервал стеклования характеризуется ненулевым значением производимой энтропии, как и в случае с мнимой частью функции отклика при динамическом стекловании (см. (5) и рис. 2). Результаты, показанные на рис. 6 [17, 174], получены с помощью уравнения

$$\frac{d_i S}{dT} = \frac{G_{\text{eq}}^{(2)}}{qT\tau} (\xi - \xi_{\text{eq}})^2, \quad G_{\text{eq}}^{(2)} = \left. \frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right|_{\xi=\xi_{\text{eq}}}, \quad (32)$$

где  $G$  — энергия Гиббса системы. Квадрат разности  $\xi - \xi_{\text{eq}}$  в (32) обеспечивает возрастание энтропии системы при любом ходе необратимого процесса. Зависимость производства энтропии  $d_i S$  от температуры при нагревании и охлаждении, приведённая на рис. 6, хорошо иллюстрирует ширину интервала стеклования в терминах термодинамики. Так, в работе [177] показано, что ширина интервала стеклования определяется произведённой энтропией при температуре  $T_g$  при охлаждении. Подробнее этот вопрос обсуждается ниже.

В приведённых выше результатах расчётов использовалось выражение для времени релаксации в форме ФФТ (4). Согласование результатов моделирования с экспериментальными данными может потребовать различных модификаций выражения для  $\tau$  в уравнении (30). В част-



**Рис. 5.** (а) Зависимость "замороженных" значений конфигурационной энтропии модельной системы от скорости охлаждения. Зависимости конфигурационной части энтропии от структурного параметра  $\xi$  (б) и от приведённой температуры (в), рассчитанные из модельных выражений для  $S_c$  и  $\xi_{\text{eq}}$  [17].

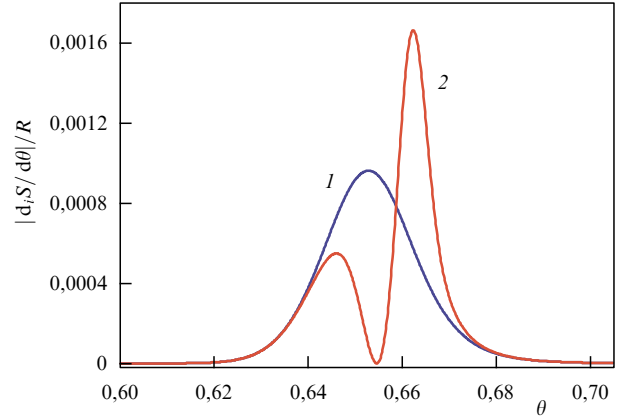
ности, в работе [175] показано, что уравнение вида

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{\xi - \xi_{\text{eq}}}{\tau_{\text{eq}}(T)} \exp\left[-\frac{b_2}{RT}(\xi - \xi_{\text{eq}})\right] \quad (33)$$

эквивалентно модели ТНМ с предложенной Нарайана-свами функцией вида (16). Для того чтобы получить неэкспоненциальный вид для релаксации системы в форме Кольрауша, достаточно представить (30) в виде

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\tau_{\text{eq}}(p, T)} \varphi(t)(\xi - \xi_{\text{eq}}), \quad (34)$$

где  $\varphi(t) = A_0^*/t^{1-\beta}$ ,  $A_0^*$  — константа [175].



**Рис. 6.** Зависимость произведённой системой энтропии в процессе стеклования и размягчения.  $\theta = T/T_m$  — приведённая температура. Кривая 1 соответствует процессу охлаждения системы, кривая 2 — нагреванию [17].

Представленный подход можно обобщить для случая нескольких структурных параметров, необходимых для описания состояния стеклообразующей системы. В этом случае эволюция системы может быть описана (в линейном приближении) системой кинетических уравнений вида

$$\frac{d\xi_j}{dt} = -\sum_{i=1}^f \frac{1}{\tau_{ij}(p, T)} (\xi_i - \xi_i^{\text{eq}}). \quad (35)$$

Далее, вводя эффективное время релаксации  $j$ -го структурного параметра  $\xi_j$ , можно записать

$$\frac{d\xi_j}{dt} = -\frac{1}{\tau_j^{\text{eff}}(p, T, \{\xi_i\})} (\xi_j - \xi_j^{\text{eq}}), \quad (36)$$

где

$$\frac{1}{\tau_j^{\text{eff}}(p, T, \{\xi_i\})} = \sum_{i=1}^f \frac{1}{\tau_{ij}(p, T)} \frac{\xi_i - \xi_i^{\text{eq}}}{\xi_j - \xi_j^{\text{eq}}}. \quad (37)$$

Новый параметр  $\tau_j^{\text{eff}}(p, T, \{\xi_i\})$  затем необходимо подставить в соответствующие выражения, например, для определения температуры стеклования [14].

Экспериментально процесс стеклования можно определять и исследовать по скачкообразному изменению термодинамических коэффициентов системы, таких как теплоёмкость, коэффициент теплового расширения и сжимаемость. Комбинируя их, можно получить известное соотношение Пригожина–Дефя (аналог соотношений Эренфеста) для стеклования, которое имеет вид [1, 3, 4]

$$P(T_g) = \frac{1}{VT} \frac{\Delta C_p \Delta \kappa_T}{(\Delta \alpha_p)^2} \Big|_{T=T_g}, \quad (38)$$

где  $\Delta C_p$  — разность значений изобарической теплоёмкости метастабильной стеклообразующей жидкости и стекла,  $\Delta \kappa_T$  и  $\Delta \alpha_p$  — соответствующие разности коэффициентов изотермической сжимаемости и теплового расширения. Для стёкол типичным случаем являются экспериментально определённые значения  $P > 1$ , отличающиеся от соотношений Эренфеста для фазовых переходов второго рода, в которых аналогичный параметр



равен единице. С точки зрения теоретического описания широко обсуждался и обсуждается принципиальный вывод из соотношения (38) и определение его значений для разных моделей [104, 174, 178, 179]. В рамках упрощённого представления о стекловании (модель Симона) можно прийти к выводу, что соотношение Пригожина–Дефэ всегда равно единице, если для описания перехода используется только один структурный параметр порядка, а само стеклование считается мгновенным переходом при температуре  $T = T_g$ . Однако, как показано, например, в [4, 179], при учёте того, что стеклование происходит в некотором интервале температур, выражение для соотношения (38) может отличаться от единицы и для системы, описываемой моделью с одним структурным параметром  $\xi$ . Так, получено точное выражение для  $\Pi$  [18], хорошей аппроксимацией которого является соотношение, впервые сформулированное в [174]:

$$\Pi(T_g) \approx \frac{h_{p,T}}{A + h_{p,T}} \Big|_{T=T_g}, \quad (39)$$

где  $A$  — средство, соответствующее параметру  $\xi$ , а  $h_{p,T}$  — соответствующая производная энтальпии,  $h_{p,T} = (\partial H / \partial \xi)_{p,T}$ . В (39) значение  $A$  необходимо рассчитывать при охлаждении, что приводит к  $A < 0$  и  $\Pi > 1$ . Можно также получить значения  $\Pi > 1$ , рассматривая непосредственно термодинамические свойства равновесной жидкости и стекла. Обзор разных подходов к анализу данной проблемы дан в [14]. Принципиальное значение этих результатов состоит в том, что для описания стеклообразующих жидкостей достаточно одного структурного параметра. Это не означает, конечно, что одного структурного параметра будет достаточно всегда, но можно заключить, что модели с одним параметром вполне допустимы для описания стеклообразующих систем.

### 3.9. Некоторые актуальные микроскопические подходы к описанию стеклования

Разработка микроскопических теоретических подходов к описанию стеклования является актуальной и активно развивающейся областью современной науки о стекле. Описание перехода жидкости в аморфное, стеклообразное, состояние исходя из основных законов статистической физики — задача, вызывающая всё возрастающий интерес. Эти теории разрабатываются в надежде, что они будут иметь ряд преимуществ, в том числе удастся избежать эмпирических параметров при большом числе предсказаний. Использование аппарата статистической физики позволяет выполнять детальное сравнение как с результатами экспериментов по рассеянию, так и с результатами компьютерного моделирования. Возможно и обратное — использование данных (например, структурного фактора) экспериментов или детального компьютерного моделирования как основы для последующего достаточно полного моделирования разных свойств системы при стекловании.

В то же время необходимо отметить, что задача построения полной статистической теории переохлаждённой жидкости и процесса стеклообразования до сих пор не решена, что выражается в отсутствии корректного количественного описания и необходимости введения в модели феноменологических поправок. Кроме того,

выделение представленных ниже теорий как "современных" довольно условно: к "современным" здесь отнесены те теории, которые, как принято считать, могут быть значительно развиты в дальнейшем. Подходы, изложенные в разделах 3.1–3.8, полностью сформированы, и их развитие состоит в рассмотрении поправок или феноменологических выражений для отдельных свойств системы. При этом также заметим, что "микроскопическими" представленными ниже методы являются тоже с некоторой долей условности, поскольку в них часто используется приближение среднего поля.

В разделах 3.9.1–3.9.3 кратко изложены некоторые основные положения современных микроскопических теорий стеклования. Более подробное описание можно найти в специальных обзорах, ссылки на которые даются по ходу изложения. Рассмотрено также несколько работ, в которых одним из прямых результатов является моделирование кривых теплоёмкости системы при стекловании.

**3.9.1. Модель энергетической гиперповерхности.** Моделирование стеклования и свойств стекла, основанное на рассмотрении энергетического ландшафта системы, началось с работы Гольдштейна [180], который впервые указал на важность топографии поверхности энергии для динамики стеклообразующих веществ при низких температурах (отметим, что структуру фазового пространства при стекловании обсуждал ещё Каузмманн в работе [84]). Моделирование в данном случае развивается на основе качественного (в перспективе — количественного) описания многочастичной функции  $\Phi(\mathbf{R})$  — потенциальной энергии системы с конфигурацией, заданной полным набором радиусов-векторов составляющих её частиц  $\{\mathbf{R}\}$ . Поведение системы, например при охлаждении от температуры плавления, в динамике можно сопоставить с движением точки по гиперповерхности  $\Phi$ . Соответственно, это выражение определяется топографией гиперповерхности  $\Phi(\mathbf{R})$ , которая в свою очередь определяется свойствами системы, например химической природой её составляющих. Топографию можно представить как набор локальных и глобальных минимумов, седловых точек разного порядка [181, 182]. Часть конфигурационного пространства вокруг одного из минимумов, которая приводит систему в состояние, соответствующее этому минимуму, называют "ямой" [90, 181, 182]. Очевидно, что глобальный минимум на этой поверхности соответствует кристаллическому состоянию, кроме того, существует большое число "близких" ему минимумов, отвечающих кристаллу с дефектами и дислокациями или поликристаллам.

Однако кроме указанных минимумов существует множество других состояний, отвечающих структуре системы с отсутствием дальнего порядка, — аморфное состояние, стекло, которые и рассматриваются далее. Число этих минимумов экспоненциально возрастает с увеличением числа частиц  $N$  системы. При переохлаждении жидкости, по мере того как некоторые из минимумов становятся недоступными, функция  $S_c = k_B \ln N_c(T)$  убывает ( $N_c$  — число доступных ям). Далее, описание системы определяется статистическим распределением минимумов в зависимости от их глубины, и, соответственно, температура системы определяет вероятность обнаружить систему в яме с заданной глубиной. В рамках такого подхода можно выразить различия между "мяг-

кими" и "жесткими" стеклообразующими веществами в виде различий в топографии поверхности  $\Phi(\mathbf{R})$  [90]. Также можно показать, что система при повышении скорости её охлаждения оказывается "запертой" в минимуме с более высокой энергией [183]. Впоследствии система переходит в состояния (минимумы поверхности  $\Phi(\mathbf{R})$ ) с более низкой энергией (структурная релаксация). В данном случае динамика перехода также определяется топографией  $\Phi(\mathbf{R})$ .

В работах [153, 184] описан подход к моделированию стеклования системы с помощью модели ландшафта свободной энергии  $\Phi(T, V, N, \{\mathbf{R}_i\})$ . Вероятность нахождения системы в некоторой конфигурации  $\{\mathbf{R}_i\}$  тогда выражается как

$$P(\{\mathbf{R}_i\}) = \frac{\exp[-\beta\Phi(T, V, N, \{\mathbf{R}_i\})]}{Z(T, V, N)}, \quad (40)$$

где  $Z$  — статистическая сумма системы. Среднее значение некоторой физической величины  $A$ , по определению, — это интеграл от произведения  $AP$  по всем конфигурациям  $\{\mathbf{R}_i\}$ . Производная  $A$  по температуре, следовательно, будет отчасти определяться топографией поверхности  $\Phi$ . Так, в работе [184] рассматриваются энтропия и теплоёмкость системы:

$$C = \left\langle T \frac{\partial S(\{\mathbf{R}_i\})}{\partial T} \right\rangle + \frac{1}{k_B T^2} \langle \Delta E(\{\mathbf{R}_i\})^2 \rangle, \quad (41)$$

где  $\Delta E(\{\mathbf{R}_i\}) = E(\{\mathbf{R}_i\}) - \langle E \rangle$ ,  $E$  — энергия системы в конфигурации  $\{\mathbf{R}_i\}$  [184]. На примере простой модели показана значимость второго слагаемого в (41) для описания экспериментов. Для рассмотрения динамических свойств системы необходимо ввести дополнительную функцию вероятности, учитывающую начальную и конечную конфигурации системы. Динамика  $\Phi$  для простой модели рассмотрена в [185], а в рамках другого подхода — в работах [186–189]. Расчёт эволюции кривых теплоёмкости для модельных систем выполнен в [190–194]. В частности, получена зависимость температуры стеклования от скорости охлаждения [194]. В работах [62, 195] описана эволюция теплоёмкости полистирола и полиметилметакрилата (ПММА) с поправкой в модели, основанной на температурной зависимости  $\Phi$ . В работе [196] обсуждаются общие закономерности температурной зависимости времени релаксации при приложении моделей энергетического ландшафта к полимерам.

В цикле работ [197–199] представлена модель расчёта гиперповерхности энтальпии для описания стеклования селена. При высоких температурах система легко "перемещается" между разными ямами гиперповерхности  $H$ , однако по мере охлаждения переход между разными структурами (ямами) происходит реже, и окончательно в состоянии стекла система оказывается "запертой" в подпространстве фазового пространства. Вероятность для системы принять заданную конфигурацию (оказаться в данной яме) определяется выражением, аналогичным (40). Динамика гиперповерхности энтальпии описывается системой дифференциальных уравнений (число которых равняется числу ям в  $H$ ) с коэффициентами, определяемыми температурной историей и теорией переходных состояний. В работах [197–199] для точного расчёта функции  $H$  для системы с небольшим числом частиц используются межатомные потенциалы

для селена, рассчитанные *ab initio*. В результате получено описание эволюции молярного объёма, коэффициента теплового расширения, вязкости системы при охлаждении.

**3.9.2. Теория взаимодействующих мод.** Одной из популярных теорий, развитых в последние десятилетия для описания динамики переохлаждённых жидкостей, является теория взаимодействующих мод (ТВМ) (Mode-Coupling Theory — МСТ), впервые независимо представленная в работах [200, 201]. Исходным для ТВМ является уравнение движения для динамического структурного фактора  $F(k, t)$  однокомпонентной жидкости:

$$\frac{d^2 F(k, t)}{dt^2} + \frac{k^2 k_B T}{m S(k)} F(k, t) + \int_0^t d\tau M(k, \tau) \frac{d}{dt} F(k, t - \tau) = 0. \quad (42)$$

В (42) для точного описания динамики системы необходимо задать  $M(k, \tau)$  — ядро памяти для частиц с заданной массой при данной температуре, а также статический структурный фактор  $S(k) = F(k, 0)$ . Базовым предположением ТВМ является замыкание в выражении для  $M(k, \tau)$  на автокорреляционные функции плотности  $F(k, t)$  в квадратичной форме [201]. Таким образом, если задана зависимость  $S(k)$  для рассматриваемой жидкости, то можно с помощью численных методов решить уравнение (42). Важным предсказанием ТВМ является значение критической температуры  $T_c$ , при которой обнуляется коэффициент самодиффузии или, иными словами, наблюдается бесконечное возрастание времени  $\alpha$ -релаксации корреляционных функций:

$$D \sim \frac{1}{\tau} \sim (T - T_c)^\gamma, \quad (43)$$

где показатель степени  $\gamma > 3/2$ . Это предсказание неоднократно проверялось в эксперименте и компьютерном моделировании, и было показано, что для ряда систем степенные зависимости для  $D$  и  $\tau$  различаются. Показано также, что  $D$  не может достигать нулевого значения [202] — данная зависимость является артефактом идеализированной ТВМ.

Интересный характер имеет представленная на рис. 7 временная зависимость приведённой корреляционной функции  $\Phi(t) = F(k_0, t)/S(k_0)$ . Для разных температур наблюдаются три режима: начальная быстрая релаксация до плато, определяемого значением  $k_0$ , медленная релаксация возле плато, режим  $\beta$ -релаксации и структурная релаксация в режиме  $\alpha$ -релаксации.

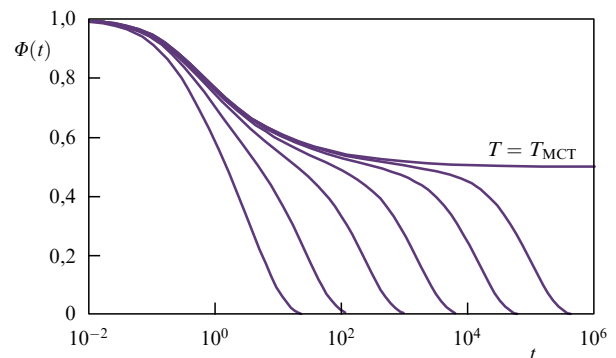


Рис. 7. Временная эволюция корреляционных функций  $\Phi(t)$ , согласно ТВМ, для разных значений температуры [204, 206].

Объяснение такого поведения  $\Phi(t)$  состоит в следующем: на малом промежутке времени движение частицы определяется баллистикой, однако затем частица оказывается "запертой" в "клетке", сформированной её ближайшими соседями. Только по прошествии некоторого времени (окончание  $\beta$ -релаксации) частица выходит из клетки. Ещё одним предсказанием ТВМ является принцип суперпозиции для  $\alpha$ -релаксации:

$$\Phi(t) = \Psi\left(\frac{t}{\tau(T)}\right), \quad (44)$$

т.е. корреляции для разных температур могут быть сведены к одной кривой, если их построить на шкале  $t/\tau$ . Также интересно, что ТВМ предсказывает вид функции  $\Psi$  в (44), соответствующий формуле Кольрауша.

Поведение корреляционных функций, представленное на рис. 7 для низких температур, свойственное так называемой идеализированной ТВМ, не соответствует реальной ситуации. В расширенной ТВМ учитываются возможные активационные процессы, в которых частица перескакивает между "клетками". Так, в работе [203] показано, что такой подход восстанавливает эргодичность системы при температуре  $T_c$  и ниже. Некоторые детали ТВМ можно найти в обзорных [87, 204–207].

В целом, следует отметить, что, хотя ТВМ имеет ряд известных ограничений и недостатков, она является эффективным инструментом для анализа стеклообразующих материалов, позволяющим получать общие закономерности исходя из микроскопических потенциалов взаимодействия между атомами и молекулами рассматриваемой системы [208].

**3.9.3. Гипотеза о мозаичности.** В последние десятилетия в работах Киркпатрика, Тирумалаи, Волинеши и других представлен новый микроскопический подход, называемый его авторами теорией случайных переходов первого рода (Random First-Order Transition (RFOT) theory) [209–211]. По сути, этот подход представляет собой приложение аналогичной (развитой ранее) теории переходов в спиновых модельных системах [11, 212] к стеклованию [213, 214]. При развитии своего подхода авторы также интенсивно обращаются к теории Адама – Гиббса, ТВМ и модели энергетического ландшафта.

Под случайным переходом первого рода понимается замораживание жидкости и превращение её в набор апериодических структур (квазикристаллов), в чём заключается принципиальное отличие такого перехода от фазовых переходов первого и второго рода. Авторы работ [209–211] указывают на наличие двух температур, определяющих поведение системы при стекловании. При температуре  $T$  ниже температуры динамического перехода  $T_A$ , как может быть показано в рамках приближения среднего поля, часть фазового пространства системы представляет собой набор большого числа потенциальных "ям", отвечающих статистически эквивалентным аморфным состояниям (как и в теории Гольдштейна, число таких состояний увеличивается экспоненциально,  $\sim \exp(\alpha N)$ , где  $N$  — число частиц заданной области системы).

При  $T < T_A$  перемещение молекул в жидкости преимущественно определяется активационными процессами, что приводит к "расслоению" жидкости и превра-

щению её в мозаичную структуру "капель", находящихся в различных аморфных состояниях (как и в теории АГ, размер этих областей характеризуется корреляционной длиной  $\xi$ ). Авторы теории RFOT, следуя аналогии с классической теорией нуклеации [215–217], учитывают разницу при перестройке, обусловленную межфазной поверхностью в системе, что отличает эту теорию от теории АГ. Однако если при нуклеации (приводящей к фазовому переходу первого рода) образование достаточно больших частиц новой фазы приводит к быстрому росту кластеров при заданной температуре, то в мозаичной модели охлаждаемой жидкости допустим процесс образования новой "капли" аморфной фазы внутри большей, уже существующей "капли". Это приводит к системе непрерывно перестраивающихся кластеров, размер которых возрастает лишь с понижением температуры по закону

$$\xi \sim \frac{1}{(T - T_K)^{2/d}}. \quad (45)$$

Температура  $T_K$  в (45) — это температура случайного фазового перехода первого рода (к состоянию "идеального" стекла), при которой конфигурационная энтропия, определяющая переход между аморфными состояниями, становится равной нулю. Расходимость в (45) выражена сильнее, чем в теории Адама – Гиббса, что в случае некоторых систем должно приводить к размерам аморфных кластеров в несколько нанометров. Сформулированная таким образом теория RFOT (а также модель АГ) в настоящее время связывается в некотором смысле с обнаруженными в стеклообразующих системах нетривиальными пространственно-временными флуктуациями с сопоставимыми размерами, называемыми динамическими неоднородностями [206, 218, 219]. Последние 20 лет такие неоднородности широко исследуются экспериментально, теоретически и с помощью компьютерного моделирования [206, 218, 220]. Имеются, однако, работы, ставящие под сомнение наличие данного эффекта в молекулярных жидкостях [221, 222].

Пример приложения теории RFOT к описанию кинетики стеклования представлен в работе [223], где используются выводы теории в сочетании с ТВМ. В результате получено выражение для поля мобильности  $\mu(x, t)$  типичного вида, которое используется в системе уравнений для структурной температуры:

$$\frac{\partial T_f}{\partial t} = -\mu(T_f - T).$$

Авторы [223] моделируют температурные кривые теплоёмкости для глицерина и трёх других стеклообразующих веществ при разных скоростях нагревания и охлаждения (рис. 8). Показано [223] также, что рассматриваемая теория приводит к бимодальному распределению времён релаксации для полимера (полистирола) при структурной релаксации при температурах, значительно меньших  $T_g$ .

В целом, можно отметить, что хотя RFOT, являясь конгломератом разных теорий, имеет определённые преимущества, заключающиеся в большом числе аналитических предсказаний, она сохраняет ряд недостатков, а также приводит к новым проблемам, например, таким как описание перехода от динамического замедления в режиме ТВМ к состоянию активационных процессов.

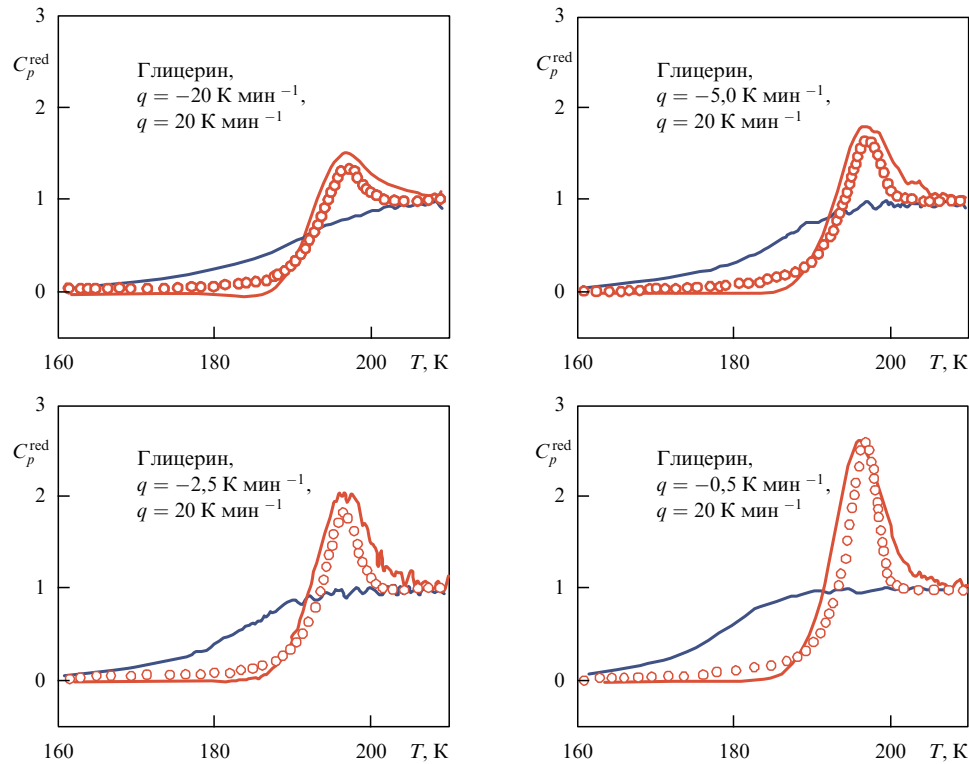


Рис. 8. (В цвете онлайн.) Моделирование температурных кривых  $C_p^{\text{red}}$  (см. формулу (8)) в рамках подхода RFOT/ТВМ для глицерина при разных скоростях охлаждения  $q$ , указанных на рисунке [223].

## 4. Кинетические критерии стеклования

### 4.1. Кинетический критерий стеклования и примеры его приложений

Установление зависимости свойств стёкол от скорости нагревания или охлаждения является важным для практических применений. Более того, существование такой зависимости имеет принципиальное значение для правильного объяснения состояния стекла и процесса стеклообразования. Закон Бартенева–Ритланда (3) является первым результатом в этой области [20, 22]. В последующей работе [176] Мойнихан провёл аналогичный анализ и подтвердил экспериментально верность этого закона для трёх стёкол, сделав также утверждение, что закон справедлив в общем случае для стеклообразующих систем. Аналогичное утверждение содержится и в недавней работе Мазурина [224]. Детальный анализ проблемы проведён в [1] и в численном виде для широкого интервала скоростей — в [17, 18, 225].

В работе [19] сформулирован с учётом предыдущих исследований кинетический критерий стеклования как для температуры, так и для других параметров системы. Стеклование, кинетический переход системы из равновесного состояния в неравновесное, может быть в общем виде описано в рамках термодинамики неравновесных процессов с помощью введения дополнительного к обычным свойствам системы набора параметров состояния  $\{\xi_i\}$ . В случае, когда для описания неравновесного состояния системы достаточно одного структурного параметра  $\xi$ , кинетика его изменения в изотермических условиях в общем виде описывается уравнением вида (30). Если система при этом нагревается или охлаждается с заданной скоростью  $q$ , то можно

записать

$$\frac{d\xi}{dT} = -\frac{1}{q\tau(p, T, \xi)} (\xi - \xi_{\text{eq}}), \quad q = \frac{dT}{dt}. \quad (46)$$

Представим изменение температуры системы в аналогичном уравнению (30) виде, вводя характерное время изменения температуры  $\tau_T$ :

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{1}{\tau_T} T, \quad \tau_T = \frac{T}{|q|}. \quad (47)$$

Этапы процесса стеклования жидкости при охлаждении (или обратный процесс) качественным образом можно рассматривать с помощью соотношения между временами  $\tau$  и  $\tau_T$ . Очевидно, что система способна прийти к состоянию термодинамического равновесия при условии  $\tau \ll \tau_T$ , а при противоположном отношении,  $\tau \gg \tau_T$ , состояние системы "заморожено" — стеклование завершено. Следовательно, интервал стеклования определяется соотношением  $\tau \sim \tau_T$ , т.е. характерные времена релаксации системы и изменения температуры равны по порядку величины. Таким образом, в общем виде сформулирован кинетический критерий стеклования. Из этого критерия можно получить выражение для определения температуры стеклования в виде [14, 19]

$$\tau \approx \tau_T, \quad \left( \frac{1}{T} \left| \frac{dT}{dt} \right| \tau \right) \Big|_{T=T_g} \approx C, \quad C \approx 1. \quad (48)$$

Выбранное значение константы  $C$  в (48) не должно изменяться при определении  $T_g$  для разных скоростей охлаждения или нагревания системы. Выражение  $\tau \sim \tau_T$  в общем виде можно применять для стеклования при

изменении других свойств системы, например давления, или для определения температуры динамического стеклования.

Очевидно, что выражение (48) может быть приближённо представлено в виде  $(|q|\tau_R)|_{T=T_g} = \text{const}$ , предложенном Бартеневым [20, 21], и с использованием релаксации максвелловского типа — в виде закона Бартенева–Ритланда (3). Однако можно получить и обобщение закона Бартенева–Ритланда, например

$$\frac{1}{\tilde{T}_g - \tilde{T}_0} = \ln \tilde{T}_g^2 - \ln \tilde{q}, \quad (49)$$

принимая релаксацию по закону ФФТ. В (49) используются приведённые величины температур и скорости охлаждения [19, 177]. Из выражения (49), правая часть которого, как видно, непосредственно зависит от  $T_g$ , можно сделать вывод об отклонении зависимости  $T_g$  от таковой в оригинальном выражении закона Бартенева–Ритланда в форме (2) при определённых скоростях охлаждения  $q$  (см. подробности в разделе 4.2).

Из (48) также следует выражение для изменения температуры стеклования  $T_g$  при изменении других свойств системы, например давления [14, 19]:

$$\frac{dT_g}{dp} = - \frac{(d\tau/dp)_T + (\partial\tau/\partial\xi)(\partial\xi/\partial p)}{(d\tau/dT)_p - \tau/T} \Big|_{T=T_g, p=p_g, \xi=\xi(T_g, p_g)}. \quad (50)$$

Следовательно, для определения производной  $dT_g/dp$  должны быть известны зависимости  $\tau(p, T, \xi)$  и  $\xi(p, T)$ . Формула (50) легко обобщается для случая нескольких структурных параметров  $\{\xi_i\}$  [14]. В простейшем случае, пренебрегая зависимостью структурных параметров порядка от давления и используя разные модели для  $\tau(p, T)$ , можно получить различные выражения для  $dT_g/dp$ . Не существует двух всегда применимых уравнений для  $dT/dp$ , как в теории Эренфеста для фазовых переходов второго рода, а имеется только одно общее уравнение (50). Следовательно, по барической зависимости температуры стеклования невозможно сделать вывод о равенстве единице соотношения Пригожина–Дефэ [14, 19].

Предполагая линейную связь между временем релаксации и вязкостью жидкости (что справедливо для многих стеклообразующих веществ), можно получить выражение для определения  $\eta$  при температуре стеклования [14, 17, 18]:

$$\log \eta(T_g) \approx B - \log |q|, \quad (51)$$

где параметр  $B$  слабо зависит от  $T_g$ . Следовательно, распространённый критерий стеклования по заданной величине вязкости, предложенный Тамманом [24], не применим в случае широкого диапазона скоростей нагревания или охлаждения при стекловании. Величина вязкости при стекловании для заданной скорости может быть рассчитана по формуле (51), где температура  $T_g$  определяется из общего критерия (48).

В качестве примера применения критерия (48) к описанию динамического стеклования рассмотрим релаксацию системы при осцилляциях внешнего параметра (температуры) с частотой  $\omega$ . Равновесное значение структурного параметра в (46) изменяется как  $\xi_{\text{eq}} \sim \exp(i\omega t)$ .

Следовательно, рассматривая характерное время  $\tau_D = 1/\omega$  изменения равновесного значения  $\xi_{\text{eq}}$ , можно прийти к типичному критерию вида  $\omega\tau \sim C$ , где  $C \sim 1$  [19, 20]. Связь между термическим и динамическим стеклованием, определяемая формулой Френкеля–Кобеко, имеет вид  $q/\omega = C \approx 1$  [114, 226].

Эволюция структурного параметра  $\xi$  с учётом эволюции  $p$  и  $T$  позволяет рассчитать эволюцию любых других свойств системы. Допустим, один из параметров системы,  $\varphi_m$ , нелинейно зависит от  $\xi$ :  $\varphi_m \propto (\xi - \xi_{\text{eq}})^m$ , при этом выражение для релаксации для  $\xi$  представим в виде закона Кольрауша:

$$\frac{\xi(t) - \xi_{\text{eq}}}{\xi(0) - \xi_{\text{eq}}} = \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau} \right)^\beta \right], \quad \beta < 1. \quad (52)$$

Тогда можно легко получить выражение для закона релаксации  $\varphi_m$  в виде [14]

$$\ln \varphi_m(t) = \ln \varphi_m(0) - \left( \frac{t}{\tau^{(m)}} \right)^\beta, \quad \tau^{(m)} = \frac{\tau}{m^{1/\beta}}. \quad (53)$$

Следовательно, можно сделать вывод о том, что различные термодинамические свойства систем могут иметь различные времена релаксации, т.е. получаемые значения температуры стеклования  $T_g$  зависят не только от исследуемого материала или скорости изменения внешнего свойства, но и от конкретного свойства, которое определяется в эксперименте. Далее, предположив, что время релаксации параметра  $\xi$  описывается законом ФФТ (4), можно получить, воспользовавшись критерием (48), модификацию закона Бартенева:

$$\frac{B}{T_g - T_0} = \log \frac{T_g}{\tau_0} - \log |q|. \quad (54)$$

Аналогично, для свойства  $\varphi_m$  (делая замену  $\tau_0 \rightarrow \tau_0/m$ ) имеем

$$\frac{B}{T_g^{(m)} - T_0} = \log \frac{T_g^{(m)}}{\tau_0} + \log m - \log |q|. \quad (55)$$

Уравнения (54) и (55) выражают зависимости температур стеклования, определяемых различными методами при разных скоростях охлаждения системы. Видно, что значение  $m$  определяет разницу между  $T_g$  и  $T_g^{(m)}$  для одинаковых значений  $q$ .

## 4.2. Ширина интервала стеклования

Описанный в разделе 4.1 подход можно использовать для общего анализа зависимости ширины интервала стеклования от скорости нагревания или охлаждения системы [177]. Для температур, характеризующих границы интервала стеклования, можно записать:

$$\begin{aligned} T_g^+ &: \left( \frac{1}{T} \left| \frac{dT}{dt} \right| \tau \right) \Big|_{T=T_g^+} \approx \alpha^+ \ll 1, \\ T_g^- &: \left( \frac{1}{T} \left| \frac{dT}{dt} \right| \tau \right) \Big|_{T=T_g^-} \approx \alpha^- \gg 1. \end{aligned} \quad (56)$$

Ширина интервала стеклования зависит от выбора значений параметров  $\alpha$ , что полностью соответствует методологическим особенностям любого экспериментального или теоретического определения [110]. Используя соотношения (56), можно получить аналитические выражения

для ширины интервала стеклования для систем, релаксация которых описывается двумя актуальными законами — законом Аррениуса и ФФТ.

Представим закон Аррениуса в виде

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U_0}{RT} = \tau_0 \exp \frac{A}{T}, \quad \tau_0 = \frac{h}{k_B T}. \quad (57)$$

Далее, подставляя выражение для  $\tau(T)$  в (48) и (56), введём безразмерные переменные для температуры и скорости её изменения:

$$\tilde{T} = \frac{T}{A}, \quad \tilde{q} = \frac{h}{k_B A^2} \left| \frac{dT}{dt} \right|, \quad (58)$$

в результате для температуры стеклования  $\tilde{T}_g$  получим:

$$\frac{1}{\tilde{T}_g} = \ln \tilde{T}_g^2 - \ln \tilde{q}. \quad (59)$$

С учётом того что логарифм квадрата приведённой температуры стеклования изменяется значительно медленнее, чем логарифм  $q$ , выражение (59) является аналогом закона Бартенева для стеклования.

Аналогично для границ интервала стеклования находим

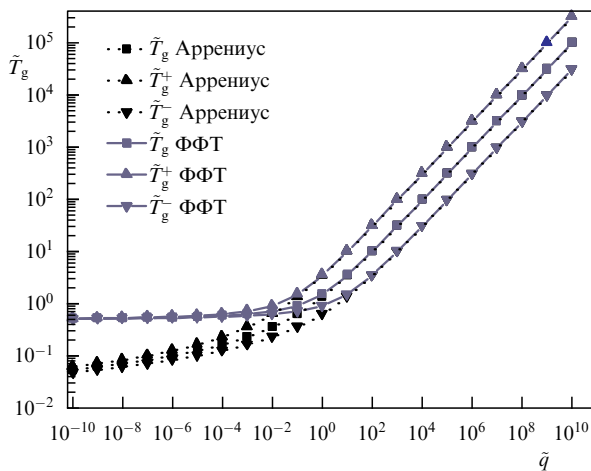
$$\frac{1}{\tilde{T}_g^+} = \ln [(\tilde{T}_g^+)^2 \alpha^+] - \ln \tilde{q}, \quad (60)$$

$$\frac{1}{\tilde{T}_g^-} = \ln [(\tilde{T}_g^-)^2 \alpha^-] - \ln \tilde{q}.$$

С помощью формул (59), (60), задавая значения параметров  $\alpha^\pm$ , можно аналитически исследовать зависимость  $T_g$  и ширину интервала стеклования от скорости охлаждения системы  $q$  для любых её значений. Зависимости температуры стеклования и границ интервала стеклования в широком интервале  $q$  приведены на рис. 9.

Для закона релаксации в форме Фогеля–Фульчера–Таммана (4) введём аналогичные приведённые величины:

$$\tilde{T} = \frac{T}{B}, \quad \tilde{T}_0 = \frac{T_0}{B}, \quad \tilde{q} = \frac{h}{k_B B^2} \left| \frac{dT}{dt} \right|. \quad (61)$$



**Рис. 9.** (В цвете онлайн.) Сравнение зависимостей характеристических приведённых температур интервала стеклования от скорости охлаждения/нагрева системы для времени релаксации в форме Аррениуса (чёрные кривые) и ФФТ (синие кривые) [177].

В результате для безразмерной температуры стеклования и верхней и нижней границ интервала стеклования можно получить выражения [177]:

$$\frac{1}{\tilde{T}_g - \tilde{T}_0} = \ln \tilde{T}_g^2 - \ln \tilde{q},$$

$$\frac{1}{\tilde{T}_g^+ - \tilde{T}_0} = \ln [(\tilde{T}_g^+)^2 \alpha^+] - \ln \tilde{q}, \quad (62)$$

$$\frac{1}{\tilde{T}_g^- - \tilde{T}_0} = \ln [(\tilde{T}_g^-)^2 \alpha^-] - \ln \tilde{q}.$$

Первое выражение в (62) с учётом вышеприведённых оговорок представляет собой модифицированный закон Бартенева–Ритланда для релаксации в форме ФФТ. Влияние закона релаксации на температуру стеклования можно оценить при сравнении зависимостей, получаемых по формулам (59), (60) и (62) (см. рис. 9). Видно, что различия проявляются уже при достаточно медленных скоростях охлаждения/нагрева материала, т.е. в тех случаях, когда стеклование происходит при температурах, достаточно близких к  $T_0$ . В работе [177] проведено сравнение результатов аналитических расчётов и численного моделирования стеклования с помощью уравнения (46). Показано, что полное совпадение зависимостей требует подбора значений параметров  $\alpha^+$  и  $\alpha^-$ , которые, по-видимому, определяются параметрами закона релаксации и другими свойствами моделируемой системы.

Также можно рассмотреть альтернативный описанному выше способ оценки ширины интервала стеклования, основанный только на общих термодинамических выражениях для свойств системы при стекловании. За основу возьмём зависимость производимой системой энтропии — как видно из рис. 6, вне пределов интервала стеклования она равна нулю, что позволяет использовать эту величину для получения выражений для  $\Delta T_g$ . В итоге положение максимума  $d_i S$  при охлаждении можно рассматривать как термодинамическое определение температуры стеклования, а ширину интервала можно оценивать из разложения  $d_i S/dT$  в ряд Тейлора [177]. В результате, описывая релаксацию уравнением (46), получим следующие оценки:

$$T_g \approx \left[ \frac{d}{dT} \ln \left( \frac{\xi - \xi_{eq}}{\xi_{eq}} \right)^2 \right]^{-1}, \quad (63)$$

$$T_g^+ - T_g^- = 2 \left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dT^2} \left[ \ln \frac{1}{q\tau} \left( \frac{\xi - \xi_{eq}}{\xi_{eq}} \right)^2 \right] \Big|_{T=T_g} \right\}^{-1/2}.$$

Выражения (63) могут использоваться для прямого расчёта температуры и ширины интервала стеклования для систем, описываемых одним структурным параметром. Для этого должны быть известны зависимости  $\xi$ ,  $\xi_{eq}$  и  $\tau$  от температуры.

## 5. Физическая релаксация полимеров

Структурная релаксация стеклообразующих жидкостей и полимеров — это кинетический процесс, актуальный как с точки зрения фундаментальных задач (описание процесса стеклования), так и для прикладных процессов. Явление динамического изменения свойств (например,



плотности) материала при его хранении или использовании при заданной температуре важно для различных высокотехнологических приложений полимеров или, например, в пищевой промышленности. Сам эффект релаксации известен начиная с 1930-х годов [97], а его интенсивные исследования начались около 50 лет назад [32]. В настоящее время набор экспериментальных методов для наблюдения физической релаксации полимеров достаточно велик, большая часть работ направлена на исследование изменения объёма или энтальпии [227, 228]. В этом разделе рассмотрены вопрос моделирования экспериментальных данных и перспективы исследований в данной области.

В ранних работах по исследованию релаксации основное внимание уделялось измерениям в области температур  $T \geq T_g$ , поскольку время релаксации системы в этой области температур достаточно мало (порядка нескольких секунд). Зависимость времени релаксации от температуры для разных систем определяется законом Аррениуса или ФФТ. Экспериментальные данные хорошо демонстрируют нелинейность и неэкспоненциальность релаксации при стекловании. Для моделирования, следовательно, требуются методы, обладающие соответствующими свойствами.

Зависимость интегральных характеристик кривых  $C_p$ , например зависимостей энтальпии от времени и температуры релаксации, хорошо описывается простыми полуэмпирическими выражениями [162, 229, 230]. Из указанных работ можно сделать вывод о влиянии структуры полимеров на релаксацию. В то же время для полного описания зависимостей  $C_p(T)$  необходим другой подход. Применение метода ТНМ (или аналогичных) в данном случае подразумевает разбиение экспериментального интервала релаксации ("старения") полимера на несколько интервалов. Число интервалов берётся довольно большим, чтобы достичь необходимой точности моделирования. Моделируют кривые теплоёмкости при нагревании, сравнивая их с экспериментальными (рис. 10). Данные кривые далее либо принимаются непосредственно в качестве модели экспериментальных данных, либо используются для получения интегральных характеристик, зависимость которых от температуры и времени релаксации исследуется.

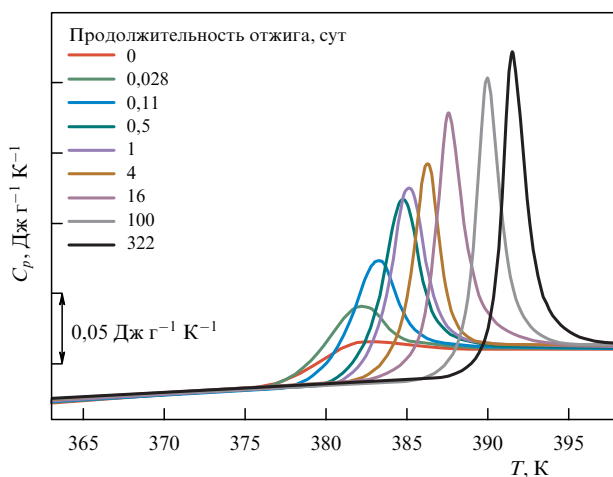


Рис. 10. (В цвете онлайн.) Пример измерений теплоёмкости полистирола при нагревании после релаксации на разных промежутках времени [65].

В целом, моделирование эксперимента проводится в три этапа: 1) первоначальное охлаждение жидкости до заданной температуры  $T_a$  с заданной скоростью; 2) релаксация в течение заданного временного интервала  $t_a$ ; 3) последующее нагревание с заданной скоростью  $q$ . Измерение и моделирование кинетики релаксации различных полимеров подробно представлены в цикле работ [57, 58, 129, 231, 232] (см. также обзор [61]). Некоторые параметры модели (например,  $\Delta h^*$ ) определялись из характерных зависимостей экспериментальных данных, остальные — посредством минимизации суммы квадратичных отклонений модельных результатов от экспериментальных. Показано, что модели ТНМ и АГ достаточно хорошо воспроизводят кривые теплоёмкости полимеров при нагревании после релаксации; с другой стороны, ярко выражена зависимость параметров метода от термической истории эксперимента — в частности, параметры  $\chi$  и  $\beta$  необходимо варьировать при изменении  $T_a$  на 10 К и более или изменении  $t_a$  на порядок и более.

Подробные исследования релаксации полиэфиримида выполнены в работах [233, 234]. В работах [59, 159] данные для полистирола и трёх его производных описаны в рамках модели предельной конфигурационной энтропии. Получены более качественные результаты подгонки к экспериментальным данным, чем в модели ТНМ, однако, учитывая, что привносится один дополнительный параметр, такой результат ожидаем. При этом полного согласия с экспериментальными данными даже при вариации  $T_a$  на 20 К и  $t_a$  в интервале 300–1000 мин не достигнуто. В последующей работе [158], где исследовались смеси на основе полистирола, оценены размеры неоднородностей в зависимости от их состава. Сравнение кинетики релаксации объёма и энтальпии полистирола при температурах, близких к  $T_g$ , выполнено в работе [235]. В окрестности температуры стеклования их поведение совпадает, однако при экстраполяции в область  $T_g - 20$  К авторы [235] прогнозируют различия. В то же время в аналогичных экспериментах [236] показано, что характер и параметры релаксации объёма и энтальпии совпадают.

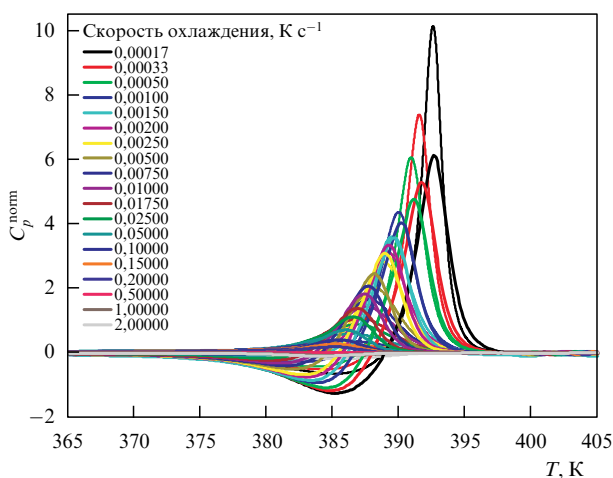
В последние пять лет наиболее обсуждаемым вопросом в данной области является описанный во введении двухступенчатый механизм релаксации или, иначе говоря, наличие промежуточного состояния, "плато", между состояниями стекла и жидкости (см. рис. 3). В некоторых ранних работах как на основании экспериментальных данных, так и по результатам моделирования высказывались аналогичные гипотезы [59, 230]. Однако непосредственно в эксперименте такие наблюдения впервые выполнены [63] в 2011 г. В последующих работах разных групп были представлены как опровержение [64] данных результатов, так и их уточнение и, следовательно, подтверждение [65]. Следует отметить, что независимого подтверждения этих результатов, полученных лишь одной группой исследователей [63, 65, 227], пока нет. Один эксперимент в данном случае длится более года, поэтому, как можно ожидать, в ближайшие один-два года будут представлены новые данные, которые позволят сделать более достоверное заключение. В любом случае такие исследования весьма перспективны для развития теории стеклования, так же как и интересен с фундаментальной точки зрения вопрос моделирования двухступенчатого процесса релаксации.

## 6. Кинетика стеклования в широком интервале скоростей охлаждения

Наряду с изучением физической релаксации проводится исследование кинетики стеклования полимеров при линейном изменении температуры в заданном диапазоне, чему посвящено достаточно большое количество работ. Впервые пик в температурной зависимости теплоёмкости поливинилацетата и полиметилакрилата при двух разных скоростях нагревания наблюдали Журков и Левин [109]. Зависимость температуры стеклования, описанная Бартеневым [21], также хорошо выражена и для полимеров [21, 109, 113]. В последующие десятилетия постепенно расширялся интервал доступных скоростей охлаждения, увеличивалась точность измерений. С появлением новых теорий для описания кинетики стеклования проводится постоянное сопоставление их возможностей с экспериментальными данными [57, 147, 151, 232, 237–243].

В последние годы можно отметить возобновление активности в данной области, связанное, в частности, с возможностями современных приборов ДСК варьировать скорости охлаждения в очень широком диапазоне. Это позволило вновь проверить существующие модели стеклования, предложить альтернативные подходы. Измерения зависимости температуры стеклования полистирола от скорости охлаждения представлены в [244, 245]. В работе [246] исследовалось стеклование полистирола в наиболее широком интервале скоростей охлаждения ( $5 \times 10^{-6} - 2 \text{ К с}^{-1}$ ).

Характерные экспериментальные кривые и данные моделирования представлены на рис. 11 в виде значений теплоёмкости  $C_p^{\text{norm}}$ , равных разности двух приведённых теплоёмкостей: первая измерена при нагревании со скоростью  $0,5 \text{ К с}^{-1}$  после охлаждения с указанной на рисунке скоростью, заданной из приведённого интервала, вторая — при нагревании со скоростью  $0,5 \text{ К с}^{-1}$  после охлаждения со скоростью  $0,5 \text{ К с}^{-1}$  (такой метод измерения необходим для повышения качества получаемых кривых при достаточно медленном охлаждении). Моделирование полного набора кривых с помощью



**Рис. 11.** (В цвете онлайн.) Температурная зависимость теплоёмкости полистирола для разных скоростей охлаждения, измеренная при нагревании со скоростью  $0,5 \text{ К с}^{-1}$  и модельные данные [246]. Жирные кривые — эксперимент, тонкие кривые — моделирование методом Адама–Гиббса.

моделей ТНМ, АГ и в рамках подхода неравновесной термодинамики (работы [174, 177]) с использованием одного набора параметров приводит к качественно похожим результатам (см. рис. 11).

Для моделирования методом ТНМ выражение (18) модифицировано с учётом того, что полистирол относится к классу "жестких" стеклообразующих систем, поэтому

$$\tau(T, T_f) = \exp \left[ \ln \tau_0 + \frac{\Delta h^*}{R(T - T_0)} x + \frac{\Delta h^*}{R(T_f - T_0)} (1 - x) \right]. \quad (64)$$

Теоретический подход Адама–Гиббса подразумевает задание для рассматриваемой системы зависимости  $\Delta C_p(T)$ . В обзоре [61] предложено несколько выражений (константа, линейная и гиперболическая зависимости), каждое из которых было использовано для расчёта модельных кривых в работе [246]. Лучшее согласие с экспериментом получено при линейной зависимости:  $\Delta C_p(T) = C_0 + C_1 T$ . В результате подстановки данной зависимости в (23) и (25) получаем

$$\tau_{AG}(T, T_f) = \tau_0 \exp \left\{ \frac{A}{RT [\ln(T_f/T_2) + C(T_f - T_2)]} \right\}. \quad (65)$$

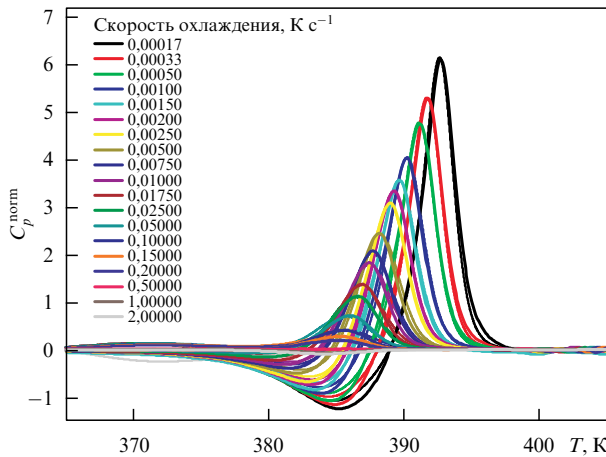
Наконец, для описания в рамках неравновесной термодинамики (см. раздел 3.8) был опробован ряд выражений для  $\tau$ , однако наилучшее согласие с экспериментом получено при использовании нового выражения, сочетающего в себе закон ФФТ и формулу (23) из теории АГ:

$$\tau(\theta, \xi) = \tau_0 \exp \left\{ \frac{B}{R(\theta - \theta_0)} - \frac{A}{R\theta [\ln(1 - \xi) + \xi \ln \xi / (1 - \xi)]} \right\}, \quad (66)$$

где  $\theta$  — приведённая температура, первое слагаемое в показателе экспоненты — закон ФФТ, а второе определяется, согласно теории АГ, конфигурационной частью энтропии системы.

Можно заключить, что для столь широкого интервала скоростей  $q$  экспериментальные данные не описываются с достаточной точностью ни одним из методов. На рисунке 11 следует обратить внимание на расхождение не только в высоких пиках  $C_p$ , соответствующих медленному охлаждению, а следовательно, и сопутствующей структурной релаксации, но и при относительно больших скоростях, при которых результаты расчёта предсказывают более низкие пики теплоёмкости, чем наблюдаемые в эксперименте.

В работе [246], в соответствии с предыдущими предположениями, показано, что точное моделирование кривых возможно лишь при варьировании каких-либо двух параметров метода (например,  $\Delta h$  и  $\beta$ ) с изменяющейся скоростью  $q$ . То есть, если для каждой кривой  $C_p(T)$ , причём отдельно для нагревания и охлаждения (поскольку абсолютные величины скоростей различны), проводить автоматический подбор двух параметров метода, оставляя постоянными остальные, то можно добиться качественного совпадения теоретических кривых с экспериментальными для большинства описанных в разделе 2 методов. Результат таких расчётов, выполненных для 20 экспериментальных кривых (19 для охлаждения и одна для нагревания), представлен на рис. 12. Малые



**Рис. 12.** (В цвете онлайн.) Моделирование кривых изобарической теплоёмкости методом ТНМ при варьировании параметров  $\Delta h$  и  $\beta$  для каждого измерения (нагревания или охлаждения) [246]. Жирные кривые — эксперимент, тонкие кривые — моделирование методом Нарайанасвами.

расхождения в форме модельных кривых (особенно в области минимума  $C_p$ ) являются постоянными для разных скоростей охлаждения  $q$  и, следовательно, относятся к недостаткам метода моделирования или особенностям стеклования полистирола.

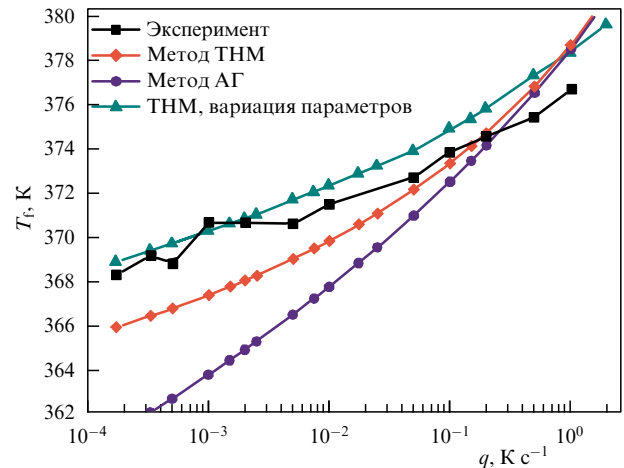
Качественным дополнением к анализу совпадения экспериментальных и модельных кривых является характеристика описания зависимости параметров кривых, таких как положение и значения максимума  $C_p$ , и их интегральные характеристики, — предельная структурная температура  $T_f'$ , пропорциональная интегралу энтальпии  $H$ :

$$T_f' = T_f^0 - \frac{\Delta H}{\Delta C_p}, \quad (67)$$

где  $T_f^0$  — опорное значение структурной температуры, определяемое по формуле (6) из отдельного измерения  $C_p$  при нагревании и охлаждении с одинаковой по модулю скоростью  $0,5 \text{ K s}^{-1}$  [246]. Показано, что модель ТНМ даёт лучшее согласие с экспериментом по положению пиков теплоёмкости, в то время как метод АГ приводит к лучшему согласию по величине пиков  $C_p$ .

Сравнение зависимостей предельной структурной температуры от скорости охлаждения  $q$  для разных методов моделирования представлено на рис. 13. Видно, что при использовании одного набора параметров для моделирования наклон кривой  $T_f'(q)$  сильно отличается от экспериментального, в то время как при вариации двух параметров наблюдается достаточно хорошее совпадение. Также отметим, что модельные кривые пересекаются с экспериментальной в области  $q = 0,5 \text{ K s}^{-1}$ , соответствующей эксперименту с равными скоростями нагревания и охлаждения. Данный факт свидетельствует о том, что качество моделирования кинетики стеклования определяется отношением скоростей нагревания и охлаждения и ухудшается при сильном отличии данного отношения от единицы [242].

В работе [246] также исследовалась возможность использования линейной экстраполяции данных зависимостей ( $\Delta h$  и  $\beta$  от  $q$ ) для предсказания экспериментальных результатов. Показано, что наилучшие параметры



**Рис. 13.** Сравнение экспериментальных значений предельной структурной температуры (квадраты) с расчётными. Метод ТНМ, постоянные значения параметров — ромбы; метод АГ, постоянные значения параметров — кружки, метод ТНМ, варьируемые значения параметров — треугольники.

для описания кривых  $C_p$  не соответствуют качественному описанию зависимостей интегральных характеристик и структурной температуры от  $q$ .

В настоящее время получены аналогичные экспериментальные данные для полистирола при больших скоростях охлаждения (интервал скоростей охлаждения  $0,1 - 10^4 \text{ K s}^{-1}$  при нагревании со скоростью  $5000 \text{ K s}^{-1}$ ) и ведутся модельные расчёты. Показано, что результаты работы [246] ярко проявляются при одновременном моделировании двух наборов данных — теоретические методы с постоянным набором параметров не способны описать наблюдаемые зависимости. Следует отметить, что применение других методов, например гипотезы для конфигурационной энтропии, приводит к тем же трудностям. Так, в работах [119, 164] при исследовании стеклования полимера в интервале скоростей  $q$  до трёх порядков лишь добавление новых феноменологических законов в зависимости параметров от скорости охлаждения улучшает соответствие теоретических и экспериментальных результатов.

## 7. Заключение

Исследование и применение стеклования — задача, давно появившаяся в сфере человеческой деятельности. Изучение и оптимизация методов получения и обработки стекла были актуальными уже около пяти тысяч лет назад. Свидетельства большого интереса к стеклу и применений его в древних цивилизациях дошли до нашего времени.

В настоящее время исследования кинетики стеклования и сопутствующих процессов являются одной из центральных задач современной физики конденсированного состояния вещества. Количество ежегодно публикуемых статей и обзоров исчисляется несколькими десятками. Само стеклование, как отмечено во введении, имеет общий характер — схожие процессы наблюдаются для систем, которым присущи совершенно различные свойства и взаимодействия. Так, крайне интересны исследования спиновых, структурных (ковалентных, металлических, полимерных), дипольных, сверхпроводни-

ковых стёкол. Относительно новым классом веществ являются нанокompозитные материалы на основе полимеров [227, 247–249] с включением различных наночастиц, в том числе перспективных новых аллотропных форм углерода, таких как фуллерены и углеродные нанотрубки [250–254]. Перечисленные системы либо уже используются в повседневной жизни, либо являются очень перспективными материалами для высокотехнологичных приложений. В связи с этим управление процессом остеклования материала, контроль за его свойствами, а также прогнозирование динамики их изменений при рабочих и экстремальных температурах являются очень важными задачами для практических приложений.

Теоретическое описание стеклования за несколько десятилетий прошло путь от простых феноменологических дифференциальных уравнений первого порядка до применения современных методов неравновесной термодинамики и статистической физики. Всё большее значение приобретает компьютерное моделирование систем с простыми взаимодействиями [255–259], которое позволяет проверять современные микроскопические теории стеклования. В то же время, как можно видеть и из настоящего обзора, до сих пор не удалось приблизиться к полной теории явления стеклования, способной описать эволюцию полного набора свойств системы при температурах от  $T_m$  до  $T_g$  (и ниже) для произвольной экспериментальной температурной истории, а также соответствовать широкому набору отмеченных в настоящее время экспериментальных особенностей.

Микроскопические подходы и компьютерное моделирование хорошо справляются с описанием некоторых закономерностей в температурном интервале от температуры плавления до температуры стеклования, дают качественные предсказания некоторых зависимостей. Однако уже в области стеклования, как правило, необходимы феноменологические поправки к таким методам, как теория взаимодействующих мод или мозаичное представление. Компьютерное моделирование пока не располагает достаточными вычислительными мощностями, чтобы исследовать поведение систем, близких к реальным (при реальных скоростях охлаждения), в области стеклования, где время релаксации составляет несколько десятков или сотен секунд. На наш взгляд, для описания кинетики стеклования различных материалов актуальным является применение основанных на термодинамике необратимых процессов подходов, дополненных аккуратно подобранными статистическими моделями, обоснованными по мере возможности на микроскопическом уровне. При последующем развитии теории стеклования такой подход должен позволить достаточно точно описывать экспериментальные данные в широких интервалах температур и скоростей изменения внешних параметров.

В настоящем обзоре представлено современное состояние исследований в области теоретических подходов к описанию кинетики стеклования и физической релаксации. Рассмотрены классические теории и ряд современных методов. Проведены анализ работ и обобщение их результатов с акцентом на исследование температурной эволюции теплоёмкостей полимеров в интервале стеклования. Такой выбор, как можно видеть, не сужает области применения описанных методов — они актуальны практически для любой задачи по описанию

стеклования. Более того, часть представленных теорий берёт начало в других областях, например в задачах спиновых систем.

Из представленного анализа широкого круга методов и работ следует, что в настоящее время большинство экспериментов по калориметрии описывается лишь в рамках феноменологических подходов, таких как метод Нарайанасвами или теория Адама–Гиббса. Более того, для детального описания экспериментов требуется вариация модельных параметров в сравнении с их оценками из экспериментов.

Как направление развития теоретических методов в дальнейших исследованиях, отметим перспективность развития микроскопических теорий процесса и переход от описания и компьютерного моделирования простых классических экспериментов к описанию и компьютерному моделированию более сложных экспериментов. Современные теории предоставляют возможность неэмпирического описания общих закономерностей стеклования, в частности, достигнут успех в объяснении законов Фогеля–Фулчера–Тамманна и Кольрауша. Также к преимуществам современных теорий можно отнести возможность получения предсказаний, начиная с точного задания выражений для взаимодействий между частицами системы. Мощности современных вычислительных центров позволяют выполнять некоторые расчёты в области температур стеклования для молекулярных систем [260] и полимеров [261].

Современные экспериментальные методы позволяют варьировать внешние параметры, характеристики термической истории более чем на десять порядков. Так, в экспериментах [246] скорость охлаждения изменялась на шесть порядков, а добавление данных быстрой калориметрии расширит диапазон значений параметра  $q$  до 10 порядков. Аналогично исследования явления динамического стеклования [42] позволяют изменять частоту внешнего воздействия в широком интервале:  $10^{-5} - 10^6$  Гц.

Однако ни один из перечисленных в обзоре теоретических подходов пока не способен справиться с задачей детального описания экспериментальных данных. К таким же нерешённым задачам относятся и исследования физической релаксации переохлаждённых систем [65]: является ли наблюдаемый механизм релаксации свидетельством бимодального распределения времён релаксации [223], или он прямо указывает на существование "промежуточного плато" релаксации [59]? Решение этих и других непростых задач требует развития существующих теорий стеклования. Очередным шагом на этом пути могут стать предложение новых физически обоснованных выражений для времени релаксации системы и возможный учёт переключения механизмов релаксации в некотором диапазоне температур в интервале стеклования или выше. Прорывом стало бы предложение логически обоснованных однозначных экспериментов для ответа на вопрос: представляет ли собой стеклование чисто кинетическое явление или является следствием фазового перехода к состоянию "идеального" стекла?

Что касается нефеноменологических теорий, таких как теория взаимодействующих мод, необходимо их развитие в направлении описания широкого спектра накопленных экспериментальных данных. Можно отметить, что в большинстве теоретических работ в этой области, как правило, обсуждаются лишь эксперимен-

тальные данные, которые подтверждают теорию, либо компьютерное моделирование с простым взаимодействием. Температурные кривые теплоёмкости, например, не относятся к таким данным, поэтому необходимым шагом в развитии теорий стеклования стало бы предложение полуэмпирических выражений, способных описывать зависимости  $C_p(T)$  на уровне, не уступающем существующим феноменологическим подходам.

Таким образом, проблема описания явления стеклования продолжает оставаться важнейшей для многих практических и фундаментальных областей, и исследования в данной области представляют чрезвычайный интерес.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального министерства образования и научных исследований Германия (ВМБФ) (программа Гейзенберг – Ландау).

### Список литературы

- Schmelzer J W P et al. *Glasses and the Glass Transition* (Weinheim: Wiley-VCH, 2011)
- Мазурин О В *Стеклование* (Л.: Наука, 1986)
- Gutzow I, Schmelzer J *The Vitreous State: Thermodynamics, Structure, Rheology, and Crystallization* (Berlin: Springer, 1995)
- Gutzow I S, Schmelzer J W P *The Vitreous State: Thermodynamics, Structure, Rheology, and Crystallization* 2nd ed. (Berlin: Springer, 2013)
- Аксенов В Л, Бобет М, Шрайбер Ю *ТМФ* **64** 186 (1985); Aksenov V L, Bobeth M, Schreiber J *Theor. Math. Phys.* **64** 770 (1985)
- Аксенов В Л, в сб. *V Международ. школа по нейтронной физике, Алушта, 1986. Сборник лекций* (Дубна: ОИЯИ, 1986) с. 273
- Müller K, Takashige M, Bednorz J *Phys. Rev. Lett.* **58** 1143 (1987)
- Aksenov V L, Sergeenkov S A *Physica C* **156** 235 (1988)
- Aksenov V L *Ordering Phenomena in Condensed Matter Physics* (Teaneck, NJ: World Scientific, 1991) pp. 2–23
- Андриевский Р А *УФН* **183** 277 (2013); Andrievski R A *Phys. Usp.* **56** 261 (2013)
- Binder K, Young A P *Rev. Mod. Phys.* **58** 801 (1986)
- Cangialosi D *J. Phys. Condens. Matter* **26** 153101 (2014)
- Ngai K L *Relaxation and Diffusion in Complex Systems* (New York: Springer, 2011)
- Schmelzer J W P, Tropin T V *J. Non-Cryst. Solids* **407** 170 (2015)
- Kohlrausch R *Ann. Physik* **91** 179 (1854)
- Williams G, Watts D C *Trans. Faraday Soc.* **66** 80 (1970)
- Tropin T V, Schmelzer J W P, Schick C J *Non-Cryst. Solids* **357** 1291 (2011)
- Tropin T V, Schmelzer J W P, Schick C J *Non-Cryst. Solids* **357** 1303 (2011)
- Schmelzer J W P *J. Chem. Phys.* **136** 074512 (2012)
- Баргенов Г М *ДАН СССР* **76** 227 (1951)
- Баргенов Г М, Лукьянов И А *ЖФХ* **29** 1486 (1955)
- Ritland H N *J. Am. Ceram. Soc.* **37** 370 (1954)
- Angell C A *Science* **267** 1924 (1995)
- Tammann G *Der Glaszustand* (Leipzig: L. Voss, 1933)
- Schmelzer J W P et al. *J. Non-Cryst. Solids* (2015)
- Vogel H *Phys. Z.* **22** 645 (1921)
- Fulcher G S *J. Am. Ceram. Soc.* **8** 339 (1925)
- Tammann G, Hesse W Z *Anorg. Allg. Chem.* **156** 245 (1926)
- Ritland H N *J. Am. Ceram. Soc.* **39** 403 (1956)
- Spinner S, Napolitano A *J. Res. Natl. Bur. Stand. A* **70** 147 (1966)
- Boesch L, Napolitano A, Macedo P B *J. Am. Ceram. Soc.* **53** 148 (1970)
- Kovacs A J *Adv. Polym. Sci.* **3** 394 (1964)
- Miyamoto Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **88** 225504 (2002)
- Chen W et al. *Front. Chem. China* **4** 229 (2009)
- Allen L H et al. *Appl. Phys. Lett.* **64** 417 (1994)
- Minakov A A, Schick C *Rev. Sci. Instrum.* **78** (2007)
- Sesták J, Holba P *J. Therm. Anal. Calorim.* (2013)
- Birge N, Nagel S *Phys. Rev. Lett.* **54** 2674 (1985)
- Birge N *Phys. Rev. B* **34** 1631 (1986)
- Merzlyakov M, Schick C *Thermochim. Acta* **330** 55 (1999)
- Merzlyakov M, Schick C *Thermochim. Acta* **330** 65 (1999)
- Chua Y Z et al. *Colloid Polym. Sci.* **292** 1893 (2014)
- Huth H et al. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **141** 153 (2007)
- Weyer S, Merzlyakov M, Schick C *Thermochim. Acta* **377** 85 (2001)
- Weyer S, Huth H, Schick C *Polymer* **46** 12240 (2005)
- Weyer S et al. *Thermochim. Acta* **304–305** 251 (1997)
- Hempel E et al. *J. Phys. Chem. B* **104** 2460 (2000)
- Donth E *Relaxation and Thermodynamics in Polymer-Glass Transition* (Berlin: Akademie Verlag, 1992)
- Hensel A, Schick C *J. Non-Cryst. Solids* **235–237** 510 (1998)
- Huth H et al. *Thermochim. Acta* **377** 113 (2001)
- Schick C, in *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Applications to Polymers and Plastics* (Eds P K Gallagher, S Z D Cheng) Vol. 3 (Amsterdam: Elsevier, 2002) p. 713
- Herzfeld K, Rice F *Phys. Rev.* **31** 691 (1928)
- Jeong Y *Thermochim. Acta* **304–305** 67 (1997)
- Alig I *Thermochim. Acta* **304–305** 35 (1997)
- Schawe J E K *Thermochim. Acta* **261** 183 (1995)
- Chen H S, Wang T T *J. Appl. Phys.* **52** 5898 (1981)
- Hodge I M, Huvard G S *Macromolecules* **16** 371 (1983)
- Hodge I M *Macromolecules* **16** 898 (1983)
- Brunacci A et al. *Macromolecules* **29** 7976 (1996)
- Hutchinson J M, Kumar P *Thermochim. Acta* **391** 197 (2002)
- Hodge I M *J. Non-Cryst. Solids* **169** 211 (1994)
- Sakatsuji W, Konishi T, Miyamoto Y *J. Therm. Anal. Calorim.* **113** 1129 (2013)
- Boucher V M et al. *Macromolecules* **44** 8333 (2011)
- Koh Y P, Simon S L *Macromolecules* **46** 5815 (2013)
- Cangialosi D et al. *Phys. Rev. Lett.* **111** 095701 (2013)
- Gómez Ribelles J L et al. *Polymer* **38** 963 (1997)
- Schick C *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **189** 3 (2010)
- Forrest J A, Dalnoki-Veress K *Adv. Colloid.* **94** 167 (2001)
- Priestley R D, Cangialosi D, Napolitano S *J. Non-Cryst. Solids* **407** 288 (2014)
- Koh Y P, Grassia L, Simon S L *Thermochim. Acta* **603** 135 (2015)
- Boucher V M et al. *Thermochim. Acta* **575** 233 (2014)
- Keddie J L, Jones R A L, Cory R A *Europhys. Lett.* **27** 59 (2007)
- Prucker O et al. *Macromol. Chem. Phys.* **199** 1435 (1998)
- Kawana S, Jones R A L *Phys. Rev. E* **63** 021501 (2001)
- Keddie J L, Jones R A L, Cory R A *Faraday Discuss.* **98** 219 (1994)
- Grohens Y et al. *Langmuir* **14** 2929 (1998)
- Mattsson J, Forrest J A, Börjesson L *Phys. Rev. E* **62** 5187 (2000)
- Sharp J S, Forrest J A *Phys. Rev. E* **67** 031805 (2003)
- Svanberg C *Macromolecules* **40** 312 (2007)
- Boucher V M et al. *Macromolecules* **45** 5296 (2012)
- Mazurin O V *J. Non-Cryst. Solids* **351** 1103 (2005)
- Wunderlich B *Pure Appl. Chem.* **67** 1019 (1995)
- Pyda M *Thermal Properties of Polymers* (Springer Materials) (New York: Springer, 2013)
- Kauzmann W *Chem. Rev.* **43** 219 (1948)
- Mazurin O V *J. Non-Cryst. Solids* **25** 129 (1977)
- Mazurin O V *J. Non-Cryst. Solids* **87** 392 (1986)
- Ediger M D, Angell C A, Nagel S R *J. Phys. Chem.* **100** 13200 (1996)
- Angell C A *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1** 578 (1996)
- Angell C A et al. *J. Appl. Phys.* **88** 3113 (2000)
- Debenedetti P G, Stillinger F H *Nature* **410** 259 (2001)
- Stillinger F H, Debenedetti P G *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **4** 263 (2013)
- Biroli G, Garrahan J P *J. Chem. Phys.* **138** 12A301 (2013)
- Cavagna A *Phys. Rep.* **476** 51 (2009)
- McKenna G B *Nature Phys.* **4** 673 (2008)
- Pye L D, Montenero A, Joseph I *Properties of Glass-Forming Melts* (Boca Raton: Taylor and Francis, 2005)
- Gutzow I, Schmelzer J W P, Petroff B *J. Non-Cryst. Solids* **354** 311 (2008)
- Simon F Z *Anorg. Allg. Chemie* **203** 219 (1931)
- Simon F *Trans. Faraday Soc.* **33** 65 (1937)
- Tool A Q, Eichlin C G *J. Am. Ceram. Soc.* **14** 276 (1931)
- Tool A Q *J. Am. Ceram. Soc.* **29** 240 (1946)
- Tool A Q *J. Am. Ceram. Soc.* **31** 177 (1948)



102. Moynihan C T et al. *J. Am. Ceram. Soc.* **59** 12 (1976)
103. Badrinarayanan P et al. *J. Non-Cryst. Solids* **353** 2603 (2007)
104. Davies R O, Jones G O *Adv. Phys.* **2** 370 (1953)
105. Schmelzer J W P, Gutzow I S, in *Nucleation Theory and Applications* (Eds J W P Schmelzer, G Röpke, V B Priezhev) (Dubna: JINR Publ. Department, 2008) p. 303
106. Mauro J C, Loucks R J *J. Non-Cryst. Solids* **355** 676 (2009)
107. Волькенштейн М В, Птицын О Б *ДАН СССР* **103** 795 (1955)
108. Волькенштейн М В, Птицын О Б *ЖТФ* **26** 2204 (1956)
109. Журков С Н, Левин Б Я, в сб. *Сборник, посвященный семидесятилетию академика А.Ф. Иоффе* (М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1950) с. 260
110. Cooper A R, Gupta P K *Phys. Chem. Glas.* **23** 44 (1982)
111. Doolittle A K *J. Appl. Phys.* **22** 1471 (1951)
112. Turnbull D, Cohen M H *J. Chem. Phys.* **29** 1049 (1958)
113. Fox T G, Flory P J *J. Polym. Sci.* **14** 315 (1954)
114. Френкель Я И *Кинетическая теория жидкостей* (Л.: Наука, 1975); Frenkel J *Kinetic Theory of Liquids* (Oxford: The Clarendon Press, 1946)
115. Grest G S, Cohen M H, in *Advances in Chemical Physics* Vol. 48 (Eds I Prigogine, S A Rice) (New York: Wiley, 1981) p. 455
116. Macedo P B, Litovitz T A *J. Chem. Phys.* **42** 245 (1965)
117. Hutchinson J M, Kovacs A J *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **14** 1575 (1976)
118. Cohen M, Grest G *Phys. Rev. B* **20** 1077 (1979)
119. Liu G, Zhao D, Zuo Y *J. Non-Cryst. Solids* **417–418** 52 (2015)
120. Narayanaswamy O S *J. Am. Ceram. Soc.* **54** 491 (1971)
121. Moynihan C T et al. *Ann. New York Acad. Sci.* **279** 15 (1976)
122. DeBolt M A et al. *J. Am. Ceram. Soc.* **59** 16 (1976)
123. Narayanaswamy O S *J. Am. Ceram. Soc.* **64** 109 (1981)
124. Gardon R, Narayanaswamy O S *J. Am. Ceram. Soc.* **53** 380 (1970)
125. Narayanaswamy O S *J. Am. Ceram. Soc.* **60** 1 (1977)
126. Narayanaswamy O S *J. Am. Ceram. Soc.* **61** 146 (1978)
127. Narayanaswamy O S *J. Am. Ceram. Soc.* **71** 900 (1988)
128. Moynihan C T, Crichton S N, Opalka S M *J. Non-Cryst. Solids* **131–133** 420 (1991)
129. Hodge I M, Berens A R *Macromolecules* **15** 762 (1982)
130. Simon S L, McKenna G B *Thermochim. Acta* **307** 1 (1997)
131. Simon S L, McKenna G B *J. Chem. Phys.* **107** 8678 (1997)
132. Flikkema E *Macromolecules* **31** 892 (1998)
133. Simon S L, McKenna G B *Thermochim. Acta* **348** 77 (2000)
134. Мазурин О В, Рехсон С М, Старцев Ю К *Физика и химия стекла* **1** 438 (1975)
135. Мазурин О В, Старцев Ю К *Физика и химия стекла* **7** 408 (1981)
136. Kovacs A J et al. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **17** 1097 (1979)
137. Ramos A R et al. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **26** 501 (1988)
138. Hutchinson J M, Kovacs A J *Polym. Eng. Sci.* **24** 1087 (1984)
139. Richert R *Phys. Rev. Lett.* **104** 249801 (2010)
140. Richert R *J. Chem. Phys.* **134** 144501 (2011)
141. Mazinani S K S, Richert R *J. Chem. Phys.* **136** 174515 (2012)
142. Giordano M et al. *J. Non-Cryst. Solids* **351** 515 (2005)
143. Hutchinson J M, Montserrat S *J. Therm. Anal.* **47** 103 (1996)
144. Hutchinson J M, Montserrat S *Thermochim. Acta* **377** 63 (2001)
145. Adam G, Gibbs J H *J. Chem. Phys.* **43** 139 (1965)
146. Gibbs J H, DiMarzio E A *J. Chem. Phys.* **28** 373 (1958)
147. Kusy R P, Greenberg A R, Hill C *Polymer* **23** 36 (1982)
148. Scherer G W *J. Am. Ceram. Soc.* **67** 504 (1984)
149. Hodge I M *J. Non-Cryst. Solids* **131–133** 435 (1991)
150. Andreozzi L et al. *J. Phys. Condens. Matter* **15** S1215 (2003)
151. Vyazovkin S, Dranca I *J. Phys. Chem. B* **108** 11981 (2004)
152. Liu G et al. *Eur. Phys. J. E* **37** 63 (2014)
153. Odagaki T et al. *J. Non-Cryst. Solids* **352** 4843 (2006)
154. Drozdov A D *Polym. Bull.* **45** 303 (2000)
155. Ngai K L *J. Phys. Chem. B* **103** 5895 (1999)
156. Gómez Ribelles J L, Monleón Pradas M *Macromolecules* **28** 5867 (1995)
157. Gómez Ribelles J L et al. *Macromolecules* **28** 5878 (1995)
158. Cowie J M G et al. *Macromolecules* **32** 4430 (1999)
159. Salmerón M et al. *Colloid Polym. Sci.* **277** 1033 (1999)
160. Alves N M et al. *Polymer* **43** 4111 (2002)
161. Mano J F et al. *Polymer* **46** 8258 (2005)
162. Cowie J, Ferguson R *Macromolecules* **2307** (1989)
163. Ribelles J L G et al. *Polymer* **28** 2262 (1987)
164. Liu G et al. *J. Non-Cryst. Solids* **402** 160 (2014)
165. Hutchinson J M et al. *Macromolecules* **33** 5252 (2000)
166. Andreozzi L et al. *Eur. Phys. J. B* **41** 383 (2004)
167. De Donder T, van Rysseberghe P *Thermodynamic Theory of Affinity* (London: Stanford Univ. Press, 1936)
168. Prigogine I, Defay R *Chemical Thermodynamics* (London: Longmans, 1954)
169. Gutzow I et al. *J. Chem. Phys.* **112** 10941 (2000)
170. Gutzow I, Dobrev A *Polymer* **33** 451 (1992)
171. Nemilov S V *Thermodynamic and Kinetic Aspects of the Vitreous State* (Boca Raton: CRC Press, 1995)
172. Bragg W L, Williams E J *Proc. R. Soc. Lond. A* **145** 699 (1934)
173. Мандельштам Л И, Леонтович М А *ЖЭТФ* **7** 438 (1937)
174. Möller J, Gutzow I, Schmelzer J W P *J. Chem. Phys.* **125** 094505 (2006)
175. Gutzow I, Grigорова Т, Todorova S *J. Non-Cryst. Solids* **304** 4 (2002)
176. Moynihan C T et al. *J. Phys. Chem.* **78** 2673 (1974)
177. Schmelzer J W P, Tropin T V *J. Chem. Phys.* **138** 034507 (2013)
178. Buchenau U *Phys. Rev. B* **86** 184105 (2012)
179. Tropin T V et al. *J. Chem. Phys.* **136** 124502 (2012)
180. Goldstein M *J. Chem. Phys.* **51** 3728 (1969)
181. Stillinger F H, Weber T A *Phys. Rev. A* **25** 978 (1982)
182. Stillinger F H, Weber T A *Phys. Rev. A* **28** 2408 (1983)
183. Angell C A *J. Therm. Anal. Calorim.* **69** 785 (2002)
184. Odagaki T, Yoshimori A *J. Non-Cryst. Solids* **355** 681 (2009)
185. Odagaki T, Ekimoto T *J. Non-Cryst. Solids* **353** 3928 (2007)
186. Yoshimori A, Odagaki T *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** 1206 (2005)
187. Odagaki T, Hiwatari Y *Phys. Rev. A* **41** 929 (1990)
188. Odagaki T *Phys. Rev. Lett.* **75** 3701 (1995)
189. Odagaki T *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **126** 9 (1997)
190. Tao T, Yoshimori A, Odagaki T *Phys. Rev. E* **64** 046112 (2001)
191. Tao T, Yoshimori A, Odagaki T *Phys. Rev. E* **66** 041103 (2002)
192. Odagaki T, Tao T, Yoshimori A *J. Non-Cryst. Solids* **307–310** 407 (2002)
193. Odagaki T *J. Chem. Phys.* **117** 10151 (2002)
194. Tao T, Odagaki T, Yoshimori A *J. Chem. Phys.* **122** 44505 (2005)
195. Sakatsuiji W, Konishi T, Miyamoto Y *Phys. Rev. E* **88** 012605 (2013)
196. Roland C M, Santangelo P G, Ngai K L *J. Chem. Phys.* **111** 5593 (1999)
197. Mauro J C, Loucks R J, Gupta P K *J. Phys. Chem. A* **111** 7957 (2007)
198. Mauro J, Loucks R *Phys. Rev. B* **76** 174202 (2007)
199. Mauro J, Allan D, Potuzak M *Phys. Rev. B* **80** 094204 (2009)
200. Leutheusser E *Phys. Rev. A* **29** 2765 (1984)
201. Bengtzelius U, Gotze W, Sjölander A *J. Phys. C Solid State Phys.* **17** 5915 (2000)
202. Osada H *Probab. Theory Relat. Fields* **112** 53 (1998)
203. Schweizer K S, Saltzman E J *J. Chem. Phys.* **119** 1181 (2003)
204. Kob W, in *Experimental and Theoretical Approaches to Supercooled Liquids: Advances and Novel Applications* (Eds J Fourkas et al.) (Washington: ACS Books, 1997) p. 28; cond-mat/9702073
205. Das S *Rev. Mod. Phys.* **76** 785 (2004)
206. Berthier L, Biroli G *Rev. Mod. Phys.* **83** 587 (2011)
207. Reichman D R, Charbonneau P *J. Stat. Mech. Theory Exp.* **2005** P05013 (2005)
208. Gotze W, in *Liquids, Freezing and Glass Transition, Les Houches, Session LI, 1989* (Eds J P Hansen, D Levesque, J Zinn-Justin) (Amsterdam: Elsevier, 1991); Пер. на русск. яз.: Гётце В *Фазовые переходы жидкость–стекло* (М.: Наука, 1992)
209. Kirkpatrick T R, Thirumalai D, Wolynes P G *Phys. Rev. A* **40** 1045 (1989)
210. Kirkpatrick T R, Thirumalai D, arXiv:1401.2024
211. Lubchenko V, Wolynes P G *Annu. Rev. Phys. Chem.* **58** 235 (2007)
212. Gross D J, Kanter I, Sompolinsky H *Phys. Rev. Lett.* **55** 304 (1985)
213. Kirkpatrick T R, Wolynes P G *Phys. Rev. A* **35** 3072 (1987)
214. Kirkpatrick T R, Wolynes P G *Phys. Rev. B* **36** 8552 (1987)
215. Schmelzer J W P, in *Encyclopedia of Surface and Colloid Science* (Ed. A T Hubbard) (New York: Marcel Dekker, 2002) p. 4017
216. Фукс Н *УФН* **15** 496 (1936)
217. Зельдович Я Б *ЖЭТФ* **12** 525 (1942)
218. Ediger M D *Annu. Rev. Phys. Chem.* **51** 99 (2000)
219. Thureau C T, Ediger M D *J. Chem. Phys.* **116** 9089 (2002)



220. Richert R J. *Phys. Condens. Matter* **14** R703 (2002)
221. Johari G P, Khouri J J. *Chem. Phys.* **137** 104502 (2012)
222. Khouri J, Johari G P J. *Chem. Phys.* **138** 2013 (2013)
223. Wisitsorasak A, Wolynes P G J. *Phys. Chem. B* **118** 7835 (2014)
224. Мазурин О В *Физика и химия стекла* **33** 34 (2007)
225. Moynihan C T J. *Am. Ceram. Soc.* **76** 1081 (1993)
226. Кобеко П П *Аморфные вещества* (М.: Изд-во АН СССР, 1952)
227. Cangialosi D et al. *Soft Matter* **9** 8619 (2013)
228. Mijović J et al. *Polym. Eng. Sci.* **34** 381 (1994)
229. Brunacci A et al. *Polymer* **38** 865 (1997)
230. Brunacci A et al. *Polymer* **38** 3263 (1997)
231. Hodge I M *Macromolecules* **20** 2897 (1987)
232. O'Reilly J M, Hodge I M J. *Non-Cryst. Solids* **131–133** 451 (1991)
233. Simon S L *Macromolecules* **9297** 4056 (1997)
234. Echeverria I et al. *J. Polym. Sci. Part B* **33** 2457 (1995)
235. Simon S L, Sobieski J W, Plazek D J *Polymer* **42** 2555 (2001)
236. Nadač J et al. *J. Non-Cryst. Solids* **353** 2681 (2007)
237. Wunderlich B, Bodily D M, Kaplan M H J. *Appl. Phys.* **35** 95 (1964)
238. Privalko V P, Demchenko S S, Lipatov Y S *Macromolecules* **19** 901 (1986)
239. Viollaz P E, Alzamora S M, Nieto A B J. *Food Eng.* **56** 393 (2003)
240. Chang S J. *Polym. Sci. Polym. Symp.* **71** 59 (2007)
241. Tombari E et al. *Phys. Rev. B* **78** 144203 (2008)
242. Liu G et al. *J. Non-Cryst. Solids* **365** 13 (2013)
243. Noda I, Dowrey A E, Marcott C *Vib. Spectrosc.* **51** 22 (2009)
244. Schawe J E K J. *Chem. Phys.* **141** 184905 (2014)
245. Schawe J E K *Thermochim. Acta* **603** 128 (2015)
246. Tropin T V et al. *J. Non-Cryst. Solids* **409** 63 (2015)
247. Balazs A C, Emrick T, Russell T P *Science* **314** 1107 (2006)
248. Starr F W, Schröder T B, Glotzer S C *Macromolecules* **35** 4481 (2002)
249. Tuteja A, Duxbury P M, Mackay M E *Macromolecules* **40** 9427 (2007)
250. Chua Y-C et al. *Macromolecules* **43** 9578 (2010)
251. Wong H C et al. *J. Mol. Liq.* **153** 79 (2010)
252. Sanz A et al. *Polymer* **68** 47 (2015)
253. Kropka J M et al. *Macromolecules* **40** 5424 (2007)
254. Cipriano B H et al. *Polymer* **49** 4846 (2008)
255. Hoang V Van, Odagaki T J. *Phys. Chem. B* **115** 6946 (2011)
256. Barrat J L, Klein M L *Annu. Rev. Phys. Chem.* **42** 23 (1991)
257. Binder K, Baschnagel J, Paul W *Prog. Polymer Sci.* **28** 115 (2003)
258. Hansen J-P *Physica A* **201** 138 (1993)
259. Gordon J M, Gibbs J H, Fleming P D J. *Chem. Phys.* **65** 2771 (1976)
260. Odinokov A, Freidzon A, Bagaturyants A *Chem. Phys. Lett.* **633** 41 (2015)
261. Sarangapani R, Reddy S T, Sikder A K J. *J. Mol. Graph. Model.* **57** 114 (2015)

### Modern aspects of the kinetic theory of glass transition

#### T.V. Tropin

Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research,  
ul. Joliot-Curie 6, 141980 Dubna, Moscow region, Russian Federation  
E-mail: ttv@jinr.ru

#### J.W.P. Schmelzer

Institute of Physics, University of Rostock, Wismarsche Str. 43-45, 18057 Rostock, Germany;  
Bogoliubov Laboratory of Theoretical Physics, Joint Institute for Nuclear Research,  
ul. Joliot-Curie 6, 141980 Dubna, Moscow region, Russian Federation  
E-mail: juern-w.schmelzer@uni-rostock.de

#### V.L. Aksenov

National Research Centre "Kurchatov Institute", Petersburg Nuclear Physics Institute,  
Orlova roshcha, 188300 Gatchina, Leningrad region, Russian Federation;  
Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research,  
ul. Joliot-Curie 6, 141980 Dubna, Moscow region, Russian Federation  
E-mail: dir@pnpi.spb.ru

This paper reviews glass transition kinetics models that are used to describe the formation of structural (for example, covalent and metallic) glasses as well as to account for the transition of a polymer to a solid glassy state. As the two approaches most used to model the glass transition over the last decade, the Tool–Narayanaswamy–Moynihan model and the Adam–Gibbs theory of the glass transition are described together with examples of their applications. Also discussed are entropy-based approaches that rely on irreversible thermodynamics methods originated in the work of De Donder, Mandelstam, and Leontovich. The actual problems that arise in application of these methods and the perspectives of their development are discussed. A brief overview on statistical glass transition models is given, including the mode-coupling and energy-landscape theories.

**Keywords:** glass transition, kinetics of glass transition, polymer glass transition, theory and modeling of glass transition, thermal properties of amorphous solids and glasses

PACS numbers: 61.43.Fs, 64.70.kj, 64.70.Q–

DOI: 10.3367/UFNr.0186.201601c.0047

Bibliography — 261 references

Received 17 July 2015, revised 8 October 2015

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **186** (1) 47–73 (2016)

*Physics–Uspekhi* **59** (1) (2016)