

УТВЕРЖДАЮ

Директор Института физики  
им. Д. В. Киренского СО РАН  
докт. физ.-мат. наук Водков Н.В.



«10» ноября 2014 г.

О Т З Ы В  
ведущей организации

о диссертационной работе Поповой Валерии Андреевны  
«Исследование стеклющихся жидкостей методом рэлеевского  
рассеяния света», представленной на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук  
по специальности 01.04.05 – «оптика»

Диссертационная работа Валерии Андреевны Поповой посвящена изучению стеклющихся жидкостей, не образующих кристаллическую решетку в ходе охлаждения и сохраняющие аморфную разупорядоченную структуру вплоть до очень низких температур. Характерной особенностью таких жидкостей является наличие температурной точки при которой происходит существенное замедление молекулярной динамики и изменение времени  $\alpha$ -релаксации, что в конечном итоге приводит к изменениям препятствующим кристаллизации и приводящим к переходу жидкости в стекло. Несмотря на несомненную важность подобной особенности, большинство теоретических моделей, описывающих процессы стеклования, не включает в себя описание перехода релаксации от аррениусовского поведения к неаррениусовскому, поэтому существует необходимость более глубокого исследования вопроса об образовании локальных молекулярных структур в объеме стеклющегося материала в ходе охлаждения. Кроме того, традиционные методики исследования структуры вещества не позволяют обнаружить изменения в структуре жидкого стеклющегося материала на молекулярном уровне. Поэтому потребность в развитии новых экспериментальных методов, способных подтвердить гипотезу об образовании неоднородной структуры стеклющейся жидкости и развитии аппарата для анализа полученных результатов проделанные в диссертационной работе Валерии Андреевны, очевидна.

Основными целями и направлениями диссертационной работы является исследование перехода от аррениусовского к неаррениусовскому поведению  $\alpha$ -релаксации в стеклющихся жидкостях методами молекулярного рассеяния света.

Для осуществления этих целей в диссертационной работе решается ряд задач, например: исследование температурной зависимости упругого рассеяния по теории Ландау-Плачека в ряде стеклюющихся жидкостей; сравнение экспериментальной температурной зависимости с теоретической оценкой, полученной для однородной жидкости; анализ деполяризованных спектров рэлеевского рассеяния света и определение температуры перехода от аррениусовского поведения к неаррениусовскому; оценка резкости перехода от аррениусовского к неаррениусовскому поведения а-релаксации для исследуемых стеклюющихся жидкостей.

Решение сформулированных задач отражено во введении, четырех главах диссертации и заключении.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи диссертационного исследования, сформулированы научная новизна и практическая значимость полученных результатов, приведены сведения об апробации материалов диссертации, перечислены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава обзорная, в которой обсуждаются свойства и модели необходимые для дальнейших исследований. Обсуждаются основные свойства стеклюющихся жидкостей, их характерные температуры и понятия, применяемые для описания процессов стеклования. Приведен обзор теоретических моделей, их сравнение и классификация по отношению к процессам стеклования жидкостей. Обсуждается возможности оптической спектроскопии для описания свойств стеклюющихся жидкостей.

Во второй главе описаны два экспериментальных метода, использующиеся в диссертационной работе: спектроскопия рассеяния Мандельштама-Бриллюэна с применением интерферометра Фабри – Перо и метод изучения релаксационных процессов в веществах, с использованием тандема интерферометров Фабри-Перо. Отдельно обсуждаются принципы работы применяемых оптических приборов, описываются экспериментальные оптические схемы. Приведена методика приготовления исследуемых образцов.

В третьей главе приведены экспериментальные результаты температурного поведения интенсивности упругого рассеяния по отношению Ландау-Плачека в десяти стеклюющихся жидкостях. Анализ спектров рассеяния Мандельштама – Бриллюэна и полученные значения интегральных интенсивностей и величины смещения компонент позволил вычислить скорости звука для исследуемых жидкостей, а также температурная зависимость отношения Ландау-Плачека. Были получены теоретические оценки температурного изменения обсуждаемой величины в соответствии с теорией, построенной для однородной жидкости необходимые для выполнения последующего анализа в работе. Приведено обсуждение полученных результатов на основании предположения об

образовании в объеме стеклющегося материала локальных неоднородностей в окрестности температуры перехода. Показано, что степень неоднородности материала растет с понижением температуры. Подтверждена гипотеза о зарождении локальных молекулярных неоднородностей в объеме стеклющегося материала при понижении температуры, а также близость температуры образования локальных неоднородностей к температуре перехода от аррениусовского характера молекулярной динамики к неаррениусовскому.

В четвертой главе обсуждаются результаты исследования релаксационного отклика в пяти стеклющихся жидкостях. Обсуждаются вопросы, связанные с математической обработкой экспериментальных результатов, приводятся температурные зависимости времен  $\alpha$ -релаксации исследуемых стеклющихся жидкостей. Приводится сравнение особенностей температурного поведения времени релаксации и величины равной обратному значению частотной позиции релаксационного максимума на примере салола. В результате такого сравнения делается вывод об их эквивалентности. Обоснован и выполнен деривативный анализ температурных зависимостей времен релаксации, позволяющий с хорошей точностью определить температуру перехода. Исследуется вопрос описания особенности при температуре перехода. Показано, что модель фruстрационно ограниченных доменов способна описать температурную зависимость времени релаксации во всем диапазоне температур включающем области до и после перехода.

В заключении диссертации приведены основные результаты и выводы работы.

Среди наиболее интересных результатов работы следует отметить следующие.

Убедительное доказательство превосходства модели фruстрационно ограниченных доменов для корректного описания наблюдаемого резкого перехода температурной зависимости поведения времени  $\alpha$ -релаксации от аррениусовского к неаррениусовскому, предполагающего экспоненциальный рост эффективного энергетического барьера с понижением температуры.

Предложенную методику проведения деривативного анализа и процедуры для оценки и уменьшения погрешности получаемых результатов.

К замечаниям по диссертационной работе можно отнести следующее

В работе неоднократно приводятся измеренные и вычисленные температуры переходов и особых точек, однако при этом отсутствует указания погрешности значений, с которыми данные температуры были измерены или вычислены. Если для оценки экспериментально измеренных значений можно воспользоваться приведенными во второй главе погрешностями стабилизации температуры в ходе эксперимента, то для температур полученных в ходе вы-

числений или не прямыми измерениями такие данные в диссертационной работе отсутствуют.

В целом, диссертационная работа Валерии Андреевны Поповой представляет собой законченную научно-квалификационную работу, результаты которой отличаются новизной и существенно расширяют возможности спектротипии рассеяния света и теоретических моделей для описания процессов стеклования при переходе от аррениусовского поведения релаксации к неаррениусовскому. Сделанное замечание не носит принципиального характера, поэтому не умаляет значения полученных результатов, и, скорее, может рассматриваться в плане дальнейшего улучшения этого исследования. Совокупность сформулированных результатов и основных теоретических положений диссертации вносит значительный вклад в понимание проблемы стеклования, а информация об изменениях структуры и динамике стеклющихся материалов представляет несомненный интерес для специалистов.

Результаты работы достаточно хорошо опубликованы, неоднократно докладывались на представительных конференциях и хорошо известны специалистам. Содержание автореферата адекватно отражает основные положения диссертации.

Все изложенное выше дает основание утверждать, что работа отвечает требованиям, установленным «Положением о порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени, а ее автор Валерия Андреевна Попова заслуживает искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05. «оптика».

Работа обсуждена на семинаре отдела оптики ИФ СО РАН 17.06.2014, протокол № 2.

Руководитель семинара,  
академик РАН

В. Ф. Шабанов

Секретарь,  
канд. физ.-мат. наук

А. С. Крылов