

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт автоматики и электрометрии
Сибирского отделения Российской академии наук
(ИАиЭ СО РАН)

На правах рукописи

Попова Валерия Андреевна

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКЛУЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ МЕТОДОМ
РЭЛЕЕВСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА**

01.04.05 – «Оптика»

диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико–математических наук

Научный руководитель:
д.ф.-м.н., Суровцев Николай Владимирович

Новосибирск – 2014

Оглавление

Введение	5
ГЛАВА 1. Обзор литературы и постановка задачи	11
1.1 Особенности стеклующихся жидкостей	11
1.1.1 Процесс стеклования	11
1.1.2 Свойства α -релаксации и вязкости стеклующихся материалов	12
1.1.3 Особенности теплоемкости стеклующихся жидкостей	19
1.2 Теоретические подходы к описанию процесса перехода из жидкого состояния в стекло	23
1.2.1 Модель свободного объема	23
1.2.2 Теория Адама-Гиббса	25
1.2.3 Двойной активационный закон	28
1.2.4 Модель связанных мод	30
1.2.5 Модель энергетической конфигурационной гиперповерхности	31
1.2.6 Модель фрустрационно ограниченных доменов	34
1.2.7 Модель двухкомпонентного параметра порядка (two-order-parameter model)	35
1.3 Применение оптической спектроскопии к исследованию структуры стеклующейся жидкости	38
1.3.1 Эксперименты по изучению неоднородного уширения линий КРС	38
1.3.2 Возможности рэлеевского рассеяния	41
ГЛАВА 2. Описание эксперимента по исследованию рэлеевского рассеяния света в стеклующихся жидкостях	48

2.1	Эксперимент по исследованию температурного поведения интенсивности упругой компоненты в спектре рэлеевского рассеяния с использованием интерферометра Фабри – Перо	48
2.1.1	Интерферометр Фабри – Перо	48
2.1.2	Оптическая схема эксперимента	51
2.1.3	Общая схема эксперимента	53
2.1.4	Исследуемые образцы	56
2.2	Эксперимент по исследованию крыла линии Рэля с использованием тандема интерферометров Фабри – Перо	59
2.2.1	Тандем интерферометров Фабри – Перо TFP-1	59
2.2.2	Оптическая схема эксперимента	66
2.2.3	Общая схема эксперимента	68
2.2.4	Исследуемые образцы	69
	ГЛАВА 3. Температурное поведение отношения Ландау – Плачека в стеклюющихся материалах	71
3.1	Анализ экспериментальных результатов	71
3.1.1	Характерный спектр рассеяния Мандельштама – Бриллюэна	71
3.1.2	Подгонка экспериментального спектра, определение параметров	73
3.1.3	Температурные зависимости, полученные из анализа спектров рассеяния Мандельштама – Бриллюэна	73
3.2	Теоретическая оценка отношения Ландау – Плачека в соответствии с теорией однородной жидкости	76
3.3	Сравнение теоретической оценки отношения Ландау–Плачека и экспериментально полученной температурной зависимости	78
3.4	Обсуждение	83

ГЛАВА 4. Температурное поведение времени α -релаксации в стеклюющихся материалах	89
4.1 Анализ экспериментальных результатов	89
4.1.1 Характерный вид релаксационного спектра	89
4.1.2 Подгонка экспериментального спектра, определение параметров	91
4.1.3 Температурные зависимости времени α -релаксации, полученные из анализа экспериментальных спектров	94
4.2 Деривативный анализ	96
4.2.1 Дифференцирование экспериментально полученных зависимостей. Сравнение двух процедур сглаживания	96
4.2.2 Результаты деривативного анализа	100
4.2.2.1 Салол	100
4.2.2.2 Орто-терфенил	102
4.2.2.3 α -пиколин	102
4.2.2.4 Глицерин	105
4.2.2.5 Дибутилфталат	106
4.3 Исследование вопроса о резкости перехода от аррениусовского поведения релаксации к неаррениусовскому	107
Заключение	114
Приложение	118
Список цитируемой литературы	124

Введение

Стеклообразующие жидкости, не образующие кристаллической решетки в ходе охлаждения и сохраняющие аморфную разупорядоченную структуру вплоть до очень низких температур, являются предметом интенсивных исследований в области физики конденсированного состояния. Наиболее яркой особенностью таких материалов является характер температурного поведения времени структурной релаксации (вязкости), изменяющейся более чем на 15 порядков при переходе из жидкого состояния в стекло. В области высоких температур поведение времени релаксации следует термоактивационному закону, свойственному маловязким жидкостям. При охлаждении ниже некоторой отметки наблюдается существенное замедление молекулярной динамики и переход к более резкому неаррениусовскому поведению [1-5]. Температура перехода от аррениусовского к неаррениусовскому поведению релаксации, обозначаемая T_A , лежит существенно выше температуры стеклования T_g и соответствует еще очень маловязкому состоянию материала (характерные значения вязкости при температурах T_A и T_g составляют 1,5 сантипуаз и 10^{13} пуаз, соответственно [6]).

За долгую историю изучения процесса перехода жидкости в стекло было предложено и развито множество теоретических моделей, направленных на объяснение процесса стеклования, а также проведено большое количество экспериментальных исследований и работ по компьютерному моделированию. Большинство проводимых исследований в области проблемы стеклования направлено на изучение сильно переохлажденной жидкости и стекла в окрестности температуры T_g , в то время как область перехода от аррениусовского поведения релаксации к неаррениусовскому к настоящему моменту остается малоизученной. Тем не менее, поскольку смена температурных режимов при T_A является характерной особенностью стеклообразующих материалов, естественно предположить, что уже при этой

температуре с веществом происходят некоторые изменения, которые приводят в дальнейшем к переходу жидкости в стеклообразное состояние.

Несмотря на несомненную важность особенности, проявляющейся при температуре T_A , для понимания процессов, приводящих к переходу из жидкого состояния в стекло, большинство теоретических моделей процесса стеклования не включают в себя описание перехода от аррениусовского поведения релаксации к неаррениусовскому. Единственной моделью, в которой постулирована обсуждаемая смена температурных режимов, является модель фрустрационно ограниченных доменов (The frustration-limited domain theory) [7, 8]. Согласно указанной модели причиной резкого замедления молекулярной динамики стеклующихся жидкостей в процессе охлаждения служит образование в объеме материала локальных молекулярных структур. Существует также и экспериментальное подтверждение наличия при температуре T_A особенности в свойствах стеклующихся жидкостей, полученное в работах [9, 10]. Результат исследования ширины колебательных линий в ряде стеклующихся жидкостей методом комбинационного рассеяния света, представленный в указанных работах, также был интерпретирован авторами в рамках предположения об образовании при T_A молекулярных неоднородностей.

На основании вышеперечисленных работ становится очевидной необходимость более глубокого исследования вопроса об образовании в объеме стеклующегося материала в ходе охлаждения локальных молекулярных структур. Традиционные методики исследования структуры вещества такие, как радиальное распределение, получаемое из дифракции нейтронов или рентгеновского излучения, не обнаруживают каких-либо изменений в молекулярном устройстве жидкого стеклующегося материала в силу малости этих изменений. Развитие новых экспериментальных методик, способных подтвердить гипотезу об образовании неоднородной структуры стеклующейся жидкости при T_A , является, таким образом, актуальной задачей. Например, если предположение о зарождении молекулярных неоднородностей в жидком

стеклюющемся материале является верным, следует ожидать роста упругой компоненты рассеянного сигнала, вызванного увеличением числа рассеивающих центров при T_A . Контроль над изменением интенсивности упругой компоненты спектра удобно осуществлять, исследуя отношение Ландау–Плачека, получаемое из анализа рэлеевского рассеяния, спектр которого содержит упругую компоненту и дублет Мандельштама – Бриллюэна.

Поскольку образование локальных структур согласно [9, 10] происходит в окрестности температуры T_A , являющейся температурой перехода от аррениусовского к неаррениусовскому характеру температурной зависимости времени α -релаксации, актуальным также является исследование вопроса о том, насколько резко осуществляется этот переход. Для изучения резкости перехода при температуре T_A необходимо располагать подробной информацией о характере температурной зависимости α -релаксации, которая может быть получена из широкого спектра, крыла линии Рэля, простирающегося по обе стороны от упругой рэлеевской компоненты.

Целью настоящей диссертационной работы является исследование перехода от аррениусовского к неаррениусовскому поведению α -релаксации в стеклюющихся жидкостях методами молекулярного рассеяния света.

В соответствии с поставленной целью в диссертационном исследовании были сформулированы следующие задачи:

1. Исследование температурной зависимости упругого рассеяния по отношению Ландау – Плачека в ряде стеклюющихся жидкостей (α -пиколин, толуол, орто-толуидин, салол, этанол, глицерин, дибутилфталат, пропиленкарбонат, пропиленгликоль, орто-терфенил).
2. Сравнение экспериментальной температурной зависимости отношения Ландау – Плачека с теоретической оценкой, полученной для однородной жидкости.
3. Получение температурных зависимостей времени α -релаксации в ряде стеклюющихся жидкостей (α -пиколин, салол, глицерин, дибутилфталат,

орто-терфенил) из анализа деполяризованных спектров рэлеевского рассеяния света и определение температуры перехода от аррениусовского поведения полученных зависимостей к неаррениусовскому .

4. Оценка резкости перехода от аррениусовского поведения α -релаксации к неаррениусовскому для рассмотренных стеклюющихся жидкостей

К новым результатам, полученным в ходе исследования, можно отнести следующие:

1. Экспериментально получены температурные зависимости отношения Ландау – Плачека в ряде стеклюющихся материалов, существенно отличающихся друг от друга типом межмолекулярных связей. В ходе проведенного анализа измеренных зависимостей продемонстрировано, что при температурах $T > T_A$ температурная зависимость отношения Ландау – Плачека с хорошей точностью описывается теорией, построенной для однородной жидкости. При температурах $T < T_A$ наблюдается аномальный рост интенсивности упругого рассеяния, не описываемый в рамках теории рассеяния в однородной среде. Подобный результат получен впервые и интерпретирован в рамках образования локальных неоднородных структур в окрестности температуры T_A . Из анализа результатов рассеяния света в широком перечне исследованных материалов установлено, что подобный результат является универсальным свойством стеклюющихся жидкостей.
2. Из низкочастотных деполяризованных спектров рассеяния света получены температурные зависимости времени α -релаксации в стеклюющихся материалах: глицерин, салол, орто-терфенил, дибутилфталат и α -пиколин. До настоящего исследования температурная динамика времени структурной релаксации не была изучена с таким подробным температурным шагом (1–2 градуса) внутри доступных для анализа температурных интервалов. В случае глицерина экспериментальные данные температурной зависимости времени релаксации получены методом рассеяния света впервые.

3. Из полученных экспериментальных зависимостей времени релаксации методом деривативного анализа определены значения температур T_A для каждой из исследованных жидкостей.
4. Из результатов деривативного анализа впервые оценена резкость перехода температурной зависимости времени α -релаксации от аррениусовского характера поведения к неаррениусовскому. Также впервые произведено детальное сравнение различных теоретических моделей, основанное на анализе способности рассмотренных теорий описать особенности перехода при температуре T_A .

С точки зрения практической значимости результаты, полученные в диссертационной работе, являются важными для решения основных вопросов проблемы стеклования. Стекляющиеся материалы имеют фундаментальное значение во многих областях, простирающихся от геофизических проблем до вопросов пищевой индустрии и изготовления материалов. Также стекляющиеся жидкости являются одним из важнейших инструментов, используемых при криоконсервации биологических тканей и генетического материала. Исследование изменений, происходящих в объеме стеклящегося материала еще в маловязком состоянии и приводящих к существенному замедлению молекулярной динамики при температуре T_A , открывает новые возможности в понимании важных аспектов обсуждаемого явления.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Отношение Ландау – Плачека в стеклящихся жидкостях демонстрирует аномальное возрастание ниже температуры перехода от аррениусовского к неаррениусовскому поведению времени α -релаксации.
2. Переход температурной зависимости времени α -релаксации в стеклящихся жидкостях от аррениусовского поведения к неаррениусовскому является резким: при описании неаррениусовского

поведения законом Фогеля – Фулчера – Таммана переход происходит внутри температурного интервала, не превышающего 15 К.

Результаты работы докладывались автором на следующих конференциях и семинарах: 46-я Международная научная студенческая конференция "Студент и научно-технический прогресс" (26-30 апреля 2008, Новосибирск); Студенческая конференция "Оптика и фотоника" (10-11 ноября 2008, Новосибирск); 58-я Международная научная студенческая конференция "Студент и научно-технический прогресс" (10-14 апреля 2010, Новосибирск); Второй сибирский семинар "Спектроскопия комбинационного рассеяния света" (20-22 сентября 2010, Красноярск); Молодежная конкурс-конференция "Фотоника и оптические технологии" (10-12 февраля 2010, Новосибирск); Молодежная конкурс-конференция "Фотоника и оптические технологии" (9-11 февраля 2011, Новосибирск); XII Международная конференция "Диэлектрики – 2011" (23-26 мая 2011, Санкт-Петербург); Молодежная конкурс-конференция "Фотоника и оптические технологии" (26-28 марта 2012, Новосибирск); 50-я юбилейная Международная научная студенческая конференция "Студент и научно-технический прогресс" (13-19 апреля 2012, Новосибирск); Третий сибирский семинар "Спектроскопия комбинационного рассеяния света" (20-22 сентября 2012, Новосибирск); Всероссийская конференция "Комбинационное рассеяние – 85 лет исследования" (26-29 августа 2013, Красноярск); Молодежная конкурс-конференция "Фотоника и оптические технологии" (14-16 апреля 2014, Новосибирск). Результаты также докладывались на научном семинаре ИАиЭ СО РАН 10 ноября 2011 г.

По теме диссертации опубликовано 15 печатных работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных Высшей аттестационной комиссией.

Глава 1. Обзор литературы и постановка задачи.

В данной главе обсуждены ключевые свойства стеклующихся жидкостей, введены основные понятия и характерные температуры, используемые для описания процесса стеклования, произведен краткий обзор наиболее популярных теоретических моделей, используемых для описания перехода материала из жидкого состояния в стекло, а также обсуждены возможности методов оптической спектроскопии для описания свойств стеклующихся жидкостей.

1.1. Особенности стеклующихся жидкостей

1.1.1. Процесс стеклования

Для многих жидкостей возможна ситуация, при которой в ходе охлаждения вещества удастся избежать формирования кристаллической решетки при температуре плавления T_m и получить низкотемпературную фазу с разупорядоченной молекулярной структурой, так называемую “переохлажденную жидкость” [11, 12]. В этом случае в материале не успевают произойти необходимые молекулярные перестройки, приводящие к упорядочению структурных элементов жидкости в кристаллическую решетку, и вместо стабильного кристаллического состояния образуется метастабильная переохлажденная фаза.

Большинство жидкостей способно сохранять метастабильное жидкое состояние при условии относительно высоких скоростей охлаждения. Образовавшаяся ниже температуры T_m переохлажденная фаза отличается от высокотемпературного (выше температуры плавления) жидкого состояния заметно бóльшим значением времени структурной релаксации τ_{α} , то есть времени, затрачиваемом молекулами вещества на перегруппировку, необходимую для осуществления акта элементарного течения. В ходе охлаждения молекулярная динамика переохлажденной жидкости замедляется все сильнее, пока при достижении некоторой температуры, называемой

температурой стеклования T_g , вещество не перейдет в твердое аморфное (стеклообразное) состояние. При достижении температуры стеклования в температурной зависимости теплоемкости $C_p(T)$ проявляется особенность, однако, вследствие отсутствия структурных изменений, переход в стекло рассматривается как исключительно кинетический процесс.

Известно, что в случае стеклующихся материалов пик в зависимости $C_p(T)$ при температуре стеклования соответствует временам релаксации порядка 100 секунд [3, 13]. При таких долгих временах молекулярные перестройки в стеклующемся веществе, необходимые для реализации акта вязкого течения материала, происходят настолько медленно, что жидкость перестает “течь” на временной шкале наблюдения и о веществе начинают говорить как о твердом теле. С точки зрения молекулярного устройства переохлажденная жидкость при температурах выше температуры стеклования не отличается от стекла, образовавшегося ниже температуры T_g . Температура T_g является одной из важнейших характеристик процесса перехода вещества в стеклообразное состояние, в значительной степени определяющей свойства получаемого материала.

1.1.2. Свойства α -релаксации и вязкости стеклующихся материалов

При переходе вещества из жидкого состояния в стекло молекулярная динамика материала существенно замедляется. При этом на смену пикосекундным временам структурной молекулярной релаксации приходят крайне медленные перестройки молекул с временами порядка 100 секунд и выше. Увеличение времени релаксации τ_α сопровождается существенным ростом динамической сдвиговой вязкости материала. Поскольку связь между вязкостью и временем α -релаксации осуществляется через модуль сдвига G , $\eta = G\tau_\alpha$ [14], который меняется слабо в переохлажденном режиме, температурное изменение вязкости η имеет схожий характер с изменением $\tau_\alpha(T)$. При температуре стеклования T_g значение вязкости достигает значения

10^{13} пуаз [3] (Рис. 1), в то время как характерное значение вязкости высокотемпературной маловязкой жидкости, например воды при комнатной температуре, составляет 10^{-2} пуаз.

Характер температурной зависимости времени α -релаксации (вязкости), меняющихся более чем на пятнадцать порядков внутри относительно небольшого температурного диапазона (Рис. 1), является ключевой особенностью стеклющихся материалов. В области высоких температур указанная температурная зависимость следует свойственному маловязким жидкостям термоактивационному закону [15]

$$\tau_{\alpha}(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right), \quad (1.1.1)$$

где E , T и k_B – высота активационного барьера, температура и постоянная Больцмана, соответственно. При охлаждении стеклющейся жидкости ниже некоторой температуры наблюдается более резкое по сравнению с термоактивационным законом замедление молекулярной динамики – неаррениусовский характер поведения релаксации (Рис. 1).

Подобное поведение является характерным для стеклющихся жидкостей, однако, степень отклонения от высокотемпературного термоактивационного режима при переходе к неаррениусовскому участку кривой в значительной мере зависит от выбранного вещества. Для демонстрации такой “материалоспецифичности” удобно использовать так называемый анджеловский плот (Angell plot) [16], на котором в аррениусовском представлении (логарифм исследуемой величины как функция обратной температуры) приведены температурные зависимости вязкости различных стеклющихся жидкостей. С целью более удобного сравнения температурная шкала каждого вещества нормирована на значение температуры стеклования T_g .

На Рис. 1 представлена классическая иллюстрация анджеловского плота, взятая из работы [16]. В используемом представлении термоактивационный

закон, описывающий температурное поведение молекулярной динамики в области высоких температур, является прямой линией и имеет место для каждого из представленных веществ. При переходе в низкотемпературную область эффективный барьер, соответствующий производной представленной на Рис. 1 зависимости, существенно отличается для разных материалов.

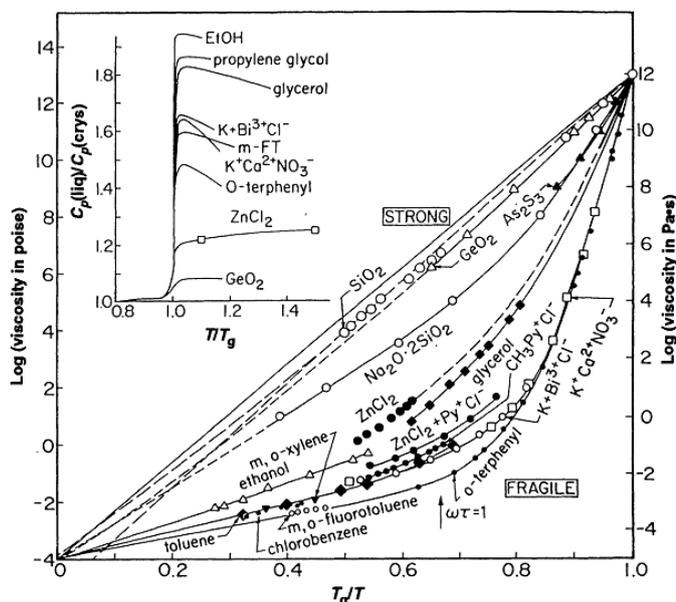


Рис.1. Иллюстрация температурной зависимости вязкости стеклующихся материалов относительно T_g/T , взятая из работы [Angell1995].

В соответствии с классификацией Анджела [16], в зависимости от их положения на анджеловском плоте (Рис. 1) стеклующиеся жидкости делятся на сильные (strong) и фрагильные (fragile). Для сильных жидкостей, наиболее характерными представителями которых являются оксид кремния SiO_2 и оксид германия GeO_2 , свойственно почти аррениусовское поведение рассматриваемых кривых на протяжении всего диапазона температур (Рис. 1). Оконное стекло также является представителем этой категории материалов. В случае фрагильных жидкостей, наиболее ярким представителем которых является орто-терфенил ($\text{C}_{18}\text{H}_{14}$), переход от аррениусовского поведения при высоких температурах к неаррениусовскому в процессе охлаждения проявляется довольно сильно (Рис. 1). Для характеристики степени замедления молекулярной динамики при приближении к температуре стеклования вводят

параметр кинетической хрупкости $m = \lim_{T \rightarrow T_g} \frac{d \log \eta}{d(T_g/T)}$, соответствующий производной на Рис. 1 при $T=T_g$. Значения параметра m варьируются в пределах от $m=17$ в случае сильных стекол до $m \sim 150$ для хрупких систем [17, 18]. В частности, для случая сильной стеклующейся жидкости SiO_2 значение хрупкости составляет 20, в то время как для хрупкого орто-терфенила $m=81$ [13].

Для описания температурной зависимости релаксации в стеклующихся жидкостях при понижении температуры предложено множество различных модельных описаний, наиболее популярным из которых является закон Фогеля – Фулчера – Таммана [19-21]

$$\tau_\alpha(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{k_B(T - T_{VF})}\right), \quad (1.1.2)$$

переходящий в классический аррениусовский закон при $T_{VF} = 0$. Выражение (1.1.2) хорошо описывает имеющиеся экспериментальные данные температурной динамики релаксации и наиболее часто используется для эмпирического описания $\tau_\alpha(T)$.

Отклонение времени релаксации от аррениусовского поведения при низких температурах свидетельствует об увеличении высоты эффективного энергетического барьера, который вынуждена преодолеть молекула или группа молекул для реализации акта элементарного течения. В высокотемпературном интервале, где молекулы вещества меняют свои позиции практически не чувствуя окружения, работает закон Аррениуса. При этом, как видно из Рис. 1, высокотемпературная линейная часть температурной зависимости времени релаксации хрупких материалов имеет заметно меньший наклон, чем в случае сильных стекол. Чем стекло хрупчее, тем положе этот участок кривой и, как следует из (1.1.1), меньше высота активационного барьера E [22]. При низких же температурах резко увеличивающийся наклон зависимости свидетельствует об изменении величины барьера, что часто связывают с

увеличением числа молекул, вовлеченных в процесс перестройки. Таким образом, согласно ряду подходов, описывающих процесс стеклования, неаррениусовское поведение релаксации вызвано кооперативностью молекулярного движения при низких температурах. Температуру, при которой происходит переход от свободного молекулярного движения (аррениусовское поведение) к кооперативному (закон Фогеля – Фулчера – Таммана) принято обозначать температурой T_A [5].

При попытках определения значения температуры перехода от аррениусовского характера релаксации к неаррениусовскому из экспериментальных данных $\tau_\alpha(T)$ возникает некоторая неоднозначность. У тривиального решения – проведения прямой через высокотемпературный участок данных в аррениусовском представлении, существует серьезный недостаток. В этом случае результат процедуры будет сильно зависеть от ширины высокотемпературного диапазона, внутри которого исследователь располагает экспериментальными данными. В то время как правый край этого интервала выбирается исследователем относительно произвольно, левый край зависит от набора экспериментальных данных и всегда можно задать вопрос, а достаточен ли этот набор? В качестве демонстрации недостаточной точности такого метода определения значения температуры перехода от аррениусовского поведения релаксации к неаррениусовскому используем температурную зависимость $\tau_\alpha(T)$, полученную в работе [23] для случая пропиленкарбоната.

На Рис. 2 помимо экспериментальных данных, взятых из [23], приведен также предложенный способ определения температуры перехода. Как хорошо видно из представленной иллюстрации, полученное значение температуры T_A меняется почти на двадцать процентов в зависимости от выбора границ линейного участка $\tau_\alpha(T)$.

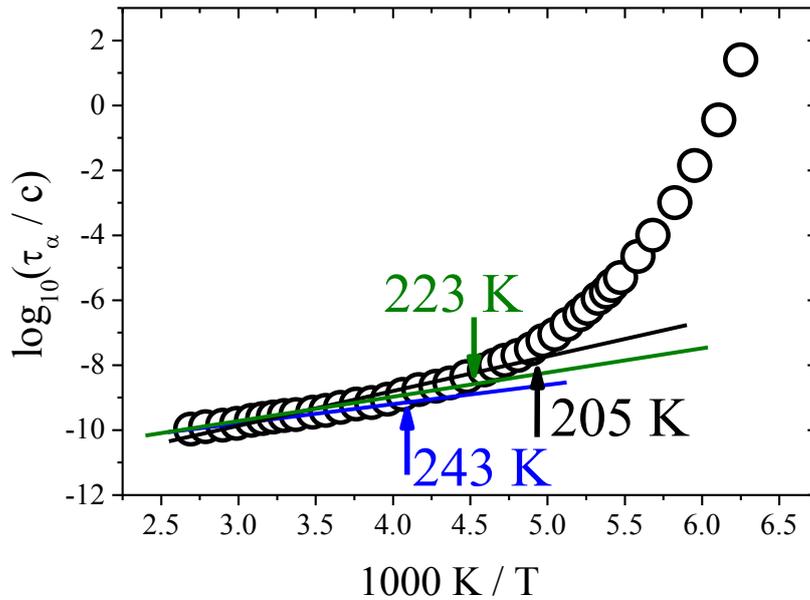


Рис. 2. Температурная зависимость времени α -релаксации в пропиленкарбонате (кружки). Линии соответствуют различным описаниям высокотемпературного участка кривой. Данные взяты из работы [23].

Деривативный анализ, как способ определения температуры перехода от аррениусовского поведения к неаррениусовскому, был предложен в работах [6, 24]. Суть данного метода заключается в анализе температурной зависимости величины $(d \log \tau_\alpha / d(1/T))^{-1/2}$. В случае высокотемпературного аррениусовского поведения результатом деривативного анализа закона (1.1.1) является температурно-независимая константа

$$(d \log \tau_\alpha / d(1/T))^{-1/2} = \left(\frac{E}{k_B} \right)^{-1/2}, \quad (1.1.3)$$

в то время как закон Фогеля – Фулчера – Таммана (1.1.2), описывающий низкотемпературную часть $\tau_\alpha(T)$, перейдет в линейную зависимость, как функцию $(1/T)$

$$(d \log \tau_\alpha / d(1/T))^{-1/2} = \left(1 - \frac{T_{VF}}{T} \right) \left(\frac{E}{k_B} \right)^{-1/2}. \quad (1.1.4)$$

Дифференцирование температурной зависимости времени релаксации позволяет получать информацию о температурных изменениях величины

энергетического барьера. Возведение же полученной производной в степень $(-1/2)$ необходимо для линейризации результата дифференцирования закона Фогеля – Фулчера – Таммана. В результате предложенного математического преобразования становится возможным линейное описание как высокотемпературного, так и низкотемпературного участков кривой $\tau_\alpha(T)$, что позволяет с хорошей точностью определить температуру перехода от одного температурного режима к другому из пересечения полученных линейных законов.

Приведем в качестве иллюстрации результат деривативного анализа температурной зависимости времени релаксации, полученной для случая пропиленкарбоната, приведенной на Рис. 2.

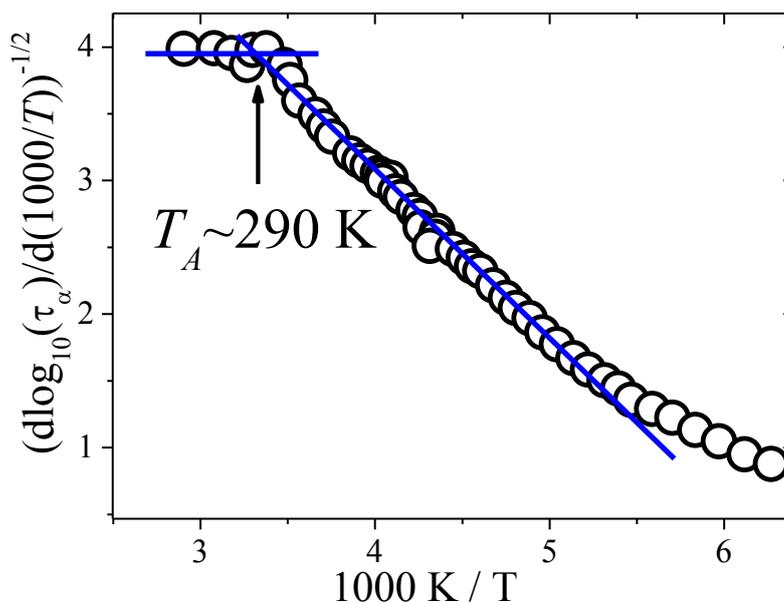


Рис. 3. Пример деривативного анализа зависимости $\tau_\alpha(T)$ для случая пропиленкарбоната (символы). Линиями показано описание высокотемпературного и низкотемпературного участков кривой.

На Рис. 3 показана температурная зависимость величины $(d \log \tau_\alpha / d(1/T))^{-1/2}$, на которой отчетливо видна смена температурных режимов, происходящая согласно проведенной оценке в окрестности

температуры 290 К. Следовательно, для случая пропиленкарбоната значение температуры T_A составляет 290 К.

Таким образом, применяя деривативный анализ к имеющемуся набору экспериментальных данных температурной зависимости времени релаксации (вязкости) в стеклющемся материале внутри температурного интервала, содержащего как арениусовский участок зависимости, так и неарениусовскую часть кривой, можно довольно точно определить температуру T_A , при которой происходит смена температурных режимов. Важно, что в этом случае значение температуры T_A определяется однозначно и не зависит от границ температурного диапазона, внутри которого представлены экспериментальные данные. Точность же определения температуры T_A определяется лишь точностью, с которой были получены анализируемые результаты.

1.1.3. Особенности теплоемкости стеклющихся жидкостей

Помимо динамических изменений, происходящих в стеклющемся материале в ходе перехода из жидкого состояния в стекло, процесс стеклования сопровождается также существенными изменениями термодинамических характеристик рассматриваемого вещества.

При стекловании система становится “вмороженной” на временной шкале наблюдения. Таким образом, система лишается доли степеней свободы. Это приводит к резкому уменьшению удельной теплоемкости C_p при температуре стеклования T_g . Схематично температурная зависимость теплоемкости представлена на Рис. 4.

Величина скачка ΔC_p при стекловании отличается для различных материалов. Как правило, в случае сильных стеклющихся жидкостей, таких, как оксид кремния SiO_2 и оксид германия GeO_2 , величина ΔC_p заметно меньше, чем в случае хрупких материалов. Этот факт проиллюстрирован на вставке к Рис. 1.

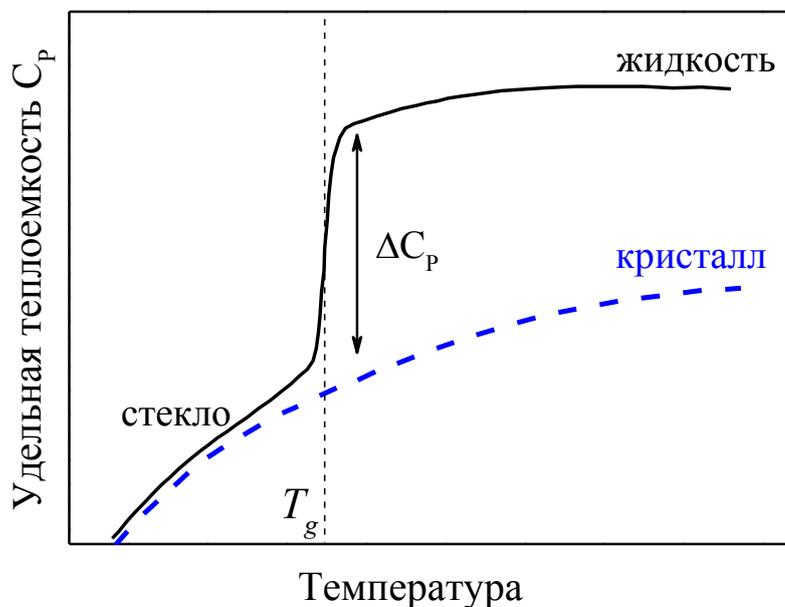


Рис. 4. Схематичное поведение удельной теплоемкости C_p с температурой при приближении к переходу из жидкого состояния в стекло.

Значение теплоемкости в стекле при температурах ниже температуры стеклования близко к значению теплоемкости кристалла, однако все же несколько превышает его. Это подтверждает тот факт, что в стекле практически отсутствуют молекулярные перестройки. Вклад в теплоемкость вносят лишь колебания молекул вокруг их равновесных положений.

Располагая информацией о температурном поведении теплоемкости, можно следить за изменением энтропии жидкого состояния. Как было отмечено, величина теплоемкости стекла ниже температуры стеклования близка к теплоемкости кристалла. Вычтя из теплоемкости переохлажденной жидкости теплоемкость соответствующего кристалла и проинтегрировав полученную зависимость по температуре, можно получить температурную зависимость конфигурационной энтропии S_c . Добавочная конфигурационная энтропия возникает из-за возможности организации в жидком состоянии набора состояний с различной конфигурацией. В своей работе “The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures” [25] Волтер Каузман в 1948 году обнаружил особенность в температурном поведении конфигурационной энтропии, названную позднее “парадоксом Каузмана”. Это

была единственная работа ученого, посвященная переохлажденным жидкостям и стеклам, однако, это не помешало ей стать одной из наиболее значимых за всю историю изучения этого вопроса.

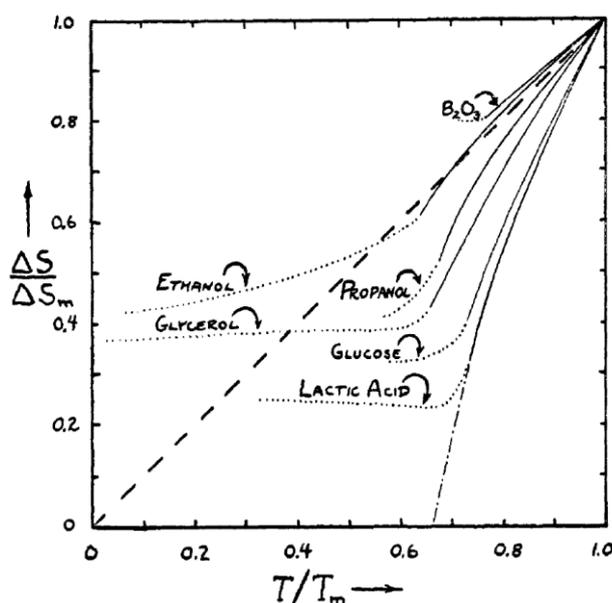


Рис. 5. Иллюстрация парадокса Каузмана, взятая из работы [25].

На Рис. 5 представлена иллюстрация обсуждаемого парадокса, взятая из работы [25]. Разница энтропии жидкого и кристаллического состояния ΔS – конфигурационная энтропия S_c , нормирована на свое значение при температуре плавления ΔS_m для обеспечения более удобного сравнения шести различных материалов в ходе их охлаждения. Во всех шести случаях зависимости имеют положительный наклон, отражающий тот факт, что жидкое состояние имеет большую удельную теплоемкость, чем соответствующий кристалл. Однако величина этого наклона существенно отличается.

В случае оксида бора, представителя сильных стеклующихся материалов в соответствии с классификацией Анджела, рассматриваемая температурная зависимость имеет такой наклон, что при экстраполяции в область низких температур добавочная конфигурационная энтропия исчезнет при достижении температуры $T = 0$ К. В остальных пяти жидкостях температурная зависимость конфигурационной энтропии имеет несколько неожиданное поведение. В случае молочной кислоты (lactic acid), которая является наиболее фрагильным

из рассмотренных материалов, наблюдаемая зависимость спадает с понижением температуры настолько быстро, что простая экстраполяция приведет к исчезновению конфигурационной энтропии при довольно высокой температуре, порядка $2/3 T_m$. Для других материалов ситуация выглядит аналогичным образом.

Температура T_k , получаемая из экстраполяции представленных на Рис. 5 зависимостей и соответствующая моменту исчезновения конфигурационной энтропии (энтропийному кризису), носит название температуры Каузмана. Разрешение наблюдаемого парадокса, приводящего к возникновению энтропийного кризиса, возможно в случае предположения существования “идеального стекла” с уникальной конфигурацией при температуре Каузмана. Однако в реальном эксперименте при охлаждении стеклующегося материала невозможно обеспечить необходимые условия для сохранения вещества в равновесном состоянии при очень низких температурах. При температуре стеклования T_g слишком медленное молекулярное движение делает невозможной реализацию дальнейших конфигурационных изменений системы на временном масштабе, доступном исследователю, которые могли бы привести к более упорядоченному состоянию. При этом конфигурационные степени свободы системы становятся “вмороженными”, наблюдается скачок теплоемкости, а спад конфигурационной энтропии резко замедляется. Таким образом, вмешательство чисто кинетического явления - перехода в стекло при температуре T_g , делает невозможным экспериментальное подтверждение существования фазового перехода, приводящего к идеальному стеклообразному состоянию при температуре T_k .

В связи с невозможностью экспериментального исследования глубоко переохлажденной жидкости при температурах ниже температуры T_g множество различных теоретических подходов было предложено и развито с целью описания процесса стеклования. Краткий обзор основных из них будет произведен в следующем разделе диссертации.

1.2. Теоретические подходы к описанию процесса перехода из жидкого состояния в стекло

1.2.1 Модель свободного объема

Теория свободного объема начала свое развитие с работ Томаса Фокса и Пола Флори [26], предположивших, что переход переохлажденной жидкости в стекло происходит вследствие уменьшения так называемого свободного объема аморфной фазы ниже некоторого характерного значения. Поскольку для осуществления перегруппировки молекул в ходе вязкого течения необходимо наличие некоторого незанятого молекулами пространства, которое уменьшается в процессе понижения температуры вследствие сжатия охлаждаемого вещества, начиная с некоторого момента такого незанятого “свободного” объема станет недостаточно для осуществления молекулярной перестройки. Здесь под термином “свободный объем” (free volume – v_f) для каждой молекулы среды подразумевается часть пространства, соответствующая разнице между удельным объемом материала \bar{v} и объёмом одной молекулы рассматриваемого вещества v_0 , $v_f = \bar{v} - v_0$.

На основании гипотезы свободного объема стало возможным [27] описать температурное поведение текучести ϕ ($\phi = 1/\eta$) при приближении к области стеклования

$$\phi = A \exp\left(-\left(qv_0/v_f\right)\right), \quad (1.2.1)$$

где q – константа порядка единицы.

Далее, взяв за основу два следующих предположения,

- a. молекулярный транспорт может быть осуществлен только в том случае, когда пустоты материала, формируемые перераспределением свободного объема, имеют объем, превышающий некоторое критическое значение v^* ;
- b. перераспределение свободного объема происходит без энергетических затрат;

описание молекулярной динамики стеклующегося материала можно свести к нахождению температурной зависимости величины свободного объема.

В рамках модели свободного объема молекула вещества рассматривается внутри ячейки, образованной ее ближайшими соседями. С ростом температуры вследствие расширения материала средний размер ячейки, внутри которой заключена молекула, будет увеличиваться, а образовавшийся при этом добавочный объем перераспределится между различными ячейками.

Распределение добавочного объема будет происходить по различным сценариям при низких и высоких температурах. В низкотемпературном режиме добавочный объем будет распределен одинаково среди всех ячеек. При этом увеличение энтропии будет крайне мало, а значение коэффициента объемного расширения близко к соответствующему значению кристаллического состояния. При более высоких температурах распределение дополнительного объема будет происходить случайно между различными ячейками, что приведет к образованию свободного объема и к существенному росту энтропии. Строгие выводы и рассуждения касательно распределения свободного объема внутри стеклующегося материала можно найти в работах [28-30].

В рамках рассматриваемой теории температура стеклования T_g может быть рассмотрена как температура, при которой распределение объема становится случайным и начинает появляться свободный объем, достаточный для осуществления молекулярных перестроек. При этом стеклование при некоторой температуре $T_g > 0$ К будет универсальной характеристикой жидкости, всегда наблюдаемой при охлаждении, если кристаллизация не реализовалась. Будет ли иметь место процесс кристаллизации, определяется значением кинетических констант кристаллизации (таких, как частота нуклеации и скорость роста кристаллических зародышей), а также скоростью охлаждения.

1.2.2 Теория Адама-Гиббса

Теория Адама – Гиббса начала свое развитие с работы [31], в которой авторы пытались разрешить проблему энтропийного кризиса путем введения фазового перехода второго рода, связанного с исчезновением конфигурационной энтропии при температуре Каузмана. Теория активно развивалась с 1958 по 1965 год и в настоящее время является, пожалуй, одной из популярнейших моделей стеклования.

Ключевая идея теории Адама – Гиббса [31, 32] состоит в том, что при низких температурах релаксационные процессы осуществляются посредством перестроек все больших и больших регионов скоррелированных частиц, называемых авторами кооперативными перестраиваемыми регионами (Cooperative Rearranging Regions, CRR). Внутри предложенной теории кооперативный перестраиваемый регион определен как наименьший набор молекул вещества, перестройки внутри которого происходят независимо от остального молекулярного окружения. Это означает, что различные элементы региона не могут принять некоторую конфигурацию независимо друг от друга и, таким образом, не могут увеличить число состояний, доступное полному региону. Следствием этого факта служит то, что каждый из таких регионов может занимать только небольшое количество Ω локальных стабильных состояний. Согласно теории Адама – Гиббса это число Ω является постоянной величиной, не зависящей ни от температуры, ни от размера региона. Единственным условием на величину Ω служит то, что она должна быть больше единицы.

Поскольку по определению различные регионы слабо взаимодействуют друг с другом, количество состояний Z , доступных полной системе может быть записано как

$$Z = \Omega^{N/n}, \quad (1.2.2)$$

где N – полное число частиц системы, n – типичное число частиц в каждом независимом регионе. Таким образом, N/n – количество кооперативных перестраиваемых регионов.

Для величины конфигурационной энтропии S_c в этом случае справедливо выражение

$$S_c = \frac{1}{N} \log Z = \frac{\log \Omega}{n}. \quad (1.2.3)$$

Учитывая температурную зависимость конфигурационной энтропии, для температурной зависимости размера перестраиваемого региона справедливо

$$n(T) = \frac{\log \Omega}{S_c(T)}. \quad (1.2.4)$$

Таким образом, число частиц внутри кооперативно перестраиваемого региона должно увеличиваться с уменьшением величины конфигурационной энтропии, наблюдаемом при охлаждении материала. Согласно рассматриваемой теории высота барьера E , которую необходимо преодолеть для осуществления перестройки региона, пропорциональна числу частиц внутри региона $E \sim n \sim 1/S_c$. Подставляя в закон Аррениуса (1.1.1) для описания температурного поведения времени релаксации выражение для энергетического барьера, получаем

$$\tau_\alpha(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{TS_c(T)}\right), \quad (1.2.5)$$

где в множитель B включены все температурно независимые переменные.

В теории Адама – Гиббса большое внимание направлено на попытку разрешения парадокса Каузмана. Учитывая связь между конфигурационной энтропией и теплоемкостью, можно записать

$$S_c(T) - S_c(T_k) = \int_{T_k}^T dT \frac{\Delta C_p}{T} \quad (1.2.6)$$

и предполагая слабую температурную зависимость ΔC_p , а также учитывая, что $S_c(T_k)=0$, имеем

$$S_c(T) = \Delta C_p \log(T/T_k) \sim \Delta C_p \frac{T - T_k}{T_k}. \quad (1.2.7)$$

Подставляя (1.2.7) в (1.2.5) получаем выражение для температурной зависимости времени релаксации

$$\tau_\alpha(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{T_k}{\Delta C_p T (T - T_k)}\right). \quad (1.2.8)$$

Из (1.2.8) следует, что более хрупкие материалы испытывают бóльший скачок теплоемкости при температуре стеклования, что согласуется с экспериментальными результатами. Более того, если мы находимся далеко от абсолютного нуля и близко к температуре T_k , выражение (1.2.8) переходит в закон Фогеля – Фулчера – Таммана (1.1.2)

$$\tau_\alpha(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{A}{T - T_k}\right). \quad (1.2.9)$$

Теория Адама – Гиббса часто используется для [31, 32]:

- a. разрешения энтропийного кризиса в терминах термодинамического фазового перехода;
- b. обеспечения прямой связи между конфигурационной энтропией и размером перестраиваемого кооперативного региона, объясняя, таким образом, неаррениусовскую температурную зависимость для хрупких систем;
- c. получения связи хрупкости со скоростью уменьшения конфигурационной энтропии и с величиной скачка теплоемкости при температуре стеклования;
- d. описания температурной зависимости времени релаксации выражением, совпадающим с законом Фогеля – Фулчера – Таммана, наиболее широко используемым для подгонки данных при эмпирическом анализе.

1.2.3 Двойной активационный закон

В последние годы набирает популярность модель, описанная в работе [33], хотя ключевые моменты этой модели были впервые сформулированы еще в работе [34]. В соответствии с финальным выражением, полученным в рамках указанной модели для описания релаксационной динамики стеклующейся жидкости, назовем её двойным активационным законом.

В основе рассматриваемой модели лежат те же соображения, что и в модели Адама – Гиббса. В работе [33] авторы в качестве ключевого выражения используют формулу (1.2.5), $\tau_{\alpha}(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{TS_c(T)}\right)$, связывающую релаксационную динамику и конфигурационную энтропию системы. Отличие настоящей модели от теории Адама – Гиббса состоит в выражении для конфигурационной энтропии S_c . При выводе выражения, описывающего изменение конфигурационной энтропии системы, используется приближение, развитое в работах [35-38] и учитывающее при описании свойств стекла топологическую схему сетчатой структуры материала. Приближение базируется на теории ограничений [39] и заключается в сравнении числа атомных степеней свободы с числом условий, ограничивающих степени свободы вследствие влияния межатомных силовых полей. Если число степеней свободы превышает число ограничений, то сетчатая структура материала является “мягкой”. В противном случае жесткая устойчивая к напряжениям структура будет простирается через всю структурную сетку системы. Филипс в работе [35] предположил, что тенденция к стеклованию будет максимальной в том случае, когда число степеней свободы совпадает с числом условий, их ограничивающих. В обсуждаемом подходе число ограничений степеней свободы определяется подсчетом числа длин связей и числа углов между связями системы.

Значение конфигурационной энтропии на основе теории ограничений определяется следующим выражением

$$S_c(T, x) = f(T, x)Nk_B \log \Omega. \quad (1.2.10)$$

Здесь помимо зависимости от температуры T учтена также зависимость от состава x рассматриваемой среды. $f(T, x)$ представляет собой функцию топологических степеней свободы системы в расчете на один атом, N – число атомов в системе, k_B – постоянная Больцмана, Ω – число вырожденных конфигураций в расчете на мягкую моду системы. Под термином “мягкая мода” подразумевается низкочастотная деформационная мода, содержащаяся в недостаточно ограниченной структурной сетке в ситуации, когда количество степеней свободы системы превышает количество ограничений. Более подробно этот вопрос описан в [40].

При построении своей модели авторы работы [33] рассматривают систему, в которой ограничение, сковывающее степень свободы системы, является либо нетронутым, либо разрушенным с энергетической разностью $H(x)$, таким образом

$$f(T, x) = 3 \exp\left(-\frac{H(x)}{k_B T}\right). \quad (1.2.11)$$

В пределе высоких температур выражение (1.2.11) приводит к трем степеням свободы на атом. При абсолютном нуле структурная сетка материала становится жесткой с $f(0, x) = 0$, где не существует тепловой энергии для разрушения ограничивающих связей. Определив $K(x) = B(x/3N \ln \Omega)$ и $C(x) = H(x)/k_B$ можно прийти к трехпараметрической модели, описывающей релаксационную динамику жидкости

$$\tau_\alpha(T, x) = \tau_0 \exp\left[\frac{K(x)}{T} \exp\left(\frac{C(x)}{T}\right)\right]. \quad (1.2.12)$$

В рассматриваемой теории энергетический барьер возникает за счет энтропийных эффектов, как и в случае модели Адама - Гиббса. Однако учет ограничения степеней свободы при охлаждении приводит в результате к экспоненциальному характеру поведения высоты барьера с температурой.

Интересно отметить, что разложение в ряд Тейлора экспоненты $\exp(C(x)/T)$ в выражении (1.2.12) в первом приближении приводит к квадратичной зависимости величины $\log \tau_\alpha$ от параметра $(1/T)$. К подобному квадратичному поведению приводит также закон Фогеля – Фулчера – Таммана и ряд других эмпирических описаний $\tau_\alpha(T)$.

1.2.4 Модель связанных мод

Теория связанных мод (mode-coupling theory, МСТ) берет свое начало с работ [41, 42]. Для описания молекулярной динамики стеклующейся жидкости в рамках предложенной модели используется корреляционная функция, характеризующая корреляции флуктуации плотности в рассматриваемой среде. С использованием формализма Цванцига – Мори (Zwanzig - Mori) [43, 44] для описания динамики плотность–плотность корреляционной функции $\phi_q(t)$ может быть записано следующее выражение:

$$\ddot{\phi}_q(t) + \Omega_q^2 \phi_q(t) + \int_0^t M_q(t-t') \dot{\phi}_q(t') dt' = 0, \quad (1.2.13)$$

где индекс q означает q -ю компоненту преобразования Фурье, $\Omega_q = qv / \sqrt{S_q}$ – частота микроскопической моды, зависящая от тепловой скорости частиц v и структурного фактора S_q , M_q – ядро памяти. Выражение (1.2.13) представляет собой уравнение гармонического осциллятора с точностью до последнего члена. Ядро памяти M_q описывает нетривиальные эффекты взаимодействия и при решении уравнения (1.2.13) внутри модели связанных мод распадается две составляющие, постоянную часть M_q^{reg} и основной вклад $\Omega_q m_q(t)$. Первый из двух членов описывает обычную жидкостную динамику, в то время как возникновение второго связано с медленно флуктуирующими силами, вызванными медленно движущимися структурами [45]. Таким образом, задача определения корреляционной функции $\phi_q(t)$ сводится к вычислению $m_q(t)$, описывающему связь флуктуаций плотности и флуктуирующих сил.

Основными предсказаниями теории связанных мод являются отсутствие структурных изменения материала при переходе из жидкого состояния в стекло, а также двухступенчатый характер релаксационных процессов, протекающих в переохлажденной жидкости. Согласно МСТ разделение релаксационных процессов происходит на временной шкале на быстрые, β -процесс (эффективное движение молекулы внутри “клетки” (cage), образованной ближайшими соседями) и медленные, α -процесс (движение частицы после покидания клетки из-за смещения соседних молекул). При некоторой критической температуре, обозначаемой в рамках модели температурой T_c , частица становится зажатой внутри клетки, что приводит к исчезновению второго релаксационного процесса (говорят, что α -процесс “заморожен”). Температура T_c , лежащая выше температуры стеклования, соответствует переходу от жидкостной молекулярной динамики к динамике, соответствующей твердому телу.

1.2.5 Модель энергетической конфигурационной гиперповерхности

Настоящая теория построена на рассмотрении системы частиц не в реальном, а в фазовом пространстве всех доступных степеней свободы [46]. В таком представлении энергетическая поверхность, образованная значениями потенциальной энергии системы как функцией $3N$ атомных координат в $(3N+1)$ -мерном пространстве, описывает все возможные конфигурации системы в энергетическом пространстве. Каждая конфигурация системы характеризуется некоторым значением полной потенциальной энергии и представляет собой отдельную точку на энергетической поверхности. Стабильные состояния системы соответствуют локальным минимумам на гиперповерхности, разделенным между собой потенциальными барьерами. Таким образом, для перехода из одного равновесного состояния в другое системе необходимо преодолеть энергетический барьер соответствующей высоты. Описание динамики рассматриваемой системы частиц в рамках

энергетической модели основано на пяти утверждениях, сформулированных в работе [46]:

- a. Стекло при низких температурах подобно кристаллу представляет собой механически стабильное состояние в том смысле, что при смещениях атомов относительно равновесных позиций возникает возвращающее поле, стремящееся вернуть их обратно. При этом локальная конфигурация, соответствующая низкотемпературному стеклу, как и кристаллическая конфигурация, находится на энергетической поверхности внутри потенциального энергетического минимума либо рядом с ним;
- b. Доля энергетической поверхности, отвечающая жидкому либо стеклообразному состоянию системы, имеет по сравнению с частью, соответствующей кристаллическому твердому телу, существенно большее число минимумов, характеризующихся различной глубиной;
- c. При абсолютном нуле температуры точка, отвечающая стеклообразному состоянию системы, будет заключена внутри одного минимума на энергетической поверхности. При увеличении температуры системе будет доступно достаточное количество тепловой энергии для преодоления потенциального барьера, окружающего минимум, даже в том случае, если его величина будет превышать значение энергии системы;
- d. Преодоление системой потенциального барьера на энергетической поверхности будет иметь в некотором смысле локальный характер. В ходе перехода системы из одного энергетического минимума в другой, расположенный поблизости, существенные изменения будут происходить лишь в очень малом регионе системы. Большая же часть атомных координат системы будет меняться крайне слабо;
- e. Описание динамики системы на языке потенциальных барьеров будет работать лишь при низких температурах. В области высоких температур, при которых тепловая энергия системы примет значения, сравнимые с

высотой потенциального барьера, либо превышающие его, подобный подход перестанет быть применимым.

Основная идея рассматриваемой модели заключается в том, что при довольно низких температурах переохлажденная жидкость перемещается в фазовом пространстве главным образом посредством активационных прыжков между различными аморфными минимумами, разделенными потенциальными энергетическими барьерами. При этом система не стремится принять конфигурацию с меньшей энергией, а находится в равновесии (метастабильном по сравнению с кристаллическим состоянием) и характеризуется постоянным значением потенциальной энергии, не меняющимся со временем. Система переходит от одного минимума к другому, обладающему близким значением энергии, и таким образом остается эргодической и равновесной.

В реальном пространстве такие прыжки из одного потенциального минимума в другой через потенциальный барьер соответствуют локальной перестройке относительно небольшого числа n молекул системы, локализованных в ограниченном регионе пространства. Частицы, находящиеся вне этого региона очень слабо чувствуют процесс перестройки.

Высота потенциального барьера, разделяющего два минимума в фазовом пространстве, пропорциональна числу частиц n , участвующих в перегруппировке (n много меньше полного числа частиц системы). Пересечение же энергетического барьера происходит локально внутри системы. Причем в одно и то же время в разных частях системы могут происходить независимые перегруппировки молекул. При увеличении температуры модель, предложенная Голдштейном, должна стать неприменимой для описания динамики системы в момент, когда тепловая энергия системы становится сравнима и больше, чем величина барьера. В этом режиме жидкость становится очень маловязкой и молекулярные перегруппировки больше не управляются тепловой активацией. Считается, что подход энергетической гиперповерхности применим для описания релаксационных процессов с временами дольше 10^9

секунд. Вопрос о границах применимости модели довольно подробно рассмотрен в [46].

1.2.6 Модель фрустрационно ограниченных доменов

Настоящая теория базируется на представлении о том, что причиной перехода жидкости в стеклообразное состояние являются геометрические фрустрации (от латинского *frustratio* – неудовлетворённость, разочарования; в контексте указанной модели термин “фрустрация” описывает невозможность распространения локального кристаллического порядка в жидкости до полного заполнения пространства, занимаемого системой) [7, 8, 47]. С этой точки зрения считается, что система обладает энергетически выгодной конфигурацией, однако, росту такой “идеальной структуры” с понижением температуры будут препятствовать геометрические фрустрации, возникающие в материале. Система, таким образом, не имеет возможности расширять локальную идеальную конфигурацию в пространстве из-за наличия противодействующих межатомных сил. При этом в объеме системы происходит формирование локальных кластеров, рост которых ограничен фрустрацией. Формирование кластеров не отличается от формирования кристаллических зародышей при нуклеации, однако, в отличие от кластеров кристаллические ядра могут расти до тех пор, пока не займут все пространство системы.

Для описания роста кластеров в объеме стеклующегося материала используют классические формулы, описывающие процесс кристаллообразования в теории нуклеации. Однако помимо классических членов в выражении для свободной энергии, присутствует также добавочный член, ответственный за эффект фрустрации. В конечном итоге теория приводит к следующему выражению для описания температурной зависимости высоты эффективного энергетического барьера, который необходимо преодолеть системе для осуществления акта вязкого течения

$$E(T) = E_{\infty} + BT^* \left[\frac{(T^* - T)}{T^*} \right]^y \Theta(T^* - T), \quad (1.2.14)$$

где $\Theta(T^*-T)$ – функция Хэвисайда, равная единице при $T < T^*$ и нулю при $T > T^*$, E_∞ и T^* – материалозависимые, но не зависящие от температуры параметры, u – универсальная экспонента, равная $8/3$.

Таким образом, подставляя (1.2.14) в термоактивационный закон (1.1.1), получаем

$$\tau_\alpha = \tau_0 \exp\left(\frac{E_\infty + BT^*[(T^*-T)/T^*]^{8/3} \Theta(T^*-T)}{T}\right). \quad (1.2.15)$$

В отличие от большинства модельных представлений, используемых для описания молекулярной динамики, полученная формула имеет не три, а четыре подгоночных параметра и применяется довольно редко. Однако в контексте настоящей работы включение ее в рассмотрение является актуальным.

1.2.7 Модель двухкомпонентного параметра порядка (two-order-parameter model)

Еще одна теория, завершающая настоящее рассмотрение, была предложена в работах [48-50]. Настоящая физическая модель базируется на идее о том, что во всех жидкостях всегда существуют два противоборствующих способа упорядочения молекул. Первый заключается в стремлении вещества уравновесить плотность по всему объему, что приводит к формированию кристаллической структуры. Второй состоит в упорядочении молекулярных связей и приводит к установлению локальной симметрии, которая обычно несовместима с кристаллографической симметрией. Таким образом, структура жидкости представляет собой следующую картину: локальные энергетически выгодные молекулярные структуры с конечным временем жизни случайным образом распределены в объеме рассматриваемой жидкости. Поскольку симметрия локальных структур несовместима с кристаллической структурой, и они имеют больший удельный объем по сравнению со своим окружением, такие структуры ведут себя подобно примесям, препятствуя образованию кристаллической решетки.

Представление о локальной неоднородной структуре переохлажденного жидкого состояния, лежащее в основе настоящей теории, хорошо согласуется с представлением о неоднородном устройстве структурной сетки стекла [51]. Неоднородность структуры на масштабах нескольких нанометров является универсальной особенностью стекол и подтверждается в структурных экспериментах (наблюдение первого дифракционного максимума при анализе структурного фактора), а также при изучении бозонного пика [52-54].

Заключение

В настоящем разделе представлены далеко не все модельные описания процесса стеклования, предложенные за время изучения этого явления, но, пожалуй, наиболее популярные из них. При использовании той или иной модели перед исследователем ставится задача описать и объяснить ключевые особенности изучаемого процесса, в частности резкое замедление молекулярной динамики и энтропийную катастрофу, предсказанную Каузмано [25].

Несмотря на многообразие моделей, качественно их можно разделить на две группы. К первой группе можно отнести описания, рассматривающие процесс стеклования исключительно как кинетический эффект. При этом обсуждаемые теории не предусматривают каких-либо изменений в структуре изучаемого материала. Теории, относящиеся ко второй группе, объясняют замедление молекулярной динамики изменениями, происходящими в структуре материала. К таким “структурным” моделям можно отнести последние две модели, рассмотренные в настоящей работе: модель фрустрационно ограниченных доменов и модель двухкомпонентного параметра порядка. Согласно этим подходам при понижении температуры в структуре материала образуются энергетически выгодные локальные молекулярные кластеры, препятствующие образованию кристаллической решетки.

Согласно [49], именно возникновение локальных неоднородных структур приводит к сложному поведению температурной зависимости времени

релаксации стеклющихся материалов: высокотемпературный аррениусовский характер, соответствующий свободному движению молекул, которое можно описать на языке молекулярных столкновений, сменяется неаррениусовским поведением, обусловленным тем, что динамика молекул приобретает коллективный характер. Разумно предположить, что переход к коллективному молекулярному движению в жидкости – образование локальных структур, должен, таким образом, происходить вблизи температуры T_A , температуры перехода от аррениусовского поведения времени релаксации (вязкости) к неаррениусовскому.

В настоящем исследовании вопрос о проблеме образования неоднородной структуры стеклющейся жидкости будет решаться с применением методов оптической спектроскопии, способной получать информацию о свойствах и особенностях изучаемого материала из спектров рассеянного света. При этом помимо проверки гипотезы об образовании локальных неоднородностей в жидкости будет также рассмотрен вопрос о температуре их зарождения.

1.3 Применение оптической спектроскопии к исследованию структуры стеклующейся жидкости

1.3.1 Эксперименты по изучению неоднородного уширения линий КРС

Предпосылкой к проведению настоящего исследования, направленного на изучение особенностей стеклующейся жидкости при температуре перехода от аррениусовского поведения релаксации к неаррениусовскому, можно считать работу [9], в которой особенность при температуре T_A была обнаружена в ходе исследования колебательных линий в спектре комбинационного рассеяния света в α -пиколине.

В ходе указанной работы был проведен анализ ширины колебательной линии 548 см^{-1} в изучаемом материале. В случае бесконечно живущего колебательного возбуждения соответствующая линия в спектре комбинационного рассеяния света будет представлять собой дельта-функцию. Однако вследствие того, что всякое колебание имеет конечное время жизни, будет наблюдаться уширение колебательной линии, описываемое контуром Лоренца, так называемое однородное уширение. Другой эффект, приводящий к уширению колебательной линии, заключается в сдвиге частоты колебательного возбуждения из-за влияния на молекулу ее ближайшего окружения. Такое “неоднородное уширение” отражает мгновенное распределение молекулярных колебательных частот. В простом приближении, предполагающем, что распределение полей, создаваемых различными молекулами, следует распределению Гаусса, неоднородное уширение колебательного контура можно описать контуром Гаусса. Таким образом, учтя оба вклада, приводящих к уширению линии, можно ожидать, что спектральная форма колебания будет хорошо описываться контуром Фойгхта, являющимся сверткой контуров Лоренца и Гаусса.

На Рис. 6, взятом из работы [9], представлен результат анализа формы колебательной линии. Температурная зависимость параметра γ_G ,

характеризующего величину неоднородного уширения спектральной компоненты имеет особенности при двух температурах, 133 К и 250 К. Более низкая из указанных температур соответствует температуре стеклования исследуемого вещества. Температура 250 К согласно результатам деривативного анализа температурной зависимости времени релаксации, также представленного в [9], для случая α -пиколина является температурой перехода от аррениусовского поведения релаксации к неаррениусовскому, T_A .

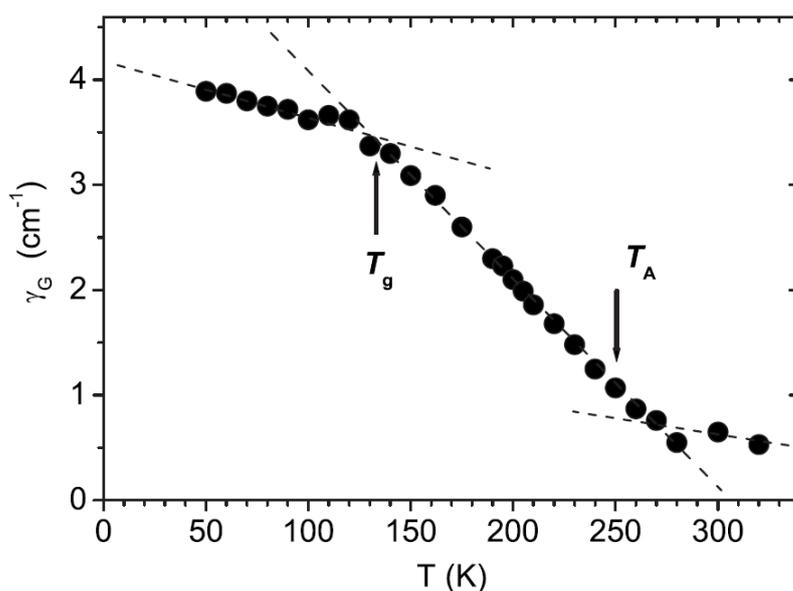


Рис. 6. Температурная зависимость величины неоднородного уширения линии КРС 548 cm^{-1} в α -пиколине из работы [9].

Как видно из Рис. 6, при охлаждении материала ниже T_A вклад неоднородного уширения существенно возрастает по сравнению со случаем более высоких температур. При температурах выше температуры T_A величина неоднородного уширения близка к нулю, что свидетельствует о том, что молекулы вещества находятся в эквивалентном окружении и движутся независимо друг от друга, материал однороден. Рост γ_G при достижении температуры T_A в ходе охлаждения вещества говорит о появлении внутри материала динамической неоднородности, которая приводит к увеличению числа молекул, находящихся в неэквивалентных состояниях. Полученный результат был интерпретирован авторами работы как результат возникновения

в объеме стеклующейся жидкости локальных кластеров, предсказанных в [48-50] и приводящих к коллективной молекулярной динамике. Тот факт, что величина неоднородного уширения продолжает увеличиваться при понижении температуры, свидетельствует о том, что материал становится все более неоднородным при охлаждении. При температуре стеклования T_g молекулярная динамика существенно замедляется, структура становится “вмороженной” на временной шкале измерения и меняется очень слабо. При этом и изменения степени неоднородности материала становятся также менее существенными.

Позднее в работе [10] подобное исследование было проведено на другом стеклующемся материале, толуоле. Экспериментально определенная температурная зависимость величины неоднородного уширения для этого материала имела схожий характер с результатами работы [9]. Таким образом, особенность, наблюдаемая при исследовании температурного поведения величины неоднородного уширения, интерпретируемая возникновением локальных неоднородных структур и приводящая к кооперативной молекулярной динамике ниже температуры T_A , возможно, является общим свойством стеклующихся жидкостей.

Существование перехода от свободной молекулярной динамики к кооперативной находило и ранее подтверждение как при компьютерном моделировании [55, 56], так и в экспериментальных работах [57, 58]. Однако до работы [9] не существовало экспериментальной техники, способной обнаружить этот переход. Результаты же исследований, проведенных в работах [9, 10], свидетельствуют об увеличении неоднородности материала при охлаждении. Таким образом, анализ формы линии в спектре КРС может быть успешно применен для экспериментального подтверждения гипотезы о формировании локальных молекулярных структур при температуре T_A , температуре перехода от аррениусовского поведения релаксации к неаррениусовскому.

1.3.2 Возможности рэлеевского рассеяния

Помимо высокочастотного комбинационного рассеяния света, несущего информацию о собственных колебаниях вещества, важными экспериментальными методиками оптической спектроскопии являются низкочастотное рэлеевское рассеяние света и рассеяние Мандельштама – Бриллюэна. Как правило, к рэлеевскому рассеянию, по определению являющемуся рассеянием света без сдвига частоты, относят лишь упругую компоненту спектра, соответствующую рассеянию излучения на флуктуациях плотности материала. Однако в случае жидкостей протекающие в среде релаксационные процессы приводят к появлению вокруг центральной компоненты сильно деполяризованного широкого спектра, крыла линии Рэля, способного простираться до сотни обратных сантиметров ($1 \text{ см}^{-1} = 30 \text{ ГГц}$). По традиции крыло линии Рэля также включается в термин “рэлеевское рассеяние”.

На частотах порядка десятков гигагерц в спектре рассеянного света присутствуют также линии, появляющиеся вследствие рассеяния света на акустических волнах, распространяющихся в материале (рассеяние Мандельштама – Бриллюэна) [59]. Обсуждаемые линии, компоненты Мандельштама – Бриллюэна, располагаются симметрично относительно упругой компоненты спектра на частотах

$$\omega_B = \pm 2n \frac{c}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}, \quad (1.3.1)$$

где λ – длина волны падающего излучения, θ – угол между волновыми векторами падающего и рассеянного света, c и n – скорость звука и показатель преломления среды, соответственно. Остановимся более подробно на особенностях низкочастотного рэлеевского рассеяния, подразумевая при этом триплет, состоящий из центральной линии и бриллюэновских компонент, а также деполяризованное крыло, и на его возможностях при исследовании стеклующихся жидкостей.

Спектр рэлеевского рассеяния, измеренный без селекции поляризации

В низкочастотном спектре рассеяния, измеренном без селекции поляризации, наибольший интерес для исследователя представляет триплет спектральных линий, состоящий из центральной компоненты и бриллюэновского дублета. Исследование позиции и ширины линий дублета позволяет получать информацию об упругих свойствах материала, таких как скорость звука и коэффициент затухания акустического колебания. Характеристики же центральной линии, обусловленной рассеянием на флуктуациях плотности вещества, могут быть использованы для исследования неоднородности среды при условии, что размер этих неоднородностей не превышает длину волны лазерного излучения. Эта идея лежит в основе настоящего исследования. Действительно, если при некоторой температуре в объеме исследуемой стеклующейся жидкости происходит формирование молекулярных кластеров, приводящее к существенному замедлению молекулярной динамики, как предполагается в [48-50], такие структуры будут служить дополнительными рассеивающими центрами и приведут к увеличению интенсивности центральной несдвинутой линии спектра по сравнению со случаем однородного материала, в котором флуктуации плотности определяются лишь молекулярным тепловым движением. Однако поскольку интенсивность упругой компоненты крайне чувствительна к изменениям в оптической схеме эксперимента, для получения достоверного результата необходимо использовать некоторую реперную характеристику спектра, которая не зависит от степени неоднородности исследуемого вещества и будет изменяться в ходе эксперимента лишь при изменении настроек экспериментальной установки. Такой характеристикой может служить интенсивность компонент Мандельштама–Бриллюэна, определяющаяся флуктуациями давления и нечувствительная к локальным изменениям неоднородности среды.

Величина, характеризующая отношение интегральной интенсивности центральной линии к интенсивности бриллюэновского дублета, носит название отношение Ландау – Плачека, R_{LP} . В соответствии с теорией рассеяния Фабелинского [59], построенной для однородной жидкости, значение этого отношения линейно меняется с температурой, а также зависит от свойств исследуемой среды, таких, как коэффициент объемного расширения α , удельная теплоемкость C_P и скорость звука $v(\omega_B)$:

$$R_{LP} \propto \frac{\alpha^2 T v^2(\omega_B)}{C_P}. \quad (1.3.2)$$

Естественно предположить, что если при некоторой температуре жидкость перестанет быть однородной вследствие образования молекулярных структур, следует ожидать отклонения величины R_{LP} от теоретического поведения, описанного формулой (1.3.2). Подробный вывод выражения (1.3.2), опирающийся на термодинамический расчет, проведенный Фабелинским [59], приведен в Приложении.

Таким образом, зная температурное поведение термодинамических параметров стеклующейся жидкости, а также вычислив значение скорости звука из измеренных позиций линий Мандельштама – Бриллюэна, можно исследовать вопрос об изменении неоднородности материала с температурой.

Измерения спектра рэлеевского рассеяния с селекцией поляризации

При измерении рэлеевского рассеяния в жидкостях помимо компонент тонкой структуры наблюдается также непрерывный спектр, максимум интенсивности которого совпадает с максимумом несмещенной линии и монотонно спадает по обе стороны от него, простираясь вплоть до $100\text{-}150\text{ см}^{-1}$. Этот непрерывный спектр является сильно деполаризованным и несет информацию о релаксационных процессах, протекающих в жидкости [59].

Для исследования релаксационного отклика необходимо рассмотреть реакцию среды на внешнее воздействие h , выводящее систему из равновесия.

Такое внешнее воздействие приводит к изменению среднего равновесного значения некоторой величины ϕ , характеризующей рассматриваемую систему. Коэффициент пропорциональности между параметрами h и ϕ называется восприимчивостью системы χ . Если внешнее воздействие осуществляется на некоторой частоте ω , то можно определить также восприимчивость системы на данной частоте $\chi(\omega)$ [60]:

$$\langle \delta\phi(\omega) = \chi(\omega)h(\omega) \rangle, \quad (1.3.3)$$

где $\delta\phi$ - отклонение величины ϕ от своего равновесного значения. Величина $\chi(\omega)$ называется обобщенной восприимчивостью и является внутренней характеристикой среды. Если отклик системы происходит без диссипации энергии, обобщенная восприимчивость является действительной величиной, то есть отклик системы на той же частоте происходит без сдвига по фазе. Если же внешнее воздействие на среду поглощается (диссипирует) в среде, то отклик среды сдвинут по фазе на $\pi/2$ относительно гармоника внешнего воздействия, что соответствует появлению мнимой компоненты восприимчивости.

Из стоксовой компоненты спектра рассеяния $S(\omega)$ может быть определена мнимая составляющая восприимчивости $\chi''(\omega)$, описывающая потери энергии в среде [60]

$$\chi''(\omega) = \frac{1}{\hbar} \frac{S_{LS}(\omega)}{n(\omega, T) + 1} \approx \frac{\omega}{k_B T} S_{LS}(\omega), \quad (1.3.4)$$

где $n(\omega, T) = [\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]^{-1}$ - функция распределения Бозе, разложенная в выражении (1.3.4) в пределе низких частот и высоких температур $\hbar\omega/k_B T \ll 1$.

При изучении низкочастотной области спектра рассеяния света в жидкостях в представлении восприимчивости наблюдается релаксационный пик, из анализа которого может быть определено значение времени структурной α -релаксации, τ_α . В случае, когда релаксационный отклик затухает экспоненциально с одним временем релаксации, то есть $\phi(t) = \phi_0 e^{-t/\tau}$, наблюдаемый релаксационный пик описывается контуром Дебая [61]

$$\chi(\omega) = \frac{1}{1 - i\omega\tau} \quad (1.3.5)$$

В общем случае релаксация может быть описана набором экспонент с некоторым распределением времен релаксации. При этом довольно часто суммарный релаксационный отклик хорошо описывается выражением затянутой экспоненты (stretched exponent) [61]:

$$\phi(t) \propto e^{-(t/\tau)^\beta}, \quad 0 \leq \beta \leq 1. \quad (1.3.6)$$

Для случая затянутой экспоненты восприимчивость неплохо аппроксимируется контуром Коля – Давидсона (Cole - Davidson), который наиболее чисто используется при анализе экспериментальных данных

$$\chi(\omega) = \frac{1}{(1 - i\omega\tau)^\beta}. \quad (1.3.7)$$

На Рис. 7 изображена мнимая восприимчивость как функция частоты в двойных логарифмических координатах для случая дебаевского контура и контура Коля – Давидсона при $\beta = 0.5$. Низкочастотная асимптотика $\propto \omega$ совпадает в обоих случаях, в то время как поведение контуров в высокочастотной области заметно отличается. Высокочастотная асимптотика в случае контура Дебая $\propto \omega^{-1}$ сменяется на $\propto \omega^{-\beta}$ в случае контура Коля – Давидсона. Также на рисунке представлен часто используемый контур Коля – Коля (Cole - Cole)

$$\chi(\omega) = \frac{1}{1 + i(\omega\tau)^\beta} \quad (1.3.8)$$

для случая $\beta = 0.5$ с асимптотиками $\propto \omega^\beta$ на низких частотах и $\propto \omega^{-\beta}$ на высоких.

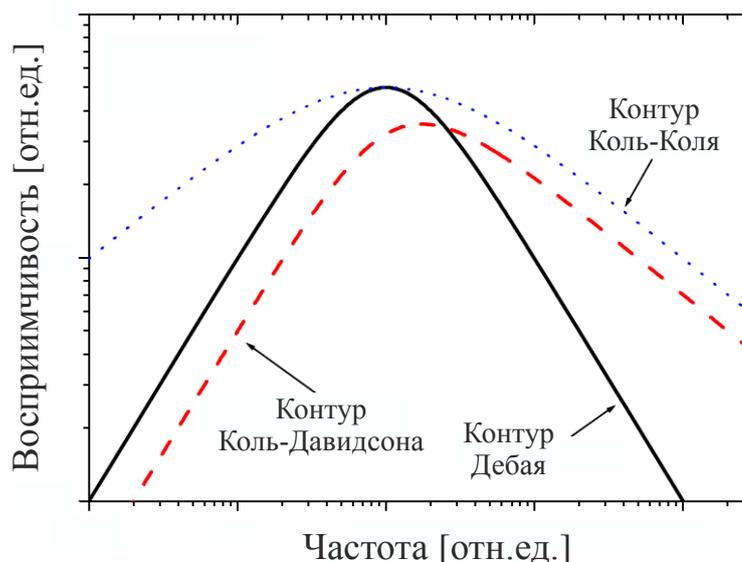


Рис. 7. Мнимая часть восприимчивости как функция частоты для контуров Дебая, Коль – Давидсона и Коль – Коля. Двойной логарифмический масштаб использован на рисунке.

При описании релаксационного пика контуром Коль – Давидсона среднее время α -релаксации может быть определено из параметров контура β_{CD} и τ_{CD} как $\tau_{\alpha} = \beta_{CD} \tau_{CD}$ [61, p.68].

Таким образом, имея возможность измерения низкочастотных деполаризованных спектров рассеяния света, можно получать информацию о молекулярной динамике, протекающей в исследуемом материале. Возможность получения высоко разрешенных спектров рассеяния в спектральной области, несущей информацию о молекулярной динамике стеклующегося материала ($0.5 \text{ ГГц} < \omega < 500 \text{ ГГц}$), делает возможным проведение детального анализа перехода от маловязкого состояния материала к высоковязкому.

Цель диссертационного исследования

Целью настоящей диссертационной работы является исследование перехода от аррениусовского к неаррениусовскому поведению α -релаксации в стеклюющихся жидкостях методами молекулярного рассеяния света. Для достижения поставленной цели в ходе диссертационного исследования будут решаться следующие задачи:

1. Исследование температурной зависимости упругого рассеяния по отношению Ландау – Плачека в ряде стеклюющихся жидкостей (α -пиколин, толуол, орто-толуидин, салол, этанол, глицерин, дибутилфталат, пропиленкарбонат, пропиленгликоль, орто-терфенил).
2. Сравнение экспериментальной температурной зависимости отношения Ландау – Плачека с теоретической оценкой, полученной для однородной жидкости.
3. Получение температурных зависимостей времени α -релаксации в ряде стеклюющихся жидкостей (α -пиколин, салол, глицерин, дибутилфталат, орто-терфенил) из анализа деполяризованных спектров рэлеевского рассеяния света и определение температуры перехода от аррениусовского поведения полученных зависимостей к неаррениусовскому .
4. Оценка резкости перехода от аррениусовского поведения α -релаксации к неаррениусовскому для рассмотренных стеклюющихся жидкостей

Глава 2. Описание эксперимента по исследованию рэлеевского рассеяния света в стеклующихся жидкостях.

В данной главе описаны принцип работы и характеристики используемых в ходе исследования приборов, интерферометра Фабри – Перо и тандема двух интерферометров Фабри – Перо (TFP-1), приведены оптическая и общая схема проведенных экспериментальных исследований, а также перечислены изученные образцы и их свойства.

2.1 Эксперимент по исследованию температурного поведения интенсивности упругой компоненты в спектре рэлеевского рассеяния с использованием интерферометра Фабри–Перо

Интерферометр Фабри – Перо является спектральным прибором высокого разрешения, используемым для измерения спектров рассеяния света в гигагерцовом спектральном диапазоне. Принцип работы интерферометра, а также описание проведенного эксперимента по исследованию интенсивности рэлеевской компоненты спектра рассеяния с использованием отношения Ландау– Плачека изложено в настоящем разделе диссертации.

2.1.1 Интерферометр Фабри – Перо

Интерферометр Фабри – Перо, относящийся к типу многолучевых приборов, был использован для получения низкочастотных спектров рассеяния Мандельштама – Бриллюэна, из которых были определены позиции и величины интегральных интенсивностей компонент спектра, необходимые для анализа температурного поведения интенсивности упругой линии.

Классический интерферометр Фабри – Перо представляет собой устройство, состоящее из двух параллельных плоских пластин, изготовленных из стекла или кварца. Поверхности пластин, обращенные друг к другу, должны быть обработаны с высокой степенью точности и покрыты отражающим слоем (серебро, алюминий, многослойные диэлектрические покрытия). Принцип

работы интерферометра Фабри – Перо состоит в разбиении первичной плоской волны вследствие многократных отражении на пластинах интерферометра на последовательность вторичных волн и последующую интерференцию между ними [62].

Рассмотрим детально прохождение светового пучка через интерферометр Фабри – Перо и определим условия появления максимумов в интерференционной картине. На Рис. 8 схематично приведен ход лучей между пластинами интерферометра, расположенными на расстоянии L друг от друга и характеризующимися коэффициентами пропускания T и отражения R .

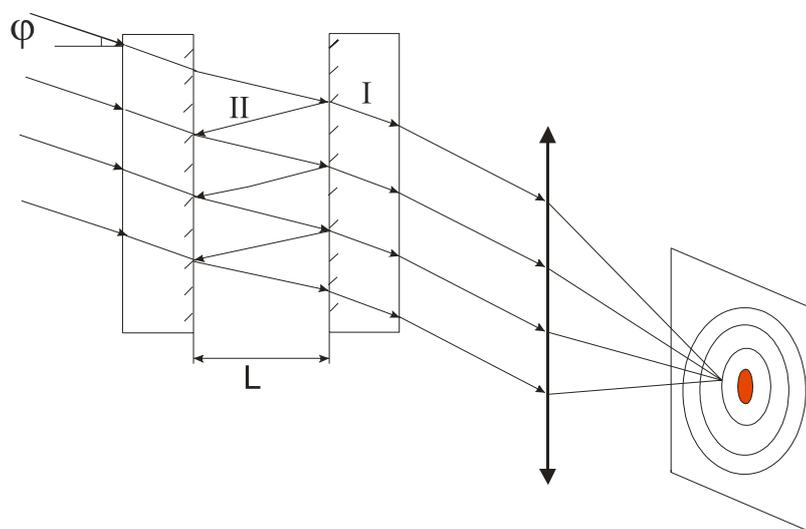


Рис. 8. Ход лучей в интерферометре Фабри – Перо.

Параллельный пучок, сформированный монохроматическим излучением длиной волны λ , падающий на интерферометр под углом φ , проходит через первое зеркало и после попадания на второе зеркало интерферометра вследствие частичного отражения разделяется на два пучка – выходящий из интерферометра (I) и отраженный (II). Такой процесс деления пучка на поверхности второй пластины многократно повторяется. Для среды между зеркалами интерферометра, характеризующейся величиной показателя преломления n , разность фаз между двумя соседними вышедшими из интерферометра пучками равна

$$\Delta\phi = \frac{4\pi}{\lambda} nL \cos\varphi. \quad (2.1.1)$$

Для осуществления конструктивной интерференции между соседними пучками необходимо выполнение условия $\Delta\phi = 2\pi p$, где p – целое число. Таким образом, условие для появления интерференционных максимумов принимает вид:

$$\lambda p = 2Ln \cos\varphi. \quad (2.1.2)$$

В интерференционной картине происходит наложение спектров соседних порядков интерференции. Величину свободной спектральной области (области дисперсии), равную расстоянию между соседними максимумами, выраженному в длинах волн, можно найти дифференцированием выражения (2.1.2) по p и λ . Далее будем рассматривать случай нормального падения световой волны на поверхность интерферометрического зеркала, полагая $\cos\varphi = 1$. Приняв при дифференцировании $\Delta p = 1$, получаем выражение для расстояния между соседними максимумами

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2L} = \frac{\lambda}{p}. \quad (2.1.3)$$

Величину свободной спектральной области интерферометра обычно удобнее выражать в частотных единицах, поскольку в этом случае она зависит только от расстояния между зеркалами интерферометра

$$\Delta\nu = \frac{1}{2L} [cm^{-1}]; \quad \Delta\nu = \frac{c}{2L} [Гц], \quad (2.1.4)$$

c – скорость света.

Важной характеристикой интерферометра Фабри – Перо, как и любого другого спектрального прибора, является разрешающая способность F (finess в англоязычной литературе), соответствующая отношению величины свободного спектрального интервала $\Delta\lambda$ к величине разрешимого спектрального интервала $\delta\lambda$ (Рис. 9) и определяющая его пропускание,

$$F = \frac{\Delta\lambda}{\delta\lambda}, \quad (2.1.5)$$

Разрешающая способность определяется отражательной способностью зеркал и качеством настройки прибора, обеспечивающей строгую параллельность зеркал.

На Рис. 9 изображена функция пропускания интерферометра Фабри – Перо, определяемая выражением [62]

$$T = \frac{\tau_0}{1 + (4F^2 / \pi^2) \sin^2(2\pi L / \lambda)}, \quad (2.1.6)$$

и представляющая собой череду интерференционных максимумов. Параметр τ_0 в выражении (2.1.6) представляет собой максимальное значение пропускания, определяемое потерями в системе ($\tau_0 < 1$).

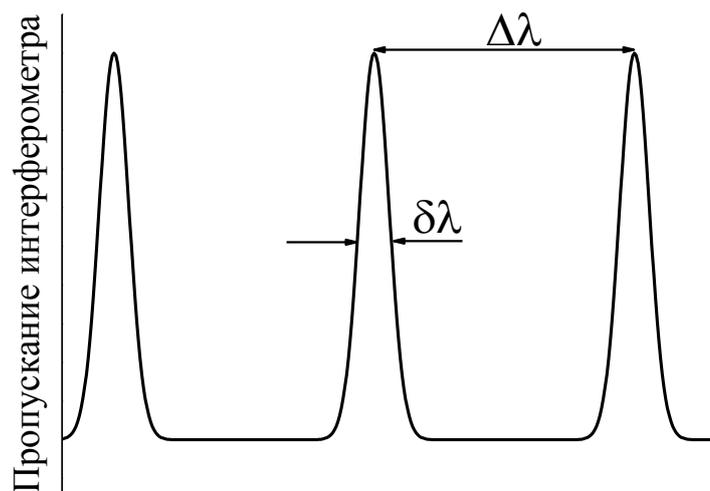


Рис. 9. Пропускание интерферометра Фабри – Перо как функция длины волны.

2.1.2 Оптическая схема эксперимента

На Рис. 10 приведена оптическая схема экспериментальной установки, используемая для измерения рассеяния Мандельштама – Бриллюэна с применением интерферометра Фабри – Перо. Все проводимые измерения были реализованы в 90° – схеме рассеяния.

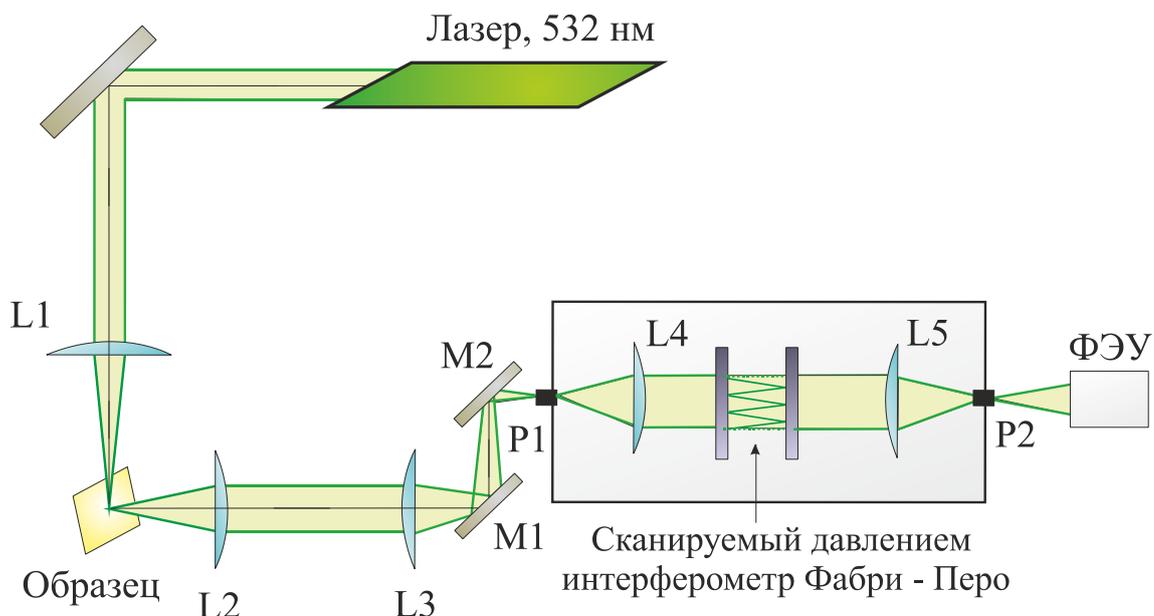


Рис.10. Оптическая схема экспериментальной установки, используемая для измерения рассеяния Манделъштата – Бриллюэна с применением интерферометра Фабри – Перо.

Излучение, генерируемое лазером Excelsior фирмы “Spectra Physics” ($\lambda = 532$ нм, мощность 100 мВт, ширина лазерной линии < 10 МГц), было сфокусировано линзой L1 на исследуемый образец, представляющий собой запаянную стеклянную кювету, наполненную изучаемой жидкостью. Свет, рассеянный на образце, собирался линзой L2, рассчитанной на минимизацию сферических aberrаций, и, сфокусированный линзой L3, был направлен в камеру с интерферометром через входную диафрагму P1 диаметра 0.5 мм. Дополнительная юстировка схемы после установки образца была осуществлена микро подвижками, регулирующими положение образца в двух горизонтальных направлениях, а также “перископными” зеркалами M1 и M2, установленными перед диафрагмой P1 и обеспечивающими смещение луча в горизонтальном и вертикальном направлениях.

Из излучения, зашедшего в затемненный кожух с интерферометром, линзой L4 был сформирован параллельный пучок, падающий по нормали на интерферометр. Прошедший через интерферометр пучок был сфокусирован линзой L5 на выходную диафрагму P2 с диаметром 1 мм. Сигнал,

регистрируемый ФЭУ (R6356 фирмы «Hamamatsu»), обрабатывался АЦП/ЦАП. В качестве устройства АЦП/ЦАП использовалась плата L-Card (L - 780).

2.1.3 Общая схема эксперимента

Для исследования спектров рассеяния Манделъштама – Бриллюэна в стеклюющихся жидкостях в ходе выполнения настоящей работы был собран интерферометр на базе ИТ-51 с расстоянием между зеркалами 8 мм, что соответствует области свободной дисперсии $\Delta\lambda = 18.75$ ГГц. Зеркала интерферометра обладали коэффициентом отражения $R \sim 95\%$. Из спектров упругого рассеяния от металлического объекта, полученных в результате сканирования интерферометра давлением по методике, описанной далее, были получены технические характеристики прибора. Ширина спектральной линии, измеренной при тестировании интерферометра, составила порядка 0.8 ГГц, что значительно превышает ширину лазерной линии (согласно паспортным данным используемого в работе лазера, ширина лазерной линии составляет менее 10 МГц). Таким образом, разрешающая способность $\frac{\Delta\lambda}{\delta\lambda} \approx 23,5$ являлась собственной характеристикой интерферометра. Для интерферометра с заданными параметрами (L и R) теоретически посчитанная разрешающая способность составляет ~ 70 . Полученный же нами результат меньше заявленной теоретической оценки, что связано с неидеальностью юстировки интерферометра и зеркал (наличием поглощения, неидеальной плоскостностью). Контрастность интерференционной картины достигала величины не менее 300.

Для получения спектров рассеянного света необходимо было производить сканирование интерферометра (изменение длины оптического пути излучения между интерферометрическими зеркалами). В настоящем исследовании сканирование длины волны пропускания осуществлялось путем изменения давления в герметичной камере, внутри которой был установлен интерферометр. Изменение давления воздуха между зеркалами интерферометра

приводило к изменению показателя преломления, вследствие чего менялась разность хода лучей (2.1.2). Работа проводилась в области давлений, где имеет место линейная зависимость между давлением и коэффициентом преломления воздуха между зеркалами.

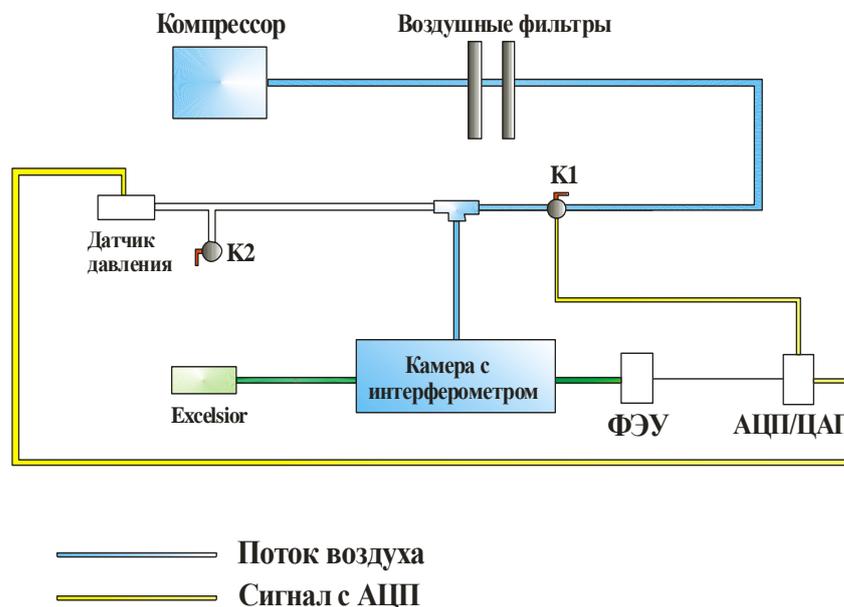


Рис.11. Экспериментальная установка, осуществляющая процесс сканирования интерферометра.

На Рис. 11 приведена схема установки, осуществляющей процесс сканирования используемого в работе интерферометра. Камера, в которую был помещен интерферометр Фабри – Перо, накачивалась воздухом, предварительно очищенным фильтрами, через клапан К1. При достижении необходимой величины давления в камере, устанавливаемой оператором (мы ограничивались величиной давления в 3 атмосферы), клапан К1 закрывался, после чего производилось открытие клапана К₂, обеспечивающего медленное стравливание воздуха из камеры, в результате чего производилось сканирование спектра. Величина давления определялась датчиком, сигнал с которого направлялся на АЦП. Импульсы на открытие и закрытие клапанов, подаваемые с ЦАП, формировались управляющей программой.

Спектры рассеяния Мандельштама – Бриллюэна были измерены для десяти стеклюющихся материалов внутри широкого температурного диапазона. При

выборе высокотемпературной границы измерения учитывалось значение температуры кипения вещества T_b . Ряд материалов был изучен вплоть до температуры T_b , для некоторых же жидкостей измерения заканчивались при более низких температурах. Охлаждение образцов производилось до момента стеклования (либо кристаллизации). Высокотемпературные эксперименты проводились с использованием печи, работа которой управлялась регулятором температур ТРМ1. Для проведения низкотемпературных измерений был использован азотный криостат прокачного типа, собранный в лаборатории. При помещении образца в криостат хороший тепловой контакт между ампулой и медным держателем достигался благодаря использованию индиевых прокладок.

В ходе исследования был изучен температурный диапазон от 150 К до 550 К в зависимости от исследуемого материала. Подборка корректных параметров регулятора температур (времени интегрирования, времени дифференцирования и полосы пропорциональности), а также использование необходимой мощности мембранного насоса, используемого для осуществления циркуляции паров азота через резервуар криостата, обеспечивали температурную стабильность не хуже, чем ± 0.3 К относительно заданного значения. Дополнительный температурный контроль образца был осуществлен с использованием дифференциальной термопары Cr-Al, контрольный спай которой находился при комнатной температуре. Контакт термопары был осуществлен с медным держателем образцов. Таким образом, при выставлении необходимой температуры в соответствии с показаниями термопары образец выдерживался в течение ~ 10 минут до начала проведения измерения для обеспечения установления температурного равновесия между ампулой и держателем.

Характерный вид зависимости сигнала, получаемого на выходе из интерферометра, от давления в камере приведен на Рис. 12.

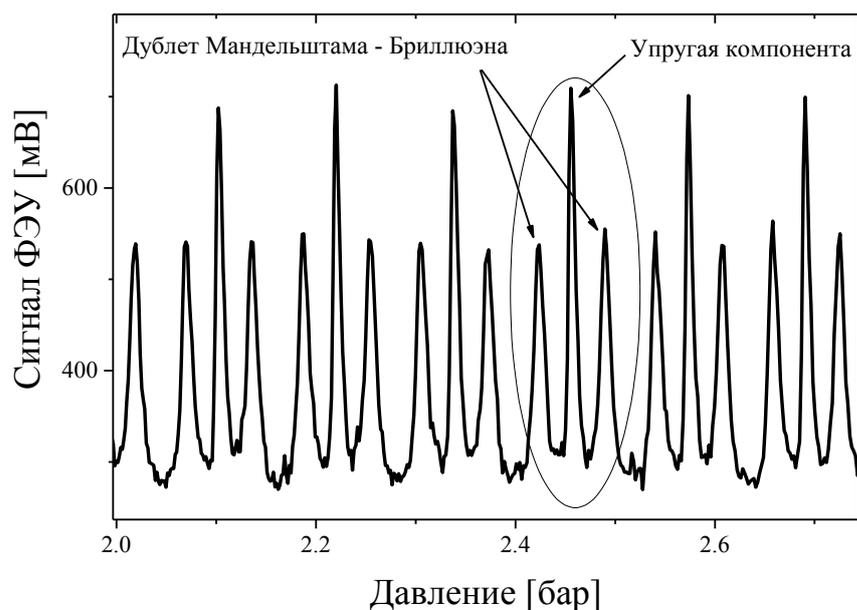


Рис. 12. Характерный вид зависимости сигнала, регистрируемого ФЭУ, от величины давления в камере с интерферометром, получаемой в ходе сканирования.

Основываясь на том, что область свободной дисперсии используемого в работе интерферометра составляла 18,75 ГГц, был произведен перевод шкалы абсцисс из единиц давления в единицы частоты. Анализ полученных спектров производился в пакете Origin.7.5. Экспериментально измеренные спектры рассеяния Манделъштама – Бриллюэна, состоявшие из трех компонент – упругой линии и бриллюэновского дублета, были описаны суммой трех контуров Лоренца, из параметров которых были определены все необходимые характеристики спектральных линий.

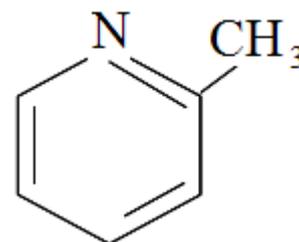
2.1.4 Исследуемые образцы

Спектры рассеяния Манделъштама – Бриллюэна были получены и проанализированы для десяти стеклюющихся материалов, среди которых присутствовали как ван-дер-ваальсовы жидкости (например, толуол, орто-терфенил), так и соединения с водородными связями (этанол, глицерин). Каждая из исследуемых жидкостей была предварительно очищена путем фильтрации, обезгажена и запаяна в стеклянную кювету. Дегазация проводилась для исключения вклада в интенсивность упруго рассеянного

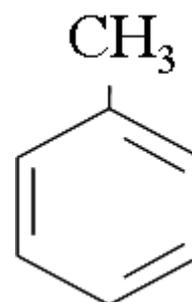
сигнала рассеяния на пузырьках воздуха. Все образцы обладали высокой степенью химической очистки.

Ниже приведен перечень изученных материалов с указанием измеренного температурного интервала.

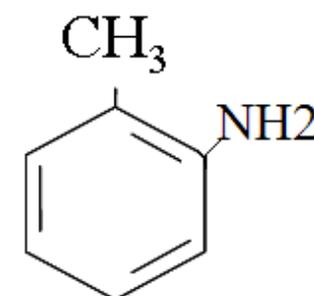
α -пиколин (C_6H_7N) – бесцветная подвижная летучая жидкость с резким запахом. Измеренный температурный интервал 160 К – 329 К.



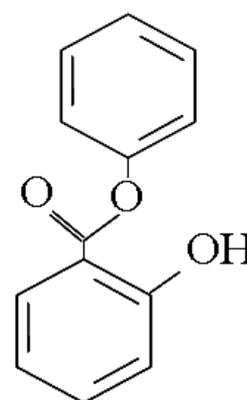
толуол ($C_6H_5CH_3$) – бесцветная подвижная летучая жидкость с резким запахом. Измеренный температурный интервал 206 К – 369 К.



орто-толуидин (C_7H_9N) – бесцветная, прозрачная, вязкая жидкость, токсична. Измеренный температурный интервал 233 К – 373 К

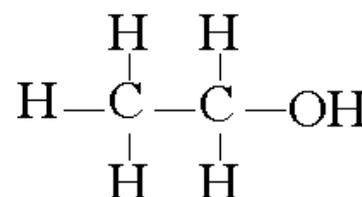


салол ($C_{13}H_{10}O_3$) – при комнатной температуре белый, кристаллизующийся пластинками ароматический порошок. При нагревании выше температуры плавления 314.5 К – бесцветная жидкость. Измеренный температурный



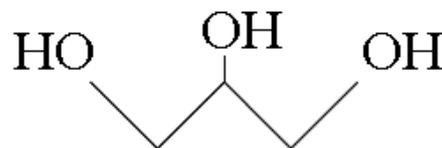
интервал 232 К – 432 К.

этанол (C_2H_5OH) – бесцветная подвижная летучая

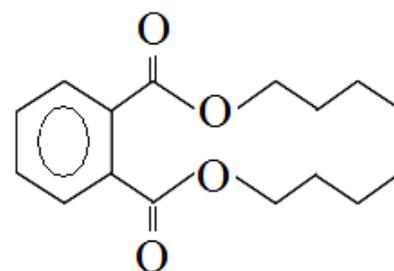


жидкость с характерным резким запахом. Измеренный температурный интервал 152 К– 359 К

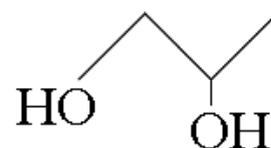
глицерин ($C_3H_5(OH)_3$) – простейший представитель трёхатомных спиртов, бесцветная, вязкая, очень гигроскопичная жидкость. Измеренный температурный интервал 284 К – 473 К.



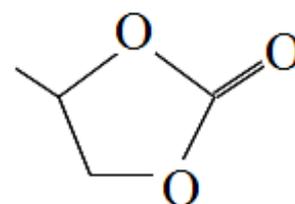
дибутилфталат ($C_{16}H_{22}O_4$) – бесцветная маслянистая жидкость, хорошо растворим в органических растворителях (этаноле, бензоле, ацетоне), малорастворим в воде, малотоксичен. Измеренный температурный интервал 273 К – 483 К.



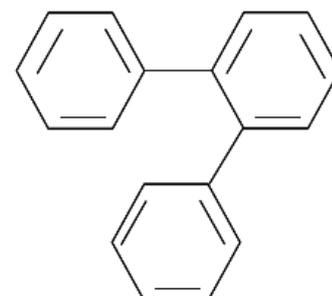
пропиленгликоль ($C_3H_8O_2$) – бесцветная вязкая жидкость со слабым характерным запахом, обладающая гигроскопическими свойствами. Измеренный температурный интервал 199 К – 411.5 К.



пропиленкарбонат ($C_4H_6O_3$) – прозрачная маслянистая жидкость без запаха. Измеренный температурный интервал 201.5 К – 420 К.



орто-терфенил ($C_{18}H_{14}$) – прозрачная вязкая жидкость. Измеренный температурный интервал 295 К – 533 К



2.2. Эксперимент по исследованию крыла линии Рэлея с использованием тандема интерферометров Фабри – Перо

Использование интерферометра Фабри – Перо, описанного в предыдущем пункте, позволяет получать информацию о позициях и интенсивностях компонент низкочастотного спектра при рассеянии Мандельштама – Бриллюэна. В приведенном выше экспериментальном исследовании использовалась конструкция, созданная в нашей лаборатории. Однако подобная “home-made” конструкция неприменима для исследования широких деполаризованных спектров, простирающихся до сотен гигагерц и имеющих слабую интенсивность. Для проведения подобных исследований широко применяется тандем интерферометров Фабри – Перо TFP-1 [63, 64], разработанный Джоном Сандеркоком и выпускаемый фирмой JRS Scientific Instruments. Тандем интерферометров TFP-1 базируется на двух последовательно установленных интерферометрах Фабри – Перо и в силу особенностей своей конструкции позволяет получать высокоразрешенные и высококонтрастные спектры в диапазоне от 0,3 ГГц до 1000 ГГц. Релаксационный пик, обсужденный в конце первой главы и несущий информацию о времени структурной α -релаксации, существенно меняет свою позицию с температурой. Однако широкий частотный диапазон, являющийся рабочим для интерферометра TFP-1, позволяет получать информацию о релаксационном отклике в жидкости внутри довольно широкого температурного интервала, покрывающего как температуры существенно выше, так и существенно ниже ожидаемого перехода от аррениусовского поведения времени α -релаксации к неаррениусовскому.

2.2.1 Тандем интерферометров Фабри–Перо TFP-1

Принцип работы.

Устройство и принцип работы интерферометра Фабри – Перо были описаны в предыдущем разделе. При нормальном падении плоской волны на

поверхность интерферометра с расстоянием между зеркалами L в интерференционной картине будет наблюдаться набор максимумов, удовлетворяющих условию $L=1/2\lambda nr$, где n – показатель преломления среды между зеркалами интерферометра, r – порядок интерференции, целое число [62]. Область свободной дисперсии (расстояние между соседними максимумами в интерференционной картине) для такого одиночного интерферометра определяется расстоянием между зеркалами L .

При использовании тандемной схемы, реализованной в спектрометре ТФР-1, два интерферометра Фабри – Перо устанавливаются последовательно на пути светового пучка. Идея такой конструкции состоит в том, что при несовпадении расстояний между зеркалами (баз) используемых интерферометров в результирующей интерференционной картине сохранится только главный интерференционный максимум, в то время как максимумы более высоких порядков подавят друг друга вследствие несовпадения зон свободных дисперсий интерферометров. Схематично функции пропускания интерферометров и суммарная функция тандема представлены на Рис. 13.

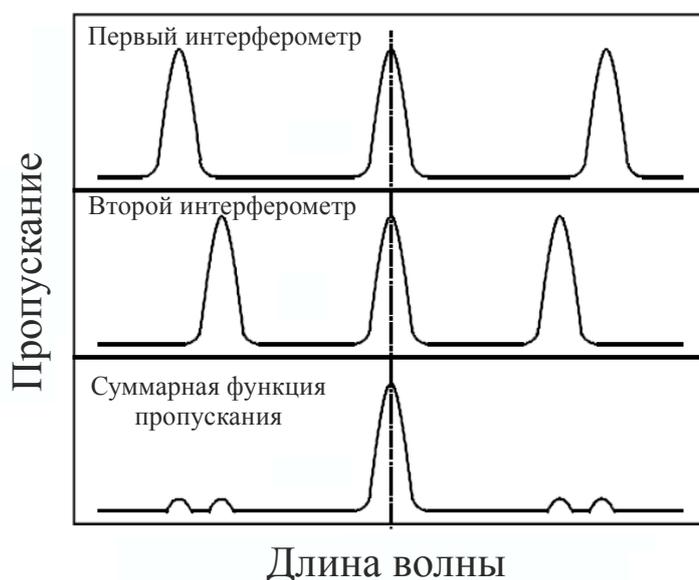


Рис. 13. Функция пропускания тандема интерферометров Фабри – Перо.

Как правило, разрешающая способность тандемной схемы превышает разрешающую способность одиночного интерферометра и достигает значения $F = 120$. Также реализация многопроходной схемы, используемой при работе с тандемом интерферометров, позволяет существенно повысить контраст прибора. Для получения оптимальных характеристик прибора при конструкции тандема базы интерферометров $L1$ и $L2$ выбираются такими, что $L2/L1$ составляет примерно 0.95. Для указанного соотношения между базами интерферометров в тандемной схеме гашение максимумов в результирующей интерференционной картине будет наблюдаться вплоть до двадцатого порядка интерференции. Для устранения вклада интерференции более высоких порядков в измеряемый спектр используется узкополосный интерференционный фильтр [65, 66].

Система сканирования.

При использовании тандемной схемы интерферометров в качестве спектрального прибора необходимо обеспечить синхронное сканирование обоих интерферометров. В используемом спектрометре TFP-1 сканирование осуществляется пьезо-подвижками, меняющими расстояние между зеркалами интерферометров. Принцип сканирующей системы, используемой при конструировании тандема интерферометров, приведен на Рис. 14.

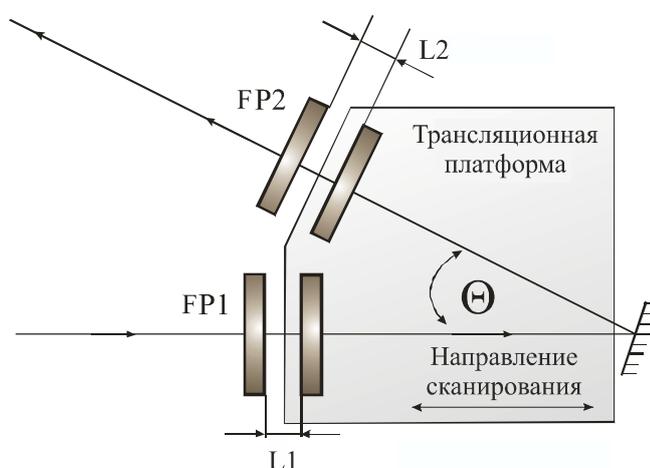


Рис. 14. Система сканирования тандема интерферометров.

Для каждого из двух используемых интерферометров одно из зеркал располагается на трансляционной платформе, смещающейся в ходе сканирования, в то время как второе зеркало каждого прибора остается неподвижным при сканировании. Внутри спектрометра интерферометры располагаются под углом θ друг относительно друга, сканирование же осуществляется в направлении перпендикулярном первому интерферометру FP1, как показано на Рис. 14. При такой конструкции движение трансляционной платформы в направлении, указанном на рисунке, приводящее к изменению расстояния $L1$ на величину $\delta L1$, вследствие несоосного расположения интерферометров меняет расстояние между зеркалами второго интерферометра на величину $\delta L1 \cos\theta$. Если изначально выбрать соотношение между базами интерферометров такое, что $L1/L2 = 1/\cos\theta$ ($L1$ для FP1 и $L1 \cos\theta$ для FP2), то при смещении трансляционной платформы будет удовлетворено условие синхронности сканирования $\delta L1/\delta L2 = L1/L2$. Как правило, для обеспечения цикла сканирования достаточно смещения платформы на несколько микрометров.

Основной проблемой указанного метода сканирования интерферометров является сохранение параллельности зеркал при смещении. В случае сканирования тандема TFP-1 автоматизированная система стабилизации используется для контроля параллельности зеркал интерферометров, необходимой для стабильной работы спектрометра. Для осуществления такого контроля системой используется опорный сигнал, поступающий в интерферометр через отдельный канал. После каждого цикла сканирования производится сравнение текущего значения интенсивности опорного сигнала с его значением в начальный момент измерений и делается вывод о необходимости дополнительной автоматической юстировки. Юстировка каждого из неподвижных зеркал интерферометров производится с использованием трех пьезо-подвижек, регулирующих наклон зеркала в двух направлениях. Благодаря такой системе стабилизации, сохраняющей юстировку

прибора, возможно проведение продолжительных измерений при работе с очень слабыми сигналами.

Изменение области свободной дисперсии.

Область свободной дисперсии интерферометра определяется величиной расстояния между зеркалами (2.1.4). При работе с тандемом интерферометров, как правило, используются расстояния между зеркалами в диапазоне от 0.2 мм до 20 мм (зона свободной дисперсии 750 ГГц и 7.5 ГГц, соответственно). Возможность измерения двойных спектров, покрывающих две зоны свободной дисперсии, благодаря отсутствию в спектрах интерференционного максимума первого порядка позволяет удвоить эти диапазоны. Ограничение на максимальное значение базы интерферометра связано с тем, что стабильность работы и сохранение юстировки прибора в ходе сканирования сильно зависят от расстояния между зеркалами. На больших базах системе сложно сохранять параллельность зеркал в ходе работы, и интерферометры теряют юстировку.

Оптическая схема тандема интерферометров.

Существует два режима работы тандема интерферометров – юстировочный режим (alignment mode) и рабочий режим (tandem mode). В юстировочном режиме производится настройка каждого интерферометра в отдельности и совмещение функций пропускания обоих интерферометров. Дальнейшая плавная регулировка параллельности зеркал интерферометров в режиме тандема проводится для достижения максимального значения суммарной функции пропускания интерферометров. Настройка тандема производится по сигналу слабого опорного луча для предотвращения попадания мощного сигнала на детектор. Переход от одного режима к другому осуществляется посредством смещения части оптических элементов.

Не останавливаясь подробно на процессе юстировки тандема, перейдем к рассмотрению хода светового пучка внутри прибора в процессе работы. На Рис. 15 приведена оптическая схема спектрометра в рабочем режиме (tandem mode).

Тандем интерферометров является шестипроходным прибором, в котором изучаемый рассеянный свет трижды проходит через каждый из двух интерферометров, что позволяет достичь высокого контраста получаемой интерференционной картины.

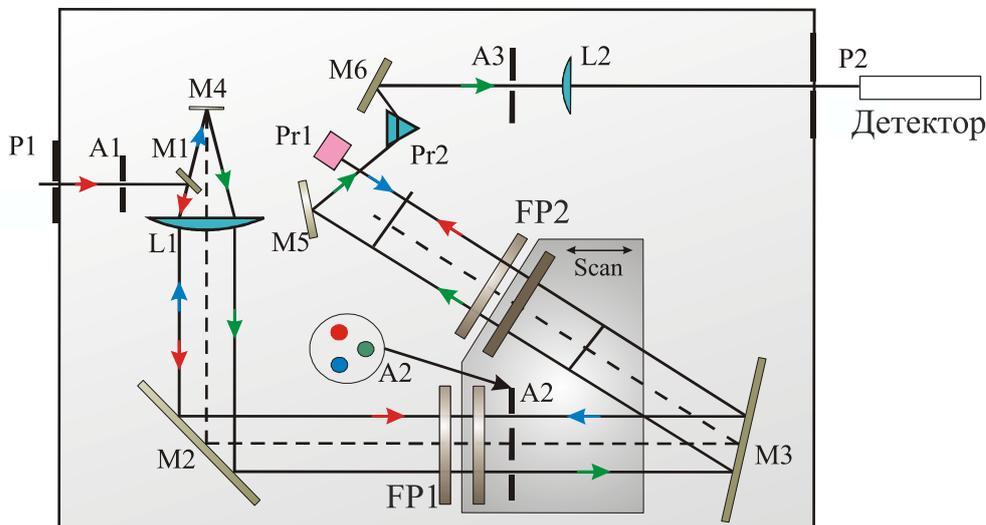


Рис. 15. Оптическая схема тандема интерферометров Фабри – Перо.

Рассеянное на исследуемом образце излучение фокусируется на входную диафрагму P1, размер которой варьируется от 150 до 1000 микрометров в зависимости от используемой базы интерферометра. Далее, после прохода через апертуру A1, определяющую необходимый угол захода рассеянного света в спектрометр, начинается первый обход излучения через тандем. После отражения от зеркала M1 из зашедшего в спектрометр излучения линзой L1 формируется параллельный пучок, направляемый зеркалом M2 на первый интерферометр FP1. Затем вышедшее из FP1 излучение, пройдя через первое из трех отверстий маски A2 (красный цвет на Рис. 15), направляется зеркалом M3 на второй интерферометр FP2, после прохождения которого сколлимированный световой пучок нормально падает на уголкового отражатель Pr1 и, несколько сместившись по вертикали относительно своей первоначальной траектории, отражается в обратном направлении. На этом заканчивался первый проход света через тандем.

При втором обходе спектрометра отраженное от призмы излучение возвращается параллельно своему первоначальному направлению на FP2 и далее, пройдя через второе отверстие маски A2 (синий цвет), попадает на первый интерферометр. После прохождения через FP1 свет фокусируется линзой L1 на зеркало M4. Поскольку отраженный от призмы свет возвращается несколько ниже первоначального пути, сфокусированный пучок проходит под зеркалом M1 и не отражается от него. Комбинация линзы L1 и зеркала M4, лежащего в ее фокальной плоскости известна как “кошачий глаз”. Такая конструкция эквивалентна уголкового отражателю (cornercube). Однако преимущество ее использования заключается в том, что она служит также пространственным фильтром, отсекающим пучки, отраженные от задних частей интерферометров.

После отражения от зеркала M4 начинается третий проход излучения через оптическую систему тандема. Пройдя через интерферометры и третье отверстие в апертуре A2 (зеленый цвет), свет отражается зеркалом M5 на призму Pr2. Эта призма совместно с линзой L2 и выходной диафрагмой P2 формирует полосовой фильтр с шириной, определяемой размером диафрагмы. Зеркало M6 направляет пучок на выходную диафрагму и является юстируемым при изменении длины волны используемого лазера. Вышедшее из тандема излучение регистрируется ФЭУ, сигнал с которого отправляется на персональный компьютер.

Для предотвращения попадания интенсивного упруго рассеянного сигнала на детектор спектрометра в ходе сканирования тандема используется затвор, перекрывающий входную диафрагму в момент прохождения упругой компоненты спектра. При работе в удвоенном спектральном диапазоне возможно также перекрытие участка, соответствующего положению интерференционных максимумов первого порядка, для предотвращения попадания на спектрометр сигнала, оставшегося после наложения интерференционных максимумов первого и второго интерферометров. Ширина

спектрального диапазона, перекрываемого затвором, подбирается экспериментатором в зависимости от интенсивности упругой компоненты спектра.

2.2.2 Оптическая схема эксперимента

Оптическая схема эксперимента по измерению низкочастотного деполаризованного рассеяния, базирующаяся на тандеме интерферометров Фабри – Перо, приведена на Рис. 16. В работе была использована схема обратного рассеяния, являющаяся стандартной при измерении релаксационного отклика. В качестве источника излучения использовался лазер Excelsior фирмы “Spectra Physics” с генерацией на длине волны $\lambda=532$ нм (мощность 100 мВт, ширина лазерной линии < 10 МГц).

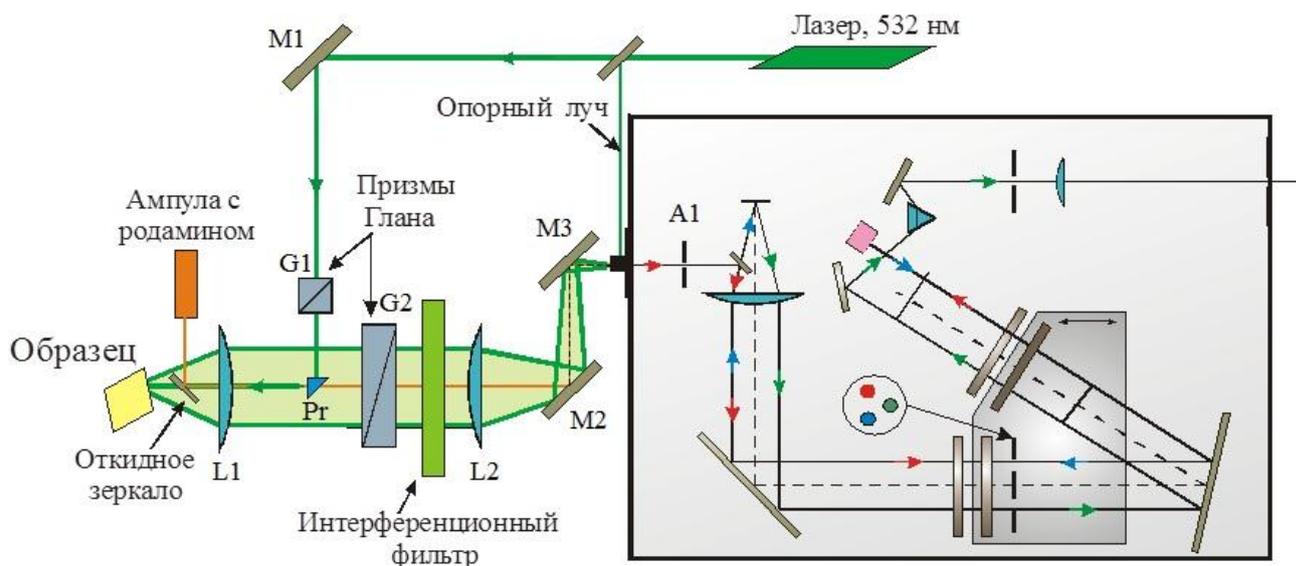


Рис. 16. Оптическая схема эксперимента по измерению низкочастотного деполаризованного рассеяния света.

Лазерный луч, проходя через тонкую стеклянную пластинку, делился на два пучка: интенсивный луч, отправляющийся на образец (жирная зеленая линия на рисунке) и слабый опорный луч, используемый для настройки тандема, а также для обеспечения его стабильной работы в процессе сканирования. Основное излучение было направлено зеркалом M1 на призму

Глана G1 для выделения вертикально поляризованной компоненты. После отражения от призмы Pr свет фокусировался ахроматической линзой L1 (Edmund optics 25 mm x 150 mm) на исследуемый образец, представлявший собой цилиндрическую запаянную ампулу с исследуемой стеклующейся жидкостью. Из рассеянного в обратном направлении излучения ахроматической линзой L1 был сформирован параллельный пучок, направляемый на вторую призму Глана G2. Через G2 проходила только горизонтальная поляризация, что препятствовало появлению в спектре рассеяния интенсивных бриллюэновских продольных компонент, мешающих проведению анализа экспериментально спектра, и позволяло анализировать релаксационный отклик из детектируемого деполяризованного сигнала. При такой схеме рассеяния из параллельного пучка неизбежно вырезалась область, занимаемая призмой Pr, однако, вследствие малости призмы это не приводило к существенной потере сигнала. Далее излучение, сфокусированное второй ахроматической линзой L2 (Edmund optics 25 mm x 400 mm), заводилось в тандем интерферометров через входную диафрагму P1 с использованием двух перископных зеркал M2 и M3. Использование перископа облегчало завод исследуемого излучения в спектрометр под правильным углом, условия на который накладывались необходимостью прохождения через апертуру A1. Дальнейший ход излучения внутри спектрометра был подробно описан в предыдущем пункте.

Изображенный на Рис. 16 интерференционный фильтр, расположенный между призмой Глана G2 и фокусирующей линзой L2, использовался для исключения вклада в регистрируемый спектр рассеяния интерференции двадцатого порядка пропускания интерферометра и более высоких порядков интерференции. В зависимости от измеряемой ширины спектра нами были использованы два интерференционных фильтра – узкий (ширина 0.1 нм) и широкий (ширина 1 нм). Более узкий фильтр был использован для измерения

спектров с зонами свободной дисперсии, не превышающими 150 ГГц, фильтр с шириной 1 нм для более широких спектральных интервалов.

Для получения собственной функции пропускания спектрометра нами было использовано излучение, рассеянное на кювете с родамином 6G, разведенном в этаноле. Для перехода к альтернативному каналу, содержащему ампулу с родамином (Рис. 16) и используемому для измерения функции пропускания спектрометра, применялось откидное зеркало, помещающееся между исследуемым образцом и линзой L1. При установке зеркала на пути светового пучка, излучение попадало на ампулу с красителем и рассеивалось в обратном направлении. Подобная конструкция обеспечивала эквивалентность путей световых пучков, рассеянных на изучаемом образце и на кювете с родамином, что делало возможным корректный учет собственной функции пропускания прибора при анализе полученных спектров.

2.2.3 Общая схема эксперимента

При работе с образцами, для которых весь исследуемый температурный диапазон лежал выше комнатной температуры, измерения проводились в печи. Нагрев исследуемого материала осуществлялся с использованием регулятора температуры ТРМ1, контроль температур производился дифференциальной термопарой Cr-Al с контрольным спаем, помещенным в жидкий азот. В случае низкотемпературных измерений использовался азотный криостат заливного типа. Для более эффективного охлаждения при работе с криостатом использовался медный экран, препятствующий радиационному нагреву образца. Для обеспечения хорошего теплового контакта между ампулой с исследуемым материалом и держателем образца внутри криостата использовались индиевые прокладки. Контроль температур в процессе всех проведенных измерений осуществлялся с точностью не хуже, чем ± 0.2 К относительно выставленного значения.

Поскольку позиция релаксационного пика заметно смещается в область низких частот при охлаждении образца, низкотемпературное ограничение на

измеряемый температурный диапазон накладывалось возможностями спектрометра. Однако наименьшие из измеренных температур все же были существенно ниже ожидаемого перехода от аррениусовского поведения времени релаксации к неаррениусовскому, что делало возможным проведение корректного деривативного анализа. Сверху измеренный температурный диапазон был ограничен температурой кипения материала.

Перед началом проведения измерений положение образца в оптической схеме было настроено по максимальному значению бриллюэновских компонент. Появление в исследуемом деполяризованном спектре бриллюэновских линий происходило вследствие добавления в оптическую схему слюдяной пластины, которая меняла поляризационные свойства излучения. При проведении измерений слюдяная пластина исключалась из оптической схемы.

При каждой из исследуемых температур помимо спектра, получаемого с образца, была измерена также функция пропускания с использованием ампулы с родамином. При обработке спектра производилась нормировка экспериментального спектра рассеяния на спектр родамина.

Как уже было отмечено, позиция релаксационного пика, получаемого из деполяризованного спектра, монотонно меняется с температурой. При измерении релаксационного отклика выбирались такие области свободной дисперсии, чтобы пик был хорошо прописан с обеих сторон относительно максимума. Релаксационный пик, полученный из измеренных спектров был описан контуром Коль – Давидсона из параметров которого была получена температурная зависимость времени α -релаксации.

2.2.4 Исследуемые образцы

При измерении температурной зависимости времени α -релаксации с использованием тандема интерферометров были исследованы пять стеклющихся жидкостей: глицерин, салол, орто-терфенил, α -пиколин и

дибутилфталат. Изученные материалы характеризуются различными коэффициентами фрагильности ($m = 53$ для глицерина [13], $m = 76$ для салола [67], $m = 81$ для орто-терфенила [13], $m = 72$ для α -пиколина [68], $m = 69$ для дибутилфталата [13]), определяющими резкость перехода от аррениусовского поведения релаксации к неаррениусовскому. При исследовании глицерина, салола, орто-терфенила и дибутилфталата использовались те же образцы, что и при исследовании температурной зависимости отношения Ландау – Плачека. При исследовании α -пиколина было изготовлено три ампулы, наполненные материалом, полученным из различных источников, с применением процесса дегазации и недегазированные. Анализ полученных зависимостей времени релаксации показал, что процесс дегазации не приводит к изменениям в поведении релаксационного отклика материала.

При измерении всех исследуемых жидкостей бриллюэновские компоненты довольно хорошо подавлялись призмой Глана в деполяризованном спектре и не препятствовали корректному проведению анализа.

Глава 3. Температурное поведение отношения Ландау – Плачека в стеклюющихся материалах.

В настоящей главе представлены и обсуждены результаты исследования температурного поведения интенсивности упругого рассеяния по отношению Ландау – Плачека в десяти стеклюющихся жидкостях, изученных в работе.

3.1. Анализ экспериментальных результатов

3.1.1. Характерный спектр рассеяния Мандельштама – Бриллюэна

При исследовании температурного поведения интенсивности упругого рассеяния в стеклюющихся жидкостях по отношению Ландау – Плачека анализировалась изотропная компонента спектра $I_{ISO}(\nu) = I_{VV}(\nu) - 4/3 I_{VH}(\nu)$, где I_{VV} и I_{VH} – поляризованная и деполаризованная составляющие спектра, соответственно. Вклад деполаризованной компоненты был очень слаб ($I_{VV} \gg I_{VH}$) для всех исследуемых материалов кроме случая салола. Важно отметить, что экспериментально полученные деполаризованные спектры не содержали бриллюэновских компонент, что свидетельствует о хорошем оптическом качестве исследуемых образцов внутри изученных температурных диапазонов.

На Рис. 17 в качестве примера экспериментального спектра, получаемого в работе, приведен спектр рассеяния Мандельштама – Бриллюэна, полученный для случая дибутилфталата при температуре 372 К (символы). Три компоненты, присутствующие в спектре (центральная линия на нулевой частоте и симметрично расположенные бриллюэновские линии), хорошо разрешены и могут быть проанализированы на предмет частотных позиций и интенсивностей.

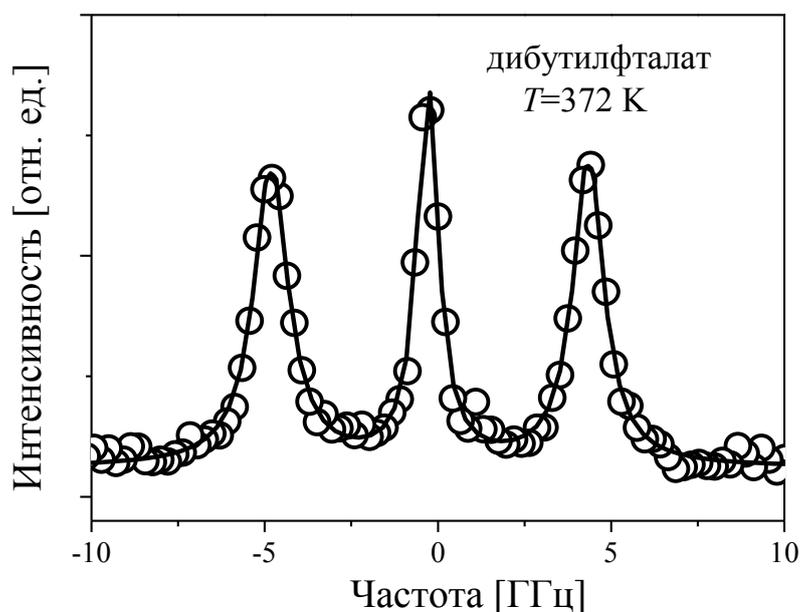


Рис. 17. Спектр рассеяния Мандельштама – Бриллюэна в дибутилфталате при температуре 372 К (символы). Линией показан пример подгонки спектра суммой трех контуров Лоренца.

Для получения достоверных результатов для каждого образца при каждой рассмотренной температуре было получено около двадцати спектров рассеяния Мандельштама – Бриллюэна, подобных приведенному на Рис. 17. Несмотря на тщательное приготовление исследуемых образцов, включающее в себя процессы дегазации и фильтрации, в некоторых образцах все же присутствовало небольшое количество механических примесей. Движение примесей через распространяющийся в жидкости лазерный луч приводило к резкому увеличению упруго рассеянного излучения и, как следствие, к скачку интенсивности рэлеевской компоненты спектра. Поскольку концентрация примесей в исследуемом объеме была мала, такие выбросы наблюдались довольно редко и были легко различимы на фоне остальных измеренных спектров, характеризующихся близкими значениями интенсивностей упругих компонент. При анализе результатов эксперимента триплеты, имеющие увеличенную вследствие рассеяния на примесях центральную компоненту, не учитывались.

3.1.2. Подгонка экспериментального спектра, определение параметров

Пример подгонки экспериментально полученного спектра рассеяния Мандельштама – Бриллюэна приведен на Рис. 17. (линия). Из параметров подгоночной кривой, представлявшей собой сумму трех контуров Лоренца, были определены частотные позиции бриллюэновских компонент относительно упругой линии, а также интегральные интенсивности всех компонент, присутствующих в спектре. Из полученных значений интегральных интенсивностей была определена величина отношения Ландау – Плачека, представляющего собой отношение интегральной интенсивности упругой линии к суммарной интенсивности бриллюэновского дуплета. При дальнейшем анализе для всех материалов были использованы средние значения величины бриллюэновского сдвига, а также величины отношения Ландау – Плачека по набранной статистике при каждой из измеренных температур.

3.1.3. Температурные зависимости, полученные из анализа спектров рассеяния Мандельштама – Бриллюэна

При анализе полученных спектров были определены температурные зависимости двух параметров, характеризующих исследуемый материал – отношения Ландау – Плачека и позиции линий Мандельштама – Бриллюэна. Температурные зависимости отношения интегральных интенсивностей компонент спектра, определенных в ходе подгонки, изображены на Рис. 18 для всех изученных материалов. Как следует из приведенной иллюстрации, для всех рассмотренных жидкостей наблюдается схожий характер температурного поведения отношения Ландау – Плачека: при понижении температуры величина отношения интегральных интенсивностей компонент спектра растет, причем в низкотемпературной области этот рост заметно более ярко выражен по сравнению с высокотемпературным участком кривых. Следует отметить, что для случая пропиленгликоля рост отношения Ландау – Плачека при

охлаждении был более существенным по сравнению с другими материалами (при наименьшей температуре 199 К значение отношения интенсивностей составляло ~ 20). Таким образом, для более наглядного представления результатов, несколько низкотемпературных экспериментальных точек не показаны на рисунке для этого образца.

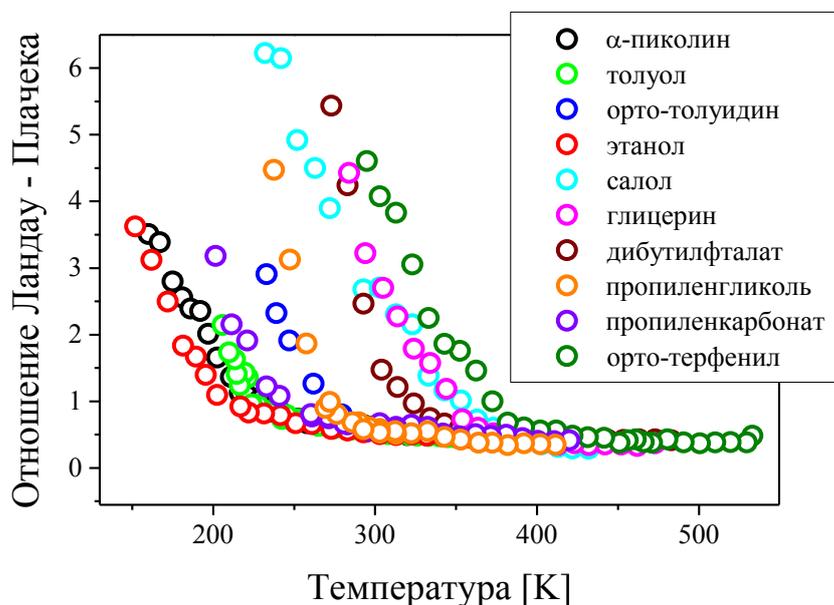


Рис.18. Температурные зависимости отношения Ландау – Плачека, определенные из анализа спектра рассеяния Мандельштама – Бриллюэна.

Температурные зависимости скорости звука были определены из значений позиций бриллюэновских компонент в соответствии с выражением (1.3.1). При использовании девяностоградусной схемы рассеяния связь между скоростью звука и позицией компонент Мандельштама – Бриллюэна выражается формулой

$$v = \frac{\omega_B \lambda}{\sqrt{2n}}. \quad (3.1.1)$$

Для определения скорости звука из спектра рассеяния Мандельштама – Бриллюэна необходимо знать значение показателя преломления n в исследуемом материале. С этой целью в работе был проведен анализ имеющейся в литературе информации о величине коэффициента преломления света и характере его поведения с температурой для всех изученных

материалов. Ниже приведены значения коэффициента n с указанием источников, используемые при определении скорости звука в соответствии с выражением (3.1.1).

α -пиколин $n(T) = 1.515 - 5.1 \times 10^{-4} T / ^\circ C$ [69].

толуол $n = 1.497$ [70].

орто-толуидин $n(T) = 1.692 - 4.5 \times 10^{-4} T (K)$ [71].

этанол $n = 1.36$ [72].

салол $n(T) = 1.71 - 4.2 \times 10^{-4} T (K)$ [73].

глицерин $n = 1.47$ [72].

дибутилфталат $n = 1.491$ [74].

пропиленгликоль $n = 1.43$ [75].

пропиленкарбонат $n(T) = 1.53 - 3.75 \times 10^{-4} T (K)$ [76].

орто-терфенил $n(T) = 1.824 - 5.6 \times 10^{-4} T (K)$ [77].

Для пяти из рассмотренных жидкостей (толуол, этанол, глицерин, дибутилфталат, пропиленгликоль) при анализе имеющихся литературных данных не было найдено информации об изменениях величины показателя преломления с температурой. Для этих веществ при определении величин скоростей звука было использовано значение показателя преломления при комнатной температуре для всех рассмотренных температур. Однако, поскольку внутри рассматриваемых температурных интервалов величина показателя n меняется крайне слабо ($\Delta n \approx 10^{-2}$), подобное упрощение не привело к существенной ошибке в значении скорости звука.

На Рис. 19 приведены температурные зависимости скоростей звука, полученные из значений позиций бриллюэновских компонент измеренных спектров. Для всех изученных материалов наблюдается почти монотонное увеличение скорости звука ν с понижением температуры.

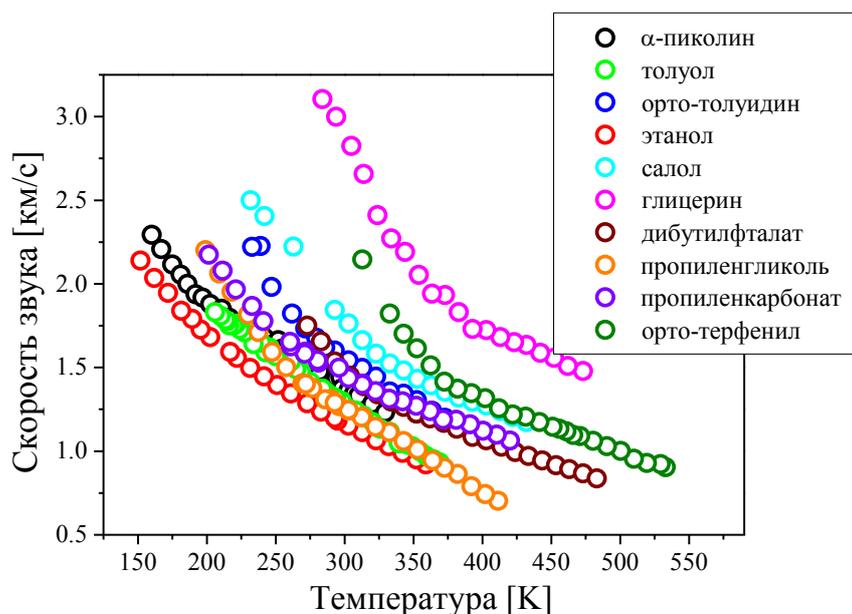


Рис.19. Температурные зависимости скорости звука, определенные из анализа спектра рассеяния Мандельштама – Бриллюэна.

3.2. Теоретическая оценка отношения Ландау – Плачека в соответствии с теорией однородной жидкости

Для получения теоретической оценки отношения интегральных интенсивностей компонент спектра рассеяния Мандельштама – Бриллюэна была использована формула (1.3.2), вывод которой представлен в приложении.

В соответствии с выражением (1.3.2) $\left(R_{LP}^{theor} \propto \frac{\alpha^2 T v^2(\omega_B)}{C_p} \right)$ величина

отношения Ландау – Плачека линейно зависит от температуры, а также определяется рядом параметров, характеризующих материал. В частности, для определения обсуждаемой величины необходимо располагать информацией о таких материальных характеристиках, как скорость звука v , коэффициент объемного расширения α и теплоемкость материала при постоянном давлении C_p .

При проведении теоретического расчета величины отношения Ландау – Плачека значения скоростей звука были взяты из анализа компонент бриллюэновского спектра, представленного в предыдущем пункте. Значения

коэффициента объемного расширения и теплоемкости были получены из анализа имеющихся литературных данных. Ниже приведены используемые при расчете значения α и C_p с указанием используемых источников.

<u>α-пиколин</u>	$\alpha = 0.99 \times 10^{-3} K^{-1}$ [69]; $C_p(T)$ [78].
<u>толуол</u>	$\alpha(T) = 1.35 \times 10^{-3} - 3.4 \times 10^{-6}T + 8.35 \times 10^{-9}T^2 (K^{-1})$ [79]; $C_p(T) = 1.57 - 2.21 \times 10^{-3}T + 8.81 \times 10^{-6}T^2 (J/kgK)$ [79].
<u>орто-толуидин</u>	$\alpha(T) = 6.2 \times 10^{-4} + 6.84 \times 10^{-7}T (K^{-1})$ (из данных по плотности) [71]; $C_p(T) = 0.922 + 3.8 \times 10^{-3}T (J/kgK)$ [80].
<u>этанол</u>	$\alpha = 1.098 \times 10^{-3} K^{-1}$ [81]; $C_p(T) = 2.7 - 0.0097T + 2.93 \times 10^{-5}T^2 (J/kgK)$ [82].
<u>салол</u>	$\alpha = 7.95 \times 10^{-4} K^{-1}$ [83]; $C_p(T) = 0.826 + 2.3 \times 10^{-3}T (J/kgK)$ [84].
<u>глицерин</u>	$\alpha = 4.83 \times 10^{-4} K^{-1}$ [25]; $C_p(T) = 0.9889 + 4.7 \times 10^{-3}T (J/kgK)$ [85].
<u>дибутилфталат</u>	$\alpha = 7.96 \times 10^{-4} K^{-1}$ [86]; $C_p(T) = 1.143 + 2.2 \times 10^{-3}T (J/kgK)$ [87].
<u>пропиленгликоль</u>	$\alpha(T) = 2.467 \times 10^{-6}T - 2.895 \times 10^{-5} (K^{-1})$ (из данных по плотности) [88]; $C_p(T) = 2.545 - 8.2 \times 10^{-3}T + 2.75 \times 10^{-5}T^2 (J/kgK)$ [89].
<u>пропиленкарбонат</u>	$\alpha(T) = 6.79 \times 10^{-4} + 9.51 \times 10^{-7}T (K^{-1})$ (из данных по плотности) [76]; $C_p(T) = 1.688 - 1.95 \times 10^{-3}T + 6.02 \times 10^{-6}T^2 (J/kgK)$ [90].
<u>орто-терфенил</u>	$\alpha = 7.49 \times 10^{-4} K^{-1}$ [91]; $C_p(T) = 0.783 + 2.76 \times 10^{-3}T (J/kgK)$ [92].

3.3. Сравнение теоретической оценки отношения Ландау – Плачека и экспериментально полученной температурной зависимости

На Рис. 20 приведена экспериментально полученная температурная зависимость отношения интегральных интенсивностей (символы) совместно с теоретической оценкой (черная кривая), посчитанной в соответствии с (1.3.2) для случая α -пиколина. Использование выражения (1.3.2) приводит к функциональному описанию температурного поведения отношения Ландау – Плачека. Для определения абсолютной величины отношения интенсивностей при заданной температуре необходимо знать значение коэффициента, связывающего левую и правую части выражения (1.3.2). Как изложено в [59], точный расчет этого коэффициента (La) является крайне сложной задачей и из различных оценок его значение, как правило, принимают близким к 1.5.

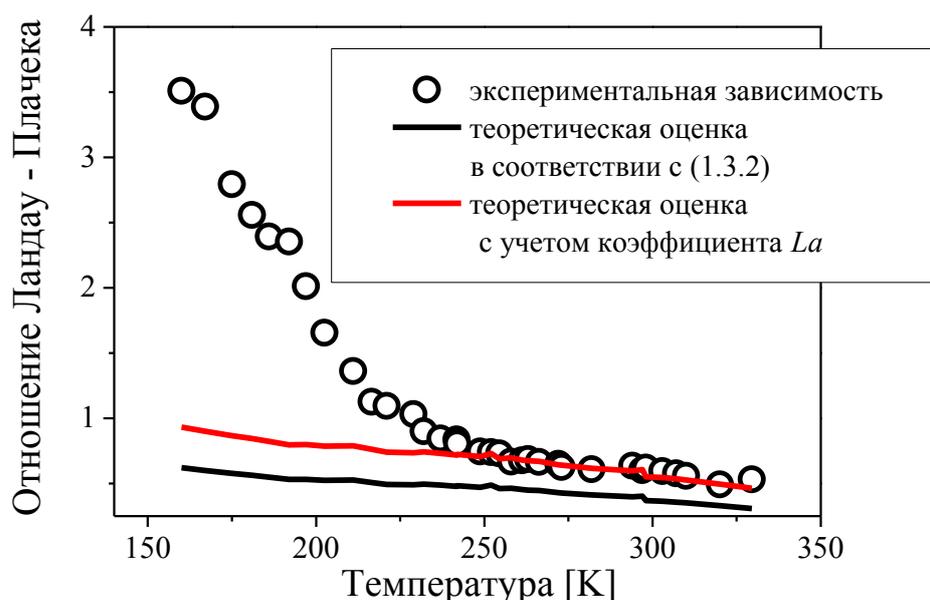


Рис. 20. Сравнение теоретической оценки отношения Ландау – Плачека и экспериментально полученной температурной зависимости для случая α -пиколина.

Как видно из представленных на Рис. 20 зависимостей, в области высоких температур функциональное поведение экспериментальной кривой с хорошей точностью совпадает с теоретической оценкой (символы и черная линия,

соответственно). Исходя из этого, в настоящем исследовании величины коэффициента La была выбрана таким образом, чтобы вычисленная теоретическая оценка численно совпадала с экспериментально измеренным значением величины R_{LP} в высокотемпературной области, где совпадает функциональное поведение двух зависимостей. В случае α -пиколина, представленном на Рис. 20, коэффициент La , связывающий левую и правую часть выражения (1.3.2), был принят равным 1.7. Скорректированная теоретическая температурная зависимость отношения Ландау – Плачека, полученная после учета обсуждаемого коэффициента, показана на Рис. 20 красной кривой.

Как следует из Рис. 20, при охлаждении исследуемой жидкости, начиная с некоторой температуры, величина отношения Ландау – Плачека, полученная из эксперимента, перестает следовать теоретической оценке $R_{LP}^{theor}(T)$ и демонстрирует существенно более резкое возрастание. Для остальных материалов, рассмотренных в настоящем исследовании, поведение экспериментальной кривой по сравнению с теоретическим предсказанием повторяет случай пиколина. На Рис. 21 показано сравнение результата, полученного из анализа интенсивности компонент бриллюэновского спектра, с теоретической оценкой для оставшихся девяти жидкостей. При вычислении теоретической температурной зависимости отношения Ландау – Плачека были использованы следующие значения коэффициента La : 1.65 для толуола, 2.2 для орто-толуидина, 2.47 для этанола, 1.4 для салола, 4 для глицерина, 2.5 для дибутилфталата, 2.7 для орто-терфенила, 1.6 для пропиленкарбоната и 5.9 для пропиленгликоля. Экспериментально определенное из проведенного сравнения значение коэффициента La находится в разумном согласии с имеющейся оценкой для большинства исследованных материалов. Для восьми жидкостей из десяти его значение не превышает 2.7. В случае глицерина и пропиленгликоля значение La несколько выше. Причина, по которой для этих веществ обсуждаемый коэффициент имеет большее значение, не ясна. Однако

стоит отметить, что в отличие от остальных рассмотренных материалов глицерин и пропиленгликоль являются соответственно трехатомным и двухатомным спиртами.

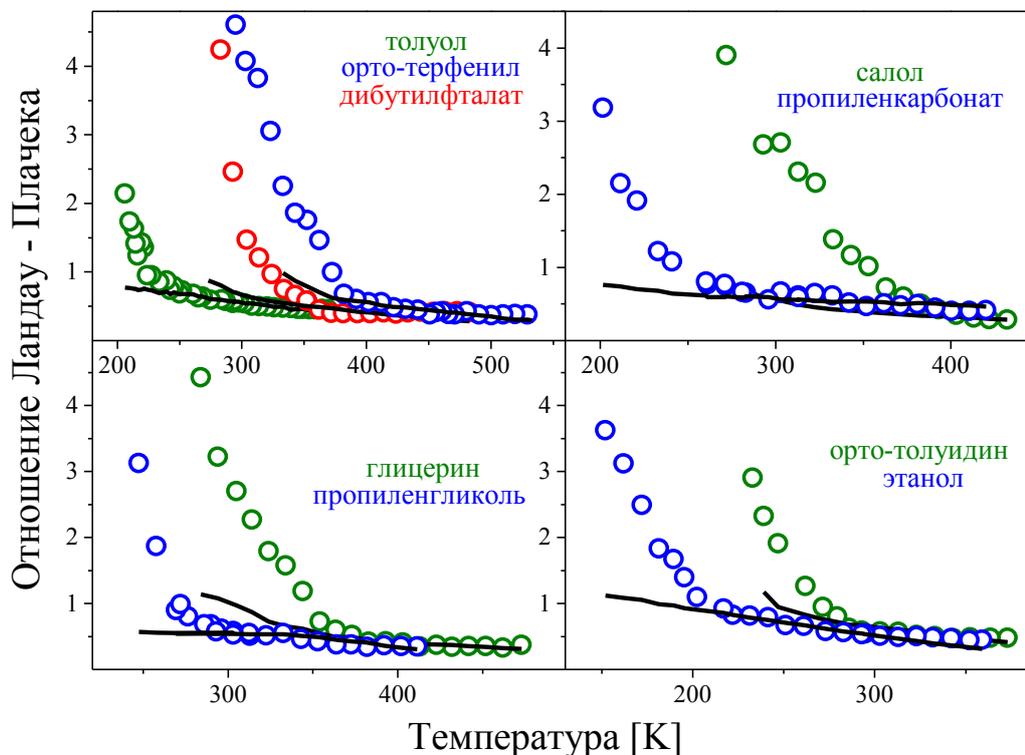


Рис. 21. Сравнение теоретических оценок отношения Ландау – Плачека и экспериментально полученных температурных зависимостей.

Для более детального сравнения результатов эксперимента с теоретическим предсказанием, а также для определения температуры, начиная с которой экспериментальная зависимость отношения Ландау – Плачека начинает отклоняться от теоретической оценки, удобно рассмотреть величину ΔR_{LP} , являющуюся разницей между экспериментально определенным значением R_{LP} и оценкой R_{LP}^{theor} , $\Delta R_{LP} = R_{LP}(T) - R_{LP}^{theor}(T)$. На Рис. 22 приведена величина ΔR_{LP} как функция приведенной температуры T/T_A для всех изученных жидкостей.

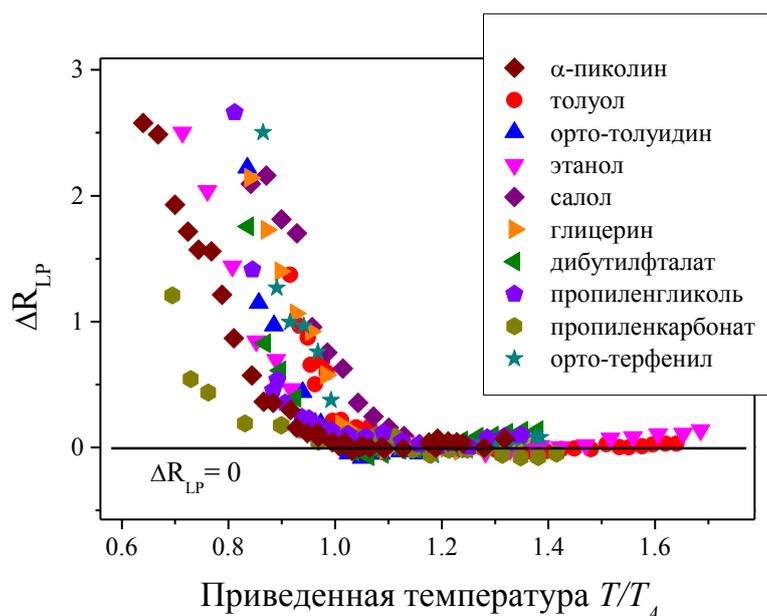


Рис. 22. Зависимость величины ΔR_{LP} от приведенной температуры T/T_A для всех изученных материалов.

Используемые на Рис. 22 значения температур T_A , полученные из деривативного анализа имеющихся в литературе данных по вязкости и времени релаксации, представлены ниже:

<u>α-пиколин</u>	$T_A = 250 \text{ K}$ [9].
<u>толуол</u>	$T_A = 225 \text{ K}$ из деривативного анализа данных по рассеянию света [93].
<u>орто-толуидин</u>	$T_A = 279 \text{ K}$ из деривативного анализа данных по времени релаксации [94].
<u>этанол</u>	$T_A = 213 \text{ K}$ из деривативного анализа данных по вязкости [23].
<u>салол</u>	$T_A = 348 \text{ K}$ [6].
<u>глицерин</u>	$T_A = 350 \text{ K}$ [68].
<u>дибутилфталат</u>	$T_A = 350 \text{ K}$ из деривативного анализа данных по вязкости [95].
<u>пропиленгликоль</u>	$T_A = 305 \text{ K}$ из деривативного анализа данных по времени релаксации [96].

пропиленкарбонат $T_A = 290 \text{ K}$ [6].

орто-терфенил $T_A = 387 \text{ K}$ из деривативного анализа данных по времени релаксации [97].

Отметим, что в случае орто-терфенила наблюдался существенный разброс в значениях температуры T_A , определенной из различных источников. Согласно работе [98] $T_A = 455 \text{ K}$. Детальный же анализ различных данных, полученных для случая орто-терфенила, проведенный в ходе настоящей работы, приводит к следующим результатам: $T_A = 386 \text{ K}$ (из деривативного анализа данных по времени релаксации, представленных в [99]), $T_A = 382 \text{ K}$ (из деривативного анализа данных по времени релаксации, представленных в [100]), $T_A = 387 \text{ K}$ (из деривативного анализа данных по времени релаксации, представленных в [97]). В качестве значения температуры T_A , используемого в настоящем исследовании, был взят результат анализа данных, представленных в [97].

Как видно из Рис. 22 величина ΔR_{LP} близка к нулю при высоких температурах вплоть до некоторой температуры, близкой к температуре T_A , что свидетельствует о совпадении эксперимента и теоретической оценки внутри этого высокотемпературного интервала. При более низких температурах наблюдается существенное увеличение ΔR_{LP} , отражающее тот факт, что экспериментально полученная зависимость начинает отклоняться от теоретической кривой. Такой характер температурного поведения величины ΔR_{LP} имеет место для всех десяти исследованных жидкостей.

Для более точного определения температуры, при которой зависимость $\Delta R_{LP}(T)$ начинает отклоняться от теоретического предсказания, был проведен следующий анализ. Из описания высокотемпературного участка $\Delta R_{LP}(T)$ (значения $\Delta R_{LP}=0$) и низкотемпературного (температуры ниже T_A на 40–60 К) линейными функциями была определена температура, обозначенная T_{br} и соответствующая температуре пересечения линий. В результате проведенного анализа нами были получены следующие значения температур T_{br} : 250 К для

случая α -пиколина, 255 К для случая толуола, 281 К для случая орто-толуидина, 219 К для случая этанола, 402 К для случая салола, 366 К для случая глицерина, 355 К для случая дибутилфталата, 398 К для случая орто-терфенила, 287 К для случая пропиленкарбоната и 308 К для случая пропиленгликоля.

Для большинства рассмотренных материалов полученное из анализа экспериментальных результатов значение температуры T_{br} близко к оценке для температуры T_A , полученной из литературного анализа. Для девяти из десяти рассмотренных жидкостей величина T_{br}/T_A составляет 1 ± 0.06 . Лишь в случае салола значение температуры T_{br} заметно превышает температуру T_A . Мы полагаем, что причиной такого различия может быть неточность при оценке температуры T_A , проведенной на основании экспериментальных данных, представленных в работе [6]. Более подробно вопрос о значении температуры перехода от аррениусовского характера релаксации к неаррениусовскому, включающий в себя случай салола, будет рассмотрен в следующей главе диссертационного исследования.

3.4. Обсуждение

В ходе исследования интенсивности рэлеевской линии спектра рассеяния по отношению Ландау – Плачека был изучен ряд стеклющихся материалов, в значительной мере отличающихся друг от друга. Среди рассмотренных веществ были как Ван-дер-Ваальсовы жидкости, так и вещества с сильными водородными связями. Кроме того, исследуемые материалы имели существенно отличающиеся параметры фрагильности, меняющиеся от $m = 52$ для случая пропиленгликоля до $m = 107$ в случае толуола. Не смотря на существенные различия в структуре и свойствах для всех жидкостей, исследованных в работе, был обнаружен общий характер поведения отношения Ландау – Плачека с температурой. В ходе сравнения экспериментально полученных температурных зависимостей изучаемой величины с теоретической оценкой, вычисленной в соответствии с теорией однородной

однокомпонентной жидкости, было обнаружено, что экспериментальный результат может быть описан существующей теорией лишь в области высоких температур. Существенный рост отношения Ландау – Плачека по сравнению с теоретическим предсказанием при охлаждении образца свидетельствует о существовании в материале бóльшего количества флуктуаций плотности, чем ожидается для однородной жидкости. Предположение о том, что молекулы стеклющейся жидкости имеют свойство объединяться в локальные структуры (кластеры), позволяет объяснить полученный результат. Формирование локальных молекулярных структур в объеме исследуемого материала должно привести к увеличению флуктуаций плотности, что отразится в росте интенсивности упруго рассеянного сигнала. Таким образом, рост отношения Ландау – Плачека по сравнению с теоретической оценкой может быть интерпретирован, как результат образования локальных молекулярных структур в окрестности температуры T_A .

Подобное увеличение интенсивности упруго рассеянного света ранее также было экспериментально обнаружено при исследовании отношения Ландау – Плачека в орто-терфениле [101]. Величина отношения интегральных интенсивностей, полученная в настоящем исследовании, находится в хорошем согласии с результатами работы [101] внутри общего для обоих экспериментов температурного интервала. В работе [101] наблюдаемое увеличение интенсивности было объяснено в терминах образования кластеров, однако также был обсужден вопрос о возможности приготовления образца без кластеров. В таком “свободном от кластеров” образце отношение Ландау – Плачека слабо менялось как при высоких, так и при низких температурах. Однако, ни один из десяти образцов, рассмотренных в настоящем исследовании, не повторил случая орто-терфенила без кластеров, полученного в работе [101]. Все изученные жидкости демонстрируют существенное увеличение отношения Ландау – Плачека при низких температурах. Таким образом, обнаруженный рост экспериментальной зависимости по сравнению с

теоретической оценкой является универсальной особенностью стеклюющихся материалов, а не частным свойством специально приготовленного образца, содержащего кластеры [101]. Стоит также отметить, что результат, полученный в работе [101] для случая образца без кластеров является несколько сомнительным вследствие наблюдаемого уменьшения отношения Ландау – Плачека при достижении температуры 250 К. Как видно из теоретической оценки, обсуждаемая величина имеет тенденцию к увеличению при понижении температуры. В работе же [101] для образца без кластеров полученное значение падает почти до нуля при температурах ниже 250 К.

При выводе выражения (1.3.2), описывающего температурное поведение отношения Ландау – Плачека, предполагается, что двух независимых величин, давления и энтропии, достаточно для полного описания состояния системы. Наблюдаемое в эксперименте отклонение полученной зависимости от теоретической оценки означает, что пары независимых параметров становится недостаточно для такого описания в области низких температур. С целью более полной характеристики рассматриваемой системы в низкотемпературной области можно ввести третий независимый параметр, параметр порядка $z(\rho, T)$, ответственный за описание локальных молекулярных структур, образующихся в материале. Таким образом, добавочная интенсивность рэлеевской компоненты спектра, возникающая вследствие рассеяния на таких молекулярных кластерах, будет описываться следующим выражением [102]

$$I_{exc} \propto \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial z} \right)^2 \langle \delta z^2 \rangle, \quad (3.1.2)$$

где среднее значение квадрата флуктуации параметра порядка $\langle \delta z^2 \rangle$ равно

$$\langle \delta z^2 \rangle = k_B T \left(\frac{\partial \mu}{\partial z} \right)_{\rho, T, A}^{-1}. \quad (3.1.3)$$

Величина μ в выражении (3.1.3) соответствует химическому потенциалу, A – термодинамически сопряженная переменная. Используя выражения (A10) и (A11), полученные в Приложении при выводе температурной зависимости

отношения Ландау – Плачека, и воспользовавшись тем, что $\beta_s^{-1} = \rho c^2$, получим ожидаемое значение добавки ΔR_{LP} вследствие образования неоднородных структур в материале

$$\Delta R_{LP} \propto \frac{(\partial \varepsilon / \partial z)^2 (\partial \mu / \partial z)^{-1}}{(\rho \partial \varepsilon / \partial \rho)_T (\rho v^2(\omega_B))^{-1}}. \quad (3.1.4)$$

Учтя в формуле (3.1.4) слабую температурную зависимость величины ε получим выражение

$$\frac{\partial \mu}{\partial z} \propto \frac{v^2(\omega_B)}{\Delta R_{LP}}. \quad (3.1.5)$$

На Рис. 23 изображен параметр $v^2(\omega_B) / \Delta R_{LP}$, вычисленный из экспериментально полученных значений скорости звука и отношения Ландау – Плачека, как функция температуры для всех рассмотренных материалов.

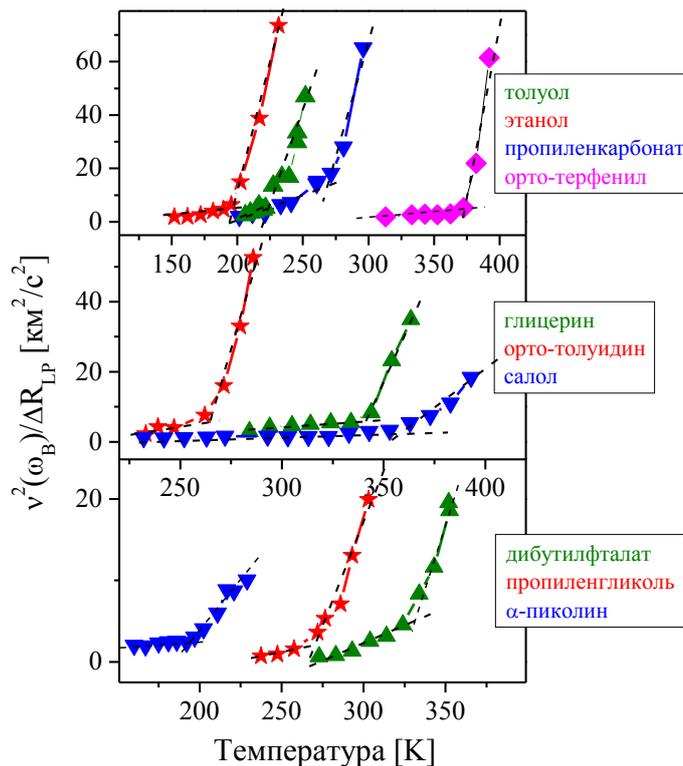


Рис. 23. Температурное поведение параметра $v^2(\omega_B) / \Delta R_{LP}$.

Во всех представленных случаях в температурном поведении обсуждаемого параметра можно выделить два участка. При высоких

температурах $\nu^2(\omega_B)/\Delta R_{LP}$ довольно резко уменьшается при охлаждении материала. Это происходит вплоть до некоторой температуры T_x . При $T < T_x$ значение обсуждаемого параметра мало и слабо меняется внутри всего температурного интервала.

В приведенной ниже Таблице 1 собраны значения температур T_A , полученные из анализа литературы, а также значения температур T_{br} и T_x , полученные из анализа экспериментальных результатов. Как видно из представленных в таблице значений, температуры T_A и T_x близки для всех материалов за исключением α -пиколина и салола.

Таблица.1. Значения температур T_A , T_{br} и T_x для десяти исследованных жидкостей

материал	$T_A(K)$	$T_{br}(K)$	$T_x(K)$
α -пиколин	250	250	190
толуол	225	255	223
орто-толуидин	279	281	261
этанол	213	219	197
салол	348	402	359
глицерин	350	366	341
дибутилфталат	350	355	333
орто-терфенил	387	398	371
пропиленкарбонат	290	287	269
пропиленгликоль	305	308	270

Анализ температурной зависимости отношения Ландау – Плачека, проведенный для десяти стеклующихся жидкостей, подтверждает гипотезу о зарождении локальных молекулярных неоднородностей в объеме стеклующегося материала при понижении температуры. Более того, результаты проведенного исследования указывают на то, что температура, при которой такие локальные структуры образуются, близка к температуре T_A , температуре

перехода от аррениусовского характера молекулярной динамики к неаррениусовскому. Таким образом, образование неоднородной структуры жидкости может служить причиной перехода от маловязкого состояния материала к высоковязкому, а температурный интервал между температурами T_A и T_x может быть интерпретирован, как переходная зона между маловязким и высоковязким состоянием стеклующейся жидкости.

Глава 4. Температурное поведение времени α -релаксации в стеклюющихся материалах.

В четвертой главе диссертации представлены и обсуждены результаты исследования релаксационного отклика в пяти стеклюющихся жидкостях (глицерин, салол, орто-терфенил, α -пиколин и дибутилфталат), полученные с использованием тандема интерферометров Фабри – Перо.

4.1. Анализ экспериментальных результатов

4.1.1 Характерный вид релаксационного спектра

Как уже было ранее сказано, интенсивность рассеянного излучения $I(\omega)$, измеренная экспериментально, связана с соответствующим спектром восприимчивости выражением $\chi''(\omega) = I(\omega)/[n(\omega)+1]$, где $n(\omega)+1$ - фактор Бозе. В таком представлении в спектре рассеянного излучения хорошо различим релаксационный пик, из анализа которого может быть определено время структурной α -релаксации. На Рис. 24 в качестве примера экспериментального спектра, получаемого с использованием тандема интерферометров Фабри – Перо, приведен спектр салола, измеренный при температуре 371 К (синяя линия).

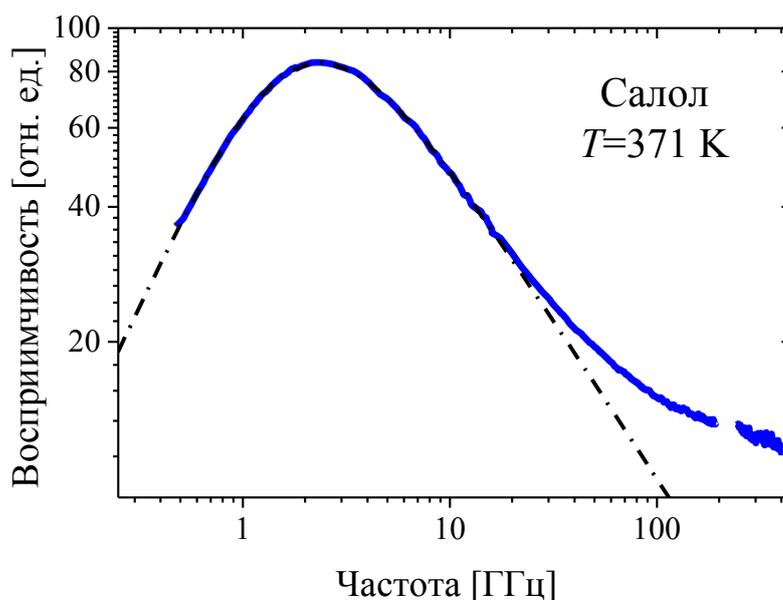


Рис. 24. Пример релаксационного спектра, экспериментально полученного с использованием тандема интерферометров Фабри – Перо.

Для получения корректной формы релаксационного пика каждый экспериментально измеренный спектр в ходе анализа был скорректирован на функцию пропускания спектрометра, измеренную с использованием альтернативного рассеивающего канала по спектру фотолюминесценции родамина 6G, растворенного в этаноле. Точное соблюдение эквивалентности оптических путей при измерении рассеянного излучения, приходящего с исследуемого образца, и сигнала, поступающего в спектрометр после рассеяния на кювете с родамином, а также подбор оптимальной концентрации красителя, обеспечивающий одинаковое распространение лазерного излучения в обоих рассеивающих объемах, позволили избавиться от артефактов, проявлявшихся в спектрах рассеяния вследствие паразитной интерференции на оптических элементах спектрометра.

При понижении температуры образца позиция релаксационного максимума существенно смещается в низкочастотную область. Для проведения корректного анализа измеряемого спектра область свободной дисперсии прибора подбиралась таким образом, чтобы в достаточной степени описать релаксационный максимум, как с низкочастотной, так и с высокочастотной стороны. В ходе проведенных исследований область свободной дисперсии спектрометра варьировалась от 6,8 ГГц до 500 ГГц, что соответствует изменению расстояния между зеркалами интерферометров в диапазоне от 3 миллиметров до 22 миллиметров.

Пример изменения получаемого спектра с температурой представлен на Рис. 25 для случая салола.

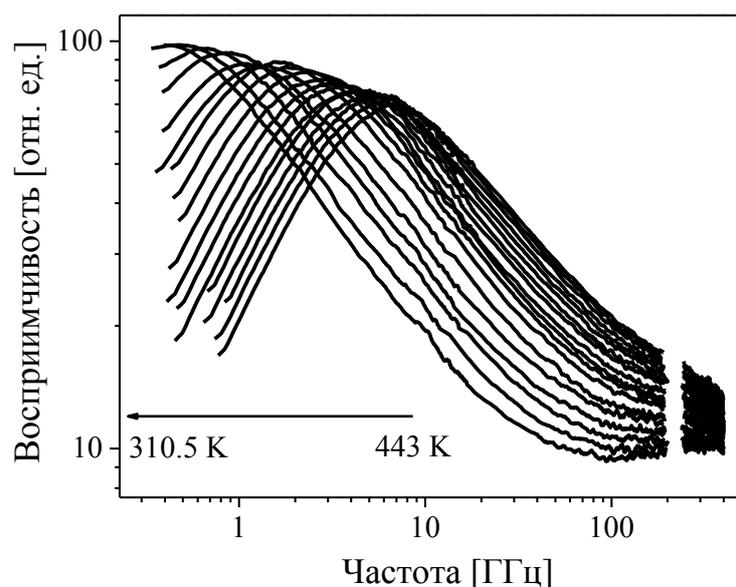


Рис. 25. Температурная динамика низкочастотных спектров, измеренных в салоле в диапазоне 310.5 К – 443 К.

4.1.2 Подгонка экспериментального спектра, определение параметров

В низкочастотном спектре салола, приведенном на Рис. 24, хорошо различим широкий релаксационный пик с максимумом на частоте порядка 2.4 ГГц. Также помимо экспериментальной кривой на Рис. 24 черной пунктирной линией показана подгонка экспериментального контура функцией Коля – Давидсона (CD) $\chi''(\omega) = \Delta\chi \operatorname{Im} \left(\frac{1}{1 + i(2\pi\omega\tau_{CD})^{\beta_{CD}}} \right)$. Из параметров подгоночного контура τ_{CD} и β_{CD} , характеризующих взвешенную позицию максимума и наклон высокочастотного края спектра, соответственно, для каждого измеренного спектра было определено значение времени α -релаксации, $\tau_{\alpha} = \beta_{CD}\tau_{CD}$ [61, р.68]. В настоящей работе оба параметра контура Коля – Давидсона, τ_{CD} и β_{CD} , служили подгоночными параметрами, варьирующимися в ходе описания экспериментального спектра аналитическим контуром. Однако часто в ходе температурного анализа релаксационных спектров параметр β_{CD} выбирают фиксированным. В частности, в работе [103], посвященной исследованию релаксационного спектра в салоле, авторы использовали фиксированное

значение $\beta_{CD} = 0.78$ внутри интересующего нас температурного интервала. Однако из-за присутствия в спектре высокочастотного минимума, меняющего свою форму с температурой и способного деформировать наклон высокочастотного края релаксационного пика, выглядит разумно использовать β_{CD} в качестве подгоночного параметра скорее, чем принимать β_{CD} равным некоторому значению внутри всего рассматриваемого температурного интервала. В ходе работы был исследован вопрос о влиянии выбора параметра β_{CD} на качество подгонки, а также на получаемое в результате подгонки значение времени релаксации. В результате этого анализа было получено, что при свободном параметре β_{CD} контур Коль – Давидсона заметно лучше описывает экспериментальный спектр, однако, на значениях τ_α выбор способа подгонки отражается несущественно.

На Рис. 26 приведены в аррениусовском представлении температурные зависимости времени релаксации для случая салола, полученные из подгонки экспериментально спектра контуром Коль – Давидсона с фиксированным значением β_{CD} равным 0.78 (красные символы) и свободным β_{CD} , варьирующемся в диапазоне 0.72 – 0.84 внутри изученного интервала температур (черные символы).

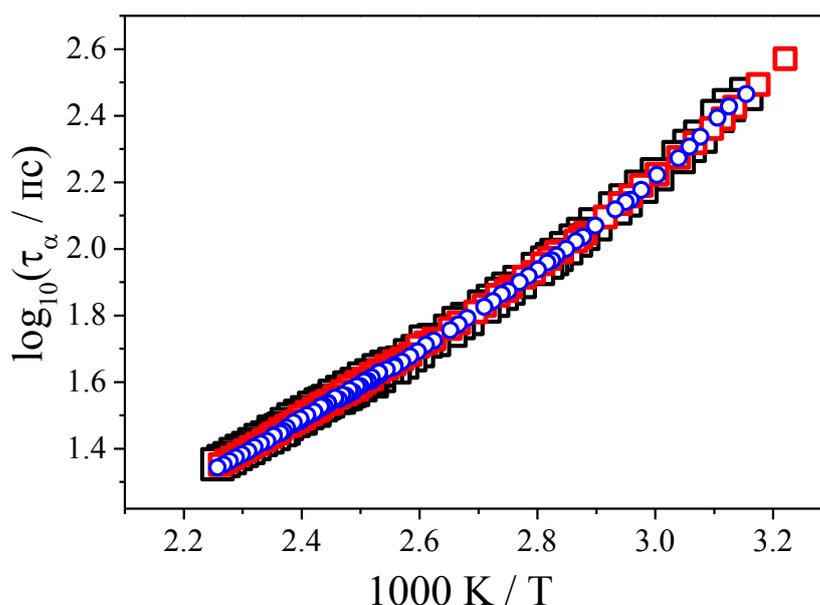


Рис. 26. Температурное поведение времени α -релаксации в салоле

Поскольку измерения в настоящем исследовании были проделаны с очень подробным температурным шагом (расстояние между соседними точками 1 – 2 К), часть экспериментальных точек не показана на рисунке. Как видно из приведенного рисунка, полученные результаты для $\tau_\alpha(T)$ совпадают с хорошей точностью.

При анализе экспериментально измеренного релаксационного спектра необходимо знать параметры подгоночного контура для получения величины времени α -релаксации. Однако, если интересоваться не абсолютным значением τ_α , а особенностями функционального поведения температурной зависимости $\tau_\alpha(T)$, то вместо величины $\tau_\alpha = \beta_{CD} \tau_{CD}$ может быть рассмотрена величина, равная обратному значению частотной позиции релаксационного максимума, $\tau_\alpha^{eff} = 1/\omega_{Max}$. На Рис. 26 для сравнения функционального поведения $\tau_\alpha(T)$ и $\tau_\alpha^{eff}(T)$ синими символами приведена также температурная зависимость обратной позиции максимума релаксационного пика, отмасштабированная делением на фактор 6.7 для совпадения абсолютных значений рассматриваемых величин. Как видно из представленного сравнения, зависимость $\tau_\alpha^{eff}(T)$ с хорошей точностью повторяет температурные изменения времени α -релаксации и может быть использована для исследования температурных особенностей релаксационного отклика.

Приведенные результаты сравнения различных зависимостей, отражающих температурную динамику времени α -релаксации, справедливы для всех исследованных в работе стеклюющихся жидкостей. Все дальнейшие результаты будут представлены для значений времен релаксации $\tau_\alpha = \beta_{CD} \tau_{CD}$, полученных из подгонки экспериментального спектра контуром Коль – Давидсона со свободным значением параметра β_{CD} .

4.1.3 Температурные зависимости времени α -релаксации, полученные из анализа экспериментальных спектров

На Рис. 27 в аррениусовском представлении символами приведены температурные зависимости времени α -релаксации, полученные из анализа экспериментальных спектров рэлеевского рассеяния для пяти исследованных жидкостей: салола, орто-терфенила, α -пиколина, глицерина и дибутилфталата.

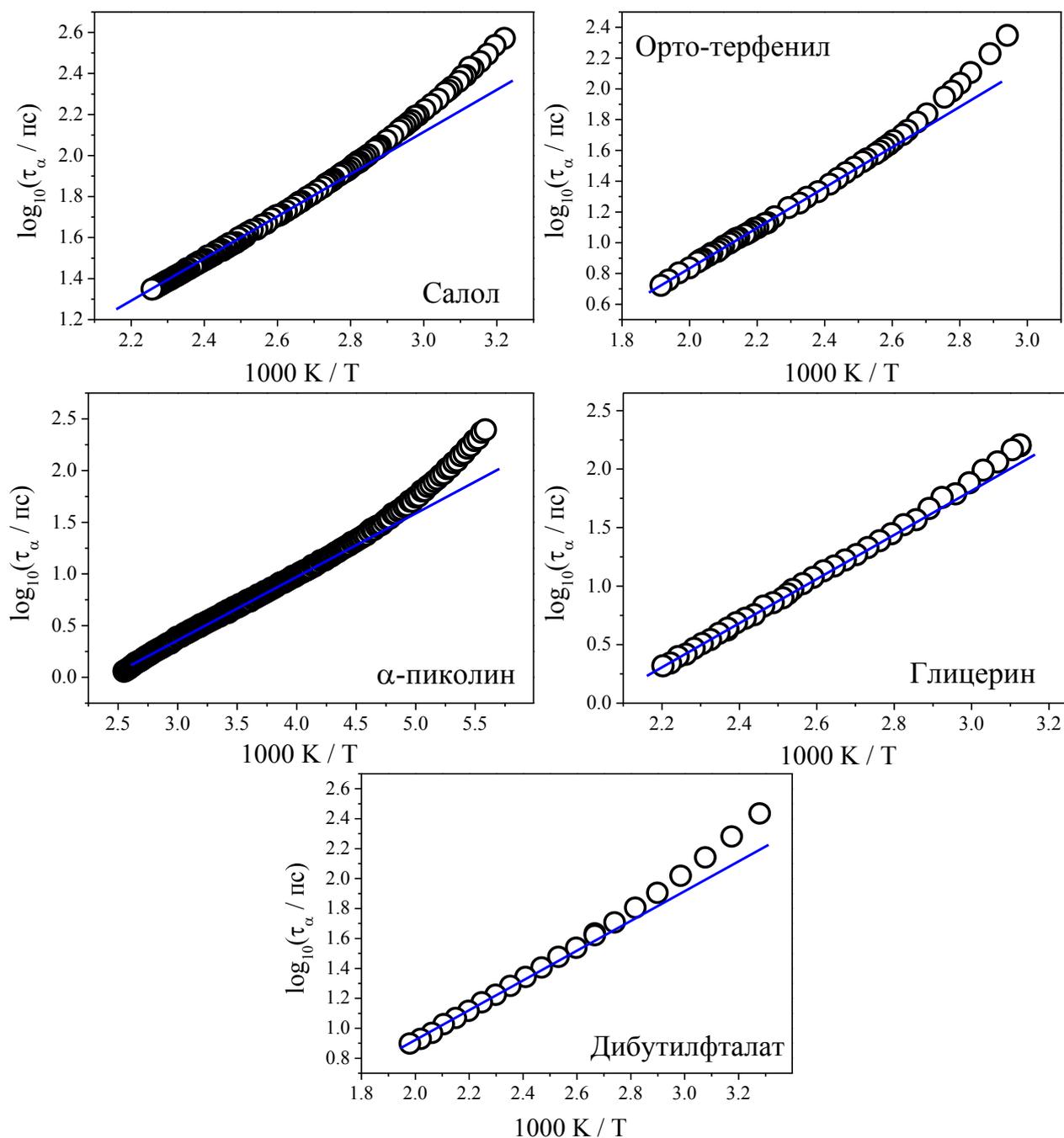


Рис. 27. Температурная зависимость времени α -релаксации для исследованных жидкостей.

Для трех из пяти рассмотренных материалов (салола, орто-терфенила и α -пиколина) экспериментальные данные получены с температурным шагом 1-2 К между соседними точками с целью последующего подробного анализа резкости перехода от аррениусовского поведения $\tau_\alpha(T)$ к неаррениусовскому. Также для этих жидкостей набрана довольно большая статистика экспериментальных данных при каждой из рассмотренных температур. Суммарно в ходе исследования было получено и проанализировано 194, 197 и 556 спектра в случае салола, орто-терфенила и α -пиколина, соответственно. В случае же дибутилфталата и глицерина шаг измерений был выбран несколько более крупным.

Термоактивационный закон, используемый для описания температурного поведения вязкости и времени релаксации для маловязких жидкостей в используемых на Рис. 27 координатах является линейной функцией. Для каждого из рассмотренных материалов на Рис. 27 закон Аррениуса показан синей линией. Как видно из сравнения представленных результатов, экспериментально полученные кривые следуют аррениусовскому закону лишь в высокотемпературной области. Начиная же с некоторой температуры, зависимости $\tau_\alpha(T)$ переходят к более резкому неаррениусовскому поведению. Для хрупких материалов, таких, как, например, пиколин и орто-терфенил, переход к неаррениусовскому поведению проявляется довольно ярко. В случае же глицерина, являющегося сильной жидкостью, на всем представленном температурном интервале поведение $\tau_\alpha(T)$ выглядит близким к термоактивационному. Однако даже в этом материале низкотемпературный край экспериментальной зависимости показывает более резкий по сравнению с аррениусовским рост.

4.2. Деривативный анализ

4.2.1. Дифференцирование экспериментально полученных зависимостей. Сравнение двух процедур сглаживания

С целью определения температуры перехода от аррениусовского характера поведения температурной зависимости времени релаксации к неаррениусовскому был проведен деривативный анализ полученных температурных зависимостей. Суть деривативного анализа [6, 24] состоит в дифференцировании экспериментально полученной температурной зависимости времени релаксации $(d \log \tau_{\alpha} / d(1000/T))^{-1/2}$ с целью более детального исследования области перехода. Важным моментом, существенно усложняющим проведение указанной процедуры, является то, что дифференцирование экспериментальных данных является математически некорректно поставленной задачей. Чем меньше температурный шаг между соседними экспериментальными точками в анализируемой кривой, тем более “шумной” будет получаемая производная. Это не является существенной проблемой в случае, когда интерес составляет лишь оценка температуры перехода между различными температурными режимами. Для этой задачи достаточно располагать экспериментальными данными с довольно большим температурным шагом. Так анализ температурной зависимости, полученной в случае дибутилфталата (интервал между соседними экспериментальными точками составлял 10 К) не требовал дополнительных процедур сглаживания данных. В случае же когда помимо значения температуры T_A требуется также получить информацию о резкости перехода, необходимо более детальное рассмотрение переходной области и, как следствие, более подробные экспериментальные данные. При этом необходимо найти оптимум в величине температурного интервала, по которому производится дифференцирование, чтобы с одной стороны не потерять часть необходимой информации, а с другой получить результат требуемой точности.

Для случая трех из пяти исследованных жидкостей (данные в салоле, орто-терфениле и α -пиколине были получены с шагом 1-2 К) анализ экспериментальных данных требовал дополнительной процедуры сглаживания в ходе дифференцирования. При проведении деривативного анализа температурных зависимостей времени релаксации в этих материалах, было рассмотрено два различных способа взятия производной. В соответствии с первым методом дифференцирование экспериментальной зависимости было произведено после сглаживания экспериментальных точек внутри некоторого температурного интервала ΔT . При использовании второго метода экспериментальные данные были разбиты на несколько наборов, внутри которых было произведено дифференцирование. После взятия производной результаты, полученные при дифференцировании разных наборов, были сглажены между собой. Рассмотрим более подробно оба метода.

На Рис. 28(а) приведена иллюстрация первого метода взятия производной. Вокруг каждой экспериментальной точки, измеренной при температуре T_i , был выбран интервал $\pm \Delta T$, внутри которого была проведена линейная интерполяция экспериментальной зависимости. Если при некоторой температуре с целью улучшения статистики в ходе эксперимента было измерено несколько экспериментальных точек, то каждая из них независимо вносила свой вклад в линейную подгонку выбранного участка температурной зависимости. Из параметров линейной функции было определено “взвешенное” значение времени релаксации при данной температуре T_i , которое далее было использовано для анализа. После проведения указанной процедуры для каждой измеренной температуры полученная “взвешенная” температурная зависимость $\tau_\alpha(T)$ была продифференцирована. При этом температурный интервал между соседними точками в анализируемой зависимости в ходе дифференцирования совпадал с температурным шагом проведенных измерений и составлял 1-2 К.

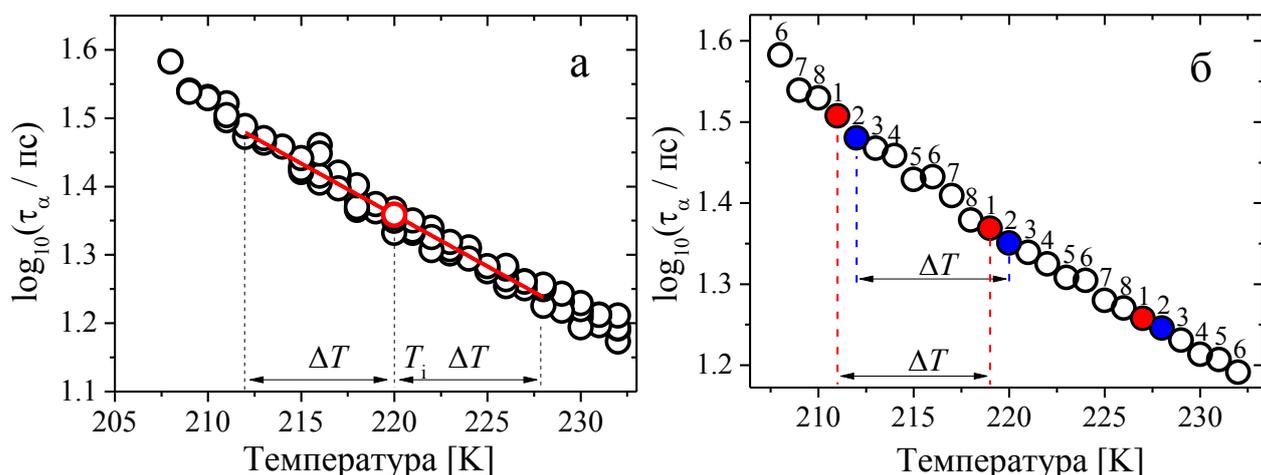


Рис. 28. Иллюстрация различных способов взятия производной от экспериментальных данных: а) первый метод взятия производной; б) второй метод взятия производной. Описание методов изложено в тексте.

На части (б) Рис. 28 проиллюстрирован второй метод дифференцирования. Экспериментальные данные, измеренные при одинаковых температурах, были усреднены между собой, после чего полная температурная зависимость $\tau_{\alpha}(T)$ была разбита на несколько наборов экспериментальных данных $\tau_{ai}(T)$ с равными температурными интервалами ΔT между соседними точками, как показано на рисунке. Каждый из наборов $\tau_{ai}(T)$ был продифференцирован независимо от других, после чего все результаты дифференцирования были объединены в одну зависимость. Результирующая зависимость $(d \log \tau_{\alpha} / d(1000/T))^{-1/2}$ была сглажена внутри температурного интервала ΔT для получения конечного результата анализа.

В ходе обеих процедур дифференцирования были рассмотрены различные значения температурного интервала ΔT , внутри которого производилось сглаживание. Были рассмотрены случаи температурного интервала ΔT равного двум, четырем и восьми градусам.

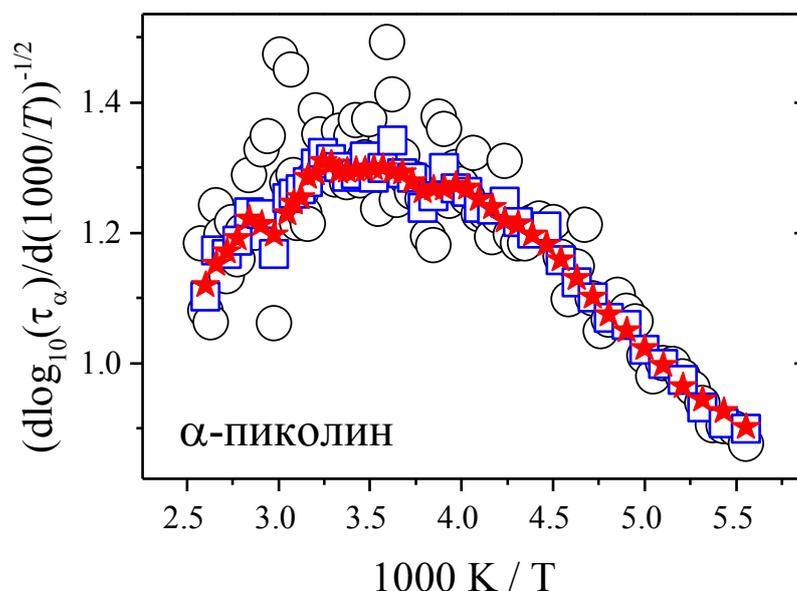


Рис. 29. Результаты деривативного анализа, полученные для случая α -пиколина в соответствии со вторым методом взятия производной. Круги, квадраты и звездочки соответствуют $\Delta T = 2$ К, $\Delta T = 4$ К и $\Delta T = 8$ К, соответственно.

При увеличении ΔT итоговая температурная зависимость $(d \log \tau_{\alpha} / d(1000/T))^{-1/2}$ становилась все более гладкой, как продемонстрировано на Рис. 29 на примере результатов, полученных для α -пиколина в соответствии со вторым методом дифференцирования. При этом, как видно из представленного рисунка, общий ход получаемых зависимостей оставался одинаковым для различных значений ΔT .

На Рис. 30 приведено сравнение результатов деривативного анализа, проведенного в соответствии с первым и вторым методами для случая пиколина. Для обеих представленных кривых анализ был произведен с величиной температурного интервала ΔT равного 8 К. Как видно из приведенной иллюстрации, обе процедуры приводят в целом к одинаковым результатам и могут считаться эквивалентными в рамках настоящего исследования.

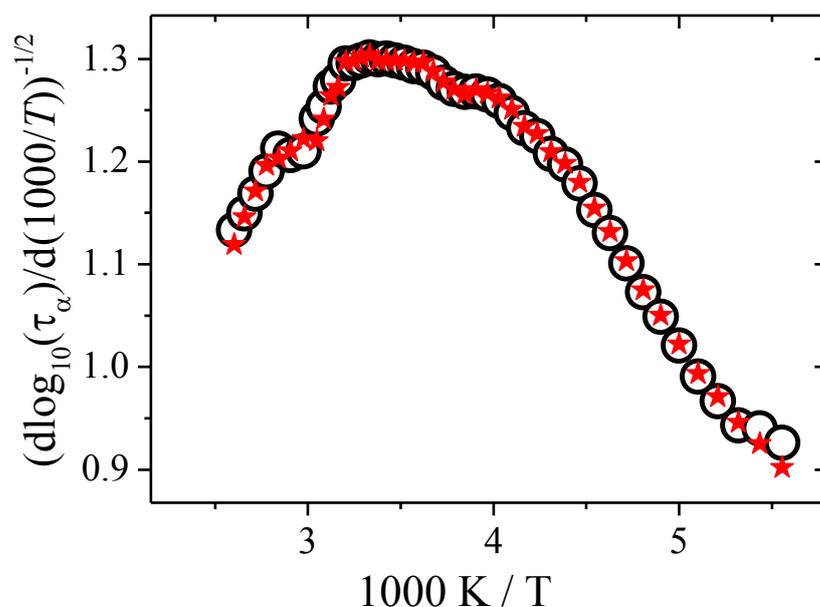


Рис. 30. Сравнение двух методов взятия производной на примере α -пиколина для $\Delta T = 8$ К. Красные и черные символы соответствуют результатам, полученным с использованием первого и второго методов, соответственно.

Результаты деривативного анализа, которые будут представлены далее для случаев салола, орто-терфенила, α -пиколина и глицерина, были получены в соответствии со вторым методом взятия производной. Как отмечалось ранее, случай дибутилфталата не требовал дополнительных процедур сглаживания. Результат $(d \log \tau_{\alpha} / d(1000/T))^{-1/2}$ для этой жидкости был получен непосредственным дифференцированием измеренной температурной зависимости $\tau_{\alpha}(T)$.

4.2.2. Результаты деривативного анализа

4.2.2.1 Салол.

Результат деривативного анализа экспериментальных данных времени релаксации, полученный для случая салола, представлен на Рис. 31 символами. Для более наглядного представления результатов на рисунке приведены прореженные данные. В представленной температурной зависимости хорошо различим переход от аррениусовского характера поведения (горизонтальный

участок при высоких температурах) к неаррениусовскому (низкотемпературный спад). Линейные подгонки высокотемпературного и низкотемпературного участков кривой $(d \log \tau_\alpha / d(1000/T))^{-1/2}$ также показаны на рисунке. Значение температуры перехода от аррениусовского поведения к неаррениусовскому может быть оценено из пересечения линейных подгонок. Для случая салола эта оценка приводит к значению T_A , равному 401 К.

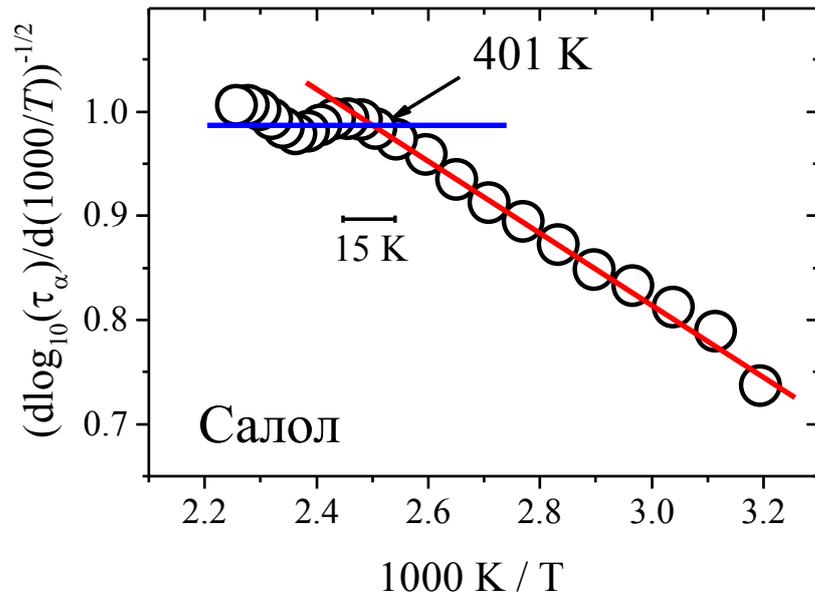


Рис. 31. Результат деривативного анализа для случая салола. В области перехода от аррениусовского характера к неаррениусовскому указан масштабный интервал, равный 15 К.

Результат проведенного анализа существенно превышает оценку температуры T_A , полученную из анализа данных, приведенных в работе [6] ($T_A^{lit} \approx 348 \text{ К}$). Это несоответствие может быть вызвано недостаточной точностью литературной оценки $T_A^{lit} \approx 348 \text{ К}$, поскольку та же экспериментальная группа в работе [23] описывала диэлектрические данные, полученные в салоле, законом Фогеля – Фулчера - Таммана вплоть до 420 К. С другой стороны, полученное значение температуры T_A идеально согласуется с температурой, при которой наблюдается аномальное возрастание отношения Ландау – Плачека – $T_{br(\text{салол})} \approx 402 \text{ К}$ (Глава 3). Таким образом, совпадение температур T_A и T_{br} , полученных в настоящем исследовании для случая салола,

позволяет заключить, что и для этого материала существует связь между температурой T_A и увеличением величины отношения Ландау – Плачека, которая может быть интерпретирована, как формирование локальных молекулярных структур при температуре T_A .

4.2.2.2 Орто-терфенил

В случае орто-терфенила также отчетливо видна смена режимов в температурной зависимости времени α -релаксации, которая согласно проведенной оценке происходит при температуре ~ 408 К (Рис. 32).

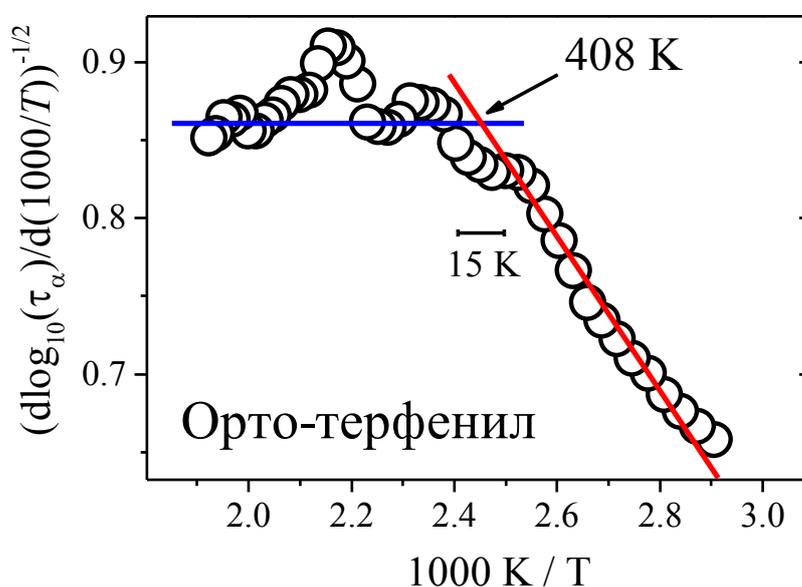


Рис. 32. Результат деривативного анализа для случая орто-терфенила. В области перехода от аррениусовского характера к неаррениусовскому указан масштабный интервал, равный 15 К.

Полученное значение температуры перехода несколько превышает литературную оценку ($T_A^{lit} \approx 387$ К [97]), однако, довольно хорошо совпадает с температурой, полученной при исследовании отношения Ландау – Плачека, $T_{br(орто-терфенил)} \approx 398$ К.

4.2.2.3 α -пиколин

Результат, полученный для α -пиколина, приведен на Рис. 33. Как и в других рассмотренных жидкостях при температуре T_A , равной для этого

материала согласно проведенной оценке 250 К, наблюдается выполаживание рассматриваемой кривой, указывающее на переход к аррениусовскому режиму исследуемой зависимости. Полученное значение температуры T_A совпадает как с литературной оценкой, полученной в [9] ($T_A^{lit} \approx 250$ К), так и с температурой T_{br} . Однако в отличие от других жидкостей α -пиколин демонстрирует еще одну более высокотемпературную особенность при температуре около 315 К (Рис. 33). Подобное высокотемпературное отклонение от аррениусовского закона ранее уже наблюдалось в этаноле и 1-пропаноле в работе [23] и в пропиленкарбонате в работе [104], проведенной с использованием метода диэлектрической спектроскопии, однако, ни в одной из этих работ не было объяснено.

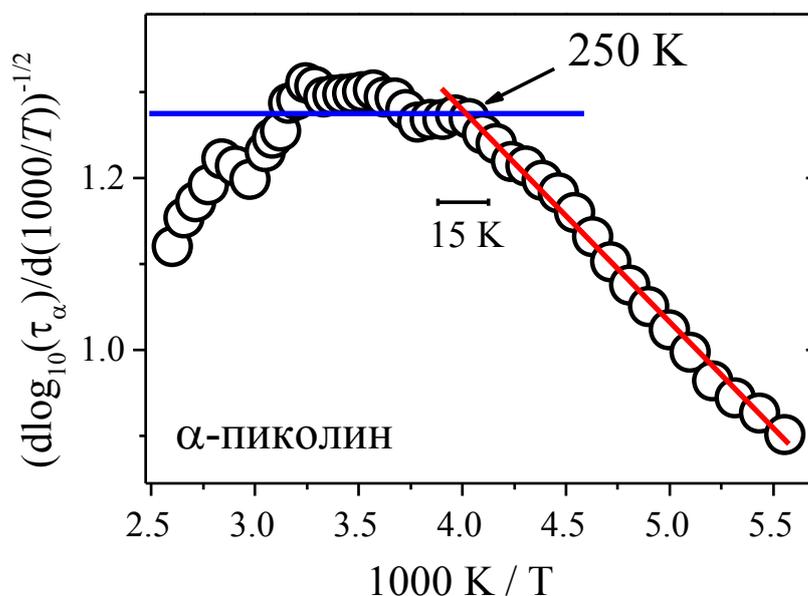


Рис. 33. Результат деривативного анализа для случая α -пиколина. В области перехода от аррениусовского характера релаксации к неаррениусовскому указан масштабный интервал, равный 15 К.

Важно отметить, что высокотемпературная особенность, полученная в α -пиколине, не является частным свойством одного конкретно взятого образца. Отклонение от аррениусовского закона при температуре 315 К было получено в ходе исследования различных образцов, приготовленных из материалов, взятых

из различных источников. Также исследовались образцы, приготовленные как с применением дегазации, так и недегазированные. Все рассмотренные образцы демонстрировали одинаковое поведение $(d \log \tau_\alpha / d(1000/T))^{-1/2}$ внутри всего исследованного температурного диапазона. Отметим, что в работе [105] дегазация пиколина влияла существенным образом на температурное поведение вязкости. Известно, что вязкость однозначно связана с релаксационной динамикой и может также быть использована для исследования особенностей стеклующихся жидкостей. Полученный же в настоящей работе результат свидетельствует о том, что изучение поведения времени релаксации, несущего информацию о свойствах материала на масштабе одной молекулы и не зависящего от способа приготовления образца, является более точным инструментом для изучения микроскопических свойств материала, чем реологические исследования.

На Рис. 33 приведен суммарный для трех различных образцов результат. Вследствие объединения результатов трех независимых экспериментов статистический шум в представленной температурной зависимости производной для случая пиколина значительно меньше по сравнению с двумя ранее обсужденными жидкостями. Как и в случае салола, на Рис. 33. для более удобного рассмотрения представлен “прореженный” результат $(d \log \tau_\alpha / d(1000/T))^{-1/2}$.

Вопрос о том, является ли высокотемпературное отклонение $\tau_\alpha(T)$ от термоактивационного поведения общей характеристикой всех стеклующихся материалов или же частным свойством некоторых из них, выглядит очень интересным и требует дальнейшего исследования. Сейчас же стоит лишь отметить, что в случае α -пиколина в ходе измерений был доступен более широкий высокотемпературный интервал по сравнению с салолом и орто-терфенилом, измерения в которых были ограничены температурой воспламенения материалов (flash point).

4.2.2.4 Глицерин

Результат деривативного анализа, проведенного для случая глицерина, представлен на Рис. 34. Рассеянный неупругий сигнал при работе с этой стеклующейся жидкостью вследствие малости дипольного момента молекул глицерина был существенно слабее по сравнению со всеми другими исследованными материалами. Более того, глицерин является представителем материалов, характеризующихся невысоким индексом фрагильности ($m_{\text{глицерин}} = 53$ [13]), что определяет для этого вещества более слабое отклонение зависимости $\tau_{\alpha}(T)$ от высокотемпературного термоактивационного поведения по сравнению с фрагильными жидкостями. По этой причине эффекты в производной $(d \log \tau_{\alpha} / d(1000/T))^{-1/2}$ при температуре T_A являются более слабыми и требуют повышенной точности для экспериментально определенной величины $\tau_{\alpha}(T)$. Для получения корректного значения времени α -релаксации было необходимо проведение длительных измерений при каждой исследуемой температуре. Из проведенного анализа, результат которого представлен на Рис. 34, было получено значение температуры $T_A=366$ К, довольно близкое к теоретической оценке $T_A^{\text{lit}} \approx 350$ К ([68]) и совпадающее с температурой T_{br} из исследования особенностей отношения Ландау – Плачека.

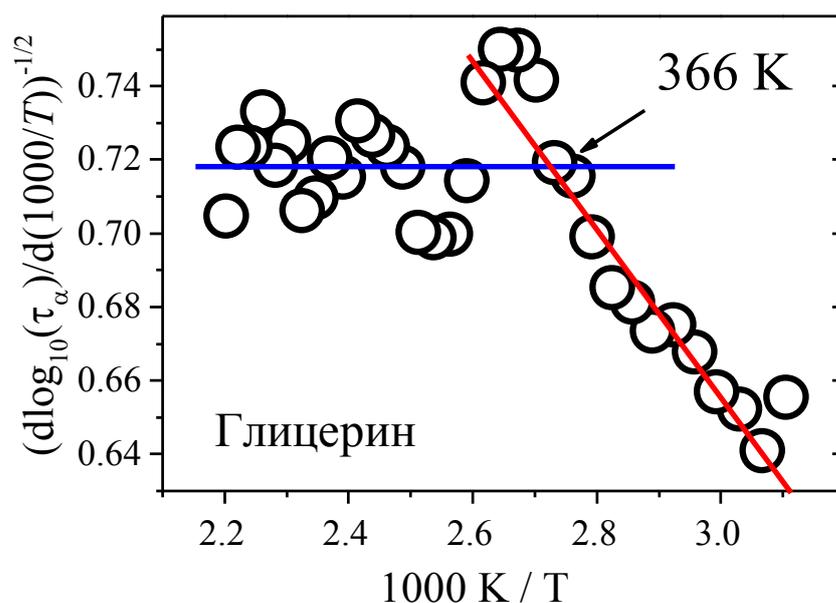


Рис. 34. Результат деривативного анализа для случая глицерина.

Важно отметить, что по причине очень слабого сигнала в глицерине данные температурной зависимости времени релаксации, позволяющие определить температуру T_A , ранее не были получены ни одной из научных групп. Таким образом, результат, полученный в настоящем исследовании для случая глицерина, является уникальным к настоящему времени.

4.2.2.5 Дибутилфталат

Температурная зависимость времени α -релаксации для случая дибутилфталата была получена с довольно крупным температурным интервалом между экспериментальными точками. По этой причине в ходе деривативного анализа не требовалось дополнительного сглаживания экспериментальных данных. В полученной зависимости $(d \log \tau_\alpha / d(1000/T))^{-1/2}$ отчетливо виден переход при температуре $T_A = 405$ К, которая довольно сильно превышает как литературную оценку $T_A^{lit} \approx 350$ К [95], так и температуру $T_{br} = 355$ К. Однако, вследствие того, что переход от аррениусовского характера релаксации к неаррениусовскому определяется из результатов, представленных на Рис. 35, однозначно и с хорошей точностью, разумно рассмотреть значение $T_A = 405$ К как наиболее достоверное.

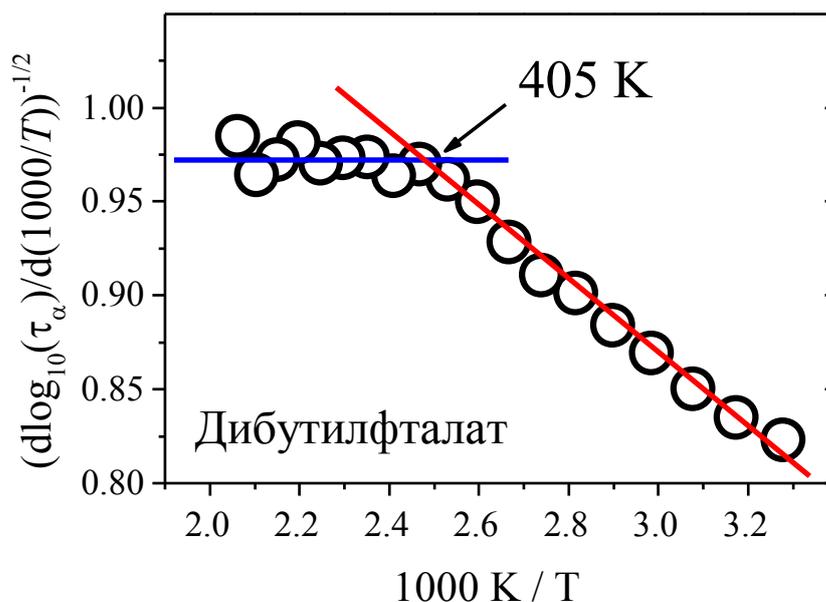


Рис. 35. Результат деривативного анализа для случая дибутилфталата.

4.3 Исследование вопроса о резкости перехода от аррениусовского поведения релаксации к неаррениусовскому

Подробные результаты, полученные в ходе деривативного анализа температурной зависимости времени α -релаксации для случаев салола, орто-терфенила и α -пиколина позволяют не только определить с хорошей точностью температуру, при которой происходит смена режимов в зависимости $\tau_\alpha(T)$, но также оценить насколько резко происходит переход от аррениусовского характера релаксации к неаррениусовскому в предположении описания неаррениусовской части кривой законом Фогеля – Фулчера - Таммана. Подобная оценка дает результат для ширины переходной области в окрестности температуры T_A , не превышающий 15 К. На Рис. 31, 32, 33 для более детальной иллюстрации резкости обсуждаемой особенности указан масштабный интервал, равный 15 К.

Вопрос о резкости перехода при температуре T_A является крайне важным по следующей причине. Поскольку производная зависимости $\tau_\alpha(T)$ по температуре есть не что иное, как величина активационного энергетического барьера, которая в соответствии с теорией Адама – Гиббса связана с величиной конфигурационной энтропии [31, 32], скачкообразная смена режимов зависимости $\tau_\alpha(T)$ при некоторой температуре, приводящая к резкому излому в $(d \log \tau_\alpha / d(1000/T))^{-1/2}$, будет свидетельствовать о наличии фазового перехода второго рода при этой температуре. При анализе резкости перехода от аррениусовского поведения к неаррениусовскому в экспериментально измеренной зависимости $\tau_\alpha(T)$ важно учитывать “внешние” факторы, способные вносить вклад в размытие указанной особенности. Одним из таких факторов является процедура сглаживания, используемая в ходе дифференцирования. Для оценки размытия перехода при T_A при проведении деривативного анализа промоделируем зависимость $\tau_\alpha(T)$ термоактивационным законом на высоких температурах, переходящим скачком в закон Фогеля – Фулчера - Таммана. При прямом дифференцировании такой кусочно заданной аналитической функции

результат приведет к резкому излому зависимости $(d \log \tau_\alpha / d(1000/T))^{-1/2}$ при температуре перехода. На Рис. 36 результат деривативного анализа модельной функции разрывного перехода от аррениусовского закона к закону Фогеля – Фулчера – Таммана, полученный с использованием второго метода взятия производной с $\Delta T = 4$ К, представлен красной линией совместно с результатом аналогичного анализа, примененного к экспериментальным данным, полученным в пиколине (для более детального рассмотрения перехода при температуре T_A высокотемпературная часть экспериментальной зависимости не показана). Как видно из представленного результата, модельная ситуация, предполагающая резкую смену режимов при температуре T_A , может довольно точно описать экспериментально наблюдаемое температурное поведение релаксации.

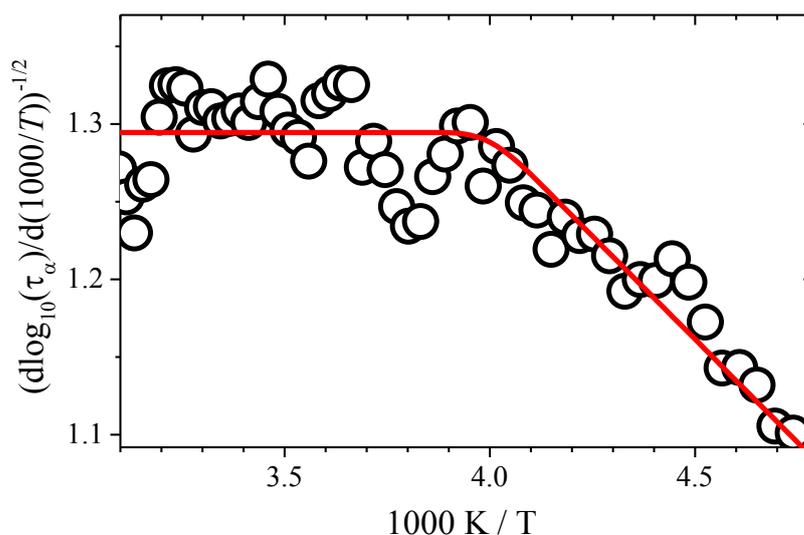


Рис. 36. Результат деривативного анализа в случае α -пиколина, полученный для $\Delta T = 4$ К (символы). Красной линией показана модельная функция разрывного перехода от аррениусовского закона к закону Фогеля – Фулчера – Таммана, сглаженная в ходе дифференцирования с $\Delta T = 4$ К.

Что же можно сказать о способности наиболее распространенных модельных описаний охарактеризовать особенность при температуре T_A ? Рассмотрим три эмпирические модели, наиболее часто используемые для

описания молекулярной динамики стеклующихся жидкостей внутри широкого температурного диапазона.

Первая из них – уже обсуждаемый в настоящей работе закон Фогеля – Фулчера – Таммана $\tau_\alpha(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{k_B(T - T_{VF})}\right)$, содержащий три подгоночных параметра (τ_0 , E и T_{VF}). Вторая из рассматриваемых моделей была предложена в [33] и с тех пор активно набирает популярность. В первой главе диссертации она обсуждена как “двойной активационный закон” $\tau_\alpha = \tau_0 \exp\left[\frac{K}{T} \exp\left(\frac{C}{T}\right)\right]$. Как и закон Фогеля – Фулчера – Таммана это модельное описание содержит три подгоночных параметра (K , C и τ_0).

Оба указанных модели температурной зависимости времени релаксации в пределе бесконечно высоких температур переходят в термоактивационный закон, но этот переход плавный и довольно сильно растянут по температурному диапазону. Третья из рассматриваемых моделей, модель фрустрационно ограниченных доменов [7, 8, 47] $\tau_\alpha = \tau_0 \exp\left(\frac{E + BT^*[(T^* - T)/T^*]^{8/3} \Theta(T^* - T)}{T}\right)$, предполагает существование резкого перехода от аррениусовского поведения к неаррениусовскому путем добавления функции Хэвисайда $\Theta(T^* - T)$. По сравнению с двумя предыдущими описаниями эта модель имеет на один подгоночный параметр больше.

Для анализа способности указанных теоретических моделей описать особенность при температуре T_A были использованы экспериментальные данные температурной зависимости времени релаксации, полученные в пропиленкарбонате в работе [23]. На Рис. 37 показана обсуждаемая экспериментальная кривая (символы) совместно с тремя исследуемыми теоретическими описаниями. Как видно из представленной иллюстрации все рассмотренные модели одинаково хорошо описывают экспериментальную зависимость и на первый взгляд сложно выделить ту или иную из них, как

наиболее корректную. Однако после применения деривативного анализа, как к экспериментальному результату, так и к модельным кривым, ситуация несколько меняется.

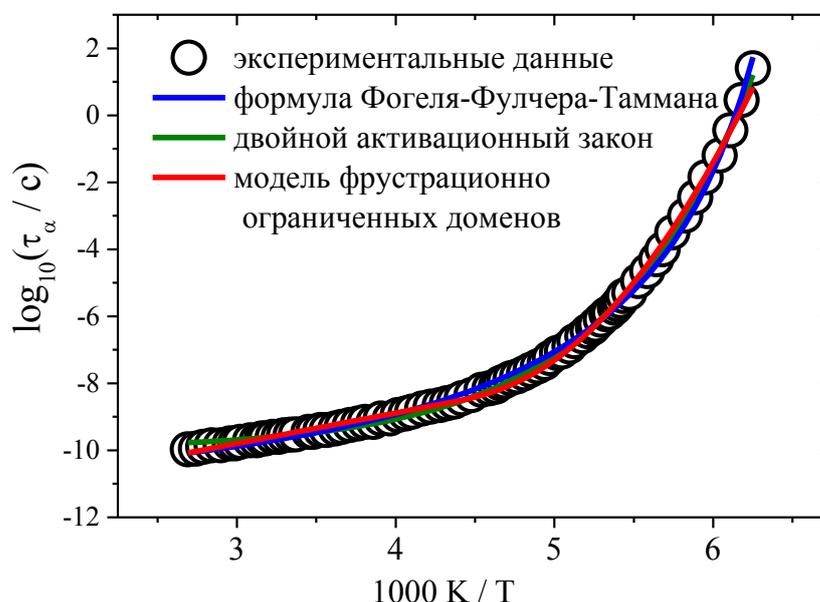


Рис. 37. Температурная зависимость времени α -релаксации для пропиленкарбоната (кружки, данные из работы [23]). Линиями показаны подгонки экспериментальной зависимости модельными выражениями.

Результаты деривативного анализа экспериментальных данных и модельных описаний приведены на Рис. 38. Видно, что лишь последнее теоретическое описание, предложенное в рамках модели фрустрационно ограниченных доменов, способно описать резкий переход от аррениусовского характера поведения релаксации к неаррениусовскому. Однако заметное несоответствие между температурами перехода, полученными из модельного представления и из анализа экспериментальных данных, свидетельствует о необходимости доработки выражения (1.2.14).

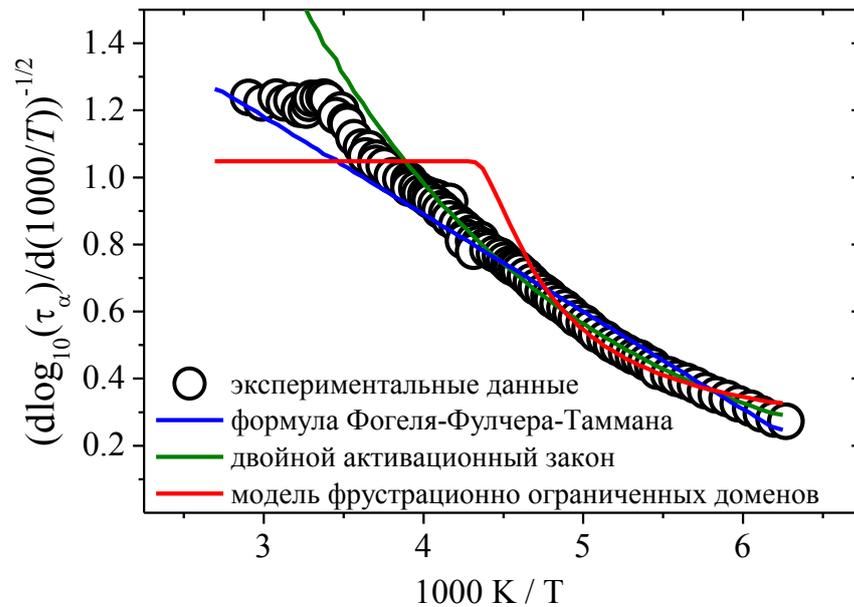


Рис. 38. Результат деривативного анализа экспериментальных данных в случае пропиленкарбоната и теоретически моделей, полученных из подгонки на Рис. 37.

Недавно в работах [106, 107] было предложено еще одно феноменологическое описание температурной зависимости времени релаксации, способное описать молекулярную динамику стеклующихся жидкостей внутри температурного диапазона, покрывающего изменения τ_α почти на 14 порядков и простирающегося от температуры кипения материала до очень низких температур. Основное предположение, заложенное при записи выражения для $\tau_\alpha(T)$ в рамках указанных работ состоит в том, что величина энергетического барьера складывается из двух компонент, $E(T) = E_\infty + E_{coop}(T)$. Первое слагаемое в выражении для высоты энергетического барьера является высокотемпературной константой, в то время как часть $E_{coop}(T)$ отражает экспоненциальное нарастание барьера при понижении температуры вследствие кооперативности молекулярной динамики. Полученное выражение для зависимости $\tau_\alpha(T)$

$$\tau_\alpha(T) = \tau_\infty \exp \left[\frac{E_\infty}{T} \left(1 + \exp \left(- \mu \left(\frac{T}{E_\infty} - 0.1 \right) \right) \right) \right] \quad (4.1)$$

как и большинство модельных описаний включает в себя три подгоночных параметра и не предусматривает резких скачкообразных изменений в характере температурной зависимости времени релаксации.

На Рис. 39 проиллюстрирована способность предложенного феноменологического подхода описать экспериментальную зависимость, полученную в настоящем диссертационном исследовании для случая пиколина. Символами на приведенном рисунке показан результат деривативного анализа экспериментально полученной температурной зависимости $\tau_\alpha(T)$, в то время как синяя сплошная линия изображает результат дифференцирования теоретической кривой, полученной при подгонке экспериментальных данных $\tau_\alpha(T)$. Вследствие высокотемпературного “завала” экспериментальной зависимости, теоретическая линия идет несколько ниже символов в интервале средних температур, однако, общий ход зависимости описывается довольно хорошо.

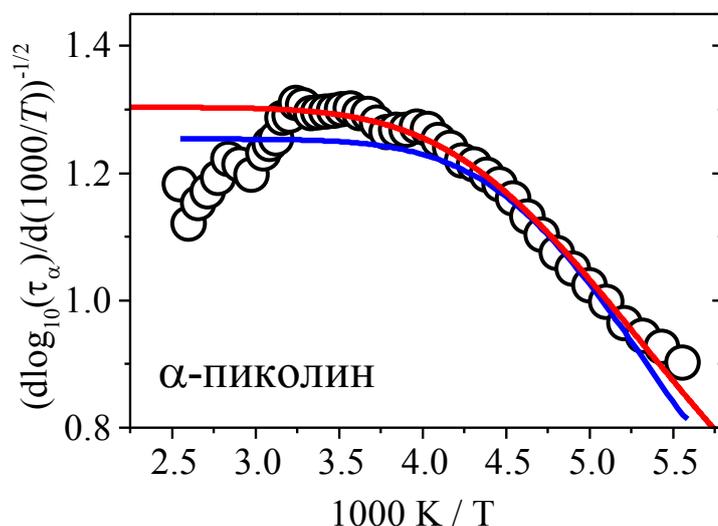


Рис. 39. Иллюстрация способности предложенного феноменологического подхода описать экспериментальную зависимость.

Красной линией на Рис. 39 показана подгонка экспериментальных данных $(d \log \tau_\alpha / d(1000/T))^{-1/2}$ теоретической кривой, полученной после численного дифференцирования выражения (4.1). Подгонка была осуществлена внутри температурного интервала от 195 К до 315 К, с целью более детального

описания переходной области. Полученная линия довольно хорошо подгоняет экспериментальные данные и детально описывает переход при температуре T_A . Подгоночные параметры, используемые при построении красной и синей линий на Рис. 39 отличаются друг от друга незначительно ($E_\infty = 1359$, $\mu = 59$ и $E_\infty = 1417$, $\mu = 77$ для красной и синей линии, соответственно). Как следствие, оба используемых набора (τ_0 , E_∞ и μ) одинаково хорошо описывают прямую экспериментальную зависимость $\tau_\alpha(T)$.

Таким образом, из анализа способности наиболее популярных модельных подходов описать особенность температурной динамики стеклующихся жидкостей при температуре T_A можно заключить, что лишь два теоретических подхода способны корректно описать поведение $\tau_\alpha(T)$ внутри полного температурного интервала. Первый из них – “разрывная” модель, предполагающая скачкообразный переход от аррениусовского поведения $\tau_\alpha(T)$ к неаррениусовскому и свидетельствующая о наличии фазового перехода при температуре T_A , примером которой может быть модель фрустрационно ограниченных доменов [7, 8, 47]. Второе возможное описание молекулярной динамики - недавно предложенный феноменологический подход [106, 107], предполагающий наличие экспоненциально зависящего от температуры вклада в величину энергетического барьера, возникающего вследствие нарастания кооперативности при низкотемпературных молекулярных перестройках.

Заключение

В результате проведенного диссертационного исследования спектры рэлеевского рассеяния света были получены и проанализированы в широком перечне стеклующихся жидкостей. Из анализа температурного поведения отношения Ландау – Плачека, проведенного для десяти различных материалов, установлено, что теория однородной жидкости, предсказывающая монотонное увеличение исследуемой величины с понижением температуры, способна описать полученный экспериментальный результат лишь в высокотемпературной области. При охлаждении же исследуемой жидкости ниже некоторой температуры величина отношения Ландау – Плачека демонстрирует аномальное увеличение по сравнению с теоретическим предсказанием, вызванное существенным увеличением интенсивности рэлеевского рассеяния. Полученный результат может быть интерпретирован резким возрастанием неоднородности материала при охлаждении вследствие возникновения в объеме стеклующейся жидкости локальных молекулярных кластеров. Для всех исследованных веществ значение температуры, при которой наблюдаются аномальные изменения температурной зависимости отношения Ландау – Плачека, с хорошей точностью совпадает с температурой T_A – температурой перехода от аррениусовского характера поведения к неаррениусовскому в температурной зависимости времени структурной α -релаксации, что подтверждает ранее высказываемые гипотезы о зарождении неоднородной структуры стеклующейся жидкости при температуре T_A . Лишь в случае салола особенность температурного поведения отношения Ландау – Плачека была получена при температуре, заметно отличающейся от литературной оценки T_A . Однако независимое определение температуры перехода из экспериментально полученной зависимости $\tau_\alpha(T)$, проведенное во второй части диссертационного исследования, показало, что и в этом материале значения обсуждаемых температур совпадают.

Помимо салола еще четыре стеклующиеся жидкости, орто-терфенил, α -пиколин, глицерин и дибутилфталат, были рассмотрены в ходе эксперимента по исследованию деполяризованного рэлеевского спектра, направленного на определение поведения времени релаксации внутри широкого температурного интервала. Полученные результаты позволили не только определить независимо и с хорошей точностью температуру перехода от аррениусовского характера релаксации к неаррениусовскому, но также оценить резкость этого перехода для трех из пяти рассмотренных жидкостей. Результат проведенного исследования показал, что смена температурных режимов в зависимости $\tau_\alpha(T)$ происходит внутри температурного интервала, не превышающего 15 К, и может быть описана модельной ситуацией, предполагающей разрывный переход при температуре T_A от термоактивационного закона к закону Фогеля – Фулчера – Таммана и, как следствие, наличие фазового перехода при этой температуре. Анализ же существующих модельных описаний температурного поведения времени релаксации показал, что лишь два теоретических подхода способны не только корректно описать температурную зависимость $\tau_\alpha(T)$, но также выявить особенность при температуре T_A . Первый из них – модель фрустрационно ограниченных доменов [7, 8, 47], предполагающая разрывный переход от аррениусовской зависимости к неаррениусовской при некоторой температуре. Вторым теоретическим подходом, способным описать особенность в температурной зависимости $\tau_\alpha(T)$, является феноменологический подход, предложенный в работах [106, 107] и предполагающий экспоненциальное нарастание величины энергетического барьера при охлаждении стеклующейся жидкости вследствие нарастания молекулярной кооперативности.

Таким образом, все результаты, полученные в ходе диссертационного исследования, согласуются с гипотезой об образовании локальных молекулярных структур при температуре T_A , как о причине резкого возрастания времени релаксации и вязкости при охлаждении стеклующейся жидкости.

В рамках выполненной диссертационной работы сформулированы следующие основные результаты:

1. Экспериментально исследованная температурная зависимость интенсивности рэлеевского рассеяния света в десяти стеклующихся жидкостях (а-пиколин, толуол, орто-толуидин, салол, этанол, глицерин, дибутилфталат, пропиленкарбонат, пропиленгликоль, орто-терфенил) показывает, что отношение Ландау – Плачека описывается теорией однородной жидкости в области высоких температур. При понижении температуры ниже некоторого значения наблюдается аномальное возрастание отношения Ландау – Плачека.
2. Температура, начиная с которой наблюдается аномальное возрастание отношения Ландау – Плачека, для всех исследованных жидкостей с хорошей точностью совпадает с температурой перехода от аррениусовского к неаррениусовскому поведению α -релаксации. Возрастание отношения Ландау – Плачека при понижении температуры объяснено образованием локальных молекулярных структур в объеме стеклующейся жидкости.
3. Температурная зависимость времени α -релаксации, экспериментально полученная из спектров деполаризованного рассеяния света в стеклующихся жидкостях (а-пиколин, салол, орто-терфенил, глицерин, дибутилфталат) демонстрирует резкий переход от аррениусовского характера поведения к неаррениусовскому. При описании неаррениусовской части законом Фогеля – Фулчера – Таммана переход происходит внутри температурного интервала, не превышающего 15 К.
4. Наблюдаемый резкий переход температурной зависимости времени α -релаксации от аррениусовского поведения к неаррениусовскому может быть описан моделью фрустрационно ограниченных доменов и феноменологическим подходом, предполагающим экспоненциальный рост эффективного энергетического барьера с понижением температуры.

Остальные известные модели молекулярной динамики стеклюющихся жидкостей не позволяют описать этот переход.

Приложение. Отношение интенсивностей компонент тонкой структуры света, рассеянного в жидкостях (отношения Ландау - Плачека) в соответствии с теорией Фабелинского

Согласно классической теории рассеяния Эйнштейна [108], образец, на котором происходит рассеяние света, разбивается на элементы объема V , каждый из которых содержит большое число молекул, однако, имеет линейные размеры, меньшие по сравнению с длиной волны падающего света. Падающая световая волна индуцирует дипольный момент в каждом элементе объема, тем самым, делая их источниками излучения. В идеальном случае индуцируемая поляризация будет постоянной во всем объеме образца, однако, за счет существования небольших случайных флуктуаций диэлектрической проницаемости поляризация не будет постоянной. Если предположить, что флуктуации в различных объемах нескоррелированы, то можно упрощенно складывать интенсивности дипольного излучения флуктуирующих компонент в каждом элементе объема.

Для плоско поляризованного падающего света [109] с вектором поляризации, расположенным перпендикулярно плоскости рассеяния (плоскости, содержащей волновой вектор падающей и рассеянной световой волны), интенсивность света i , рассеянного на каждом из элементов объема V связана с интенсивностью падающего света I_0 выражением

$$i / I_0 = (\pi^2 / r^2 \lambda_0^4) V^2 \langle (\Delta \varepsilon)^2 \rangle, \quad (A1)$$

где λ_0 – длина волны падающего света, r – расстояние между рассеивателем и точкой наблюдения, $\langle (\Delta \varepsilon)^2 \rangle$ – среднеквадратичное отклонение флуктуаций диэлектрической постоянной от ее среднего значения внутри объема V .

Таким образом, для оценки интенсивности рассеянного света необходимо установить связь между $\langle (\Delta \varepsilon)^2 \rangle$ и термодинамическими величинами.

Дальнейшие выводы следуют согласно работе [59].

A1 Оценка Эйнштейна для величины $\langle(\Delta\varepsilon)^2\rangle$

Согласно Эйнштейну [108], мы можем вывести выражение для интенсивности рассеянного света, представив ε как функцию плотности ρ и температуры T : $\varepsilon=\varepsilon(\rho, T)$. Тогда

$$\Delta\varepsilon = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)_T \Delta\rho + \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)_\rho \Delta T.$$

Поскольку величины ρ и T статистически независимы,

$$\langle(\Delta\varepsilon)^2\rangle = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)_T^2 \langle(\Delta\rho)^2\rangle + \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)_\rho^2 \langle(\Delta T)^2\rangle.$$

Предположив $\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)_\rho \ll \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)_T$ и используя результат термодинамической теории флуктуаций для среднеквадратичной флуктуации плотности в элементе объема V ,

$$\frac{\langle(\Delta\rho)^2\rangle}{\rho^2} = \frac{k_B T \beta_T}{V},$$

где k_B – константа Больцмана, β_T – изотермическая сжимаемость, получим

$$\langle(\Delta\varepsilon)^2\rangle = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)_T^2 \langle(\Delta\rho)^2\rangle = \left(\rho \frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)_T^2 \frac{k_B T \beta_T}{V}.$$

Подставляя полученное выражение в (A1) имеем

$$\frac{i}{I_0} = \frac{\pi^2}{r^2 \lambda_0^4} k_B T \beta_T V \left(\rho \frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)_T^2. \quad (\text{A2})$$

Если взять $(\rho \partial\varepsilon / \partial\rho)_T^2 = (\varepsilon - 1)^2$, то выражение (A1) для интенсивности рассеянного света примет вид

$$\frac{i}{I_0} = \left(\frac{\pi^2}{r^2 \lambda_0^4}\right) (\varepsilon - 1)^2 k_B T \beta_T V \quad (\text{A3})$$

A2 Отношение Ландау – Плачека

Выбрав вместо плотности и температуры в качестве независимых переменных энтропию и давление $\varepsilon = \varepsilon(S, P)$, получим

$$\Delta\varepsilon = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial S}\right)_P \Delta S + \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial P}\right)_S \Delta P,$$

и таким образом

$$\langle(\Delta\varepsilon)^2\rangle = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial S}\right)_P^2 \langle(\Delta S)^2\rangle + \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial P}\right)_S^2 \langle(\Delta P)^2\rangle, \quad (\text{A4})$$

где перекрестный член вновь исчезает в силу независимости флуктуаций энтропии и флуктуаций давления.

Согласно Ландау и Плачеку, первый член представляет собой локальные флуктуации энтропии, которые являются источником центральной (несдвинутой) компоненты в спектре рассеянного света, в то время как второй член соответствует флуктуациям давления (звуковым волнам), которые являются причиной возникновения дублета Манделъштама – Бриллюэна.

Поскольку $\langle(\Delta P)^2\rangle = k_B T / V \beta_S$, где β_S - адиабатическая сжимаемость, а

$$\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)_S \left(\frac{\partial\rho}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)_S \rho \beta_S,$$

то второй (бриллюэновский) член в (A3) принимает вид

$$\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial P}\right)_S^2 \langle(\Delta P)^2\rangle = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)_S^2 \rho^2 \beta_S^2 \frac{k_B T}{V \beta_S} = \left(\rho \frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)_S^2 \frac{k_B T \beta_S}{V}.$$

Первый (рэлеевский) член может быть упрощен. Вновь воспользовавшись результатом термодинамической теории флуктуаций $\langle(\Delta S)^2\rangle = k C_P \rho V$, где C_P - удельная теплоемкость при постоянном давлении, а также тем, что

$$\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)_P \frac{T}{C_P \rho V},$$

перепишем первый член следующим образом:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial S}\right)_P^2 \langle (\Delta S)^2 \rangle = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_P^2 \frac{T^2}{C_P^2 \rho^2 V^2} k_B C_P \rho V = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_P^2 \frac{k_B T^2}{C_P \rho V}.$$

В результате приведенных преобразований, выражение (A4) принимает вид

$$\langle (\Delta \varepsilon)^2 \rangle = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_P^2 \frac{k_B T^2}{C_P \rho V} + \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_S^2 \frac{k_B T \beta_S}{V}. \quad (\text{A5})$$

Подставляя (A5) в (A4) для интенсивности рассеянного света имеем

$$\frac{i}{I_0} = \frac{\pi^2 V}{r^2 \lambda_0^4} \left[\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_P^2 \frac{k_B T^2}{\rho C_P} + \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_S^2 k_B T \beta_S \right]. \quad (\text{A6})$$

Дальнейшее упрощение (A6) можно произвести, используя тот факт, что

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_S = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_T + \frac{T}{C_V \rho^2} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\rho \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_\rho,$$

и учитывая малость второго слагаемого, в результате получаем

$$\frac{i}{I_0} = \frac{\pi^2 V}{r^2 \lambda_0^4} \left[\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_P^2 \frac{k_B T^2}{\rho C_P} + \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_T^2 k_B T \beta_S \right]. \quad (\text{A7})$$

Поскольку второй член в (A7) дает нам интенсивность дублета Мандельштама – Бриллюэна ($2I_B$), в то время как (A2) определяет интенсивность всего триплета ($I_C + 2I_B$), то мы приходим к выражению, полученному в 1934 году Ландау и Плачеком [110]

$$\frac{I_C + 2I_B}{2I_B} = \frac{(\pi^2 / r^2 \lambda_0^4) V (\partial \varepsilon / \partial \rho)_T^2 k_B T \beta_T \rho^2}{(\pi^2 / r^2 \lambda_0^4) V (\partial \varepsilon / \partial \rho)_T^2 k_B T \beta_S \rho^2} = \frac{\beta_T}{\beta_S} = \frac{C_P}{C_V}.$$

Это выражение обычно переписывают в виде

$$\frac{I_C}{2I_B} = \frac{\beta_T - \beta_S}{\beta_S} = \frac{C_P - C_V}{C_V} = \gamma - 1 \equiv R_{LP} \quad (\text{A8})$$

и называют *отношением Ландау – Плачека*.

А3 Учет дисперсии

При выводе отношения Ландау – Плачека (А8) не была учтена дисперсия входящих в выражение величин. Поправка за счет дисперсии параметров среды может быть учтена в выражении (А7). Первый (рэлеевский) член является результатом медленно меняющихся флуктуаций и таким образом численно может быть достаточно точно вычислен с использованием их статических значений. Второй же (бриллюэновский) член возникает вследствие флуктуаций частот, тождественных частотам бриллюэновского сдвига. Таким образом, при вычислении этого слагаемого необходимо брать все входящие в выражение величины на соответствующей частоте гиперзвуковой волны. Подобный подход был впервые предложен Фабелинским и Гинзбургом [59].

В итоге выражение (А7) принимает вид

$$\frac{i}{I_0} = \frac{\pi^2 V}{r^2 \lambda_0^4} \left\{ \left[\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_P \frac{kT^2}{\rho C_P} \right]_{static} + \left[\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T kT \beta_S \right]_{hs} \right\} \quad (A9)$$

Подобная модификация, учитывающая дисперсию, возможна из-за выбора в качестве независимых величин энтропии и давления $\varepsilon = \varepsilon(S, P)$, что обеспечивает разделение флуктуаций на низко- и высокочастотные члены.

Выражение (А2) для полной интенсивности не может быть скорректировано подобным образом из-за того, что рэлеевский и бриллюэновский члены объединены. Если при оценке (А2) использовать статические значения входящих в выражение величин, то ошибка будет присутствовать только в части, соответствующей бриллюэновской компоненте. Затем можно вычесть из (А2) второй (бриллюэновский) член, вычисленный в статическом пределе, и получить в результате выражение для скорректированной интенсивности центральной компоненты. Объединив полученный результат со вторым членом (А9), имеем

$$R_{LP} = a \frac{(\beta_T - \beta_S)_{static}}{(\beta_S)_{hs}}, \quad (A10)$$

$$a = \frac{[(\rho \partial \varepsilon / \partial \rho)_T]_{static}^2}{[(\rho \partial \varepsilon / \partial \rho)_T]_{hs}^2} \quad (A11)$$

Определение величины a - чрезвычайно сложная задача. Оценка, проведенная в [111] для ряда жидкостей приводит к результату $a = 1.2 \pm 0.15$. [109].

Удобно записать формулу (A10) с использованием термодинамических соотношений [112]:

(i) $\beta_T - \beta_S = \sigma^2 T / \rho C_P$, где σ – коэффициент теплового расширения, C_P – удельная теплоемкость при постоянном давлении, ρ – плотность и

(ii) $\beta_S^{-1} = \rho v^2$, где v – продольная скорость звука. Тогда

$$R_{LP} = a \frac{\sigma^2 T v^2 (\omega_B)}{C_P}. \quad (A12)$$

Используемое в (A12) значение скорости звука v может быть легко определено из позиции компонент дублета.

При выводе выражения, для описания температурного поведения величины R_{LP} Фабелинский также принял во внимание поправку, возникающую из-за температурного изменения ε при неизменной плотности ρ . Он показал, что в этом случае R_{LP} должна быть умножена на фактор L

$$L = \frac{(\alpha^{-1} \partial \varepsilon / \partial T)_P^2}{(\rho \partial \varepsilon / \partial \rho)_S^2}, \quad (A13)$$

который обычно оценивают между 1 и 1.5 для различных жидкостей [59]. Таким образом, конечное выражение для величины R_{LP} принимает вид

$$R_{LP} = La \frac{\sigma^2 T v^2 (\omega_B)}{C_P} \quad (A14)$$

с коэффициентом $L \cdot a = 1.5 \pm 0.5$

Список цитируемой литературы.

- 1 Angell C.A. et al. Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids // *J. Appl. Phys.* 2000. Vol. 88, № 6. P. 3113–3157.
- 2 Ngai K.L. Dynamic and thermodynamic properties of glass-forming substances // *J. Non-Cryst. Solids.* 2000. Vol. 275, № 1-2. P. 7–51.
- 3 Debenedetti P.G., Stillinger F.H. Supercooled liquids and the glass transition // *Nature.* 2001. Vol. 410. P. 259–267.
- 4 Novikov V.N., Sokolov A.P. Universality of the dynamic crossover in glass-forming liquids: A “magic” relaxation time // *Phys. Rev. E.* 2003. Vol. 67. P. 031507 (6 pages).
- 5 Lubchenko V., Wolynes P.G. Theory of Structural Glasses and Supercooled Liquids // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2007. Vol. 58. P. 235–266.
- 6 Hansen C. et al. Dynamics of glass-forming liquids. IV. True activated behavior above 2 GHz in the dielectric α -relaxation of organic liquids // *J. Chem. Phys.* 1998. Vol. 108, № 15. P. 6408–6415.
- 7 Kivelson S.A. et al. Frustration-limited clusters in liquids // *J. Chem. Phys.* 1994. Vol. 101, № 3. P. 2391–2397.
- 8 Kivelson D. et al. Fitting of Viscosity: Distinguishing the temperature dependences predicted by various models of supercooled liquids // *Phys. Rev. E.* 1996. Vol. 53, № 1. P. 751–758.
- 9 Surovtsev N.V., Adichtchev S.V., Malinovsky V.K. Transition from single-molecule to cooperative dynamics in a simple glass former: Raman line-shape analysis // *Phys. Rev. E.* 2007. Vol. 76, № 2. P. 021502 (5 pages).
- 10 Adichtchev S.V., Surovtsev N.V. Raman line shape analysis as a mean characterizing molecular glass-forming liquids // *J. Non-Cryst. Solids.* 2011. Vol. 357, № 16-17. P. 3058–3063.
- 11 Turnbull D. Under what conditions can a glass be formed? // *Contemp. Phys.* 1969. Vol. 10, № 5. P. 473–488.

- 12 Angell C.A. Structural instability and relaxation in liquid and glassy phases near the fragile liquid limit // *J. Non-Cryst. Solids*. 1988. Vol. 102, № 1-3. P. 205–221.
- 13 Böhmer R. et al. Nonexponential relaxations in strong and fragile glass formers // *J. Chem. Phys.*. 1993. Vol. 99. P. 4201–4209.
- 14 Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости // М.: Наука. 1987. 248 P.
- 15 Дзюба С.А., Цветков Ю.Д. Динамика молекул в неупорядоченных средах. Новосибирск: Наука. 1991. 116 P.
- 16 Angell C.A. Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers // *Science*. 1995, Vol. 267, № 5206. P. 1924–1935.
- 17 Angell C.A. Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals - strong/fragile patterns and problems // *J. Non-Cryst. Solids*. 1991. Vol. 131-133, № 1. P. 13–31.
- 18 Scopigno T. et al. Is the fragility of a liquid embedded in the properties of its glass? // *Science*. 2003. Vol. 302. P. 849–852.
- 19 Vogel H. The law of the relation between the viscosity of liquids and temperature // *Phys. Z.* 1921. Vol. 22. P. 645–646.
- 20 Fulcher G.S. Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses // *J. Amer. Chem. Soc.* 1925. Vol. 8, № 6. P. 339–355.
- 21 Tammann G., Hesse W. Die Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1926. Vol. 156, № 1, P. 245–257.
- 22 Novikov V.N. and Sokolov A.P. Poisson's ratio and the fragility of glass-forming liquids // *Nature*. 2004. Vol. 431. P. 961–963.
- 23 Stickel F., Fischer E.W., Richert R. Dynamics of glass-forming liquids. II. Detailed comparison of dielectric relaxation, dc-conductivity, and viscosity data // *J. Chem. Phys.*. 1996. Vol. 104, № 5. P. 2043–2055.

- 24 Stickel F., Fischer E.W., Richert R. Dynamics of glass-forming liquids. I. Temperature-derivative analysis of dielectric relaxation data // *J. Chem. Phys.* 1995. Vol. 102, № 15. P. 3251–3257.
- 25 Kauzmann W. The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures // *Chem. Rev.* 1948. Vol. 43, № 2. P. 219–256.
- 26 Fox T.G., Flory P.J. Further studies on the melt viscosity of polyisobutylene // *J. Chem. Phys.* 1951. Vol. 55, № 1. P. 221–234.
- 27 Williams M.F., Landel R.F, Ferry J.D. The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids // *J. Amer. Chem. Soc.* 1955. Vol. 77, № 14. P. 3701–3707.
- 28 Cohen M.H., Turnbull D. Molecular Transport in Liquids and Glasses // *J. Chem. Phys.* 1959. Vol. 31, № 15. P. 1164–1169.
- 29 Turnbull D., Cohen M.H. Free-Volume Model of the Amorphous Phase: Glass Transition // *J. Chem. Phys.* 1961. Vol. 34, № 1, P. 120–125.
- 30 Cohen M.H., Grest G.S. Liquid-glass transition, a free-volume approach // *Phys. Rev. B.* 1979. Vol. 20, № 3. P. 1077–1098.
- 31 Gibbs J.H., DiMarzio E.A. Nature of the glass transition and the glassy state // *J. Chem. Phys.* 1958. Vol. 28, № 3. P. 373–383.
- 32 Adam G., Gibbs J.H. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids // *J. Chem. Phys.* 1965. Vol. 43, № 1. P. 139–146.
- 33 Mauro J.C. et al. Viscosity of glass-forming liquids // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* 2009. Vol. 106, № 47. P. 19780–19784.
- 34 Waterton S.C. The viscosity-temperature relationship and some inferences on the nature of molten and of plastic glass // *J. Soc. Glass Technol.* 1932. Vol. 16. P. 244–249.
- 35 Phillips J.C. Topology of covalent non-crystalline solids I: Short-range order in chalcogenide alloys // *J. Non-Cryst. Solids.* 1979. Vol. 34, № 2. P. 153–181.

- 36 Thorpe M.F. Continuous deformations in random networks // *J. Non-Cryst. Solids*. 1983. Vol.57, № 3. P. 355–370.
- 37 Phillips J.C., Thorpe M.F. Constraint theory, vector percolation and glass formation // *Solid State Commun.* 1985. Vol. 53, № 8. P. 699–702.
- 38 He H., Thorpe M.F. Elastic Properties of Glasses // *Phys. Rev. Lett.* 1985. Vol. 54, № 19. P. 2107–2110.
- 39 Boolchand P. et al. Self-organization and the physics of glassy networks// *Philos. Mag.* 2005. Vol. 85: P. 3823–3838.
- 40 Gupta P.K, Mauro J.C. Composition dependence of glass transition temperature and fragility. I. A topological model incorporating temperature-dependent constraints // *J. Chem. Phys.*. 2009. Vol. 130. P. 094503 (8 pages).
- 41 Bengtzelius U., Götze W., Sjölander A. Dynamics of supercooled liquids and the glass transition // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1984. Vol.17. P.5915–5934.
- 42 Leutheusser E. Dynamical model of the liquid and glass transition // *Phys. Rev. A.* 1984. Vol.29, № 5. P. 2765–2773.
- 43 Zwanzig R. and Bixon M. Hydrodynamic Theory of the Velocity Correlation Function // *Phys. Rev. A.* 1970. Vol.2, № 5. P. 2005–2012.
- 44 Mori H. Statistical-Mechanical Theory of Kinetic Equations // *Prog. Theor. Phys.* 1973. Vol. 49, № 5. P. 1516–1545.
- 45 Götze W. The essentials of the mode-coupling theory for glassy dynamics // *Condens. Matter Phys.* 1998. Vol. 1, № 4. P. 873–904.
- 46 Goldstein M. Viscous Liquids and the Glass Transition: A Potential Energy Barrier Picture // *J. Chem. Phys.* 1969. Vol. 51, № 9. P. 3728–3739.
- 47 Tarjus G. et al. The frustration-based approach of supercooled liquids and the glass transition: A review and critical assessment // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2005. Vol. 17, № 50. P. 1143–1182.
- 48 Tanaka H.A simple physical model of liquid – glass transition: intrinsic fluctuating interactions and random fields hidden in glass-forming liquids // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1998. Vol. 10, № 14. P. 207–214.

- 49 Tanaka H. Two-order-parameter description of liquids. I. A general model of glass transition covering its strong to fragile limit// J. Chem. Phys.. 1999. Vol. 111, № 7. P. 3163–3174.
- 50 Tanaka H. Relationship among glass-forming ability, fragility, and short-range bond ordering of liquids // J. Non-Cryst. Solids. 2005. Vol. 351, № 8-9. P. 678–690.
- 51 Малиновский В.К., Суровцев Н.В. Неоднородность в нанометровом масштабе как универсальное свойство стекол // Физика и химия стекла. 2000. Vol. 26. P. 315.
- 52 Malinovsky V.K., Sokolov A.P. The nature of boson peak in Raman scattering in glasses // Solid State Commun. 1986. Vol. 57. № 9. P. 757–761.
- 53 Duval E., Bookenter A., Champagnon B. Vibrational eigenmodes and size of microcrystallites in glass: Observation by low-frequency Raman scattering // Phys. Rev. Lett.. 1986. Vol. 56, № 19. P. 2052–2055.
- 54 Sokolov A.P. et al. Medium-range order in glass: Comparison of Raman and diffraction measurements // Phys. Rev. Lett. 1992. Vol. 69, № 10. P. 1540–1543.
- 55 Berthier L. and Garrahan J.P. Real space origin of temperature crossovers in supercooled liquids // Phys. Rev. E. 2003. Vol. 68. P. 041201 (13 pages).
- 56 Pareige C., Zapolsky H., Khachatryan A.G. Monte Carlo simulation of cooperative orientation relaxation of dipoles in glass formers // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 75. P. 054102 (8 pages).
- 57 Ngai K.L. Synergy of entropy and intermolecular coupling in supercooling liquids // J. Chem. Phys.. 1999. Vol. 111, № 8. P. 3639–3643.
- 58 Casalini R., Ngai K.L., Roland C.M. Connection between the high-frequency crossover of the temperature dependence of the relaxation time and the change of intermolecular coupling in glass-forming liquids // Phys. Rev. B. 2003. Vol. 68. P.014201 (5 pages).
- 59 Фабелинский И.Л. Молекулярное рассеяние света // М., Наука. 1965.511 P.

- 60 Ландау Л.Д, Лифшиц Е.М. Статистическая физика // М.: Наука. 2001. № 1. 584 P.
- 61 Böttcher C.J.F. and Bordewijk P. Theory of Electric Polarization, Vol. II // Amsterdam: Elsevier. 1978.
- 62 Лебедева В.В. Техника оптической спектроскопии // М.: Изд-во МГУ. 1986. 352 P.
- 63 Lindsay S.M., Anderson M.W., Sandercock J.R. Construction and alignment of a high performance multipass vernier tandem Fabry–Perot interferometer // Rev. Sci. Instrum. 1981. Vol. 52. P. 1478–1486.
- 64 Mock R., Hillebrands B., Sandercock R. Construction and performance of a Brillouin scattering set-up using a triple-pass tandem Fabry-Perot interferometer // J. Phys. E: Sci. Instrum.. 1987. Vol. 20. P. 656–659.
- 65 Surovtsev N.V. et al. Light-scattering spectra of fast relaxation in glasses // Phys. Rev. B. 1998. Vol.58, № 22. P. 14888–14891.
- 66 Barshilia H.C. et al. Depolarized light scattering spectroscopy of $\text{Ca}_{0.4}\text{K}_{0.6}(\text{NO}_3)_{1.4}$: A reexamination of the “knee” // Phys. Rev. E. 1999. Vol. 59, № 5. P. 5625–5628.
- 67 Wang L.M., Angell C.A., Richert R. Fragility and thermodynamics in nonpolymeric glass-forming liquids // J. Chem. Phys. 2006. Vol. 125. P. 074505 (8 pages).
- 68 Surovtsev N.V. On the glass-forming ability and short-range bond ordering of liquids // Chem. Phys. Lett. 2009. Vol. 477, № 1-3. P. 57–59.
- 69 Freiser H., Glowacki W.L. Some physical properties of 2-picoline // J. Am. Chem. Soc. 1948. Vol. 70, № 7. P. 2575–2578.
- 70 Zhang H. et al. Solubility of Sodium Cefotaxime in Different Solvents // J. Chem. Eng. Data. 2007. Vol. 52, № 3. P. 982–985.
- 71 Aouadi A. et al. Light scattering study of the liquid–glass transition of metatoluidine // J. Chem. Phys. 2000. Vol. 112, № 22. P. 9860–9873.

- 72 Kashkarov P.K. et al. Photonic bandgap materials and birefringent layers based on anisotropically nanostructured silicon // *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* 2002. Vol.19, № 9. P. 2273–2281.
- 73 Enright G.D., Stoicheff B.P. Light scattering from shear modes in liquid salol // *J. Chem. Phys.* 1976. Vol. 64, № 9. P. 3658–3665.
- 74 Frette V. et al. Buoyancy-driven fluid migration in porous media // *Phys. Rev. Lett.* 1992. Vol. 68, № 21. P. 3164–3167.
- 75 Firbank M. et al. Measurement of the optical properties of the skull in the wavelength range 650-950 nm // *Phys. Med. Biol.* 1993. Vol. 38. P. 503–510.
- 76 Simeral L., Amey R.L. Dielectric properties of liquid propylene carbonate // *J. Phys. Chem.* 1970. Vol. 74, № 7. P. 1443–1446.
- 77 Higashigaki Y., Wang C.H. Rayleigh–Brillouin scattering studies of liquid and supercooled liquid o-terphenyl // *J. Chem. Phys.* 1981. Vol. 74. P. 3175–3184.
- 78 Scott D.W. et al. Chemical thermodynamic properties and internal rotation of methylpyridines. I. 2- methylpyridine // *J. Phys. Chem.* 1963. Vol. 67, № 3. P. 680–685.
- 79 Sun T.F. et al. Evaluation of the thermophysical properties of toluene and n-heptane from 180 to 320 K and up to 260 MPa from Speed-of-Sound data // *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 1991. Vol. 95, № 6. P. 696–704.
- 80 Chelli R. et al. Molecular dynamics of glass-forming liquids: Structure and dynamics of liquid metatoluidine // *J. Chem. Phys.* 2002. Vol. 116, № 14. P. 6205–6215.
- 81 Scherer G.W. Measuring permeability by the thermal expansion method for rigid or highly permeable gels // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 1994. Vol. 3. P. 31–40.
- 82 Haida O., Suga H., Seki S. Calorimetric study of the glassy state XII. Plural glass-transition phenomena of ethanol // *J. Chem. Thermodyn.* 1977. Vol. 9, № 12. P.1133–1148.

- 83 Cukierman M., Lane J.W., Uhlmann D.R. High-temperature flow behavior of glass-forming liquids: A free-volume interpretation // *J. Chem. Phys.* 1973. Vol. 59, № 7. P. 3639–3644.
- 84 Hikima T., Hanaya M., Oguni M. Discovery of a potentially homogeneous-nucleation-based crystallization around the glass transition temperature in salol // *Solid State Commun.* 1995. Vol. 93, № 8. P. 713–717.
- 85 Righetti M.C., Salvetti G., Tombari E. Heat capacity of glycerol from 298 to 383K // *Thermochim. Acta.* 1998. Vol. 316, № 2. P.193–195.
- 86 Kemppinen A.I. and Gokcen N.A. Density of dibutyl phthalate // *J. Phys. Chem.* 1956. Vol. 60, № 1. P. 126–127.
- 87 Mizukami M., Fujimori H., Oguni M. Calorimetric characterization and computer simulation, based on a thermal activation model, of irreversible structural relaxation processes in liquid dibutylphthalate // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1995. Vol. 7, № 7. P. 6747–6760.
- 88 Sun T., Teja A.S. Density, Viscosity and Thermal Conductivity of Aqueous Solutions of Propylene Glycol, Dipropylene Glycol, and Tripropylene Glycol between 290 K and 460 K // *J. Chem. Eng. Data.* 2004. Vol. 49, № 5. P. 1311–1317.
- 89 Parks G.S., Huffman H.M. Studies on glass // *J. Chem. Phys.* 1927. Vol. 31, № 12. P. 1842–1845.
- 90 Васильев И.А. и др. Теплоемкость и термодинамические функции пропиленкарботана // *Термодинамика органических соединений.* 1976. Vol. 5. P. 21–28.
- 91 Laughlin W.T., Uhlmann D.R. Viscous flow in simple organic liquids // *J. Phys. Chem.* 1972. Vol. 76, № 16. P. 2317–2325.
- 92 Chang S.S., Bestul A.B. Heat Capacity and Thermodynamic Properties of o-Terphenyl Crystal, Glass, and Liquid // *J. Chem. Phys.* 1972. Vol. 56, № 1. P. 503–516.

- 93 Wiedersich J., Surovtsev N.V., Rössler E.A comprehensive light scattering study of the glass former toluene // *J. Chem. Phys.* 2000. Vol. 113, № 3. P. 1143–1153.
- 94 Mandanici A., Cutroni M., Richert R. Dynamics of glassy and liquid m-toluidine investigated by high-resolution dielectric spectroscopy // *J. Chem. Phys.* 2005. Vol. 122. P. 084508 (4 pages).
- 95 Barlow A.J., Lamb J., Matheson A.J. Viscous Behaviour of Supercooled Liquids // *Proc. R. Soc. London, Ser. A.* 1966. Vol. 292, № 1430. P. 322–342.
- 96 Lunkenheimer P. et al. Temperature development of glassy α -relaxation dynamics determined by broadband dielectric spectroscopy // *Phys. Rev. E.* 2010. Vol. 81. P. 051504 (6 pages).
- 97 Petzold N., Rössler E.A. Light scattering study on the glass former o-terphenyl // *J. Chem. Phys.* 2010. Vol. 133. P. 124512 (6 pages).
- 98 Hansen C. et al. Dynamics of glass-forming liquids. III. Comparing the dielectric α - and β -relaxation of 1-propanol and o-terphenyl // *J. Chem. Phys.* 1997. Vol. 107, № 4. P. 1086–1093.
- 99 Dries Th. et al. ^2H -NMR study of the glass transition in supercooled ortho-terphenyl // *J. Chem. Phys.* 1988. Vol. 88, № 4. P. 2139–2147.
- 100 Torre R., Taschin A., Sampoli M. Acoustic and relaxation processes in supercooled orthoterphenyl by optical-heterodyne transient grating experiment // *Phys. Rev. E.* 2001. Vol. 64. P. 061504 (10 pages).
- 101 Patkowski A. et al. Unusual features of long-range density fluctuations in glass-forming organic liquids: A Rayleigh and Rayleigh-Brillouin light scattering study // *Phys. Rev. E.* 2001. Vol. 63. P. 061503 (12 pages).
- 102 Fischer E.W. et al. Dynamics of density fluctuations in glass forming liquids and polymers as measured by light scattering // *Prog. Colloid Polym. Sci.* 1989. Vol. 80. P. 198–208.

- 103 Zhang H.P. et al. Brillouin scattering study of salol: Exploring the effects of rotation-translation coupling // *Phys. Rev. E*. 2004. Vol.70, № 1. P. 011502 (22 pages).
- 104 Lunkenheimer P. et al. Glassy dynamics // *Contemp. Phys.*. 2000. Vol. 41, № 1, P. 15–36.
- 105 Lewandowska D., Lewa C.J. Investigation of viscosity and density versus temperature in comparison with ¹H NMR relaxation time results for o-, m-, p-xylenes and α -, β -, γ -picoline // *Spectrosc. Lett.* 2000. Vol.33, № 6. P. 917–930.
- 106 Schmidtke B. et al. From boiling point to glass transition temperature: Transport coefficients in molecular liquids follow three-parameter scaling // *Phys. Rev. E*. 2012. Vol. 86. P. 041507 (6 pages).
- 107 Schmidtke B. et al. Reorientational dynamics in molecular liquids as revealed by dynamic light scattering: From boiling point to glass transition temperature // *J. Chem. Phys.* 2013. Vol. 139. P. 084504 (10 pages).
- 108 Einstein A. Theorie der Opaleszens von homogenen Flussigkeiten und Flussigkeitgemischen in der Nähe des kritischen Zustandes // *Ann.Physik.* (1910). Vol. 338, № 16. P. 1275–1298.
- 109 Cummins H.Z., Gammon R.W. Rayleigh and Brillouin Scattering in Liquids: The Landau – Placzek Ratio// *J. Chem. Phys.* 1966. Vol. 44, № 7. P. 2785–2796.
- 110 Landau L.D., Placzek G. Struktur der unverschobenen Streulinie // *Z. Phys. Sowjetunion.* 1934. Vol. 5. P.172–173.
- 111 Motulevich G.P., Fabelinskii I.L. The Density Dependence of the Index of Refraction at Low Frequencies of Sound // *Soviet Phys.– Doklady.* 1956. Vol. 1. P. 81. [Dokl. Akad. Nauk SSSR. 1956. Vol. 106. P. 637]
- 112 Леонтович М.А. Введение в термодинамику. Статистическая физика // М.: Наука. 1983. 416 P.

Результаты работы изложены в следующих публикациях:

Статьи в журналах ВАК:

1. Popova V.A., Pugachev A.M., Surovtsev N.V. Rayleigh-Brillouin light-scattering study of a simple glass former: Evidence of locally favored structures // *Physical Review E*. 2010. Vol. 82, №1. P. 011503 (5 pages).
2. Popova V.A., Surovtsev N.V. Temperature dependence of the Landau-Placzek ratio in glass forming liquids // *The Journal of Chemical Physics*. 2011. Vol. 135, №13. P. 134510 (7 pages).
3. Попова В.А., Малиновский В.К., Суровцев Н.В. О температуре зарождения наноразмерной структуры стекол // *Физика и химия стекла*. 2013. Т. 39, №2. С. 189–198.
4. Popova V.A., Surovtsev N.V. Transition from Arrhenius to non-Arrhenius temperature dependence of structural relaxation time in glass forming liquids: Continuous versus discontinuous scenario // *Physical Review E*. (в печати).

Публикации в тезисах и трудах конференций:

5. Popova V.A., Surovtsev N.V. The limitation for popular descriptions of alpha-relaxation temperature dependence // *arXiv.org* : cond-mat arXiv:1104.2693v1. 2011. (4 pages).
6. Попова В.А. Исследование температурной зависимости компонент Мандельштама – Бриллюэна в толуоле // *Материалы 46 международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс», секция «Физика»*. 26–30 апреля 2008, Новосибирск, Россия, С. 128.
7. Попова В.А. Особенности температурной зависимости рассеяния Мандельштама – Бриллюэна в пиколине // *Материалы студенческой*

- конференции «Оптика и фотоника». 10–11 ноября 2008, Новосибирск, Россия. С. 16.
8. Попова В.А. Особенности отношения Ландау – Плачека в стеклюющихся жидкостях // Материалы 48 международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс», секция «Физика». 10–14 апреля 2010, Новосибирск, Россия. С. 105.
 9. Попова В.А. Изучение температурной зависимости рассеяния Мандельштама – Бриллюэна в стеклюющихся жидкостях // Материалы молодежной конкурс-конференции «Фотоника и оптические технологии». 10–12 февраля 2010, Новосибирск, Россия. С. 26.
 10. Попова В. А. Особенности отношения Ландау – Плачека в стеклюющихся жидкостях // Материалы молодежной конкурс – конференции «Фотоника и оптические технологии». 9–11 февраля 2011, Новосибирск, Россия. С. 53.
 11. Малиновский В.К., Попова В.А., Суровцев Н.В. Стеклообразные диэлектрики: структура, свойства, явления переноса // Материалы XII Международной конференции «Диэлектрики – 2011». 23–26 мая 2011, Санкт–Петербург, Россия. С. 13.
 12. Попова В.А. Изучение времени α -релаксации в глицерине в широком температурном диапазоне // Материалы молодежной конкурс – конференции «Фотоника и оптические технологии». 26–28 марта 2012, Новосибирск, Россия. С. 77.
 13. Попова В.А. Измерение и анализ температурной зависимости времени α -релаксации в стеклюющемся глицерине // Материалы 50 международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс», секция «Физические методы в естественных науках». 13–19 апреля 2012, Новосибирск, Россия. С. 100.
 14. Попова В.А. Температурная зависимость α -релаксации стеклюющихся жидкостей в ГГц диапазоне // Материалы Всероссийской конференции

“Комбинационное рассеяние – 85 лет исследований” и 4-ого Сибирского семинара “Спектроскопия комбинационного рассеяния света”. 26–29 августа 2013, Красноярск, Россия. С. 25.

15. Попова В.А. Детальное исследование температурной зависимости времени α -релаксации стеклющихся материалов в широком температурном диапазоне // Материалы молодежной конкурс – конференции «Фотоника и оптические технологии». 14–16 апреля 2014, Новосибирск, Россия. С. 64.