

Экспериментальное обнаружение перехода от газоподобной к стекольной динамике жидкости при повышении ее вязкости

Experimental evidence of transition from single-molecule to cooperative dynamics in a simple glass former

Авторы: Адищев С.В., Малиновский В.К., Суровцев Н.В.

Authors: Adichtchev S.V., Malinovsky V.K., Surovtsev N.V.

Существуют два подхода к описанию молекулярной динамики жидкостей. Жидкость с малой вязкостью обычно рассматривается как аналог плотного газа, где между столкновениями динамика молекулы не зависит от окружения. Молекулярная динамика жидкости с большой вязкостью соответствует твердому телу (стеклу). Граница, разделяющая эти описания, не определена.

Предложено использовать значение параметра неоднородного уширения γ_G линии комбинационного рассеяния света (КРС), который характеризует изменение частоты молекулярного колебания из-за различия в окружении молекул как меру справедливости «стекольного подхода». Неоднородное уширение соответствует существованию нанометровых неоднородностей на «мгновенном снимке» расположения молекул. В газах значение γ_G ожидается малым. На примере стеклюющейся жидкости α -пиколин показано, что выше температуры стеклования T_g γ_G уменьшается с ростом температуры по линейному закону (рис. 1.2), стремясь к нулю при некоторой T . Обнаружено, что эта температура близка к T_A , где T_A – температура, ниже которой межмолекулярное взаимодействие приводит к отклонению экспериментальной температурной зависимости вязкости от термоактивационного закона.

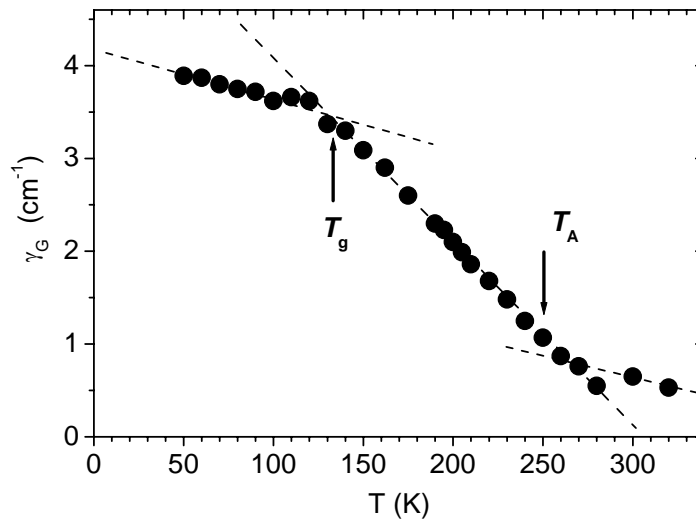


Рис. 1.2. Температурная зависимость неоднородного уширения линии КРС (548 cm^{-1}) в пиколине. Стрелками показаны T_g и T_A

Fig. 1.2. Temperature dependence of inhomogeneous broadening of Raman line (548 cm^{-1}) of picoline. Arrows indicate T_g and T_A

Таким образом, исследование формы линий спектра КРС позволяет экспериментально обнаружить и охарактеризовать переход молекулярной динамики от газоподобного к стекольному поведению молекул при охлаждении жидкости.

There are two different approaches in molecular dynamics of liquids. Low-viscosity liquid is usually considered as a dense gas analog, where molecular dynamics does not depend on neighbor environment. But, dynamics of a high-viscous liquid corresponds rather to a solid-state dynamics (namely, to glass dynamics). Interface between these limiting cases is not clear.

We suggested to use the inhomogeneous broadening width γ_G of a Raman line as a measure of the validity of the solid-state like approach. The inhomogeneous broadening corresponds to nanometer inhomogeneities in the instantaneous molecular space distribution. In the case of gas-like dynamics γ_G is expected to be small. Raman scattering experiment with a simple glass-former α -picoline revealed that above the glass transition temperature T_g γ_G linearly decreases as the temperature increases (Fig. 1.2), extrapolation of this dependence vanishes at a certain T . It was found that the vanishing temperature is close to T_A , where T_A is temperature, below which the intermolecular interaction leads to the deviation of the viscosity temperature dependence from the Arrhenius law.

Thus, Raman line-shape analysis allows one to reveal and to characterize the transition from single-molecular to cooperative molecular dynamics during cooling of a simple glass former.

Публикации:

Publications:

1. 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.