

На правах рукописи

Попова Валерия Андреевна

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКЛУЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ МЕТОДОМ
РЭЛЕЕВСКОГО РАССЕЙНИЯ СВЕТА**

01.04.05 – оптика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико–математических наук

Новосибирск – 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте автоматики и электрометрии Сибирского отделения Российской академии наук (ИАиЭ СО РАН)

Научный руководитель: доктор физико–математических наук
Суровцев Николай Владимирович

Официальные оппоненты: Колесов Борис Алексеевич
доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, заведующий лабораторией.

Дзюба Сергей Андреевич
доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук, заведующий лабораторией, заведующий кафедрой химической и биологической физики Новосибирского государственного университета.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук

Защита состоится «___» декабря 2014 г. в ___ часов на заседании диссертационного совета Д 003.005.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте автоматики и электрометрии Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 630090, Новосибирск, проспект Академика Коптюга, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИАиЭ СО РАН.

Автореферат разослан «___» _____ 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
д.ф.–м.н.

Ильичев Л.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Стекляющиеся 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 стеклующихся жидкостей является сложный характер температурного поведения времени α -релаксации (вязкости), меняющегося более чем на 15 порядков при переходе жидкости в твердое стеклообразное состояние. В отличие от маловязких жидкостей, характеризующихся аррениусовским температурным поведением релаксации (вязкости) во всем температурном интервале, соответствующем жидкому состоянию материала, в случае стеклующихся жидкостей наблюдается существенное замедление молекулярной динамики по сравнению с термоактивационным законом и переход к более резкому неаррениусовскому характеру [1-5]. Температуру, при которой происходит переход от аррениусовского к неаррениусовскому характеру релаксации, принято обозначать T_A . Поскольку смена температурных режимов при T_A является характерной особенностью большинства стеклующихся материалов, естественно предположить, что уже при этой температуре в веществе происходят изменения, препятствующие кристаллизации и приводящие к переходу жидкости в стекло.

Несмотря на несомненную важность особенности, проявляющейся при температуре T_A , большинство теоретических моделей, описывающих процесс стеклования, не включает 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) [6, 7]. 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 [8, 9]. Результат, 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. Таким образом, развитие новых экспериментальных методик, способных подтвердить гипотезу об образовании неоднородной структуры стеклующейся жидкости при T_A , является актуальной задачей. Например, если предположение о зарождении молекулярных неоднородностей в жидком стеклующемся 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 [8, 9], происходит в окрестности температуры 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 деполяризованного спектра рэлеевского рассеяния света.

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

Основные задачи работы.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Исследование температурной зависимости упругого рассеяния по отношению Ландау – Плачека в ряде стеклующихся 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

Научная новизна работы:

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 экспериментальных данных, полученных для большого количества 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 .

Практическая значимость работы: Результаты, полученные в диссертационной работе, вносят существенный вклад в понимание проблемы стеклования. Информация об изменениях в структуре и динамике стеклющихся материалов будет полезна специалистам, занимающимся разработкой новых стеклющихся и композиционных материалов, ростом кристаллов из многокомпонентных растворов и в других областях науки.

Защищаемые положения:

1. Отношение Ландау – Плачека в стеклющихся жидкостях демонстрирует аномальное возрастание ниже температуры перехода от аррениусовского к неаррениусовскому поведению времени α -релаксации.
2. Переход температурной зависимости времени α -релаксации в стеклющихся 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.

Апробация работы. Результаты работы были доложены и обсуждены автором на следующих семинарах и конференциях: 46 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 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 конференция "Фотоника и оптические технологии" (9–11 февраля 2011, Новосибирск); XII Международная конференция "Диэлектрики-2011" (23–26 мая 2011, Санкт–Петербург); Молодежная 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.

Личный вклад автора. Основные результаты, изложенные в работе, получены автором лично. Он активно участвовал во всех этапах исследований: от планирования экспериментов до обсуждения результатов, теоретического анализа и подготовки статей.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 15 работ, включая материалы конференций. Четыре работы [1-4] опубликованы в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных Высшей аттестационной комиссией.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитируемой литературы и одного приложения. Работа изложена на 136 страницах текста, содержит 39 рисунков, 1 таблицу и список литературы из 112 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

Первая глава является обзорной, составляющей основу для дальнейшего исследования. В первом параграфе данной главы обсуждены ключевые свойства стеклющихся жидкостей, введены основные понятия и характерные температуры, используемые для описания процесса стеклования.

Во втором параграфе главы производится краткий обзор наиболее популярных теоретических моделей, используемых для описания перехода материала из жидкого состояния в стекло (модель свободного объема, теория Адама–Гиббса, двойной активационный закон, теория связанных мод, модель энергетической конфигурационной гиперповерхности, модель фрустрационно ограниченных доменов, модель двухкомпонентного параметра порядка (two-order-parameter model)). В заключении ко второму параграфу производится краткое сравнение указанных моделей и их классификация с точки зрения подхода к описанию процесса стеклования.

В третьем параграфе обсуждаются возможность методов оптической спектроскопии для описания свойств стеклующихся жидкостей. Помимо обзора успехов, достигнутых в этом направлении другими исследователями [8, 9], обсуждаются возможности рэлеевского рассеяния света, являющегося базовой методикой при проведении настоящего диссертационного исследования.

Вторая глава посвящена описанию методов исследования, используемых в диссертационной работе. Глава разделена на два параграфа, соответствующих двум используемым в работе методикам: исследованию спектра рассеяния Мандельштама – Бриллюэна с применением интерферометра Фабри – Перо и изучению широкого деполяризованного крыла линии Рэлея, несущего информацию о релаксационных процессах в веществе, с использованием тандема интерферометров Фабри – Перо. При описании каждой из используемых в работе методик подробно обсуждаются вопросы, касающиеся принципов работы применяемых оптических приборов, детально описываются оптические схемы проведенных экспериментальных исследований, а также общие схемы экспериментов. Также особое внимание уделено способу приготовления и свойствам исследуемых в работе образцов.

В третьей главе представлены и обсуждены результаты исследования температурного поведения интенсивности упругого рассеяния по отношению Ландау – Плачека в десяти стеклующихся жидкостях, изученных в работе. В первом параграфе представлены экспериментальные результаты, полученные из анализа спектров рассеяния Мандельштама – Бриллюэна, измеренных с использованием интерферометра Фабри – Перо. Из подгонки экспериментального спектра, состоящего из упругой компоненты и бриллюэновского дублета, тремя контурами Лоренца были определены значения интегральных интенсивностей каждой из компонент спектра, а также

величина частотной отстройки компонент дублета относительно центральной компоненты ($\Delta\omega_B$).

Известно, что позиция бриллюэновских компонент $\Delta\omega_B$ связана с величиной скорости звука в материале выражением $\Delta\omega_B = \pm 2n \frac{v}{\lambda} \text{Sin} \frac{\theta}{2}$, где λ – длина волны падающего излучения, θ – угол между волновыми векторами падающего и рассеянного света, v и n – соответственно скорость звука и коэффициент преломления исследуемой среды. Используя литературные значения величины n , из измеренных позиций компонент спектра были вычислены значения скоростей звука. На Рис. 1(а) представлены температурные зависимости $v(T)$, полученные для случаев толуола, дибутилфталата и орто-терфенила (соответственно круги, звездочки и треугольники). Для всех других рассмотренных жидкостей температурная зависимость скорости звука демонстрирует аналогичное поведение.

Также из анализа экспериментального спектра для каждой исследованной жидкости была определена температурная зависимость отношения Ландау – Плачека $R_{LP}(T)$ – отношения интегральной интенсивности рэлеевской линии к суммарной интенсивности бриллюэновских компонент. Для каждого из рассмотренных веществ было получено увеличение величины R_{LP} с понижением температуры, подобно представленным на Рис. 1(б) результатам.

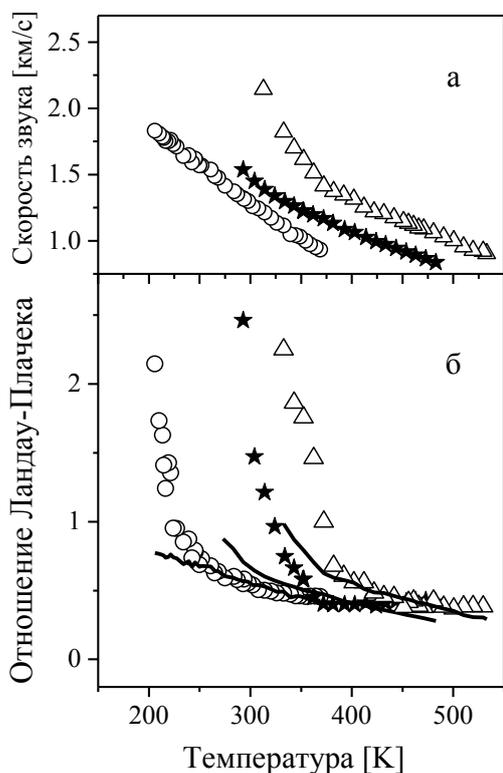


Рис. 1. Температурные зависимости скорости звука (а) и отношения Ландау – Плачека (б), полученные из анализа экспериментально измеренных спектров рассеяния Мандельштама – Бриллюэна. Круги, звездочки и треугольники соответствуют случаям толуола, дибутилфталата и орто-терфенила. Сплошные линии в (б) – теоретическая оценка отношения Ландау – Плачека, вычисленная в соответствии с теорией однородной жидкости.

Для дальнейшего анализа температурного поведения отношения Ландау – Плачека во втором параграфе третьей главы были получены теоретические оценки температурного изменения обсуждаемой величины в соответствии с теорией, построенной для однородной жидкости [10].

В случае однородной однокомпонентной жидкости расчетная величина отношения Ландау – Плачека $R_{LP}^{theor} = La \frac{\alpha^2 T v^2(\omega_B)}{C_p}$ растет пропорционально температуре, 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 . Коэффициент пропорциональности La между левой и правой частью выражения является сложно вычисляемой величиной и обычно принимается близким к значению 1.5 [10]. Вывод выражения для теоретической оценки температурной зависимости величины R_{LP} подробно изложен в **Приложении**. Для вычисления теоретической оценки $R_{LP}^{theor}(T)$ были использованы значения скоростей звука, полученные из позиций компонент Мандельштама – Бриллюэна, а также значения α и C_p , взятые из литературы. Полученные теоретические оценки хорошо описывают экспериментальные температурные зависимости в области высоких температур. При достижении же некоторой температуры экспериментальная зависимость демонстрирует существенно более резкое увеличение по сравнению с теоретическим предсказанием (Рис. 1(б)). Подобный результат повторяется для всех исследованных материалов. При вычислении $R_{LP}^{theor}(T)$ коэффициент La был выбран для каждого материала таким образом, чтобы вычисленная теоретическая оценка совпадала с экспериментально измеренным значением величины R_{LP} внутри высокотемпературного участка, где совпадает функциональное поведение зависимостей. Для всех рассмотренных жидкостей величина La находится в разумном согласии с ожидаемым значением.

Для определения температуры, начиная с которой экспериментальная кривая отклоняется от теоретической оценки, удобно рассмотреть величину ΔR_{LP} , являющуюся разницей между экспериментальным значением отношения Ландау – Плачека $R_{LP}(T)$ и теоретической оценкой $R_{LP}^{theor}(T)$. На Рис. 2 приведена величина ΔR_{LP} как функция приведенной температуры T/T_A для всех изученных жидкостей. Значения температуры T_A для каждой из рассмотренных

жидкостей были получены из анализа температурных зависимостей времени релаксации (вязкости), взятых из литературы.

Как видно из Рис. 2 величина ΔR_{LP} близка к нулю при высоких температурах. При достижении некоторой температуры, близкой к температуре T_A , наблюдается существенное увеличение ΔR_{LP} , отражающее тот факт, что экспериментально полученная зависимость начинает отклоняться от теоретической кривой. Такой характер температурного поведения величины ΔR_{LP} наблюдается для всех десяти исследованных жидкостей. Оценка температуры T_{br} , при которой происходит отклонение экспериментальной кривой от теоретической оценки, и ее сравнение с температурой T_A , определенной эмпирически, приводит к результату $T_{br}/T_A = 1.03 \pm 0.04$ для девяти из десяти рассмотренных жидкостей. Лишь в случае салола T_{br} заметно (на 55 К) превышает температуру T_A , что может быть следствием недостаточно точного определения температуры T_A для этого материала.

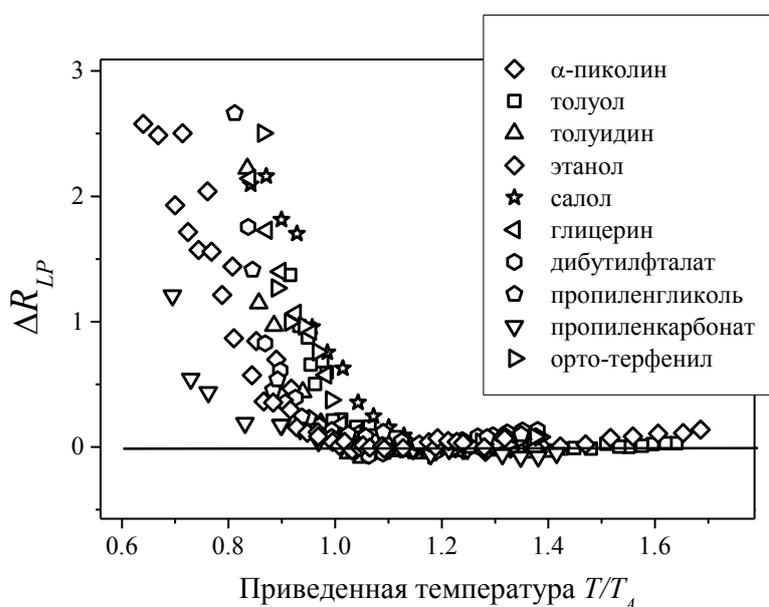


Рис. 2. Зависимость величины ΔR_{LP} от приведенной температуры T/T_A для десяти исследованных жидкостей.

В заключительном параграфе главы приведено обсуждение полученных результатов в рамках предположения об образовании в объеме стеклующегося материала локальных неоднородностей в окрестности температуры T_A . При выводе выражения, описывающего температурную зависимость отношения Ландау – Плачека, предполагается, что двух независимых величин – давления и энтропии, достаточно для полного описания состояния системы [10]. Наблюдаемое в эксперименте отклонение полученной зависимости от теоретической оценки означает, что пары независимых параметров становится недостаточно для такого описания. Для характеристики некоторой неоднородности системы можно ввести третий независимый параметр–

параметр порядка $z(\rho, T)$, ответственный за описание локальных молекулярных структур, образующихся в материале [11]. В этом случае в первом приближении добавка к величине ΔR_{LP} вследствие образования локальных неоднородностей будет определяться выражением $\Delta R_{LP} \propto \frac{v^2(\omega_B)}{\frac{\partial \mu}{\partial z}}$ [11], где

μ - химический потенциал.

Анализ температурного поведения параметра $\frac{\partial \mu}{\partial z} \propto \frac{v^2(\omega_B)}{\Delta R_{LP}}$ с использованием значений скоростей звука и величины отношения Ландау – Плачека, полученных в ходе исследования, показал, что при высоких температурах $\frac{\partial \mu}{\partial z}$ довольно резко уменьшается при охлаждении материала и, начиная с некоторой температуры, близкой к температуре T_A , слабо меняется на всем температурном интервале и сохраняет значение, близкое к нулю. Полученный результат отражает тот факт, что степень неоднородности материала растет с понижением температуры. Таким образом, результат, полученный при исследовании температурного поведения отношения Ландау – Плачека, 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 локальные неоднородности образуются, близка к температуре T_A – температуре перехода от аррениусовского характера молекулярной динамики к неаррениусовскому.

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

В первом параграфе главы детально обсужден вопрос обработки экспериментального спектра и представлены полученные температурные зависимости времен α -релаксации для всех рассмотренных материалов. Как правило, значение времени α -релаксации (τ_α) определяется из подгонки релаксационного максимума контуром Коль–Давидсона $\chi(\omega) = \frac{1}{(1 - i\omega\tau_{CD})^{\beta_{CD}}}$ как

$\tau_\alpha = \beta_{CD} \tau_{CD}$. Однако при анализе не абсолютного значения времени релаксации,

а особенностей температурного поведения $\tau_\alpha(T)$ помимо $\tau_\alpha = \beta_{CD} \tau_{CD}$ может быть рассмотрена также величина, равная обратному значению частотной позиции релаксационного максимума, $\tau_\alpha^{eff} = 1/\omega_{Max}$. В пункте 4.1.2 диссертации проведено сравнение функционального поведения зависимостей $\tau_\alpha(T)$ и $\tau_\alpha^{eff}(T)$ на примере данных, полученных в салоле, и продемонстрирована их эквивалентность. В конце первого параграфа четвертой главы приведены температурные зависимости $\tau_\alpha(T)$, полученные из анализа деполаризованных спектров рассеяния света для всех рассмотренных жидкостей, на которых отчетливо заметен переход от аррениусовского поведения к неаррениусовскому. В качестве иллюстрации на Рис. 3(а) приведена температурная зависимости времени релаксации, полученная в случае салола.

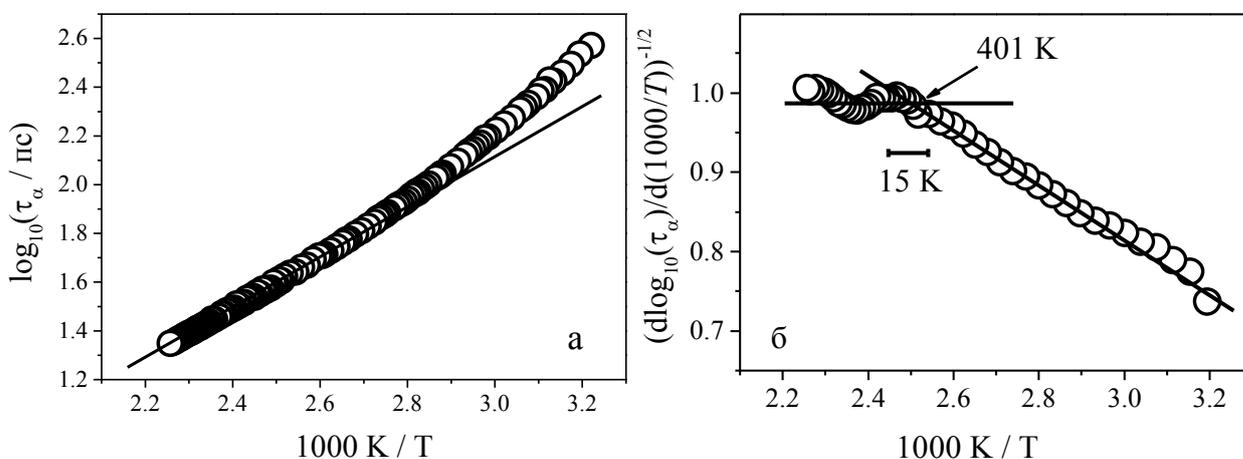


Рис. 3. (а) Температурная зависимость времени α -релаксации $\tau_\alpha(T)$, полученная для случая салола. Линия – термоактивационный закон; (б) результат деривативного анализа экспериментально полученной зависимости для случая салола. Линии – описание аррениусовского закона и закона Фогеля – Фулчера – Таммана.

Анализ зависимостей $\tau_\alpha(T)$, полученных с использованием деривативного анализа [12, 13], представлен во второй части четвертой главы. Суть деривативного анализа состоит в дифференцировании экспериментальной зависимости $\tau_\alpha(T)$, $(d \log \tau_\alpha(T) / d(1/T))^{-1/2}$, приводящем к преобразованию аррениусовского закона в температурно-независимую константу, а закона Фогеля – Фулчера – Таммана, описывающего низкотемпературный неаррениусовский участок кривой, в линейную температурную зависимость. Подобное преобразование позволяет с хорошей точностью определить температуру перехода от одного режима $\tau_\alpha(T)$ к другому и детально исследовать переходную область. 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. Таким образом, для детального исследования окрестности температуры перехода от аррениусовского характера релаксации к неаррениусовскому необходимо применять дополнительную процедуру сглаживания данных при анализе. В пункте 4.2.1 детально рассмотрен вопрос о проведении деривативного анализа зависимостей $\tau_\alpha(T)$, предложены и сравнены два различных метода взятия производной от экспериментально полученной температурной зависимости и сделан вывод об их эквивалентности. Использование предложенных методов сглаживания данных в ходе деривативного анализа позволило с хорошей точностью определить значение температуры T_A для каждого рассмотренного материала, а также оценить резкость перехода от аррениусовского поведения релаксации к неаррениусовскому для салола, орто-терфенила и α -пиколина. В качестве иллюстрации на Рис. 3(б) приведен результат деривативного анализа экспериментально измеренной температурной зависимости времени релаксации, полученный в случае салола.

Для всех исследованных жидкостей полученное значение температуры T_A хорошо согласуется со значением температуры T_{br} , при которой наблюдалось отклонение температурной зависимости отношения Ландау – Плачека от теоретической оценки, описанное в третьей главе диссертации. Оценка же резкости перехода температурной зависимости времени релаксации от аррениусовского характера поведения к неаррениусовскому позволяет заключить, что смена режимов происходит внутри температурного интервала, не превышающего 15 К. Вопрос о резкости перехода при температуре T_A является крайне важным. Поскольку производная зависимости $\tau_\alpha(T)$ по температуре отражает величину активационного энергетического барьера, связанную в соответствии с теорией Адама – Гиббса с величиной конфигурационной энтропии, 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.

Исследование вопроса о резкости наблюдаемой особенности в зависимости $\tau_\alpha(T)$ при температуре T_A подробно изложено в последнем параграфе четвертой главы диссертации. Три популярные формулы для

описания молекулярной динамики стеклующихся жидкостей: закон Фогеля – Фулчера – Таммана $\tau_\alpha(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{k_B(T - T_{VF})}\right)$, двойной активационный закон

$$\tau_\alpha = \tau_0 \exp\left[\frac{K}{T} \exp\left(\frac{C}{T}\right)\right] \text{ и выражение } \tau_\alpha = \tau_0 \exp\left(\frac{E + BT^*[(T^* - T)/T^*]^{8/3} \Theta(T^* - T)}{T}\right),$$

полученное в рамках модели фрустрационно ограниченных доменов, проанализированы на предмет их способности не только корректно описать температурную зависимость $\tau_\alpha(T)$ в максимально широком температурном диапазоне, но и выявить особенность при температуре T_A . В то время как все три выражения одинаково хорошо описывают зависимость $\tau_\alpha(T)$ внутри всего рассмотренного интервала температур, лишь модель фрустрационно ограниченных доменов, предполагающая скачкообразный переход от аррениусовского поведения $\tau_\alpha(T)$ к неаррениусовскому, способна описать особенность при T_A . Также полученный резкий излом $(d \log \tau_\alpha(T) / d(1/T))^{-1/2}$ при T_A хорошо описывается в рамках недавно предложенного в работах [14, 15] феноменологического подхода, предполагающего экспоненциальное нарастание величины энергетического барьера при охлаждении стеклующейся жидкости вследствие нарастания молекулярной кооперативности.

В заключении приведены основные результаты и выводы диссертационной работы:

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 деполяризованного рассеяния света в стеклюющихся жидкостях (α -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.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

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., Суворцев 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*. 2014. Vol. 90. P. 032308 (8 pages).
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 стеклюющихся материалов в широком температурном диапазоне // Материалы молодежной конкурс – конференции «Фотоника и оптические технологии». 14–16 апреля 2014, Новосибирск, Россия. С. 64.

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 Kivelson S.A. et al. Frustration-limited clusters in liquids // *J. Chem. Phys.* 1994. Vol. 101, № 3. P. 2391–2397.
- 7 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.
- 8 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).
- 9 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.
- 10 Фабелинский И.Л. Молекулярное рассеяние света // М., Наука. 1965. 511 P.
- 11 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.
- 12 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.
- 13 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.
- 14 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).
- 15 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).