

УТВЕРЖДАЮ:



Директор ИАиЭ СО РАН

академик РАН

Шалагин Анатолий Михайлович

«20» мая 2014 г.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института автоматике и электрометрии Сибирского отделения Российской академии наук (ИАиЭ СО РАН)

Диссертация “Исследование стеклюющихся жидкостей методом рэлеевского рассеяния света” выполнена в лаборатории спектроскопии конденсированных сред ИАиЭ СО РАН.

В период подготовки диссертации соискатель Попова Валерия Андреевна работала в ИАиЭ СО РАН в должности инженера-программиста.

В 2010 г. окончила Новосибирский государственный университет по специальности физика.

В 2013 г. окончила очную аспирантуру при ИАиЭ СО РАН с представлением диссертации.

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано в 2013 г. ИАиЭ СО РАН.

Научный руководитель – доктор физико-математических наук Суровцев Николай Владимирович, заведующий лабораторией спектроскопии конденсированных сред ИАиЭ СО РАН.

Диссертация “Исследование стеклюющихся жидкостей методом рэлеевского рассеяния света” была рассмотрена на межлабораторном семинаре Учебно-научного центра “Квантовая оптика” ИАиЭ СО РАН 22 мая 2014 года.

На семинаре присутствовали:

Шалагин Анатолий Михайлович, акад. РАН, ИАиЭ СО РАН  
Бабин Сергей Алексеевич, чл.-корр. РАН, ИАиЭ СО РАН  
Ильичев Леонид Вениаминович, д.ф.-м.н., ИАиЭ СО РАН  
Малиновский Валерий Константинович, д.ф.-м.н., ИАиЭ СО РАН  
Подивилов Евгений Вадимович, д.ф.-м.н., ИАиЭ СО РАН  
Соболев Виктор Сергеевич, д.т.н., ИАиЭ СО РАН  
Суровцев Николай Владимирович, д.ф.-м.н., ИАиЭ СО РАН  
Тайченачев Алексей Владимирович, д.ф.-м.н., НГУ  
Фруммин Леонид Лазаревич, д.ф.-м.н., ИАиЭ СО РАН  
Чаповский Павел Львович, д.ф.-м.н., ИАиЭ СО РАН  
Шапиро Давид Абрамович, д.ф.-м.н., ИАиЭ СО РАН  
Адищев Сергей Владимирович, к.ф.-м.н., ИАиЭ СО РАН  
Атутов Сергей Никитич, к.ф.-м.н., ИАиЭ СО РАН  
Злобина Екатерина Алексеевна, к.ф.-м.н., ИАиЭ СО РАН  
Каблуков Сергей Иванович, к.ф.-м.н., ИАиЭ СО РАН  
Лобач Иван Александрович, к.ф.-м.н., ИАиЭ СО РАН  
Перминов Сергей Владимирович, к.ф.-м.н., ИФП СО РАН  
Пугачев Алексей Маркович, к.ф.-м.н., ИАиЭ СО РАН  
Сорокин Владимир Алексеевич, к.ф.-м.н., ИАиЭ СО РАН  
Соколов Алексей Александрович, к.ф.-м.н., ИАиЭ СО РАН  
Харенко Денис Сергеевич, к.ф.-м.н., ИАиЭ СО РАН  
Абалмасов Вениамин Александрович, ИАиЭ СО РАН  
Булусhev Евгений Дмитриевич, ИАиЭ СО РАН  
Донцова Екатерина Игоревна, ИАиЭ СО РАН  
Ковалевский Виктор Иванович, ИАиЭ СО РАН  
Окотруб Константин Александрович, ИАиЭ СО РАН  
Рудыч Павел Дмитриевич, ИАиЭ СО РАН  
Трещихин Владимир Анатольевич, ИАиЭ СО РАН  
Дмитриев Алексей, ИАиЭ СО РАН  
Томилин Владимир, ИАиЭ СО РАН

По результатам рассмотрения диссертации принято следующее заключение:

### Актуальность работы.

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) при переходе из жидкого состояния в стекло. В области высоких температур температурная зависимость времени релаксации следует термоактивационному закону, свойственному маловязким жидкостям. При достижении же некоторой температуры наблюдается существенное замедление молекулярной динамики и переход к более резкому неаррениусовскому поведению. Температура перехода от аррениусовского к неаррениусовскому поведению релаксации, обозначаемая  $T_A$ , лежит существенно выше температуры стеклования  $T_g$  и соответствует маловязкому состоянию материала (характерные значения вязкости стеклующихся жидкостей при температурах  $T_A$  и  $T_g$  составляют 1,5 сантипуаз и  $10^{13}$  пуаз, соответственно).

В то время как окрестность температуры стеклования активно исследуется, область перехода от аррениусовского поведения релаксации к неаррениусовскому остается малоизученной. Однако, 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 очевидную важность особенности, проявляющейся при температуре  $T_A$ , 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, *S. A. Kivelson et al., J. Chem. Phys.* 101, 2391 (1994); *S. A. Kivelson et al., Phys. Rev. E* 53, 751 (1996)). Согласно указанной модели причиной резкого замедления молекулярной динамики служит образование в объеме стеклующейся жидкости локальных молекулярных структур. Существует также экспериментальное подтверждение существования особенности в стеклующихся жидкостях при  $T_A$ , полученное в работах *N. V. Surovtsev et al., Phys. Rev. E* 76, 021502 (2007); *N. V. Surovtsev et al., J. Non-Cryst. Solids* 357, 3058 (2011). Результат исследования ширины колебательных линий стеклующихся жидкостей методом комбинационного рассеяния света, представленный в указанных работах, также был интерпретирован авторами в рамках предположения об образовании молекулярных неоднородностей в исследуемом веществе.

Основная цель диссертационной работы В.А. Поповой была сформулирована как развитие новых экспериментальных методик, способных предоставить информацию о наличии изменений в свойствах материала при температуре перехода, а также подтвердить либо опровергнуть гипотезу об образовании неоднородной структуры стеклующейся жидкости при  $T_A$ . Также особое внимание было отведено исследованию вопроса о том, насколько резко происходит переход от аррениусовского характера молекулярной динамики стеклующихся жидкостей к неаррениусовскому. Для достижения поставленной цели в диссертационной работе был использован метод рэлеевского рассеяния света. Были сформулированы следующие задачи: исследование свойств интенсивности упругого рассеяния света как функции температуры с применением отношения Ландау–Плачека в ряде стеклующихся жидкостей и сравнение полученного результата с теоретической оценкой, вычисленной для случая однородной жидкости; исследование температурного поведения времени структурной релаксации стеклующихся жидкостей с целью определения температуры перехода от аррениусовского к неаррениусовскому характеру релаксации и анализа резкости этого перехода; анализ способности

существующих модельных описаний процесса стеклования описать переход от аррениусовского к неаррениусовскому характеру релаксации.

### **Личное участие соискателя.**

В ходе выполнения работ В.А. Попова проводила основные эксперименты. Она принимала активное участие в постановке задач, теоретическом анализе, обсуждении результатов и подготовке статей. При выполнении диссертационной работы В.А. Попова проявила себя высококвалифицированным научным работником, способным самостоятельно решать сложные задачи и проводить исследования на высоком научном уровне.

### **Новизна.**

В диссертации получены следующие новые научные результаты:

1. Экспериментально исследована температурная зависимость интенсивности рэлеевского рассеяния света в десяти стеклующихся жидкостях ( $\alpha$ -пиколин, толуол, орто-толуидин, салол, этанол, глицерин, дибутилфталат, пропиленкарбонат, пропиленгликоль, орто-терфенил). Показано, что отношение Ландау – Плачека описывается теорией однородной жидкости лишь в области высоких температур. При понижении температуры ниже некоторого значения наблюдается аномальное возрастание отношения Ландау – Плачека.
2. Установлено, что температура, начиная с которой наблюдается аномальное возрастание отношения Ландау – Плачека, для всех исследованных жидкостей с хорошей точностью (5%) совпадает с температурой перехода от аррениусовского к неаррениусовскому поведению  $\alpha$ -релаксации. Возрастание отношения Ландау – Плачека при понижении температуры объяснено образованием локальных молекулярных структур в объеме стеклующейся жидкости.
3. Из низкочастотных деполяризованных спектров получены температурные зависимости времени  $\alpha$ -релаксации в стеклующемся глицерине, салоле,

орто-терфениле, дибутилфталате и  $\alpha$ -пиколине. До настоящего исследования время структурной релаксации не изучалось с таким подробным температурным шагом (1–2 градуса). Из полученных температурных 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  $\alpha$ -релаксации от аррениусовского характера поведения к неаррениусовскому. Также впервые произведено сравнение различных теоретических моделей, основанное на анализе способности рассмотренных теорий описать особенности перехода при температуре  $T_A$ .

#### **Степень достоверности результатов.**

Все полученные результаты не противоречат известным научным положениям, экспериментальным и теоретическим результатам других работ. Все измерения проведены с помощью точных калиброванных приборов. Значения температур исследуемых образца в ходе измерений были установлены и выдержаны с точностью не хуже, чем  $\pm 0,5$  градуса. Сами же образцы характеризовались высокой степенью химической чистоты и были дополнительно очищены от механических примесей и обезгажены перед запайкой в стеклянную кювету высокого оптического качества. При анализе формы крыла линии Рэлея особое внимание было уделено измерению функции пропускания спектрометра, используемой для корректировки экспериментального спектра на собственную функцию прибора. Также для исключения вклада в деполаризованный спектр рассеяния высоких порядков интерференции в ходе всех проводимых измерений был использован интерференционный фильтр. Полученные из анализа бриллюэновского спектра значения скоростей звука, а также определенные из деполаризованного спектра рассеяния данные о величине времени структурной релаксации находятся в

согласии с результатами, полученными другими авторами, для всех исследованных материалов.

Научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, обоснованы полученными в работе экспериментальными и теоретическими результатами.

#### **Практическая значимость.**

Результаты диссертации, несомненно, имеют практическую значимость. 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. Результаты, полученные в диссертационной работе, являются новыми и вносят существенный вклад в понимание проблемы стеклования. 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 деталей обсуждаемого явления.

#### **Соответствие специальности.**

Диссертационная работа соответствует специальности 01.04.05 "Оптика", так как методы исследования, с использованием которых были получены основные результаты, являются методами оптической спектроскопии.

#### **Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем.**

Результаты работы докладывались автором на следующих 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 диссертационной работы достаточно подробно и в полном объеме отражены в трех опубликованных печатных работах в российских и зарубежных рецензируемых научных журналах, определенных Высшей аттестационной комиссией:

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, no.1. – Pp. 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, no.13. – Pp. 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.



Диссертация “Исследование стеклюющихся жидкостей методом рэлеевского рассеяния света” Поповой Валерии Андреевны рекомендуется к защите на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 “Оптика”

Председатель семинара  
академик РАН



Шалагин А. М.