

РОСТ ПРОСТРАНСТВЕННОГО МАСШТАБА В ЖИДКОСТИ С ПРИБЛИЖЕНИЕМ К ТЕМПЕРАТУРЕ СТЕКЛОВАНИЯ

Ю. Ф. Кияченко, Ю. И. Литвинов

Обнаружена сильная пространственная дисперсия вязкости переохлажденного глицерина, указывающая на наличие нарастающего с приближением к температуре стеклования T_g пространственного масштаба. Характерный размер достигает 120 Å при $T - T_g = 60$ К.

Поведение свойств веществ в области стеклования проявляет интригующее сходство с картиной явлений вблизи точек фазовых переходов второго рода: теплоемкость ¹⁻³, коэффициент теплового расширения ⁴ и времена релаксации ^{2,5} аномально нарастают с приближением к области перехода жидкость – стекло, релаксация носит ярко выраженный неэкспоненциальный характер ^{2,5}. Насколько связано это сходство с одинаковой физикой, в настоящее время неизвестно, хотя идея о том, что стеклование является своеобразным фазовым переходом, постоянно обсуждается в последнее время ^{6,7}. В случае обычных фазовых переходов такие аномалии обусловлены ростом пространственного масштаба флуктуаций параметра порядка. Характер "критических" флуктуаций в случае перехода жидкость – стекло неизвестен. По-видимому, это связано с тем, что традиционные методы исследования, основанные на рассеянии какого-либо излучения, оказываются здесь неэффективными, ввиду высокой симметрии возможного параметра упорядочения и отсутствия вкладов "критических" флуктуаций в рассеяние в низших порядках.

Существует другая возможность выявления крупномасштабной структуры – по пространственной дисперсии свойств, испытывающих аномалии. Величиной, испытывающей наиболее сильную аномалию в области стеклования, является сдвиговая вязкость. В данной работе мы исследовали пространственную дисперсию вязкости глицерина, измерив ее на двух существенно различных масштабах течения: 1) "микроскопическом", по броуновскому движению частиц полистирольного латекса, 2) "макроскопическом", капиллярным вискозиметром.

Измерение "микроскопической" вязкости осуществлялось методом спектроскопии оптического смещения (СОС) ⁸. Сущность метода состоит в определении уширения спектра лазерного излучения, рассеянного броуновскими частицами. Полуширина спектра Γ связана с коэффициентом диффузии D соотношением $\Gamma = Dq^2$, где q – волновой вектор рассеяния. Вязкость η определялась по формуле Эйнштейна – Стокса

$$D = kT / 6\pi\eta r \quad (1)$$

здесь r – радиус частицы латекса, k – постоянная Больцмана, T – температура.

Измерения проводились на корреляционном спектрометре оптического смещения, описанном в ⁹. Рассеяние возбуждалось излучением He–Cd лазера с длиной волны 442 нм. Шумы

и нестабильность лазера подавлялись системой стабилизации выходной мощности. Система термостатирования позволяла поддерживать температуру образца постоянной в диапазоне $-50^{\circ}\text{C} \div 100^{\circ}\text{C}$ с погрешностью, не превышающей $0,05\text{ K}$.

Предварительно очищенный глицерин смешивался с водной суспензией латекса и обезвоживался откачкой паров при нагревании до 80°C . Содержание воды контролировалось по вязкости и не превышало $0,5\%$. Концентрация латекса составляла 10^{-5} весовых долей, при этом среднее расстояние между частицами $\sim 1\text{ мкм}$. Радиус частиц определялся методом СОС по диффузии в воде и составил 172 \AA .

Область температур ниже -40°C оказалась недоступной для измерений. Быстрый рост вязкости при понижении температуры приводит к сильному сужению линии рассеянного света. При $T \approx -40^{\circ}\text{C}$ $\Gamma^{-1} \approx 10^3\text{ с}$, что сравнимо с характерными временами дрейфа параметров установки. Погрешность измерения величины Γ оказывается при этом порядка самой величины и не может быть уменьшена увеличением времени накопления.

"Макроскопическая" вязкость η_0 того же самого образца глицерина (с латексом) была измерена капиллярным вискозиметром с диаметром капилляра $1,5\text{ мм}$. В интервал температур $+50^{\circ}\text{C} \div -30^{\circ}\text{C}$ вязкость возрастает от $1,9\text{ Пз}$ до $7 \cdot 10^3\text{ Пз}$. Значения ее совпадают в пределах 10% с табличными ^{10,11}.

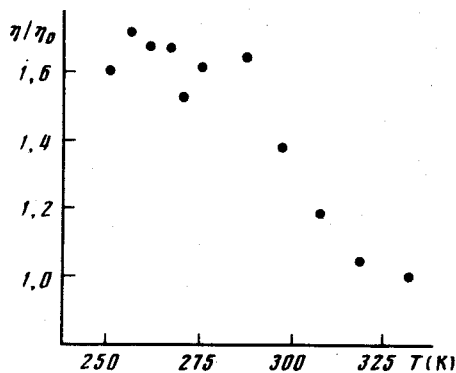


Рис. 1. Температурная зависимость отношения "микроскопической" и "макроскопической" вязкостей η/η_0 .

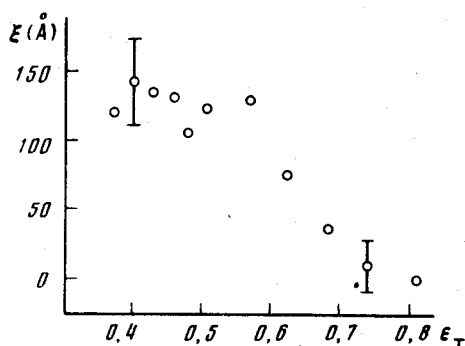


Рис. 2. Масштаб пространственной дисперсии ξ как функция приведенной температуры ϵ_T .

Отношение вязкостей η/η_0 в зависимости от температуры приведено на рис. 1. Видно, что с понижением температуры значения вязкостей, измеренных на разных масштабах течений, начинают сильно отличаться друг от друга, что указывает на появление значительной пространственной дисперсии. Масштаб пространственной дисперсии ξ можно оценить по эффективной перенормировке радиуса броуновских частиц. Аналогично случаю критической точки ¹² перепишем (1) в следующем виде:

$$D = kT / [6\pi\eta_0(r + \xi)]. \quad (2)$$

На рис. 2 представлена зависимость ξ от $\epsilon_T = (T - T_g)/T_g$, где T_g — температура стеклования. Обращает на себя внимание тот факт, что величина ξ достигает 120 Å при $\epsilon_T = 0,3$, что для фазовых переходов второго рода является дальней окрестностью точки перехода. Это должно означать либо аномально большой затравочный размер $\xi_0 = \xi \epsilon_T^\nu$, либо аномально большой критический показатель ν . В приближении самосогласованного поля $\nu = 1/2$, тогда $\xi_0 \approx 60$ Å. Если для ξ_0 взять типичный молекулярный размер 5 — 10 Å, то $\nu \approx 2 - 3$. Как та, так и другая оценка вряд ли может быть названа разумной. Существенно, что аномалии других свойств также развиваются в широкой температурной области¹⁻⁴. Причина такого поведения неясна. Возможно, это связано с тем, что температура для переходов жидкость — стекло играет второстепенную роль, а переход осуществляется вследствие изменения плотности системы. Так, в работах^{6,13} переход жидкость — стекло получен в модели твердых сфер, где температура вообще не является существенной переменной. Параметр близости к точке перехода при этом есть величина $\epsilon_v = (v - v_g)/v_g$, где v — удельный объем системы, v_g — удельный объем в точке стеклования. Используя данные $v(T)$ для глицерина¹⁴ получим, что для ближних к области стеклования точек $\epsilon_v = 0,025$. При этом $\xi_0 = \xi \epsilon_v^{1/2} \approx 20$ Å, что ближе к характерному молекулярному размеру.

Обнаруженный нами рост пространственного масштаба в переохлажденной жидкости с приближением к температуре стеклования представляется важным результатом. Он существен для установления истинной картины перехода жидкость — стекло, в частности, может помочь связать аномалии термодинамических свойств с характером процессов релаксации на основе представлений, развитых для фазовых переходов^{15,16}.

Авторы благодарны Е.Е.Городецкому, В.Э.Поднеку и А.М.Евтюшенкову за постоянный интерес к работе и полезные обсуждения, Л.М.Котлову за техническую помощь, а также О.С.Чечуку за любезно предоставленные образцы латексов.

Литература

1. *Stephens R.S. J. Non-Cryst. Sol.*, 1976, 20, 75.
2. *Мазурин О.В.* Стеклование и стабилизация органических стекол. Л.: Наука, 1978.
3. *Moynihan C.T. J. Amer. Ceram. Soc.*, 1976, 59, 137.
4. *Винтер А.* Изменение конфигурационного объема при образовании стекла. В сб. "Стеклообразное состояние". Л.: Наука, 1971.
5. *Wong J., Angell C.A.* Glass: structure by spectroscopy. New-York, Basel: Dekker, 1976, с. 707.
6. *Leutheusser E. Phys. Rev.*, 1984, A29, 2765.
7. *Grest G.S., Cohen M.H.* Advances in Chemical Physics, 1981, 48, 455.
8. *Камминс Г., Пайк Э.* Спектроскопия оптического смещения и корреляция фотонов. М.: Мир, 1978.
9. *Кияченко Ю.Ф., Юдин И.К.* ПТЭ, 1978, 4, 218.
10. *Кикоин И.К.* Таблицы физических величин. М.: Атомиздат, 1976, с. 282.
11. *Tammann G.H., Hesse H.* Z. anorg. und allgem. Chem., 1926, 156, 245.
12. *Мартынец В.Г., Матизен Э.В.* ЖЭТФ, 1970, 58, 430.
13. *Улло J.J., Yip S.* Phys. Rev. Lett., 1985, 54, 1509.
14. *Уббеллоде А.* Плавление и кристаллическая структура. М.: Мир, 1969, с. 381.
15. *Fixman M. J. Chem. Phys.*, 1962, 36, 1957.
16. *Анисимов М.А., Воронов В.П., Гольденштейн А.С., Городецкий Е.Е., Кияченко Ю.Ф., Меркулов В.М.* ЖЭТФ, 1984, 87, 1969.