Письма в ЖЭТФ, том 92, вып. 7, с. 528 – 533 © 2010 г. 10 октября

Смена динамики релаксационных процессов в глицерине под давлением

А. А. Пронин[1)]*, *М. В. Кондрин*+, *А. Г. Ляпин*+, *В. В. Бражкин*+, *А. А. Волков**, *Р. Люнкенхаймер*[2)]∇, *А. Лойдл*[2)]∇

**Институт общей физики РАН, 119991 Москва, Россия*

+*Институт физики высоких давлений РАН, 142190 Троицк, Московская обл., Россия*

∇*Experimental Physics V, University of Augsburg, 86159 Augsburg, Germany*

Поступила в редакцию 6 сентября 2010 г.

Глицерин относится к числу наиболее хорошо исследованных и очень широко используемых стеклообразующих жидкостей, однако его динамические характеристики до сих пор остаются предметом дискуссий. В настоящей работе проведено детальное исследование диэлектрических спектров глицерина в широком диапазоне температур и давлений до 4.5 ГПа. Обнаружено качественное изменение динамики процессов структурной релаксации в глицерине, начиная с давлений 2–3 ГПа, сопровождающееся возникновением вторичной релаксации и сменой асимптотики барической зависимости коэффициента "хрупкости" (fragility). Проанализирована взаимосвязь параметров для различных релаксационных механизмов.

При охлаждении или повышении давления многие важные с практической точки зрения жидкости не кристаллизуются, а демонстрируют экспоненциальный рост вязкости, в результате которого материал приобретает свойства твердого тела, оставаясь в структурно разупорядоченном, некристаллическом состоянии. Это обусловливает значительные сложности теоретического описания динамических характеристик переохлажденных жидкостей: несмотря на то, что первые попытки такого описания предпринимались в середине прошлого века [1 – 5], до сих пор не существует общепринятой теоретической модели, количественно описывающей поведение стеклообразующих материалов (глассформеров). В последние десятилетия наблюдается последовательный рост интереса к этой тематике, обусловленный прогрессом экспериментальных возможностей и появлением новых экспериментальных данных.

Удобным методом изучения динамических характеристик переохлажденных жидкостей является панорамная диэлектрическая спектроскопия. Частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости глассформеров обычно содержат целый ряд релаксационных особенностей. Наиболее интенсивно выражена структурная (или α-) релаксация, которая, так же как и вязкость, является коллективным эффектом, характеризуется экспоненциально сильной зависимостью времени релаксации от температуры и давления и прослеживается в диапазоне до 15–18 декад по частоте [6 – 8]. Кроме того, в большинстве глассформеров наблюдаются более высокочастотные вторичные (β-) релаксационные процессы, которые могут иметь вид четко выраженного дополнительного пика поглощения, имеющего меньшую амплитуду и обычно более слабую температурную зависимость времени релаксации, а могут проявляться в виде уширения α-пика поглощения, связанного с наличием дополнительного степенного вклада (excess wing, EW). Механизмы вторичных релаксационных процессов изучены гораздо хуже и в настоящее время являются предметом интенсивных дискуссий. Например, вторичная релаксация может быть связана как с колебаниями молекулы как целого (Johari-Goldstein type, JG [9]), так и с взаимными смещениями отдельных частей молекул. Утверждается [10, 11], что "некооперативный" релаксационный процесс JG типа является предвестником структурной релаксации и, следовательно, должен наблюдаться всегда, хотя до сих пор не существует общепринятого мнения по поводу его генезиса и пространственной локализации [12]. Подробная классификация вторичных релаксационных процессов приведена в [10–12].

Глицерин является одним из наиболее детально изученных глассформеров, у которых при нормальном давлении отсутствует четко выраженный вторичный пик в диэлектрических спектрах поглощения. Прецизионные диэлектрические измерения показали [7], что в спектре поглощения на высокочас-

1)e-mail: apronin@hotmail.com

2)P. Lunkenheimer, A. Loidl.

тотном склоне α-пика наблюдается особенность EW типа, которая увеличивается по амплитуде и превращается в “плечо” при долговременном (несколько недель) выдерживании образца при фиксированной температуре [13 – 15], а также при воздействии внешнего давления в суб-ГПа диапазоне [16 – 20]. Предполагалось [13, 18, 21], что EW в глицерине является высокочастотным склоном вторичного JG пика, замаскированного более интенсивным α-пиком, однако малая величина эффекта не позволила сделать однозначных выводов относительно его происхождения.

С точки зрения изучения и классификации различных динамических эффектов в глассформерах измерения под давлением представляют значительный интерес, поскольку различные релаксационные особенности обладают существенно разной чувствительностью к давлению [10, 11, 22 – 24]. Особенно важным использование давления в качестве управляющего параметра оказывается в случае EW, поскольку EW сдвигается при изменении температуры синхронно с α-пиком, так что эти особенности всегда накладываются друг на друга. Например, в [23] для трипропиленгликоля (Tri-PPG), который при нормальном давлении демонстрирует наличие β-релаксации, увеличение давления сначала приводит к появлению EW, который при дальнейшем увеличении давления преобразуется в релаксационный пик. Еще более сложное поведение было обнаружено в m-FA [25]: при увеличении давления β-пик, обусловленный кластерами водородных связей, подавляется, а EW превращается в новый пик поглощения, соответствующий “истинной” JG релаксации.

Первые измерения спектров глицерина под давлением до 5 ГПа были выполнены в [20] более 40 лет назад. Однако технология получения высоких давлений, использованная в [20], не позволяла получать надежные результаты приемлемого качества в диапазоне давлений выше 2 ГПа. За последние 15 лет предпринималось несколько попыток измерения диэлектрических спектров глицерина под давлением [16 – 19, 26], однако во всех вышеперечисленных статьях диапазон давлений также был ограничен значениями порядка 1–2 ГПа. В то же время расчеты [27, 28] предсказывают, что при увеличении давления выше некоторого порогового значения (около 3 ГПа для глицерина) динамические характеристики перехода жидкость–стекло должны существенно измениться. Главной задачей настоящей работы являлось детальное изучение эволюции динамики релаксационных процессов в глицерине при сверхвысоких давлениях. Установлено, что под давлением происходит качественное изменение спектров глицерина, которое, в частности, выражается в появлении вторичной (β-) релаксации в диэлектрических свойствах, наблюдавшейся в [29]. Детальный анализ поведения параметров различных особенностей спектров при изменении температуры и давления позволил проследить кроссовер между двумя типами динамики процессов релаксации.

Для проведения экспериментов была использована оригинальная экспериментальная установка [29], основанная на ячейке высокого давления типа “тороид” [30], которая благодаря всесторонней деформации контейнера с исследуемой жидкостью позволяет получать квазигидростатическое давление с очень небольшой сдвиговой составляющей даже при затвердевании жидкости. Увеличение давления, как и понижение температуры, приводит к сдвигу α-пика в область более низких частот, при этом в глицерине, в отличие от большинства глассформеров, происходит заметное изменение формы спектров поглощения [11, 12]. Форма α-пика поглощения ниже 1 ГПа (рис.1a) хорошо описывается при помощи эмпирической формулы Коула–Дэвидсона [5]:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon_{\mathrm{CD}}/(1 + i\omega\tau_{\mathrm{CD}})^{\beta_{\mathrm{CD}}}. \qquad (1)$$

В промежуточной области давлений 2–3 ГПа (рис.1b) точность подгонки экспериментальных данных формулой (1) заметно ухудшается, а начиная с 3 ГПа и выше EW трансформируется в β-пик (рис.1c). Для моделирования зависимостей $\varepsilon(F)$ при $P > 3$ ГПа мы использовали сумму выражения (1) для α-пика и формулы Коула–Коула [4]

$$\varepsilon = \Delta\varepsilon_{CC}/(1 + (i\omega\tau_{CC})^{\beta_{CC}}) \qquad (2)$$

для описания формы β-пика [15]. Отметим, что в области 2 ГПа$< P <$ 3 ГПа наблюдается сильное уширение α-пика примерно до 4-х декад по частоте. Однако поскольку расстояние между α- и β-пиками не превышает двух декад (рис.2a), погрешность процедуры подгонки параметров моделей (1), (2) в этом диапазоне давлений резко увеличивается. Моделирование спектров формулой (1) без учета вклада от вторичного процесса (2) при увеличении давления приводит к значительному уменьшению параметра β_{CD} в (1): от $\beta_{\mathrm{CD}} \sim 0.5{-}0.55$ при $P = 0.1$ MPa до $\beta_{\mathrm{CD}} \sim 0.27{-}0.34$ при $P = 2.5$ ГПа (см. вставки на рис.1a,b). Барический коэффициент для β_{CD}, примерно равный -0.1 ГПа$^{-1}$, хорошо согласуется с литературными данными [20] (-0.13 ГПа$^{-1}$), причем использование суммы двух вкладов (1)+(2) для моделирования спектра при давлениях выше 3 ГПа приводит к более высоким значениям параметра $\beta_{\mathrm{CD}} \sim 0.4$. Из

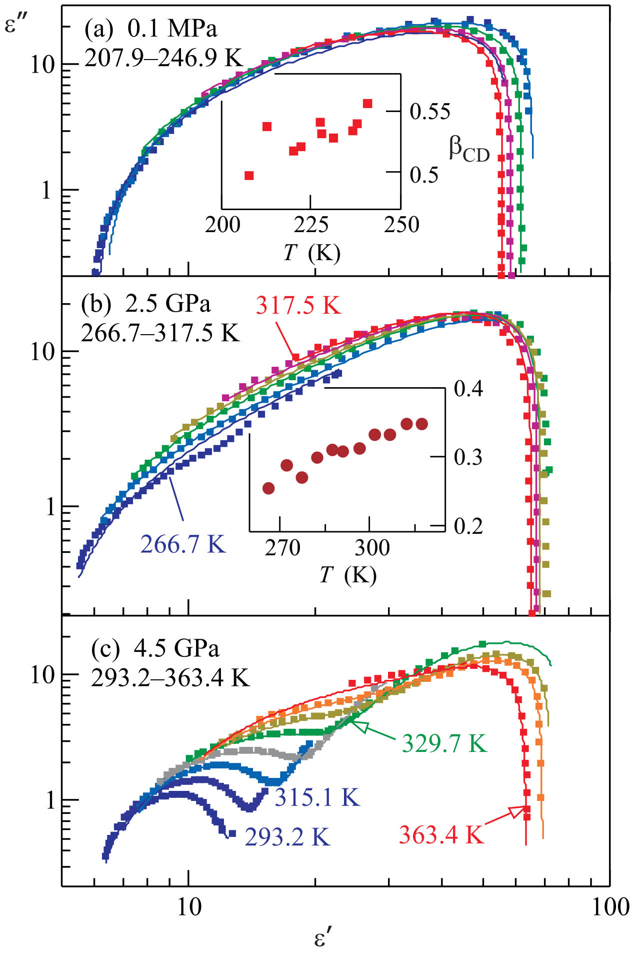

Рис.1. Диаграммы Коула-Коула для спектров глицерина при различных температурах и нормальном давлении (a), в области промежуточных давлений (b) и при высоких давлениях (c). Точки – экспериментальные данные, линии – моделирование функцией (1) (a), (b) и суммой (1)+(2) (c). На вставках изображены температурные зависимости параметра $\beta_{\rm CD}$ в (1)

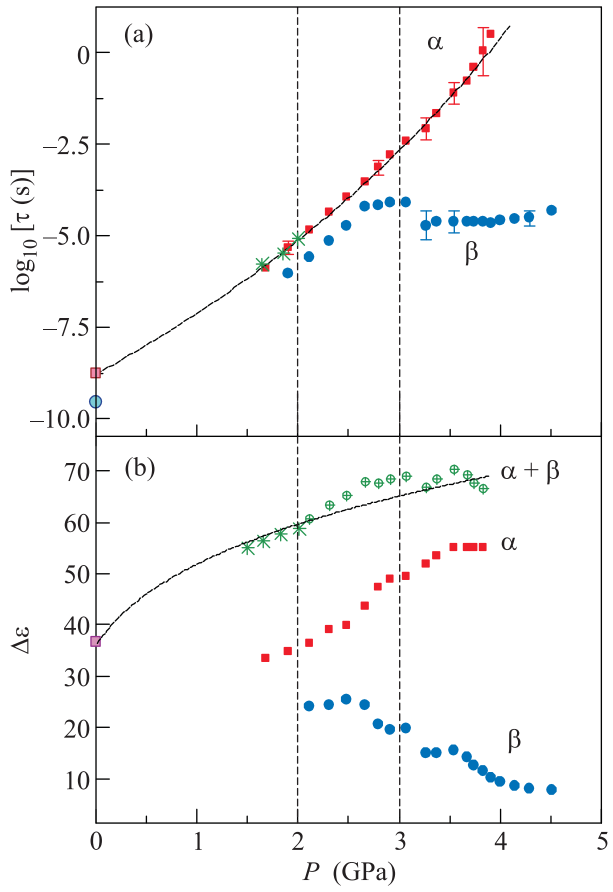

Рис.2. Барические зависимости параметров модельной функции (1)+(2), используемой для подгонки изотермических ($T = 294$ К) спектров: постоянной времени τ (a) и силы релаксатора $\Delta\varepsilon$ (b) для α- и β-процессов (соответственно квадраты и кружки). Для сравнения звездочками представлены экспериментальные данные из [20], точки при нулевом давлении взяты из [8, 15]. Линии – моделирование $\tau_{\rm CD}(P)$ модифицированной формулой VFTH $\tau = \tau_0 \exp[D/(P_0 - P)]$ [29] и $\Delta\varepsilon(P)$ законом Тэйта (см. обсуждение в тексте)

этого можно сделать вывод, что значительное уширение α-пика поглощения в промежуточной области 2–3 ГПа, соответствующее уменьшению параметра $\beta_{\rm CD}$, связано с проявлением вторичной релаксации.

Зависимости времени релаксации $\tau_{\rm CD}, \tau_{\rm CC}$CC в (1), (2) от температуры при постоянном давлении 0.1 МПа, 1.4 ГПа, 2.94 ГПа и 4.55 ГПа приведены на рис.3а. Как следует из этого рисунка, при всех значениях давления зависимости $\tau_{\rm CD}(T, P = {\rm const})$ хорошо описываются эмпирическим соотношением VFTH [3]:

$$\tau_{\rm CD} = \tau_0 \exp[DT_0/(T - T_0)]. \qquad (3)$$

Определив параметры (3) из экспериментальных данных, можно рассчитать изобарический коэффициент хрупкости (isobaric fragility, steepness index) [31]:

$$M_P = \left.\frac{d\log(\tau_{\rm CD})}{d(T_g/T)}\right|_{T=T_g} = \frac{DT_0T_g}{\ln(10)(T_g - T_0)^2}. \qquad (4)$$

Считается, что коэффициент хрупкости зависит от конфигурации энергетического рельефа (energy landscape, [32]) и должен коррелировать с различными динамическими свойствами глассформеров [22, 31, 32]. Кроме того, этот параметр позволяет количественно характеризовать поведение постоянной времени структурной релаксации при изменении внешних условий, давая удобную возможность

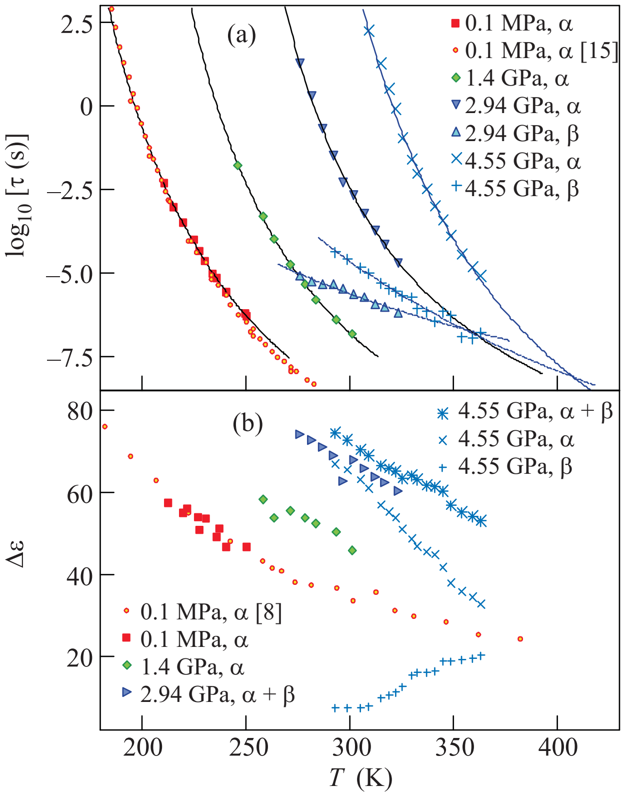

Рис.3. Температурные зависимости параметров модельной функции (1)+(2), используемой для подгонки изобарических спектров, при разных давлениях: постоянной времени τ (a) и силы релаксатора $\Delta\varepsilon$ (b) для α- и β-процессов (см. обозначения на рисунке). Точки – экспериментальные данные, линии – моделирование $\tau_{\mathrm{CD}}(T)$ формулой VFTH (3), $\tau_{\mathrm{CC}}(T)$ законом Аррениуса

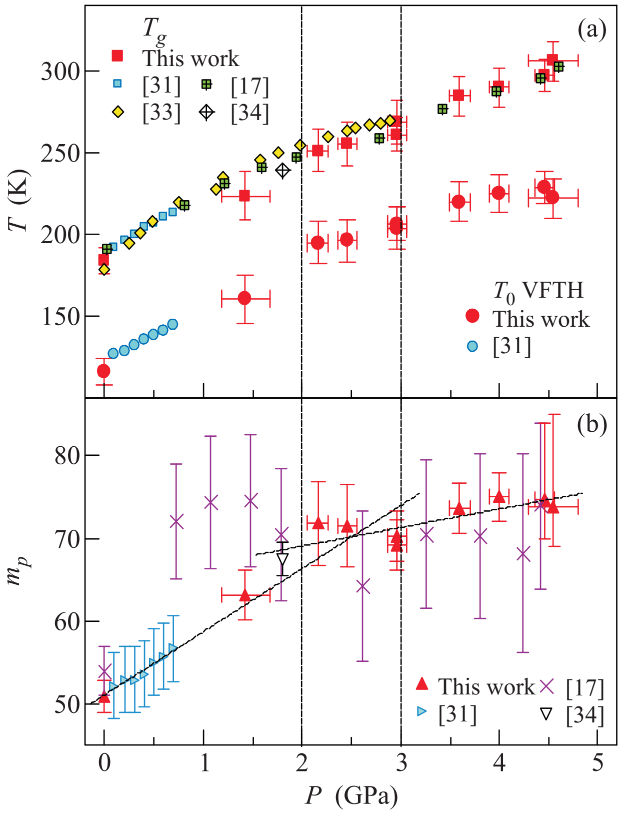

Рис.4. Барические зависимости температуры стеклования T_g, параметра T_0 в формуле VFTH (3) и коэффициента хрупкости m_P. Для сравнения приведены литературные данные: T_g, T_0 и m_P из [31], T_g по измерениям вязкости под давлением [33], T_g и m_P, рассчитанные в [17] по данным [20] и из [34] (точка при 1.8 ГПа). Линии на (b) – подгонка данных [31] для $P < 0.7$ ГПа и наших данных для $P > 2.5$ ГПа методом наименьших квадратов

сравнения результатов различных экспериментов. Зависимости изобарического коэффициента хрупкости m_P, параметра T_0 в (3) и температуры стеклования $T_g|_{\tau=1000\,\mathrm{c}}$ от давления, рассчитанные по данным рис.3, изображены на рис.4. Для сравнения, на рис.4 также приведены барические зависимости T_g, T_0 и m_P из [17, 31, 33, 34]. Как следует из рис.4, в пределах погрешности результаты наших измерений демонстрируют хорошее количественное согласие с литературными данными.

Следует обратить внимание на то, что в отличие от достаточно плавных зависимостей $T_g(P)$ и $T_0(P)$ (рис.4a) поведение коэффициента хрупкости $m_P(P)$ (рис.4b) претерпевает существенные изменения в области промежуточных давлений 2–3 ГПа. Однако высказанное в [17, 34] утверждение о том, что, начиная с ~ 2 ГПа, резкий рост коэффициента хрупкости сменяется выходом на постоянное значение, не совсем верно. Во-первых, нетрудно убедиться, что в диапазоне 2–3 ГПа подгонка спектров, содержащих достаточно значительный по амплитуде, но близкий по частоте вклад от β-пика, формулой (1) без учета (2) приводит к систематическому завышению значений m_P примерно на 10%, что приводит к соответствующему увеличению крутизны начального участка $m_P(P)$. А во-вторых, заметное увеличение m_P наблюдается и при давлениях выше 3 ГПа.

Проанализируем поведение температурных и барических зависимостей параметров модельных функций (1) и (2) (рис.2, 3) с точки зрения классификации вторичных релаксационных процессов, предложенной в [12]. Сценарий, в рамках которого EW в глицерине представляет собой скрытую близким по частоте и более интенсивным α-процессом JG релаксацию, ранее неоднократно обсуждался в литературе [10–13, 18]. В случае вторичной релаксации JG типа, согласно [12], параметры α- и β-процессов взаимосвязаны и должны удовлетворять следующему соотношению: $\tau_\beta(T,P) \sim \tau_0(T,P) = (t_c)^n(\tau_\alpha)^{1-n}$, где τ_α и n – параметры функции Кольрауша $\phi(t) = \exp[-(t/\tau_\alpha)^{1-n}]$, которой описывается зависимость процесса α-релаксации от времени, $t_c \sim 2$ пс, а τ_0 – характерное время примитивного релаксационного процесса в модели Нгаи [11]. Как было показано в [29], этот критерий (конечно, с учетом его приближенного характера) удовлетворительно выполняется для температурных зависимостей $\tau(T)$, однако барическая зависимость $\tau_{\rm CC}(P)$ (рис.2a) оказывается аномально слабой и скорее напоминает поведение данного параметра в Tri-PPG [23], в котором подобный β-процесс классифицирован как псевдо-JG релаксация [12]. В то же время, в отличие от Tri-PPG, наличие электрически активных внутренних степеней свободы в молекуле глицерина представляется довольно сомнительным.

Несмотря на указанные выше проблемы, поведение параметров $\Delta\varepsilon_{\rm CD}(T,P)$ и $\Delta\varepsilon_{\rm CC}(T,P)$, а также $\tau_{\rm CD}(T,P)$ и $\tau_{\rm CC}(T,P)$ (рис.2, 3) свидетельствует о наличии корреляции α- и β-процессов. При приближении к области давлений (или температур), в которых оба процесса оказываются близкими по частоте, их вклады в $\Delta\varepsilon$ становятся соизмеримыми по абсолютной величине. В этой связи можно предположить, что в обоих процессах участвуют одни и те же элементы, то есть, в некотором смысле, наблюдаемая β-релаксация действительно является предвестником структурной релаксации. Наибольший интерес представляет зависимость суммарной силы обоих релаксаторов от давления (рис.2b). Согласно формуле Кирквуда [5, 20],

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty = \frac{2}{9}(n_0^2+2)^2 \times \\ \times \left(\frac{2\varepsilon_s}{2\varepsilon_s + n_0^2}\right)\left(\frac{\pi N \mu_0^2}{kTV}\right) g \sim \frac{\text{const}}{TV}, \qquad (5)$$

где $V(P)$ – молярный объем, который связан с давлением уравнением состояния Тэйта [16]. Линия на рис.2b представляет результат подгонки экспериментальных данных формулой $\Delta\varepsilon_{\rm CC}(P) + \Delta\varepsilon_{\rm CD}(P) = c_1/V + c_2$, где c_1 и c_2 – константы, а $V(P) = V_0[1 - 0.091\ln(1 + P/0.328)]$ (параметры в формуле Тэйта взяты из [16] для $T = 280$ К). Из данных рис.2b следует, что увеличение суммарной силы обоих релаксаторов с ростом давления скорее всего связано с увеличением плотности. Поведение температурных зависимостей $\Delta\varepsilon_{\rm CC}(T) + \Delta\varepsilon_{\rm CD}(T)$ (рис.3b) также качественно согласуется как с формулой (5), так и с литературными данными [15].

Таким образом, в данной работе обнаружен и исследован кроссовер между двумя режимами релаксационной динамики в глицерине под давлением. Ранее считалось [10, 18, 22], что аномальные свойства глицерина связаны с перестройкой структуры, обусловленной разрушением водородных связей под действием высоких температур и давлений, однако в [34] со ссылкой на результаты молекулярно-динамического моделирования [35] говорится уже об усилении влияния водородных связей. В любом случае определяющая роль водородных связей в глицерине представляется несомненной, а такие особенности релаксационного поведения, как коэффициент хрупкости, наличие и тип вторичной релаксации, отражают особенности потенциального рельефа. Приложение высокого давления в ГПа диапазоне позволяет модифицировать структуру жидкости на масштабе энергий, соответствующем водородным связям. Значительные изменения коэффициента хрупкости, уширение α-пика и появление β-релаксации в глицерине под давлением скорее всего взаимосвязаны, что и подтверждается тем фактом, что они происходят в одном и том же интервале давлений, начиная с 2–3 ГПа. Кроме того, можно предположить, что и в других аналогичных глассформерах, не имеющих β-пика в диэлектрических спектрах при нормальном давлении, при достаточно высоких давлениях будут наблюдаться процессы вторичной релаксации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты # 08-02-00014, # 10-02-01407, # 09-02-91351), Программы Президиума РАН и DFG (# 436 RUS113/992/0).

1. P. Debye, *Polar Molecules*, Dover Publications, New York, 1929.
2. J. Frenkel, *Kinetic Theory of Liquids*, Oxford University Press, London, 1946.
3. H. Vogel, Z. Phys. **22**, 645 (1921); G. S. Fulcher, J. Am. Ceram. Soc. **8**, 339 (1925); G. Tamman and W. Hesse, Z. Anorg. Allg. Chem. **156**, 245 (1926).
4. K. S. Cole and R. H. Cole, J. Chem. Phys. **9**, 341 (1941).
5. D. W. Davidson and R. H. Cole, J. Chem. Phys. **19**, 1484 (1951).
6. A. Schonhals, F. Kremer, A. Hofmann et al., Phys. Rev. Lett. **70**, 3459 (1993).
7. U. Schneider, P. Lunkenheimer, R. Brand et al., J. Non-Cryst. Solids **235**, 173 (1998).
8. P. Lunkenheimer and A. Loidl, Chemical Physics **284**, 205 (2002).
9. G. P. Johari and M. Goldstein, J. Chem. Phys. **53**, 2372 (1970).

10. K. L. Ngai and S. Capaccioli, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 244101 (2008).
11. K. Ngai, R. Casalini, S. Capaccioli et al., Adv. Chem. Phys. **133**, 497 (2006).
12. K. L. Ngai and M. Paluch, J. Chem. Phys. **120**, 857 (2004).
13. U. Schneider, R. Brand, P. Lunkenheimer et al., Phys. Rev. Lett. **84**, 5560 (2000).
14. P. Lunkenheimer, R. Wehn, U. Schneider et al., Phys. Rev. Lett. **95**, 055702 (2005).
15. K. L. Ngai, P. Lunkenheimer, C. Leon et al., J. Chem. Phys. **115**, 1405 (2001).
16. A. Reiser, G. Kasper, and S. Hunklinger, Phys. Rev. B **72**, 094204 (2005).
17. M. Paluch, R. Casalini, S. Hensel-Bielowka et al., J. Chem. Phys. **116**, 9839 (2002).
18. S. Hensel-Bielowka, S. Pawlus, C. M. Roland et al., Phys. Rev. E **69**, 050501 (2004).
19. H. Forsman, P. Andersson, and G. Backstrom, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **82**, 557 (1986).
20. G. P. Johari and E. Whalley, Faraday Symp. Chem. Soc. **6**, 23 (1972).
21. A. Dos, M. Paluch, H. Sillescu et al., Phys. Rev. Lett. **88**, 095701 (2002).
22. C. M. Roland, S. Hensel-Bielowka, M. Paluch et al., Rep. Prog. Phys. **68**, 1405 (2005).
23. R. Casalini and C. M. Roland, Phys. Rev. Lett. **91**, 015702 (2003).
24. M. Paluch, C. M. Roland, S. Pawlus et al., Phys. Rev. Lett. **91**, 115701 (2003).
25. S. Hensel-Bielowka, M. Paluch, and K. L. Ngai, The Journal of Chem. Phys. **123**, 014502 (2005).
26. Kyaw Zin Win and Narayanan Menon, Phys. Rev. E **73**, 040501 (2006).
27. Th. Voigtmann and Wilson C.K.Poon, J. Phys.: Condens. Matter **18**, 465 (2006).
28. Th. Voigtmann, Phys. Rev. Lett. **101**, 095701 (2008).
29. A. A. Pronin, M. V. Kondrin, A. G. Lyapin et al., Phys. Rev. E **81**, 041503 (2010).
30. L. G. Khvostantsev, V. N. Slesarev, and V. V. Brazhkin, High Press. Res. **24**, 371 (2004).
31. A. Reiser and G. Kasper, Europhysics Letters **76**(6), 1137 (2006).
32. Pablo G. Debenedetti and Frank H. Stillinger, Nature **410**, 259 (2001).
33. C. A. Herbst, R. L. Cook, and H. E. King, Nature **361**, 518 (1993).
34. S. Pawlus, M. Paluch, J. Ziolo et al., J. Phys.: Condens. Matter **21**, 332101 (2009).
35. Leslie J. Root and B. J. Berne, J. Chem. Phys. **107**, 4350 (1997).