

Влияние высоких давлений на динамику релаксационных процессов в глицерине

А.А. Пронин¹, М.В. Кондрин², А.Г. Ляпин²,
В.В. Бражкин², А.А. Волков¹, Р. Lunkenheimer³, А. Loidl³

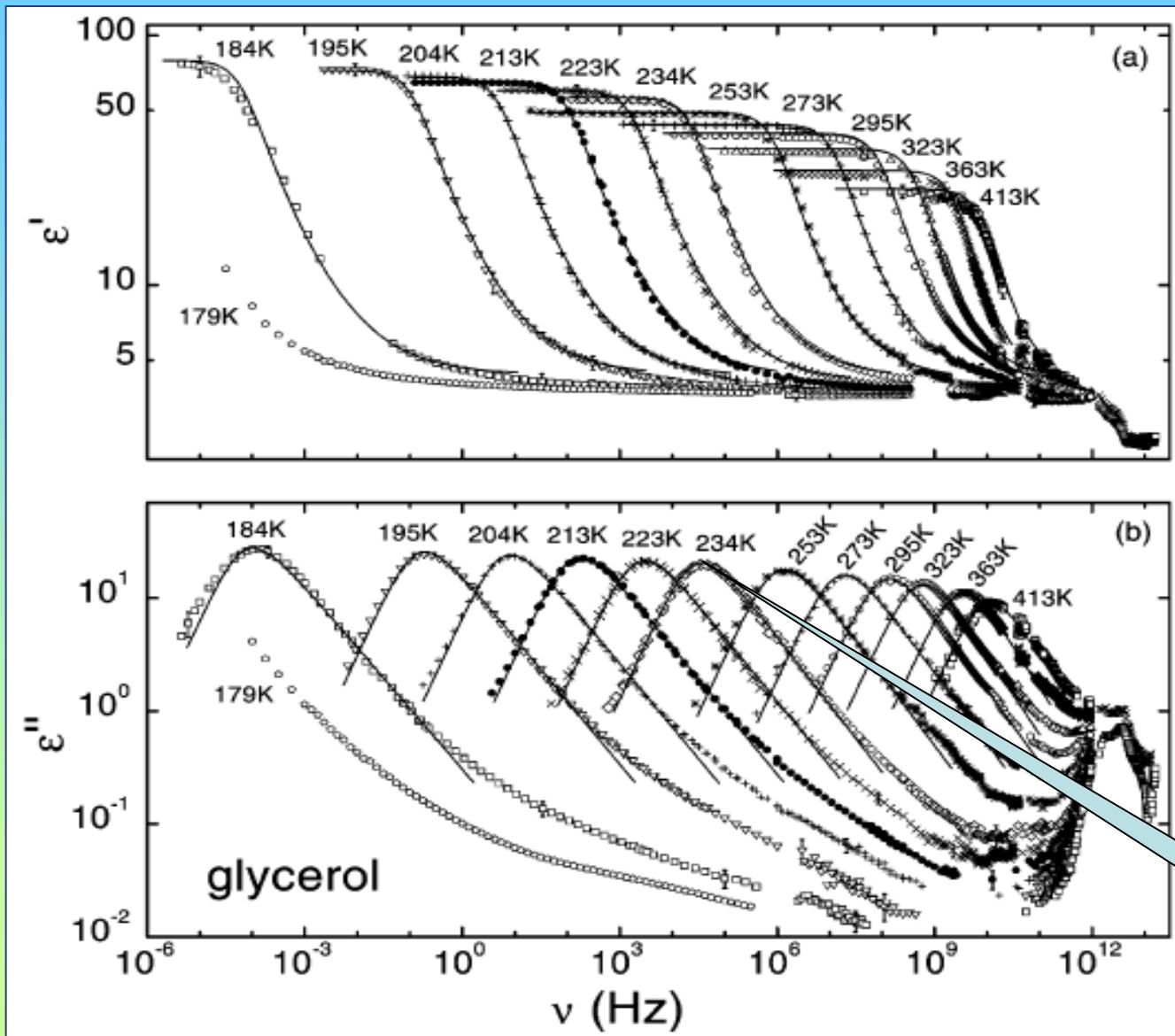
E-mail: apronin @hotmail.com

¹⁾ Институт общей физики РАН, 119991, Москва, ул.Вавилова, 38

²⁾ Институт физики высоких давлений РАН, 142190, Троицк

³⁾ Experimental Physics V, University of Augsburg, 86159 Augsburg

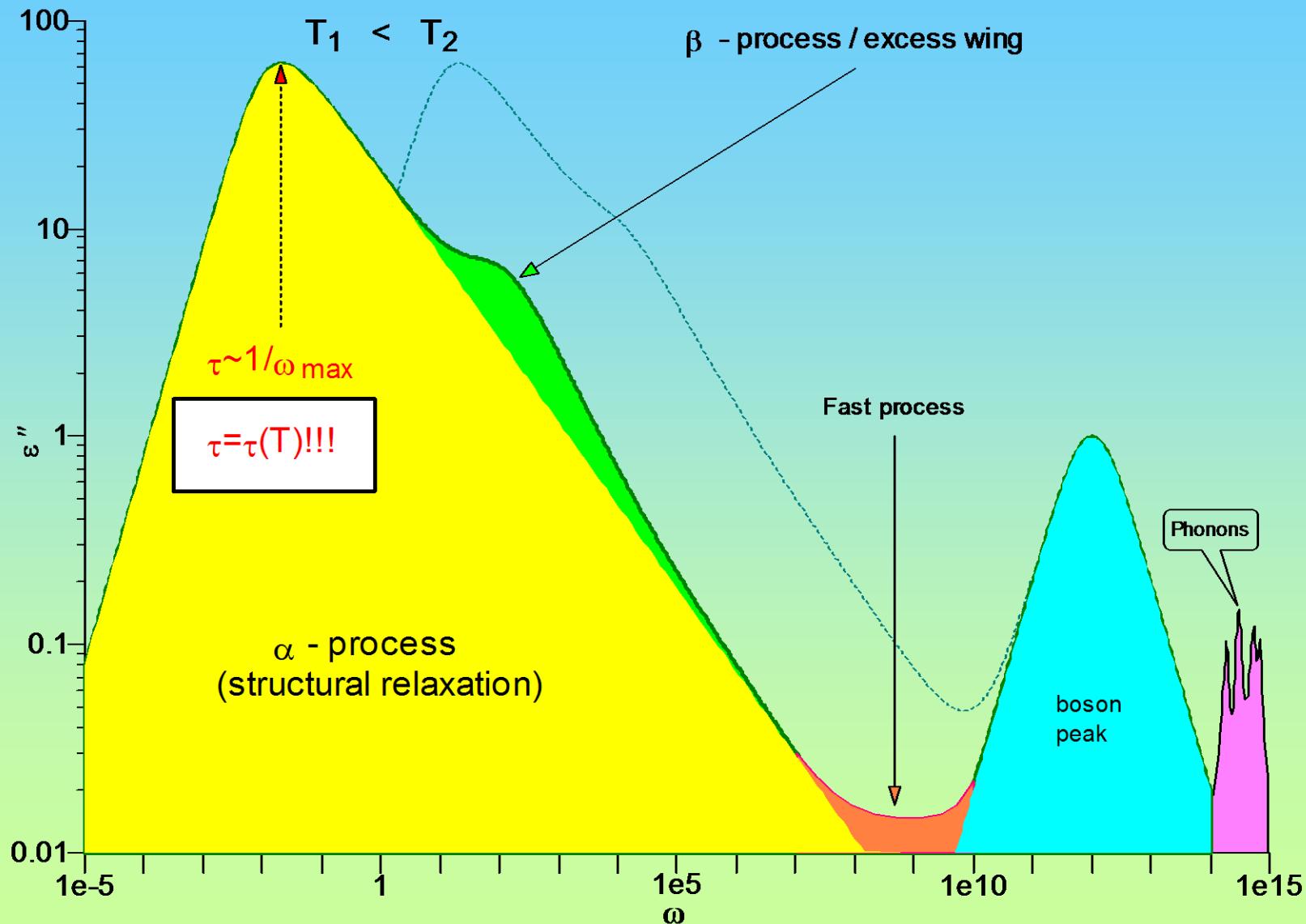
Спектры глицерина при атмосферном давлении



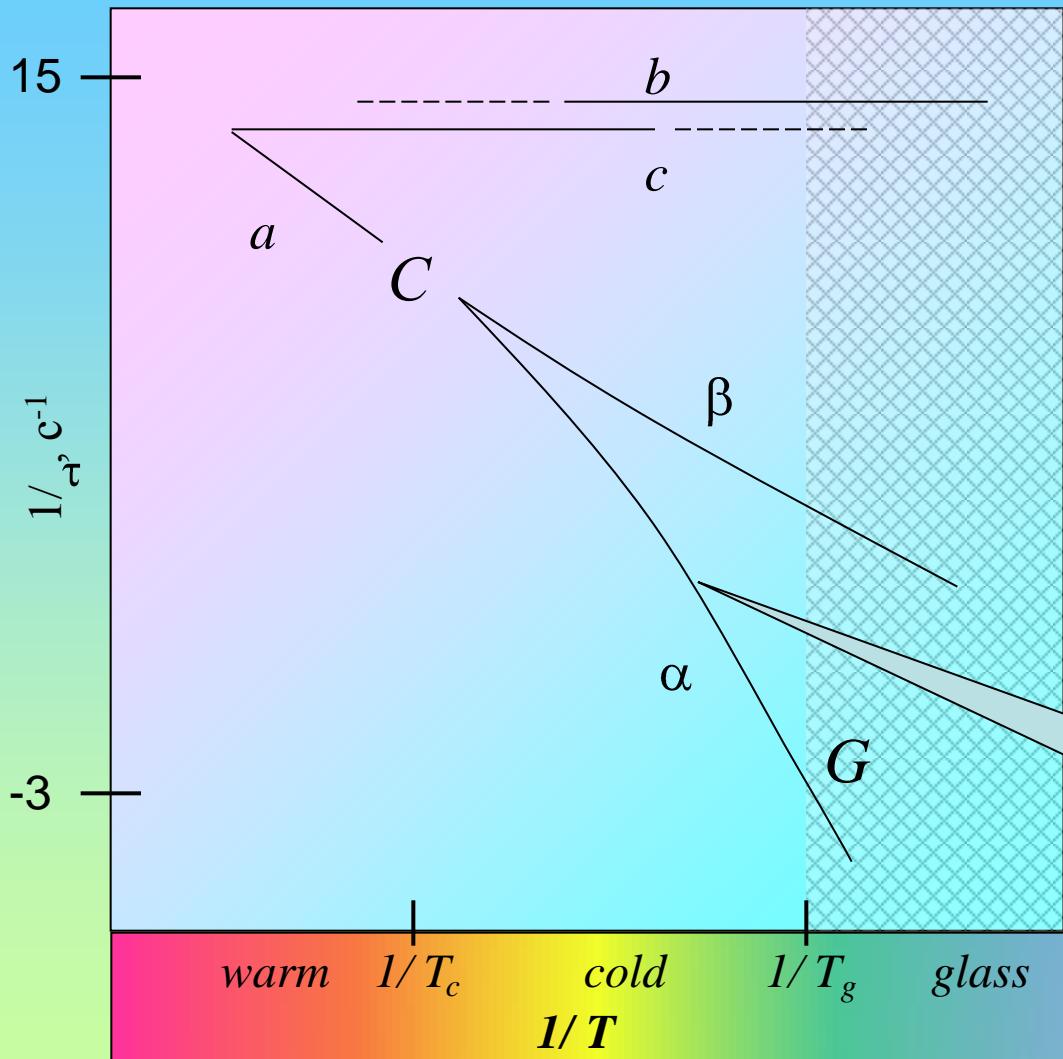
P. Lunkenhimer,
A. Loidl
Chemical Physics
284 (2002)

α-ПИК

Панорамный спектр типичного глассформера



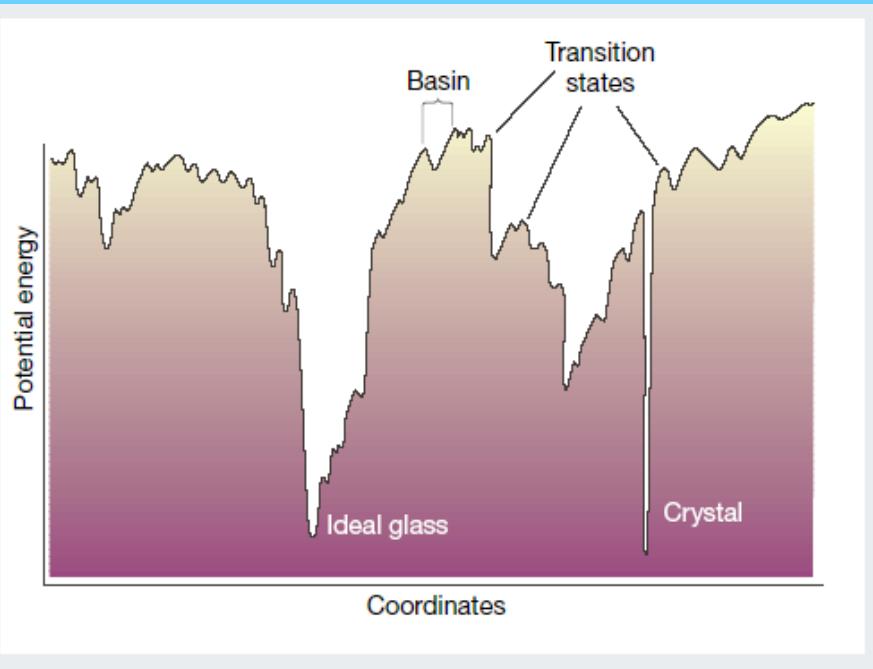
Аррениусовская диаграмма $\tau(T)$



E. Donth, *The glass transition*,
Springer, New York (2001)

Вторичная (β) релаксация – универсальное свойство глассформеров?

Зачем нужны эксперименты под давлением?



Pablo G. Debenedetti, Frank H. Stillinger.
Nature v.410 p.259 (2001)

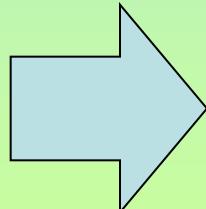
1.

« The multidimensional potential energy surface as a function of particle coordinates (the energy landscape) offers a convenient viewpoint for the analysis and interpretation of supercooling and glass-formation phenomena. »

Различные спектральные характеристики глассформеров связаны с особенностями т.наз. **потенциального рельефа**

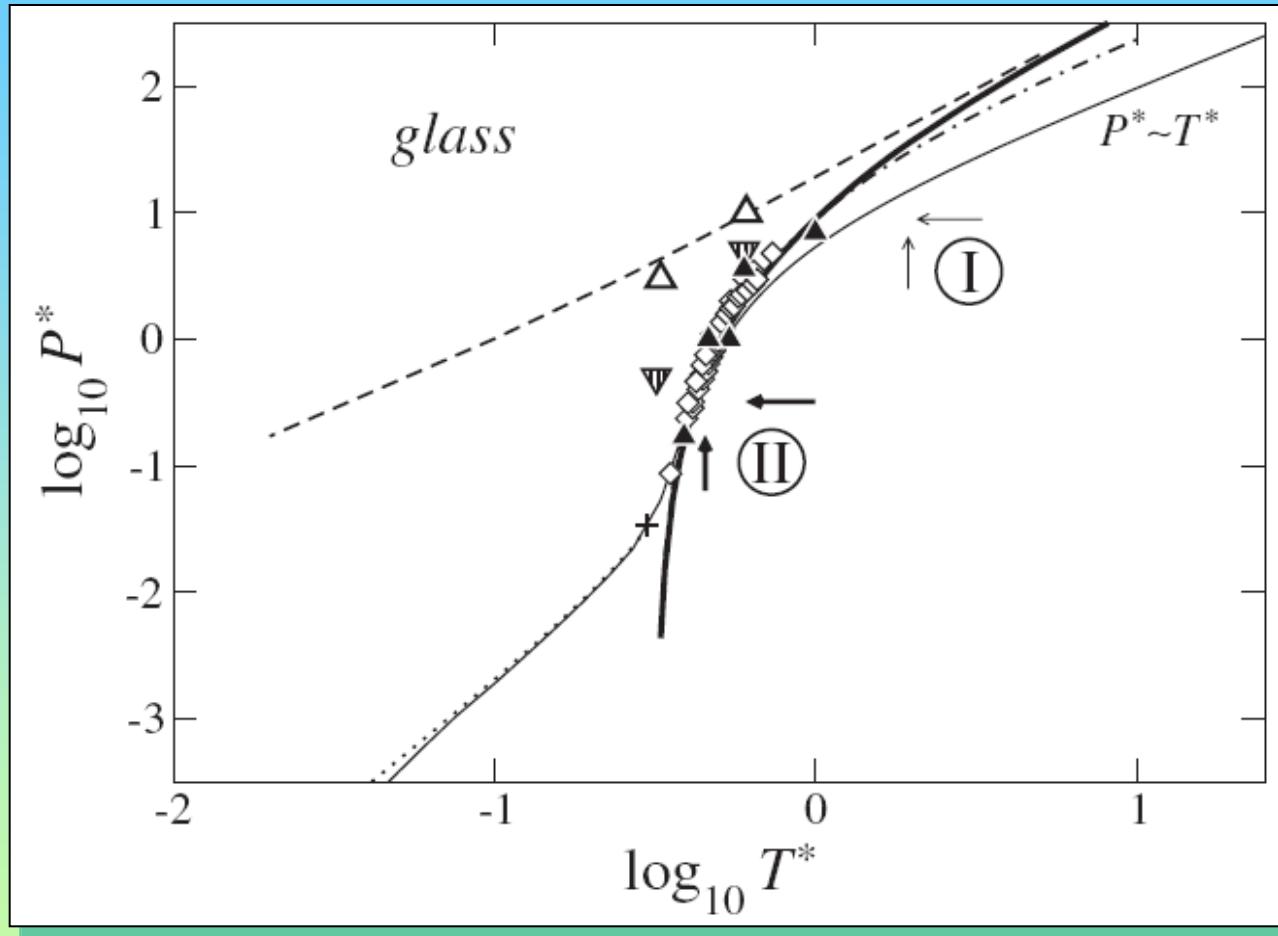
2.

Давление позволяет «деформировать» потенциальный рельеф, уменьшая свободный объем на 1 частицу



логично ожидать, что поведение $\tau(T)$ для различных мод под давлением изменится

Зачем нужны эксперименты под давлением?



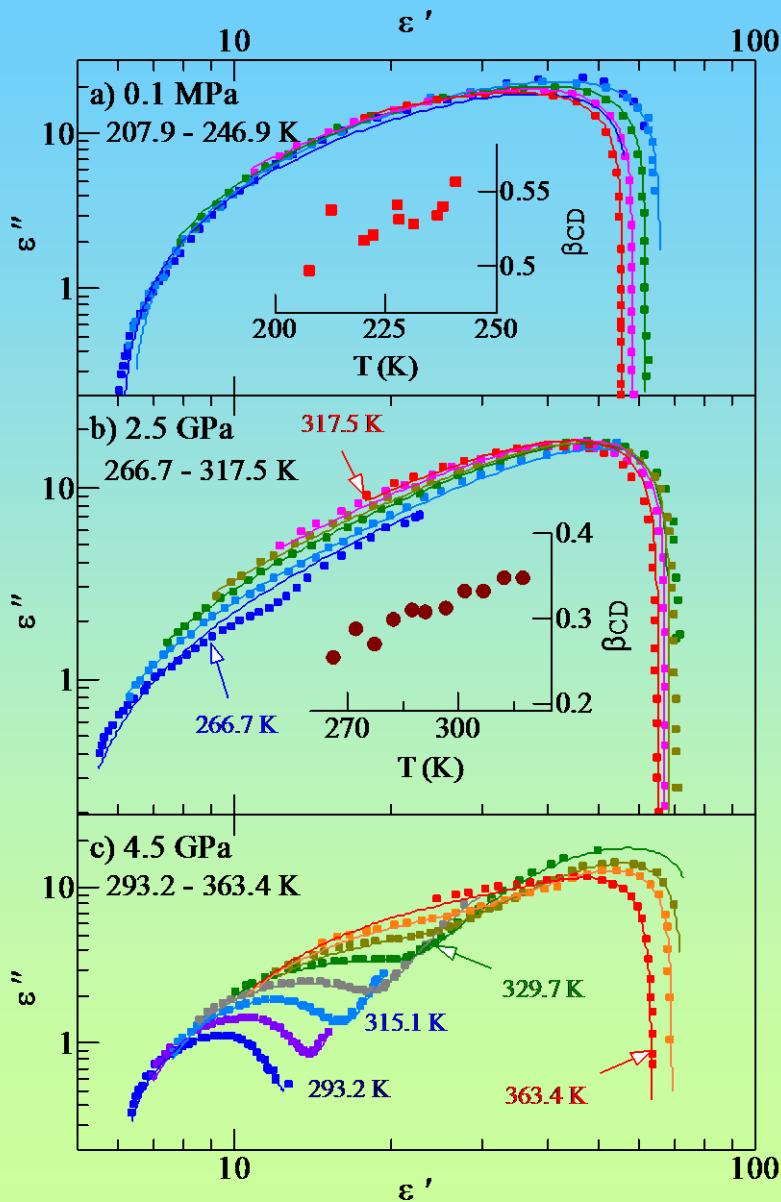
Th. Voigtmann, PRL 101,
095701 (2008)

MCT: Crossover from temperature-driven (II) to density-driven (I) liquid-glass transition

Diamond symbols in Fig. 2 exemplify this for **glycerol**: experimental $T_g(P)$ data from Refs. [28,49] was mapped according to $\epsilon/k_B=500$ K and $\epsilon/\sigma^3=2.5$ GPa, just to demonstrate qualitative agreement

И далее: **Experiments probing pressures $P \geq 1$ GPa seem desirable to test the picture proposed here.**

Эволюция формы спектров глицерина



Диаграммы Коула-Коула для спектров глицерина при различных температурах и нормальном давлении (а), в области промежуточных давлений (б) и при высоких давлениях (с). Точки - экспериментальные данные, линии – моделирование

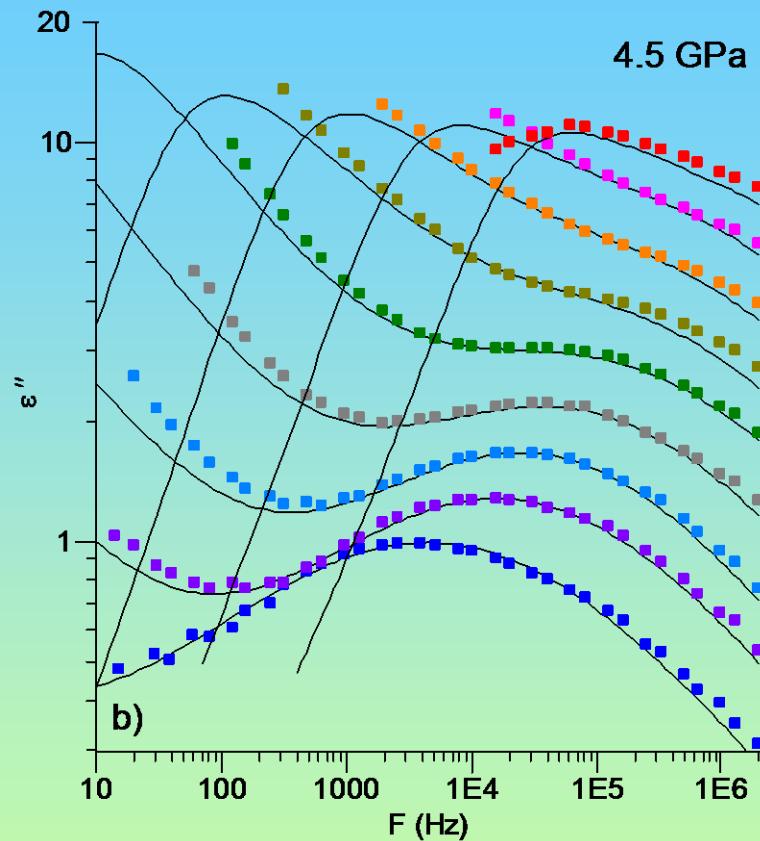
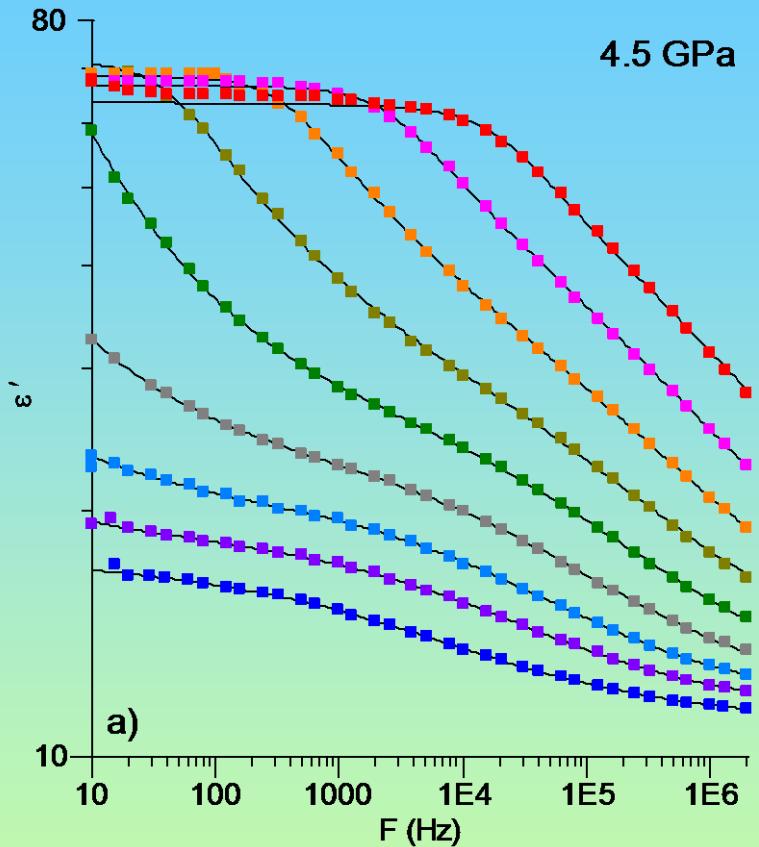
формула Коула-Дэвидсона (CD):

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} + \Delta\epsilon_{CD} / (1 + i\omega\tau_{CD})^{\beta_{CD}}$$

формула Коула-Коула (CC):

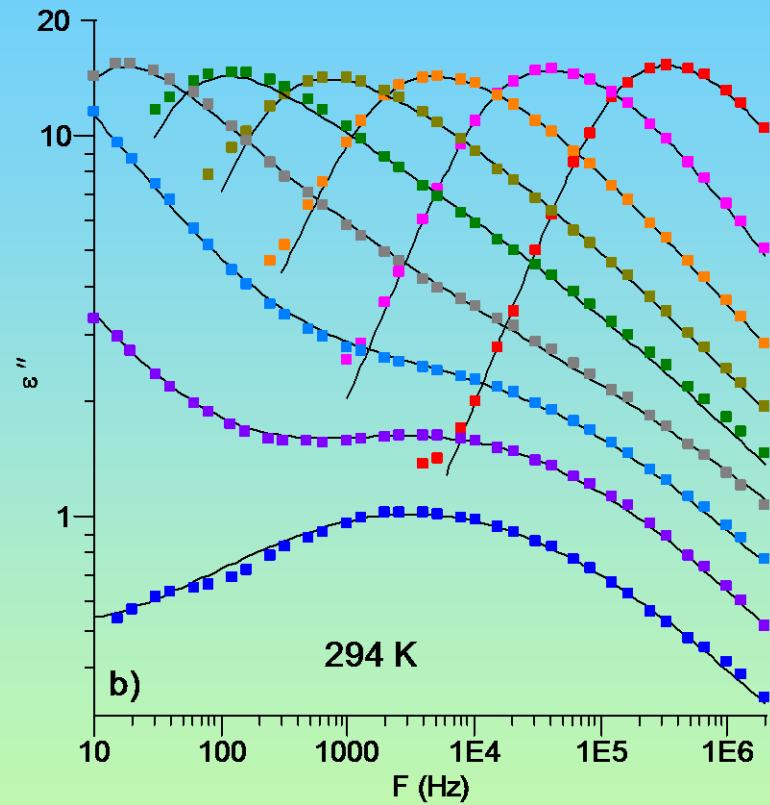
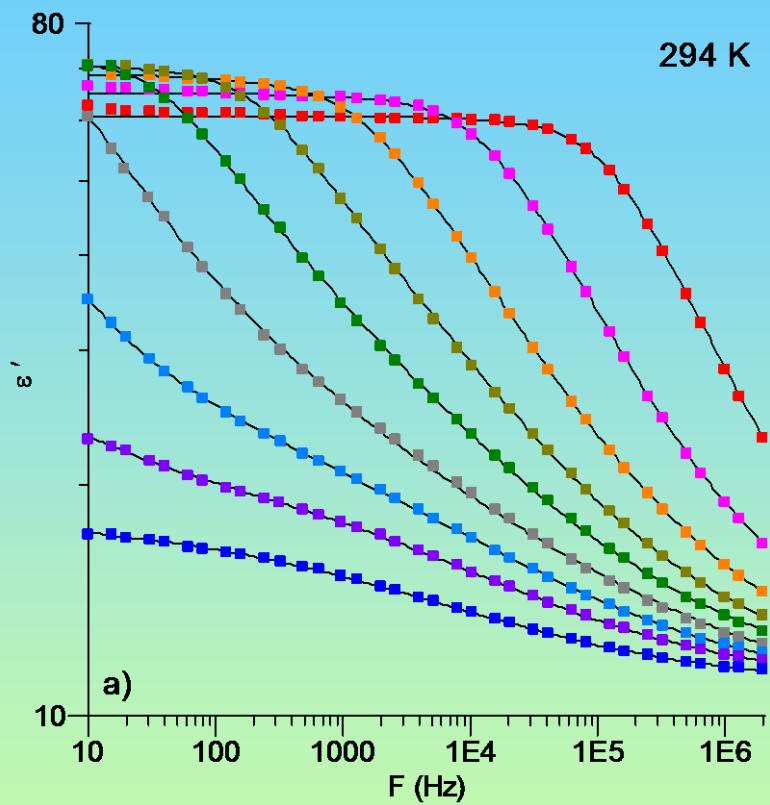
$$\epsilon = \Delta\epsilon_{CC} / (1 + (i\omega\tau_{CC})^{\beta_{CC}})$$

Изобарические спектры (для $P > 3$ ГПа)



Температуры: $T = 293, 309, 315, 322, 330, 337, 345, 354, 363$ К ; $P = 4.5$ ГПа = const.
Точки – экспериментальные данные, линии – подгонка суммой формул CD (α) и СС (β).

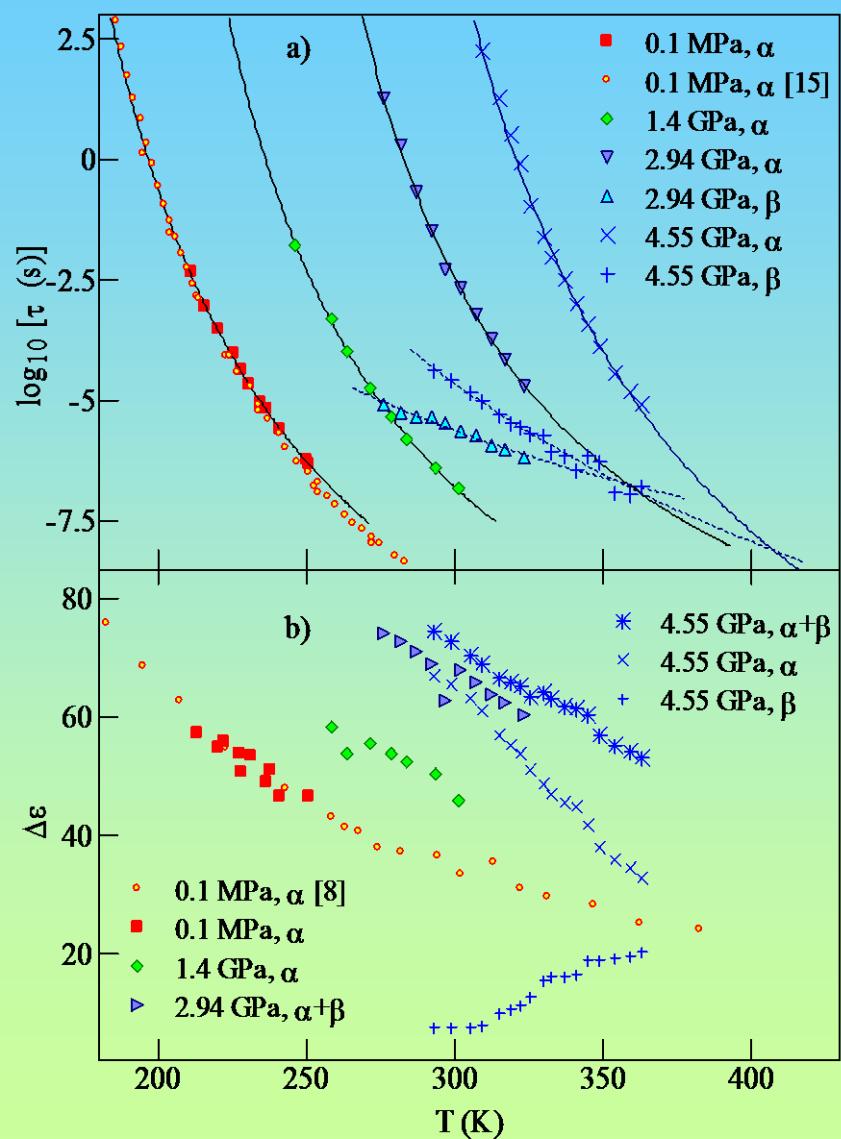
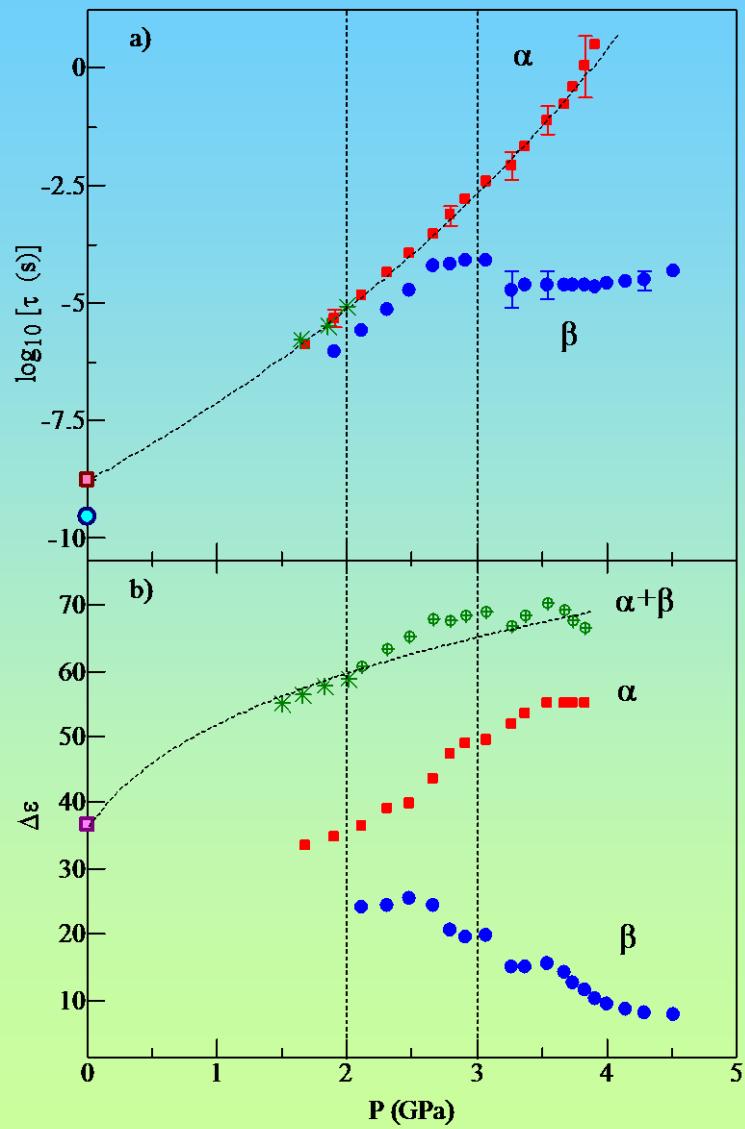
Изотермические спектры глицерина



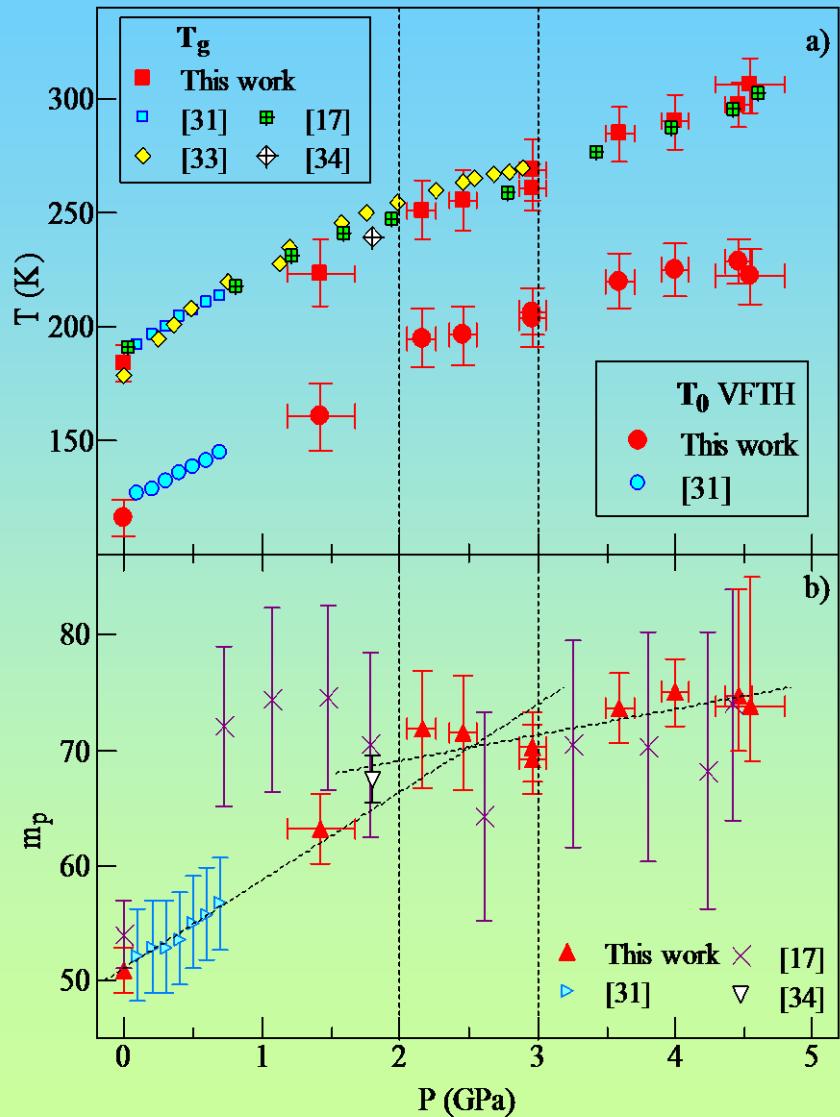
Давления: $P = 1.7, 2.1, 2.5, 2.8, 3.1, 3.4, 3.7, 3.9, 4.5 \text{ ГПа}$; $T = 294 \text{ K} = \text{const.}$

Точки – экспериментальные данные, линии – подгонка суммой формул CD (α) и CC (β).

Параметры релаксаторов $\tau, \Delta\epsilon$ (T,P)



Кроссовер коэффициента хрупкости $m_p(P)$



Коэффициент хрупкости:

$$m_p = \left. \frac{d \log(\tau_{CD})}{d(T_g / T)} \right|_{T=T_g} = \frac{DT_0 T_g}{\ln(10)(T_g - T_0)^2}$$

- Барические зависимости температуры стеклования T_g , а также параметров T_0 и m_p , рассчитанных из данных $\tau_{CD}(T)$, хорошо согласуются с литературными данными
- поведение коэффициента хрупкости $m_p(P)$ претерпевает существенные изменения в области промежуточных давлений 2-3 ГПа, в которой появляется вторичная релаксация

Основные результаты

- ❖ 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).
- ❖ Наиболее вероятная причина – модификация структуры водородных связей и связанные с ней изменения потенциального рельефа