

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, A. Loidl³

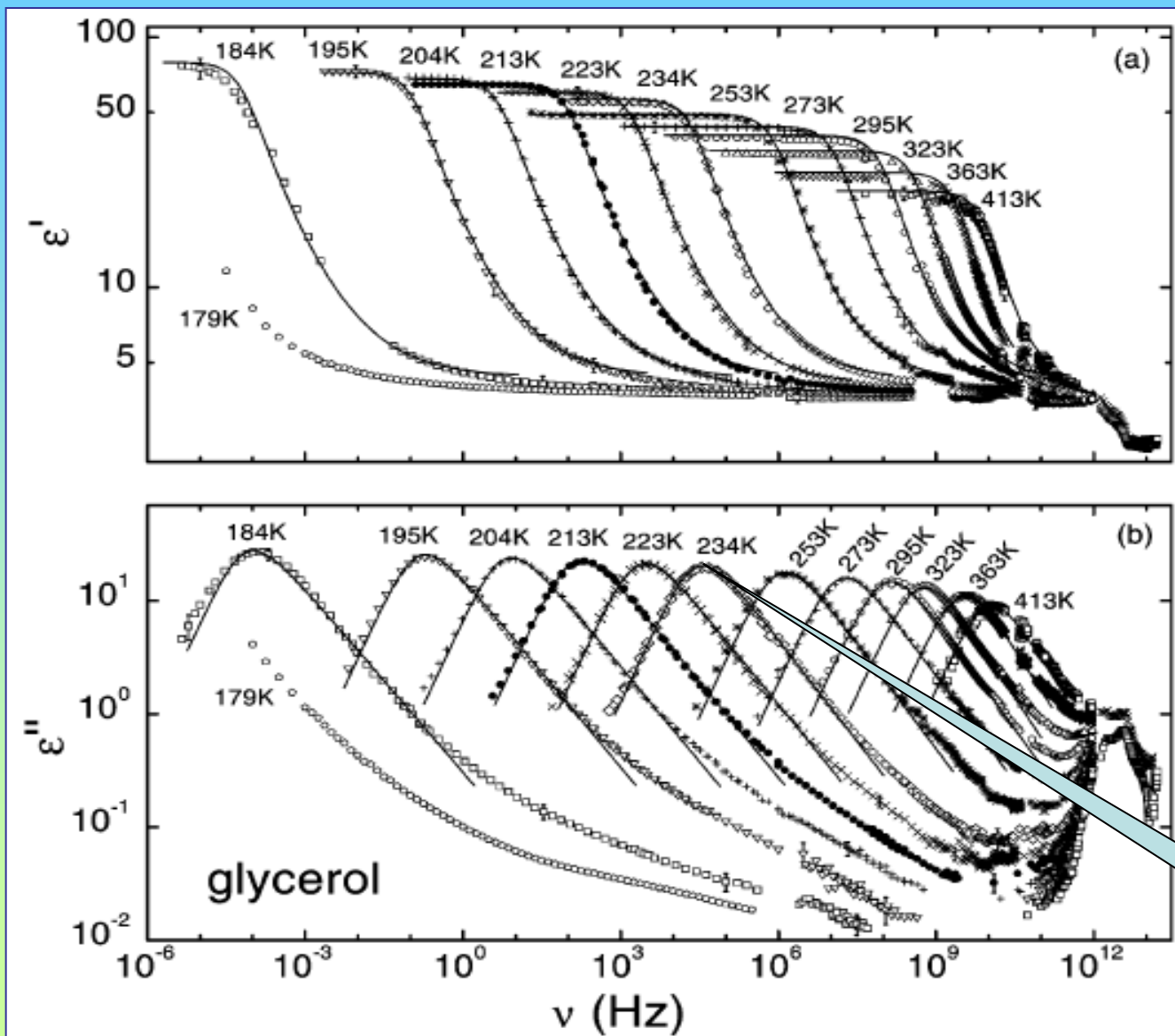
E-mail: apronin@hotmail.com

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

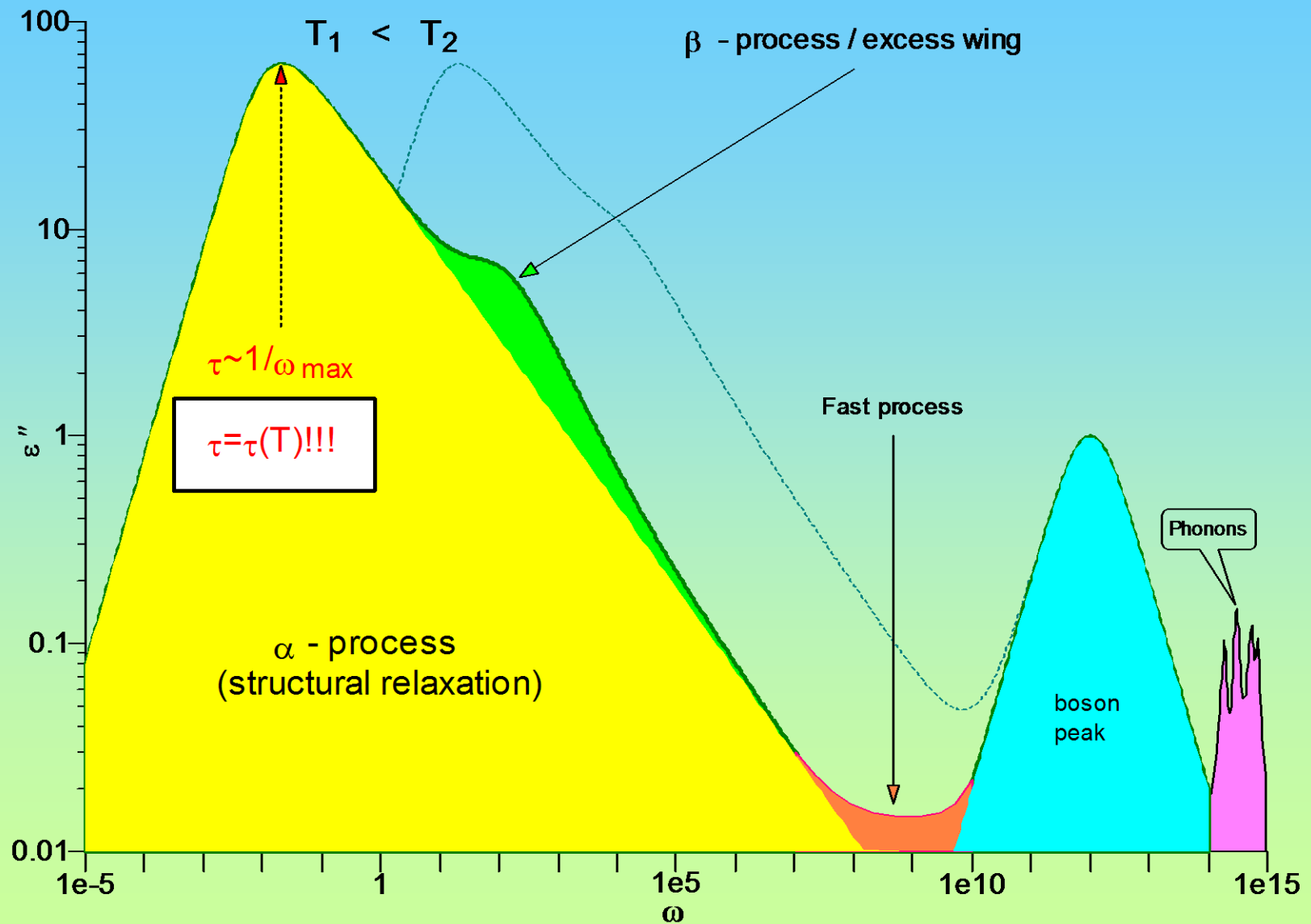
Спектры глицерина при атмосферном давлении



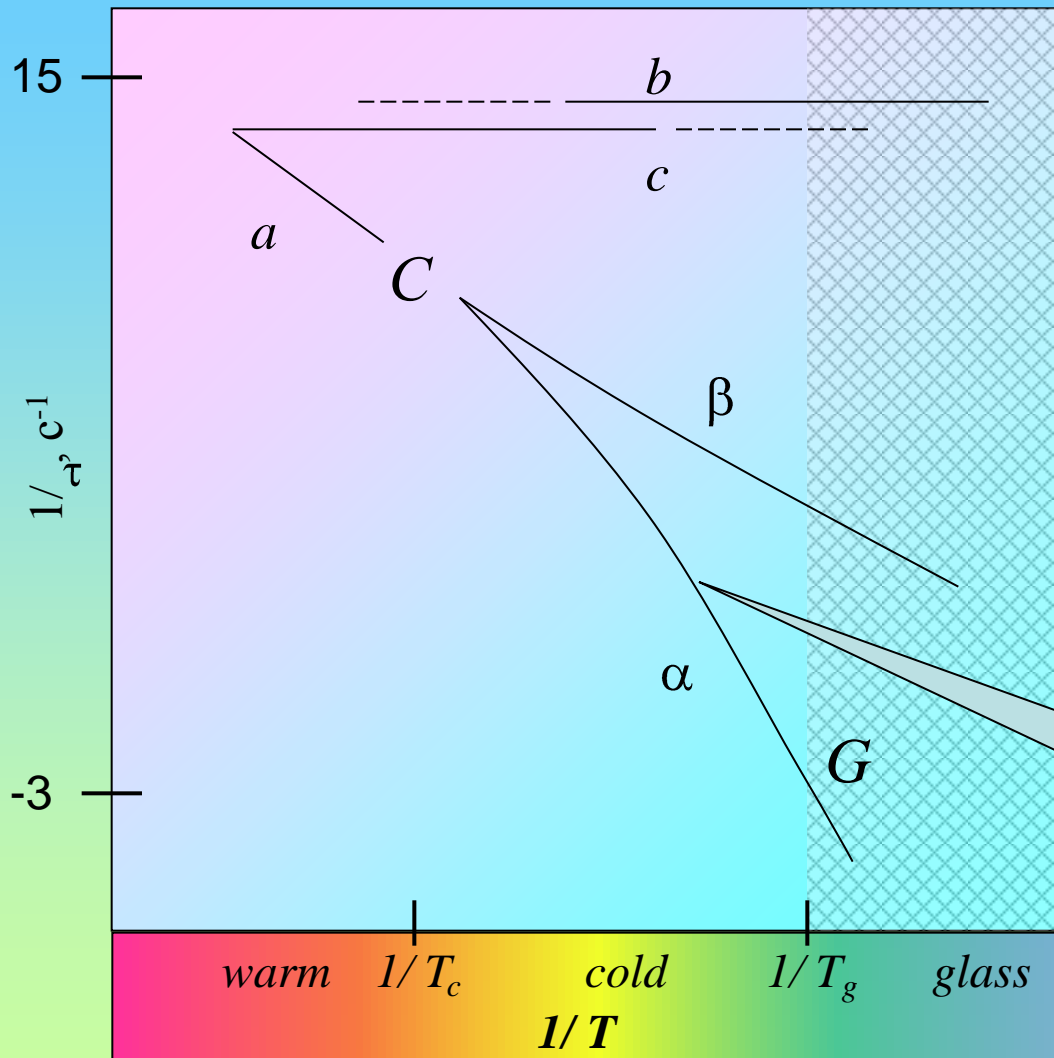
P. Lunkenheimer,
A. Loidl
Chemical Physics
284 (2002)

α -ПИК

Панорамный спектр типичного глассформера



Аррениусовская диаграмма $\tau(T)$



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

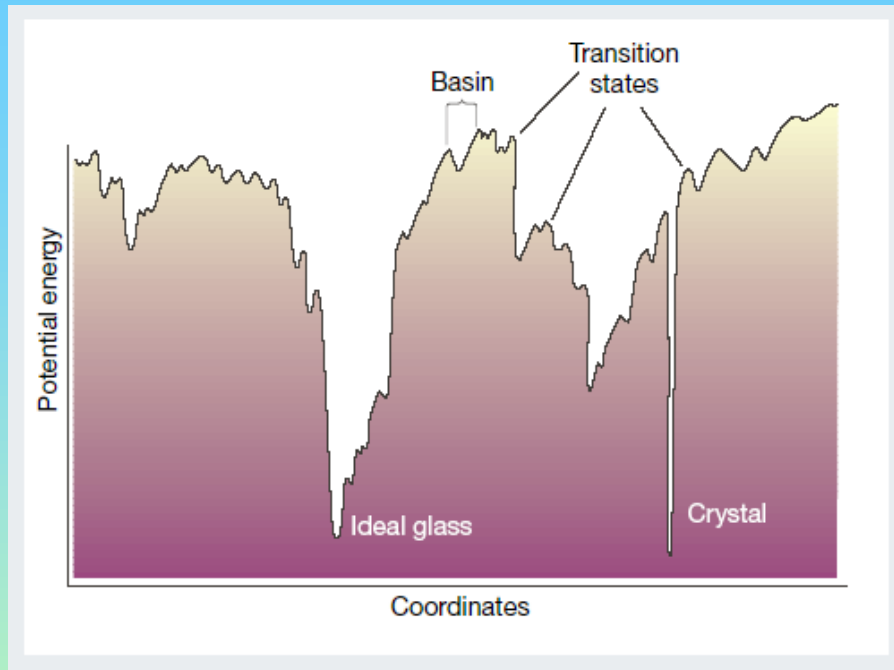
- a* – High- T (Williams- Götze)
- b* – boson peak
- c* – cage rattling (fast process)
- C* – crossover region
- α - structural relaxation
(cooperative !!)
- β - secondary relaxation
- G* – thermal glass transition

Закон VFTH:

$$\tau_{\alpha} = \tau_0 \exp \left[\frac{B T_0}{(T - T_0)} \right]$$

Вторичная (β) релаксация – универсальное свойство глассформеров?

Зачем нужны эксперименты под давлением?



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

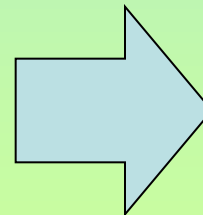
1

« 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*

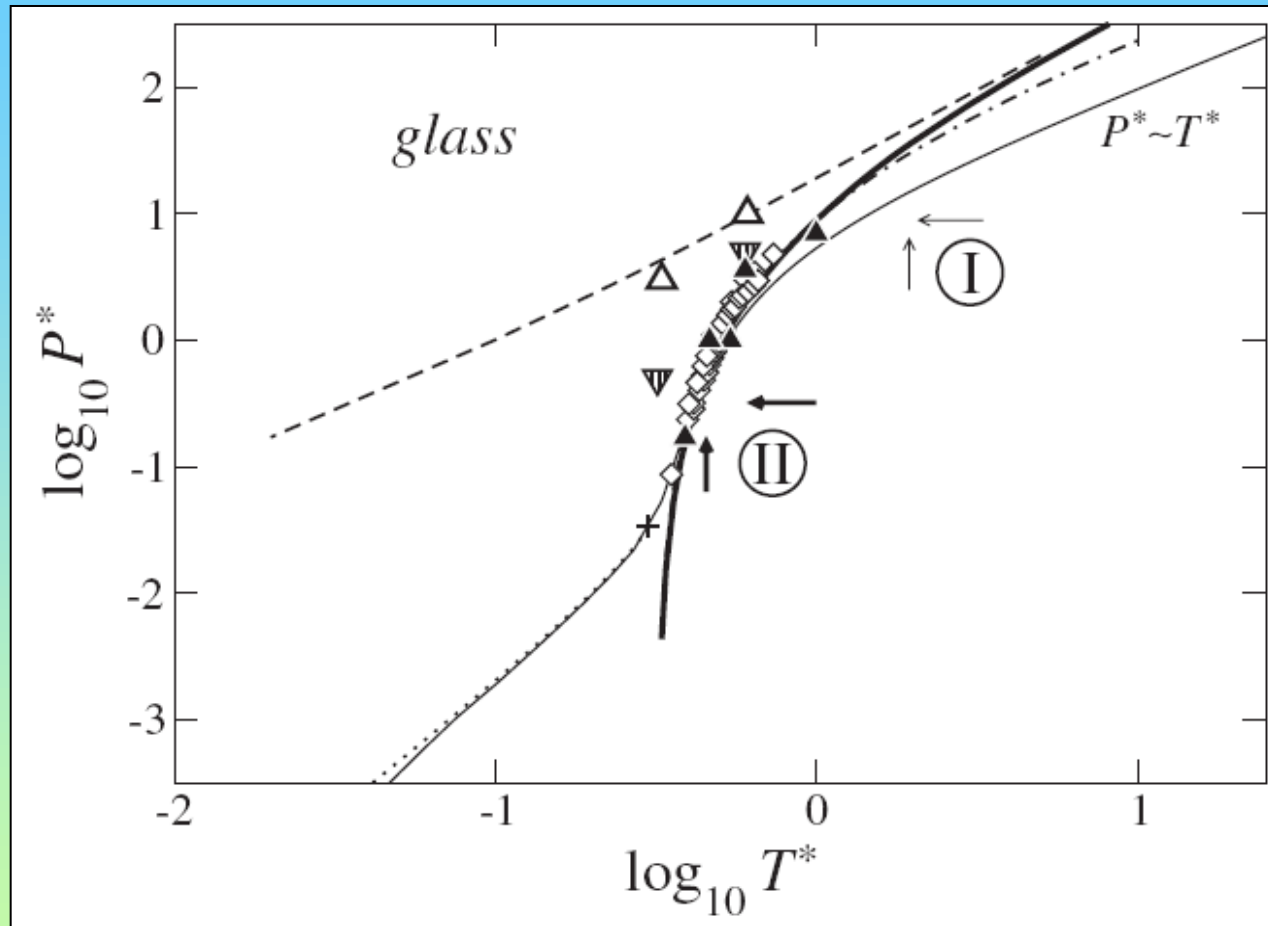
2

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?



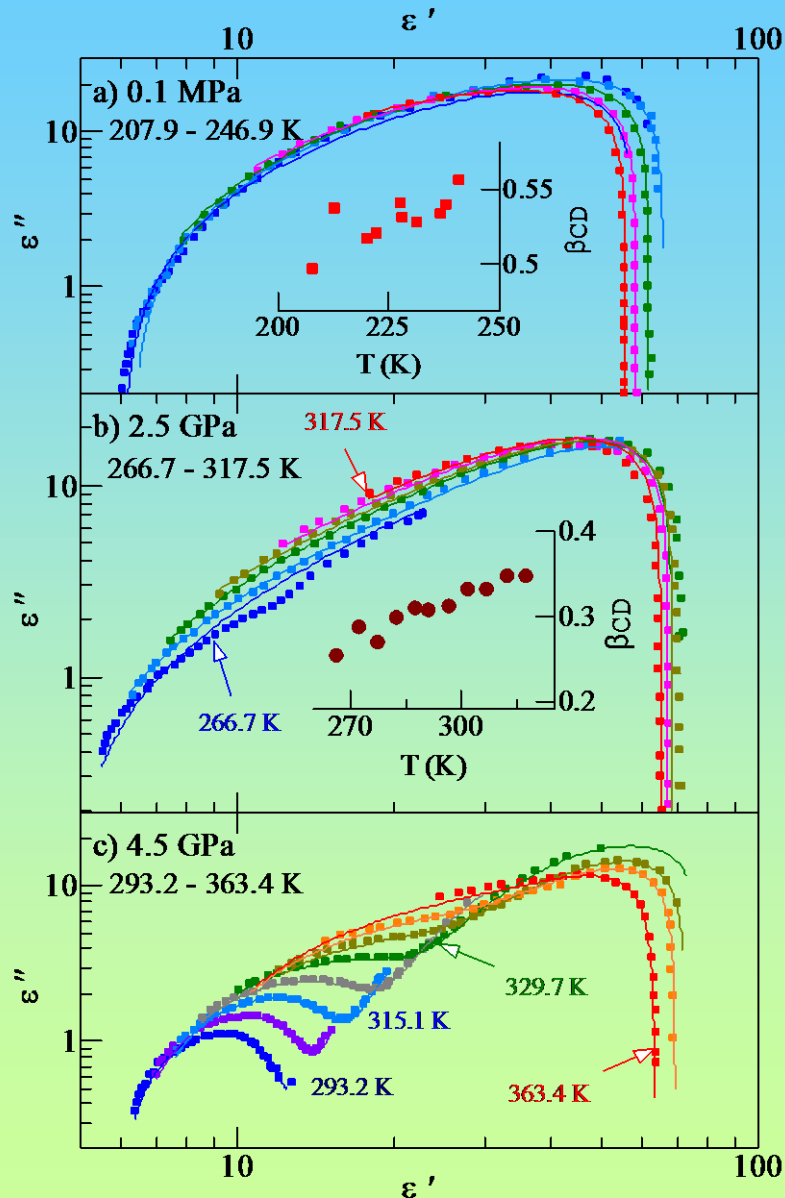
Th. Voigtmann, PRL **101**,
095701 (2008)

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 (a), в области промежуточных давлений (b) и при высоких давлениях (c). Точки - экспериментальные данные, линии - моделирование

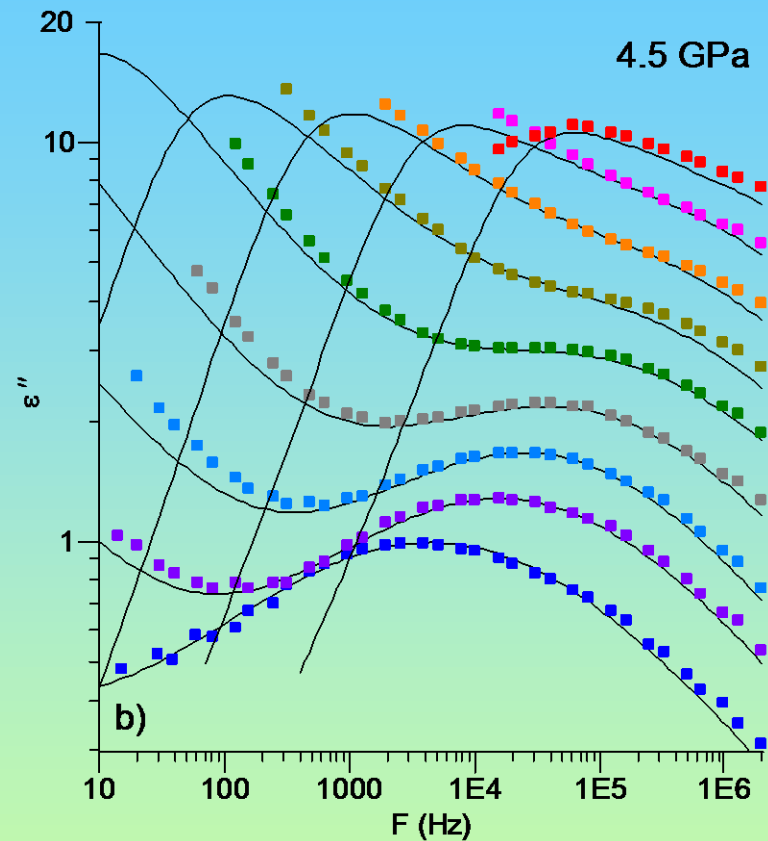
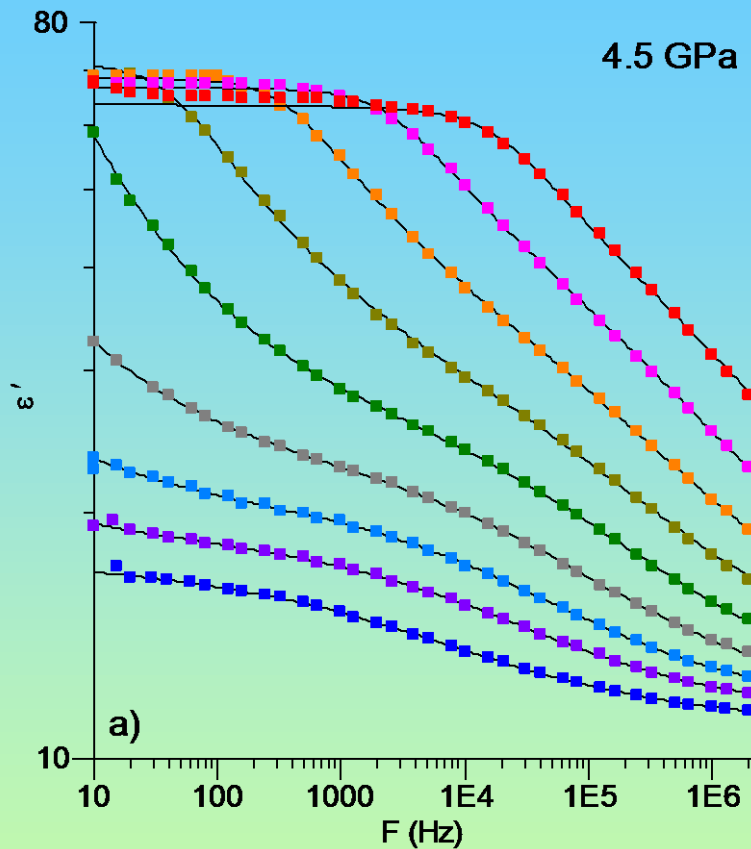
формула Коула-Дэвидсона (CD):

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

формула Коула-Коула (CC):

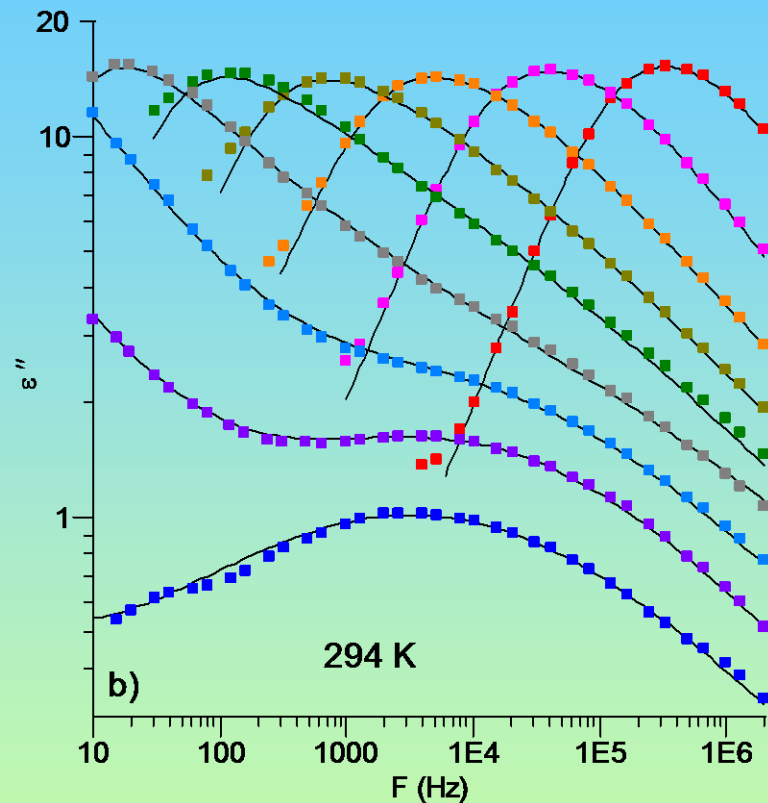
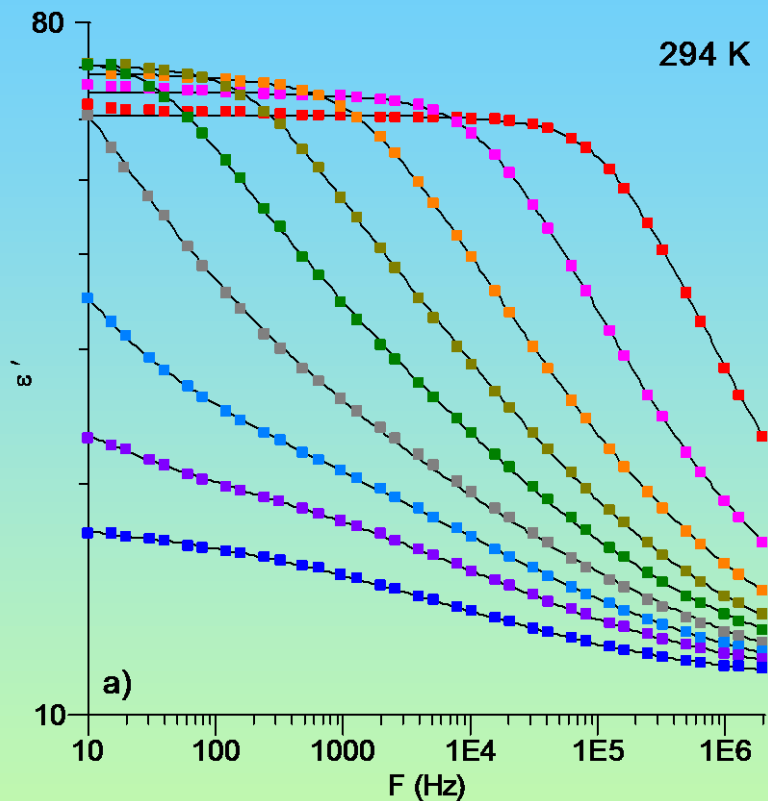
$$\epsilon = \Delta\epsilon_{CC} / (1 + (i\omega\tau_{CC})^{\beta_{CC}})$$

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 CC (β).

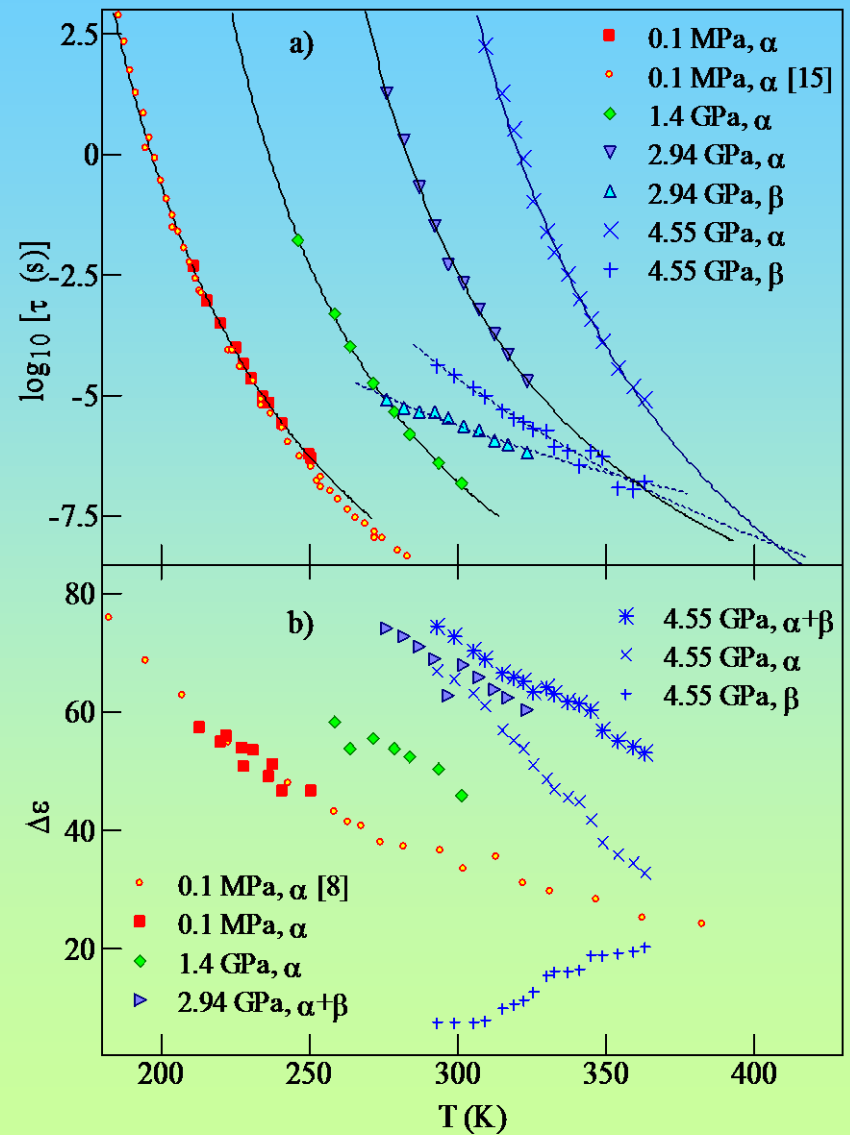
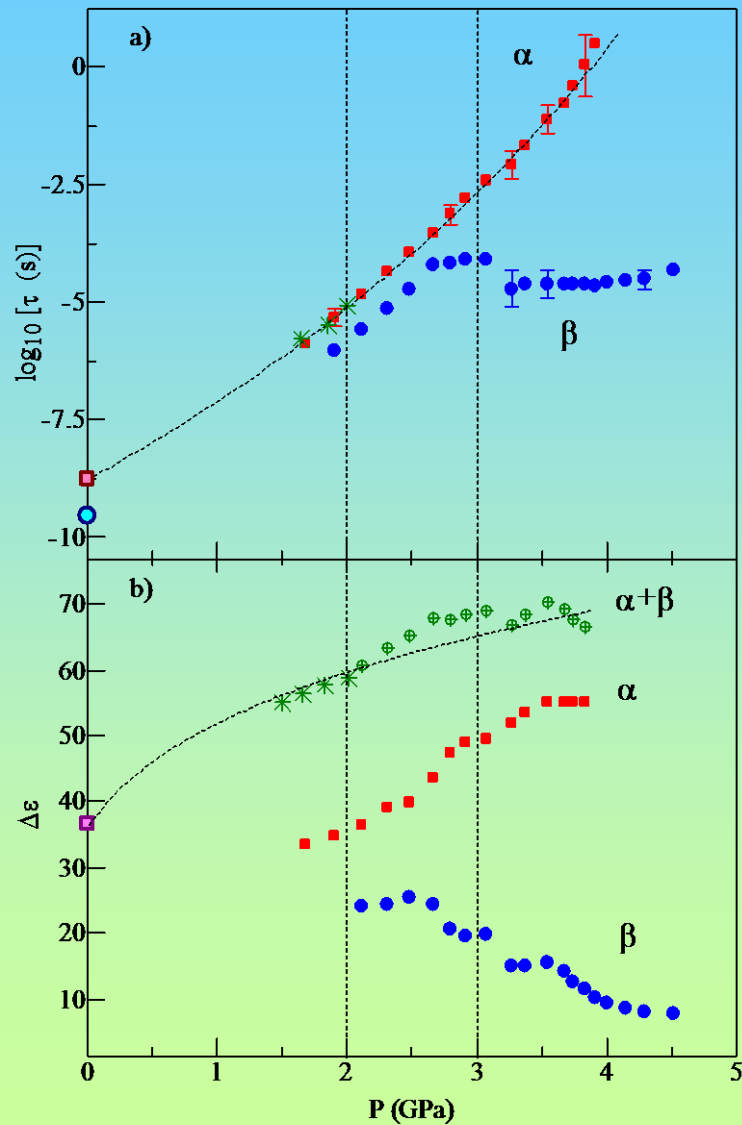
Изотермические спектры глицерина



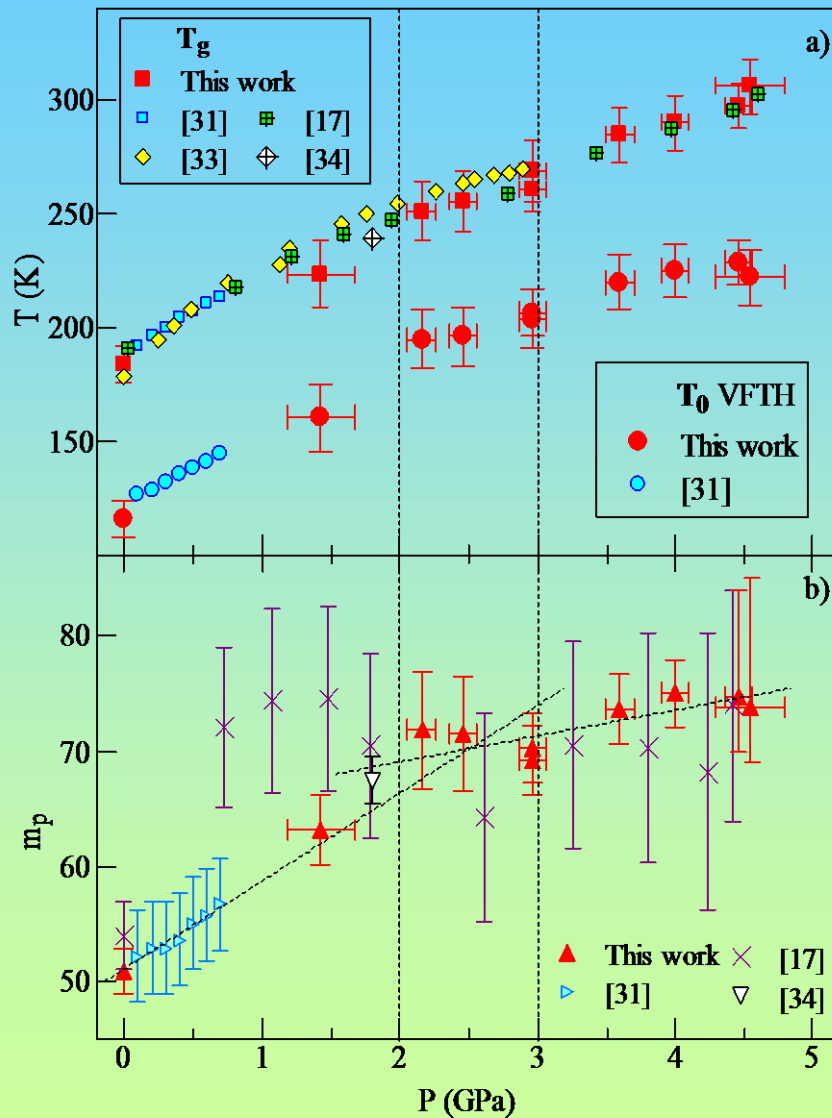
Давления: $P = 1.7, 2.1, 2.5, 2.8, 3.1, 3.4, 3.7, 3.9, 4.5$ ГПа; $T = 294$ K = const.

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

Параметры релаксаторов $\tau, \Delta\varepsilon$ (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