

ПРОЦЕССЫ РЕЛАКСАЦИИ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ КРИОКОНДЕНСАТОВ ЭТАНОЛА В РАЙОНЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОПЕРЕХОДА

А.У. Алдияров

Казахский национальный университет имени аль-Фараби

Поведение вязкой жидкости вблизи температуры стеклования, в частности, внезапное замедление процессов релаксации, а так же характер собственно стеклоперехода, являются, возможно, наиболее интересными и глубокими нерешенными вопросами в физике конденсированных материй, рассмотренных в двадцатом столетии [1-4]. Данная работа является результатом анализа первых этапов изучения полиаморфных превращений в стеклообразующих веществах, когда объектом исследования является этанол, находящийся в твердом состоянии при низких температурах.

ВВЕДЕНИЕ

Динамика стеклообразующих жидкостей всесторонне исследуется за последние годы как с теоретической точки зрения, так и с экспериментальных позиций. Доминирующим динамическим процессом, управляющим поведением стеклообразующих материалов, является так называемая альфа-релаксация [5], которая характеризуется структурной релаксацией. С экспериментальной точки зрения, альфа-релаксация проявляется в универсальных особенностях: отклонением от квази-Дебаевского поведения и стремительным увеличением времени релаксации с понижением температуры. Время релаксации имеет неаррениусову температурную зависимость и может быть параметрически описано с помощью эмпирического закона Фогера-Таммана-Фульхера.

Большое число исследований идентифицировали такого рода универсализм в поведении стекол, известных как ориентационно-разупорядоченные кристаллы, в которых молекулярные центры масс обладают дальним порядком, сохраняя при этом ориентационную степень свободы. В сравнении с истинными структурными стеклами, которые разупорядочены как трансляционно, так и вращательно, трансляционный порядок ориентационно разупорядоченных кристаллов обладает значительно меньшим общим числом степеней свободы, относящихся к данному материалу. Это уменьшение структурной сложности должно содействовать теоретическому рассмотрению, поэтому ОРК представляют огромный интерес как модельные стеклообразующие системы.

Отличительные особенности в поведении некоторых стекол и сверхпереохлажденных жидкостей вблизи стеклоперехода указывают на то, что очевидным путем экспериментальных исследований важных явлений, так называемых, стеклообразных проявлений, является изучение простой полиморфной стеклообразной системы, обладающей стеклообразным поведением в двух структурно различных фазах.

Как известно [6-7], этанол проявляет интересные полиморфные свойства и достаточно просто может использоваться для получения образцов различных фаз, изменяя контролируемо температуру. Полностью разупорядоченная жидкая фаза в ходе быстрого охлаждения переходит в структурное стекло. Ориентационно разупорядоченная кристаллическая фаза в процессе охлаждения со средней скоростью переходит из вращательной фазы (rotator-phase) в ориентационное стекло. И, наконец, стабильный ориентационно упорядоченный кристалл получается как в ходе медленного охлаждения жидкости, так и в процессе нагрева пластичного кристалла (rotator-phase) или SCL.

Большое число разнообразных исследований [8] указывают на существование некоего ориентационного стеклоподобного перехода в (rotator-phase)-кристалле вблизи той же температуры ($T=97$ K), при которой имеет место переход SCL-структурное стекло.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Следует еще раз обратить внимание на тот факт, что в принципе, нельзя говорить о конкретной температуре стеклоперехода, который по своей сути есть динамический процесс, что мы и видим в виде вариации температуры, при которой наступают характерные изменения в спектрах. Для получения дополнительной информации мы провели одновременное измерение сигналов спектрометра при фиксированной частоте 3150 cm^{-1} и сигналов лазерного интерферометра отжига криоконденсатов этанола. Скорость нагревания составляла 2 K/min толщина пленки $d=2\text{ }\mu\text{m}$.

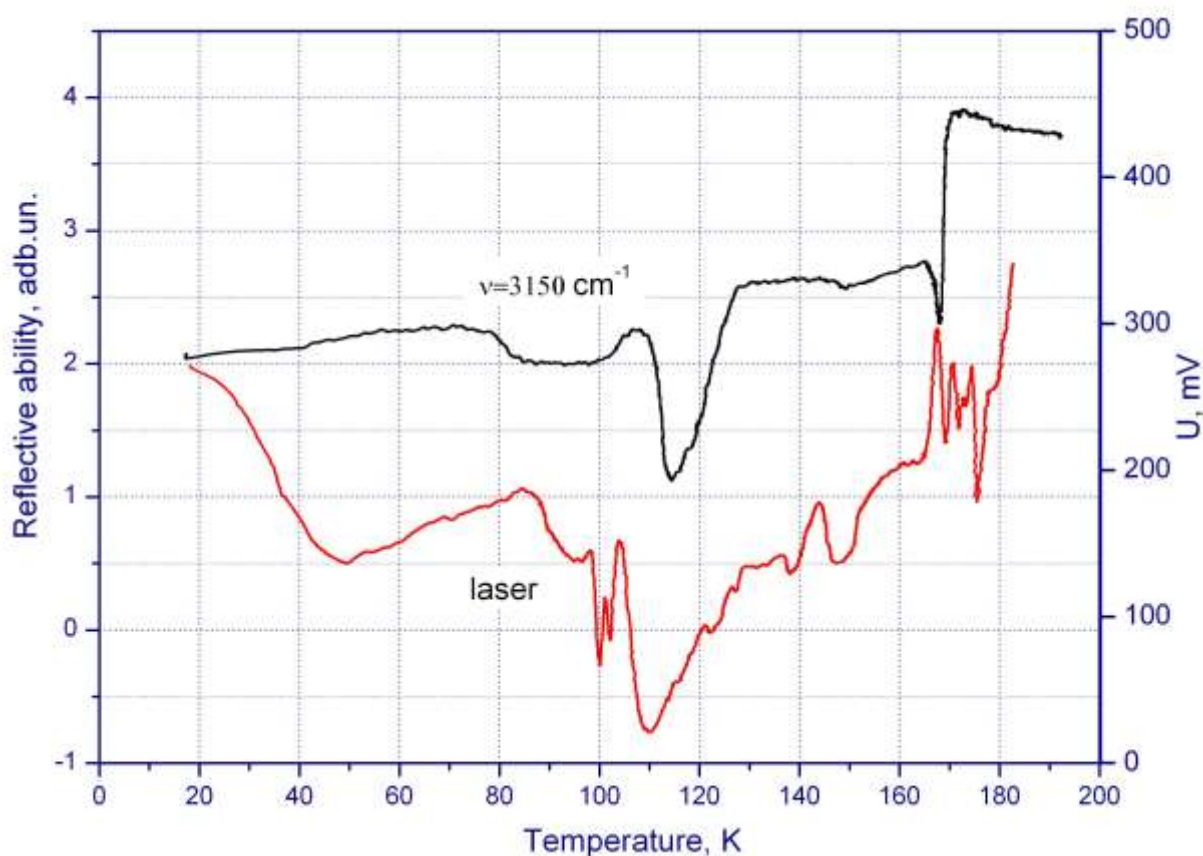


Рисунок 1 – изменения сигналов спектрометра при частоте 3150 cm^{-1} и лазерного интерферометра в процессе отогрева пленки криоконденсата этанола. Скорость нагревания 2 K/min , толщина пленки $d=2\text{ }\mu\text{m}$.

Как видно из рисунка 1 поверхность образца (лазер) и частота (ИК – спектрометра) сильно взаимосвязаны. Кроме того, характер изменений отражения лазерного излучения в температурном интервале описанного стеклоперехода от $T=98\text{ K}$ до $T=102\text{ K}$ является признаком перехода на поверхности более комплексного характера.

Диапазон $98\text{K}-107\text{K}$ является областью существования сверхпереохлажденной жидкости (SCL), которая образовалась в ходе отогрева стекла выше его температуры стеклоперехода T_g , согласно [1-4,10]. Форма пика О-Н и С-Н постепенно меняется с

незначительным изменением температуры, это объясняется тем что подвижность молекул возрастает, соответственно времени релаксации, причем эта зависимость не подчиняется привычной Аррениусовской зависимости [9,10].

Для более детального исследования процессов происходящих в температурном интервале стеклоперехода и перехода из сверхохлажденной жидкости (SCL) в пластический кристалл мы предварительно исследовали процессы релаксации в твердом эталоне. Для этого пленка медленно нагревалась до соответственной температуры и затем температуру (стабилизировали) не меняли, при этом временная зависимость сигнала интерферометра была измерена в области непосредственно близкой к температуре преобразования. Эти данные приведены на рисунке 2. В ходе измерений при температуре $T=97$ К наблюдались процессы релаксации подобные переходу от структурного стекла(SG) к SCL. Полное время релаксации составляло 1840 секунд. В дополнение, новая особенность наблюдалась при $\tau = 1480$ s, выраженная в появлении локального максимума. Эта особенность хорошо согласуется с характерными изменениями сигналов интерферометра при $T=100$ К.

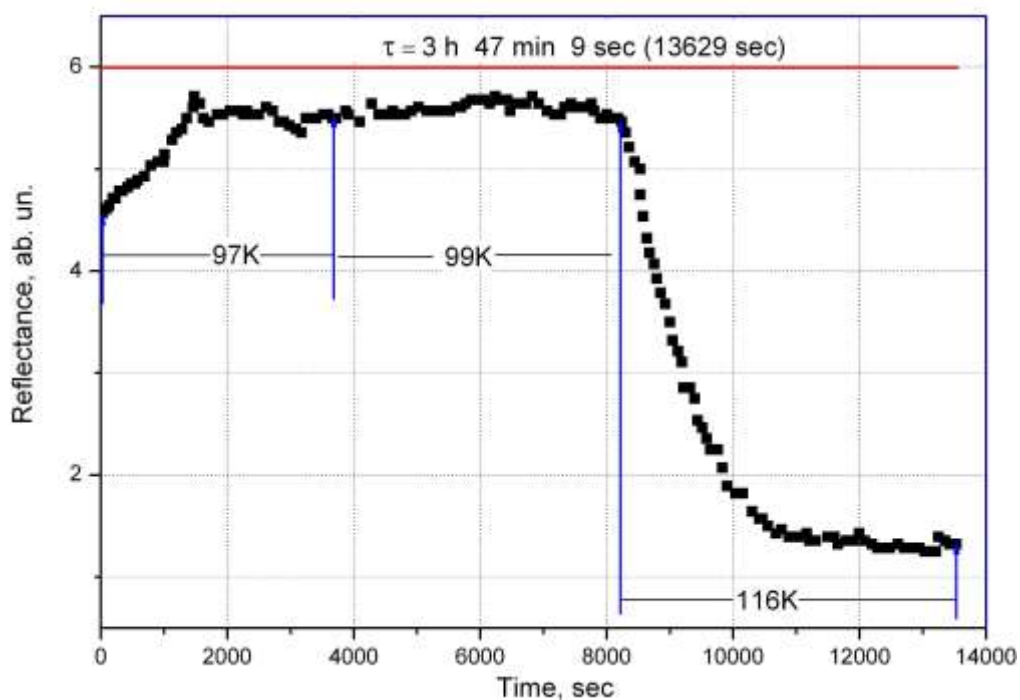


Рисунок 2- Процессы релаксации в тонких пленках этанола при фиксированных температурах.

Следующее значение стабильной температуры наблюдалось при $T=99$ К, т.е. в зоне существования сверхохлажденной жидкости(SCL). Нашей целью было определение степени стабильности SCL. Как мы видим из рисунка в течении следующих 4500 секунд состояние образца не изменялось. Затем образец был охлажден до $T=116$ К. Из рисунка видны интенсивные процессы кристаллизации SCL в пластичный кристалл, которые возникают после того, как температура достигает точки $T=116$ К и заканчивается спустя 2500 секунд.

Интересной особенностью является появление локального максимума на релаксационной кривой при температуре $T=97$ К и в районе времен релаксации около

1500 секунд. Этот максимум является, на наш взгляд, серьезным подтверждением идеи о том, что процесс перехода от стекла в кристаллическое состояние криовакуумного конденсата этанола осуществляется через промежуточную сверхвязкую жидкую фазу.

Литература

1. M. Ramos, S. Viera, F. Bermejo, J. Davidowski, H. Fischer, H. Schober, H. Gonzales, C Loong, D. Price, Phys. Rev. 78, 82 (1997)
2. C. Talon, M. Ramos, S. Vieira, G. Guello, F. Bermejo, A. Griado, M. Senent, S. Bennington, H. Fischer and H. Schober, Phys. Rev. B 58, 745 (1998)
3. M. Ramos, I. Shmytko, E. Arnautova, R. Jimenez-Rioboo, V. Rodriguez-Mora, S. Vieira, M. Capitan, J. Non-Cryst. Solids 352, 4769 (2006)
4. O. Haida, H. Suga, S. Seki, J. Chem. Thermodynamics 9, 1133 (1977)
5. C. Talon, M. Ramos, S. Vieira, Phys. Rev. B 66, 012201-1 (2002)
6. NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)
7. A. [Drobyshev](#), A. [Aldiyarov](#), V. [Kurnosov](#), Low Temp. Phys. 33, 472 (2007)
8. Ediger M D, Angell C A and Nagel S R 1996 J. Phys. Chem. 100 13200
9. R. Orbach, Science 231 814 (1986)
10. P. Jenniskens, D. Blake, Science, 265 753 (1994).
11. P. Jenniskens, D. Blake, The Astrophysical Journal, 473 1104 (1996)

ШЫНЫ ӨТКІЗУ ТЕМПЕРАТУРАСЫ АЙМАҚТАҒЫ ЭТАНОЛДЫҢ КРИОКОНДЕНСАТТАРЫНЫҢ ЖҰҚА ПЛЕКСТЕРІНДЕГІ РЕКСАЦИЯЛЫҚ ПРОЦЕССТЕР

А.У. Алдияров

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан, Алматы қ.

Шыны ауысу температурасына жақын тұтқыр сұйықтықтың мінез-құлқы, атап айтқанда, релаксация процестерінің кенеттен баяулауы, сондай-ақ шыны ауысуының табиғаты, конденсацияланған зат физикасындағы ең қызықты және терең шешілмеген мәселелер болуы мүмкін. XX ғасырда [1-4]. Бұл жұмыс төмен температурада қатты күйде болатын этанол зерттеу объектісі болып табылатын шыны түзуші заттардың полиаморфты түрленуін зерттеудің алғашқы кезеңдерін талдаудың нәтижесі болып табылады.

RELAXATION PROCESSES IN THIN FILMS OF CRYOCONDENSATES OF ETHANOL IN THE REGION OF GLASS TRANSITION TEMPERATURE

A.U. Aldiyarov

Al-Farabi Kazakh National University, Kazakhstan, Almaty

The behavior of a viscous liquid near the glass transition temperature, in particular, a sudden deceleration of relaxation processes, as well as the nature of the glass transition itself, are perhaps the most interesting and deep unresolved issues in the physics of condensed matter, considered in the twentieth century [1-4]. This work is the result of an analysis of the first stages of the study of polyamorphic transformations in glass-forming substances, when the object of study is ethanol, which is in a solid state at low temperatures.