

Данилов Игорь Владимирович

**Ультразвуковое исследование молекулярных
веществ с водородной и молекулярной типами
связи в широкой области давлений и температур**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования “Московский физико-технический институт (государственный университет)” (МФТИ).

Научный руководитель: **Бражкин Вадим Вениаминович**
доктор физико-математических наук,
академик Российской академии наук,
ФГБУН Институт физики высоких
давлений им. Л.Ф. Верещагина
Российской академии наук, директор

**Официальные
оппоненты:** **Синицын Виталий Витальевич**
доктор физико-математических наук,
ООО «ИнЭнерджи», заведующий
лабораторией

Зинин Павел Валентинович
кандидат физико-математических наук
ФГБУН Научно-технологический
центр уникального приборостроения
Российской академии наук,
ведущий научный сотрудник

Ведущая организация: ФГБУН Институт общей физики им.
А.М. Прохорова Российской академии
наук (ИОФ РАН)

Защита состоится 20 марта 2019 г. в 11:00 на заседании диссертационного совета Д 002.097.01 при ФГБУН Институте физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина Российской академии наук, расположенном по адресу: 108840, г. Москва, г. Троицк, Калужское шоссе, стр. 14.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИФВД РАН <http://www.hppi.troitsk.ru/>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
к.ф.-м.н.

Т.В. Валянская

Общая характеристика работы

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Молекулярные вещества – это соединения, в которых можно выделить структурные единицы – молекулы. Атомы в молекулах связаны сильными ковалентными связями, в то время как сами молекулы связаны достаточно слабым межчастичным взаимодействием: силам Ван-дер-Ваальса, водородными связями, диполь-дипольными силами. Отметим, что во многих ковалентных и ионно-ковалентных веществах, таких как SiO_2 , MgO и других, также формально можно выделить молекулы как структурные единицы. Однако при этом в них нет четкой иерархии сил связи – внутримолекулярные и межмолекулярные силы сравнимы между собой. К молекулярным веществам относятся многочисленные простые неметаллические вещества и органические соединения. Среди органических соединений особое место занимают стеклообразующие вещества – глассформеры, которые при умеренно быстром охлаждении переходят из жидкой фазы не в кристаллическое состояние, а в стекло. Несмотря на их широкую распространенность и активное использование, характер межчастичного взаимодействия в молекулярных стеклообразующих жидкостях изучен недостаточно. Это обусловлено тем, что молекулы данных веществ обладают относительно крупными размерами и существенно несимметричной структурой, что ведет к значительному усложнению моделирования межмолекулярного взаимодействия. Упругие свойства, хотя и являются макроскопическими параметрами, напрямую определяются микроскопическим межмолекулярным взаимодействием. Знание упругих характеристик вещества дает важную информацию о межчастичном взаимодействии. В частности, известно, что барическая производная объемного модуля $B'(P)$ в значительной степени определяется эффективным потенциалом центрального межмолекулярного взаимодействия. В то же время отношение модуля объемной упругости B и модуля сдвига G , прямо связанное с коэффициентом Пуассона σ , позволяет оценить вклад нецентральных сил в межмолекулярное взаимодействие (для систем с центральным взаимодействием $\sigma=0,25$, для металлов коэффициент Пуассона, как правило, несколько выше, а для веществ с

ковалентными связями – ниже). С точки зрения понимания природы межмолекулярного взаимодействия молекулярных стеклообразующих веществ значительный интерес представляет сравнение упругих характеристик в жидком и стеклообразном состояниях. При этом и сам переход стекло-жидкость, конечно, по-прежнему вызывает интерес исследователей.

Типы межчастичного взаимодействия условно можно разбить на сильные (ионная, ковалентная, металлическая), слабые (силы Ван-дер-Ваальса, дипольные) и промежуточные (водородная связь). В данной работе проведено ультразвуковое исследование органических веществ с различной долей водородных и Ван-дер-Ваальсовых связей, аморфных льдов H_2O - D_2O (предельный случай сильных водородных связей) и пентаоксида фосфора, в котором сложные неорганические молекулы P_4O_{10} связаны слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Таким образом, мы исследовали молекулярные объекты с различными типами связей, как органические, так и неорганические.

Водородная связь представляет собой сложное ионно-ковалентное взаимодействие между сильно электроотрицательными атомами (такими как N, O и F) посредством водорода. Энергия водородных связей заметно ниже энергии ионно-ковалентных взаимодействий атомов внутри молекулы, но превосходит энергию обычного Ван-дер-Ваальсового межмолекулярного взаимодействия. Влияние водородных связей на межмолекулярные взаимодействия можно проиллюстрировать примером глицерина $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ и пропиленкарбоната $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$, которые имеют близкий размер молекул, близкие плотности и их температурные зависимости, близкую температуру стеклования. В то же время скорость упругой волны в жидком глицерине более чем в полтора раза выше соответствующих значений в пропиленкарбонате (а модуль объемного сжатия более чем в 2 раза), что связано с наличием 3 гидроксильных OH групп в глицерине, тогда как 3 атома кислорода в пропиленкарбонате связаны только углеродом и в водородных связях участвовать не могут. Роль водородных связей в межмолекулярном взаимодействии под давлением до настоящего времени была исследована очень слабо. Естественно, что информация об упругих характеристиках как жидкого, так и стеклообразного состояния глассформеров чрезвычайно важна. Измерение

упругих свойств (величины упругих модулей и их барических производных) под давлением может позволить получить корреляции для разных веществ между упругими характеристиками и структурой молекулы, включая геометрию углеродного скелета и количество гидроксильных ОН групп. При этом, как уже отмечалось, величина коэффициента Пуассона σ для стекол позволяет косвенно оценить вклад нецентральных взаимодействий, а барическая производная модуля всестороннего сжатия $B'(P)$ характеризует степень «крутизны» эффективного межчастичного потенциала взаимодействия. Стоит подчеркнуть, что систематическое изучение взаимосвязи упругих свойств и структуры молекул для широкого класса веществ в литературе отсутствует. Таким образом, ультразвуковое исследование упругих характеристик молекулярных веществ в широкой области давлений и температур несомненно актуально и позволяет рассчитывать на получение новой важной информации о характере межмолекулярного взаимодействия в этих веществах и о роли водородных связей.

Влияние водородных связей на упругие свойства молекулярных глассформеров изучалось в нескольких аспектах. Во-первых, сравнивались вещества с примерно одинаковыми физическими свойствами, но отличающиеся наличием или отсутствием водородных связей (на примере глицерина и пропиленкарбоната). Во-вторых, проведен сравнительный анализ веществ на основе пропанового углеродного скелета, но с разным количеством гидроксильных групп ОН, способных образовать водородные связи (гомологический ряд пропанол – пропиленгликоль – глицерин). В-третьих, были сравнены свойства пропиленгликоля и его олигомеров (дипропиленгликоля и трипропиленгликоля), поскольку молекулы этих веществ существенно отличаются размерами и массами (соотношение в ряду примерно как 1:2:3), однако в своем составе имеют по 2 гидроксильные группы ОН. Таким образом, удастся варьировать «эффективную концентрацию» водородных связей в веществе.

Неэргодичность стекол исследовалась на примере трех веществ – пропиленкарбоната, пропанола и дипропиленгликоля, для всех трех получены

качественно близкие данные. Свойства твердых растворов обычного и тяжелого льдов $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ исследовались для трех молярных концентраций: 1:3, 1:1, и 3:1. Молекулярные фазы пентаоксида фосфора P_2O_5 исследованы до 2 ГПа, данные о фазовой диаграмме данного соединения существенно дополнены по сравнению с предыдущими исследованиями.

Цели и задачи исследования

Цель данной работы, таким образом, заключалась в ультразвуковом исследовании веществ с молекулярным и водородным типами межчастичного взаимодействия. Для исследования были выбраны вещества, для которых в данном p - T диапазоне доступны разные агрегатные состояния и модификации, и, следовательно, имеется возможность исследования упругих характеристик и их производных в различных фазах и при фазовых переходах. Для достижения поставленных целей были решены следующие задачи:

1. Отработана технология получения органических стекол, минуя кристаллизацию вещества, в объемных образцах (1-2 см³) путем быстрого (~15 К/мин) охлаждения.
2. Получены образцы гигроскопичного соединения – оксида фосфора P_2O_5 в атмосфере аргона с последующей герметизацией в камере высокого давления для дальнейшего исследования.
3. Получены стекла с различной термобарической историей – при разных скоростях охлаждения и разных давлениях.
4. Проведены экспериментальные ультразвуковые исследования упругих свойств молекулярных веществ в широкой области давлений и температур.
5. Изучены аномалии объема, скоростей звука, поглощения ультразвука при фазовых превращениях.

Научная новизна

Физические свойства молекулярных соединений в работах других авторов исследовались различными методами, включая диэлектрическую и рамановскую спектроскопию, нейтронографию, калориметрию. При нормальном давлении известны большинство характеристик многих глассформеров. Однако под

давлением данные вещества исследовались существенно меньше, что связано с ограничением набора применяемых экспериментальных методик. Упругие свойства молекулярных стеклообразующих веществ под давлением, особенно в стеклообразном состоянии при низких температурах, практически не изучались. Информация об особенностях перехода стекло-жидкость под давлением также достаточно скудна. В данной работе впервые исследованы упругие свойства многих молекулярных глассформеров в стеклообразном состоянии под давлением и при расстекловании. Также впервые были проведены ультразвуковые исследования упругих свойств твердых растворов $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ в различных молярных концентрациях. Поведение под давлением молекулярных фаз P_2O_5 практически не изучалось в основном из-за их рекордной гигроскопичности. Нами была установлена возможность сохранения фазы высокого давления в метастабильном состоянии при низких температурах и атмосферном давлении, а также построена фазовая диаграмма оксида фосфора в широком p - T диапазоне.

Научная и практическая значимость работы

Модули упругости, являющиеся макроскопическими характеристиками, следует рассматривать как проявление микроскопических межчастичных (межмолекулярных) сил, и экспериментальные данные об упругих свойствах могут быть использованы в качестве важнейших критериев верификации потенциалов для компьютерного моделирования. При исследовании неэргодичности стекол было обнаружено, что их характеристики могут непрерывно изменяться в широких пределах. Давление около 1 ГПа активно используется в промышленности. Следовательно, свойства многих молекулярных стекол могут быть целенаправленно изменены путем изменения параметров их изготовления.

Методология и методы исследования

Ключевым экспериментальным методическим подходом для данной работы является ультразвуковое исследование упругих свойств вещества при высоких давлениях с одновременным прямым измерением объема. Ультразвуковая методика используется для исследования упругих свойств и

фазовых диаграмм различных веществ под давлением. Исследования различных соединений проводились на ультразвуковом пьезометре высокого давления до 2 ГПа в температурном диапазоне от 77 до 300 К. Измерение скоростей ультразвука позволяет рассчитывать упругие модули всестороннего сжатия и сдвига, в то время как величина поглощения ультразвуковой волны дает информацию о релаксационных характеристиках вещества при фазовых превращениях, в том числе и при переходе стекло-жидкость. Измерительная часть применяемой ультразвуковой установки основана на оборудовании стандарта PXI-NI фирмы National Instruments с полной автоматизацией цифровой генерации и приема ультразвуковой волны (на основе применения пьезодатчиков из ниобата лития) с регистрацией как прошедшей, так и отраженной волн с возможностями измерения затухания. Применение корреляционного анализа позволяет измерить абсолютное время прохождения волны через образец независимо от вклада деталей аппарата высокого давления.

Релаксационные свойства при фазовых переходах экспериментально исследовались методом затухания ультразвуковой волны при изобарических отогревах. В методике имеются определенные ограничения, связанные с узко-резонансными амплитудно-частотными характеристиками пьезопластинок, т.е. ограничениями по частотному диапазону релаксационных измерений. Однако комбинация ультразвуковых измерений с литературными и нашими оригинальными данными диэлектрической спектроскопии является определенным новшеством, так как ультразвуковая методика чувствительна в первую очередь к трансляционным модам молекулярного движения, тогда как диэлектрическая спектроскопия диагностирует в большей степени вращательное движение молекул.

Положения, выносимые на публичное представление

1. Результаты по изотермическим и изобарическим зависимостям скоростей ультразвука, упругих характеристик и плотности молекулярных веществ (глицерина, пропанола-1, пропиленгликоля, дипропиленгликоля, трипропиленгликоля, пропиленкарбоната, пентаоксида фосфора и твердых растворов $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ в молярных

концентрациях 1:3, 1:1, и 3:1) при температурах 77-300 К и давлениях до 2 ГПа.

2. Обнаружение существенного (в 1,5 – 2 раза) увеличения упругих модулей при увеличении количества водородных связей в молекулярных соединениях.
3. Обнаружение и анализ сильной неэргодичности молекулярных стекол, выражающейся в значительной (20 – 50 %) разнице в упругих свойствах стекол с различной термобарической историей.
4. Обнаружение сильных изотопических эффектов и эффектов изотопического беспорядка в твердых растворах $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$.
5. Исследование фазовой диаграммы молекулярного оксида фосфора P_2O_5 и полиморфного фазового перехода из одной молекулярной модификации в другую.

Степень достоверности и апробация результатов

Результаты, полученные в этой работе, достоверны, что подтверждается статьями в рецензируемых научных журналах (список публикаций в конце автореферата). Основные результаты диссертации докладывались на 55-60-й Научных конференциях МФТИ (Долгопрудный, 2012-2017), XX- XXIV Международных конференциях «Ломоносов» (Москва, МГУ, 2013-2017), II Всероссийской молодежной научно-технической конференции "Инновации в Материаловедении" (Москва, ИМЕТ, 2015), Joint AIRAPT-25th & EHPRG-53rd International Conference on High Pressure Science and Technology (Мадрид, Испания, 2015), XIV и XVI школах-конференциях молодых ученых "Проблемы физики твердого тела и высоких давлений" (Сочи, 2015, 2017), XIII Российско-Китайском симпозиуме "Новые материалы и технологии" (Казань, 2015), 6-й Международной молодежной научной школе «Приборы и методы экспериментальной ядерной физики. Электроника и автоматика экспериментальных установок» (Дубна, 2015), 6-й Всероссийской молодежной конференции «Фундаментальные и инновационные вопросы современной физики» (Москва, ФИАН, 2015), 50-й и 51-й Школах ПИЯФ по Физике Конденсированного Состояния (Санкт-Петербург, 2016, 2017), III

Международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2016» (Екатеринбург, УрФУ, 2016), 54th European High Pressure Research Group (EHPRG) International Meeting on High Pressure Science and Technology (Байройт, Германия, 2016), 2016 IUCr High-Pressure Workshop (Пхохан, Корея, 2016), 32-ой Международной конференции Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter (Эльбрус, 2017), VI Международной молодежной научной школе-конференции «Современные проблемы физики и технологий» (Москва, МИФИ, 2017), 8th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems (Висла, Польша, 2017), International Conference on High Pressure Science & Technology Joint AIRAPT 26 & ACHPR 8 & CHPC19 (Пекин, Китай, 2017), 33-й Международной конференции Equations of State for Matter (Эльбрус, 2018), 56th European High Pressure Research Group (EHPRG) International Meeting on High Pressure Science and Technology (Авейру, Португалия, 2018).

Личный вклад автора

Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Все включенные в диссертацию экспериментальные данные получены лично автором. Автор принимал участие в обработке, анализе и обсуждении результатов, изложенных в настоящей работе, а также в подготовке публикаций в печать.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и библиографии. Общий объем диссертации 121 страница, включая 37 рисунков и 4 таблицы. Библиография включает 215 наименований.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы научного доклада, сформулирована цель и аргументирована научная новизна исследований, представлены выносимые на защиту научные положения, описана структура научного доклада.

В первой главе кратко изложены положения теории упругости применительно к жидкому и твердому агрегатным состояниям. Показана связь между модулями упругости и скоростями продольных и поперечных упругих

волн в веществе. Во втором разделе главы дан обзор методов исследования упругих свойств веществ под давлением. Продемонстрированы преимущества импульсного ультразвукового метода: простота и малое время эксперимента, возможность исследования жидкостей и стекол, возможность исследования образцов различных размеров, широкий диапазон давлений и температур, непрерывность измерений. К тому же ультразвуковая методика обеспечивает прямое точное измерение модулей упругости и их барических производных.

Вторая глава посвящена описанию метода импульсных ультразвуковых исследований упругих свойств вещества под давлением. В первом параграфе описывается используемая методика измерения и создания внешнего термодинамического воздействия – изменение давления и температуры. Приводится описание ультразвукового пьезометра [4] на базе малогабаритного пресса (300 тонн). В экспериментах измерялись времена пробега ультразвуковой волны и длины образца при изотермических (изменение давления ≈ 0.05 ГПа/мин.) и изобарических (отогрев при ≈ 1 К/мин.) условиях. Приведено описание оригинальной установки «U-Sonic», созданной на платформе PXI National Instruments. Применение установки «U-Sonic» для ультразвуковых исследований дает ряд преимуществ по сравнению с установками предыдущих поколений.

Третья глава посвящена исследованию влияния водородных связей на упругие свойства молекулярных глассформеров. Энергия водородной связи [5, 6] значительно меньше энергии ионного и ковалентного взаимодействий, но в несколько раз превышает типичную энергию Ван-дер-Ваальсовых межмолекулярных сил, являющихся основными в молекулярных веществах.

В первом параграфе сравниваются системы с водородными связями и без них на примере глицерина $C_3H_8O_3$ и пропиленкарбоната (ПК) $C_4H_6O_3$. Оба вещества имеют весьма сходные химические формулы, размеры и массы молекул, плотности и температурные зависимости плотности $\rho(T)$, а также температуры стеклования (157 К для ПК и 187 К для глицерина) [1, 2, 3, 7, 8]. В то же время каждая молекула глицерина имеет 3 гидроксильные ОН-группы, которые могут быть образовать достаточно сильные водородные связи О-Н—О

между молекулами. В отличие от глицерина, три атома кислорода в молекуле ПК связаны только с углеродом в молекулярном скелете, и можно ожидать только образования очень слабых водородных связей С-Н—О [5, 9], энергия которых довольно близка к взаимодействию Ван-дер-Ваальса. Из-за разницы в энергиях связей скорость продольных ультразвуковых волн в жидком глицерине в 1,5 раза выше, чем в ПК [10, 11, 12]. Соответственно, модуль объемной упругости жидкого глицерина выше в два раза, чем у ПК. Ранее ультразвуковые исследования упругих свойств глицерина под давлением [13] проводились только при относительно низких давлениях (0,1 ГПа).

В результате экспериментов были получены серии барических зависимостей скоростей продольных $v_l(p, T)$ ультразвуковых волн и кривые относительного изменения объема жидких веществ при комнатной температуре. Из них были рассчитаны модули объемной упругости B (рис. 1). При температуре жидкого азота (77 К) пропиленкарбонат и глицерин были исследованы в стеклообразном состоянии под давлением. Поскольку в твердой фазе в веществе распространяются сдвиговые колебания, помимо скоростей продольных $v_l(p, T)$ ультразвуковых волн удалось получить также барические зависимости поперечных $v_t(p, T)$ ультразвуковых волн. Из экспериментальных данных были определены барические зависимости модуля сдвига G , модуля объемной упругости B и относительного изменения объема V/V_0 стеклообразных глицерина и пропиленкарбоната (рис. 2).

Несмотря на значительное (до 2-2,5 раз) различие между модулями упругости ПК и глицерином, свидетельствующем о вкладе водородных связей в глицерине, оба вещества показывают весьма похожие барические зависимости упругих характеристик, которые являются сильно нелинейными в стеклах и почти линейны в жидкостях. Для жидкого глицерина $B'(P)=7,8\pm 0,2$, а для жидкого пропиленкарбоната $B'(P)=8,6\pm 0,2$. Известно, что для жидкостей, межчастичное взаимодействие в которых описывает потенциалом Леннарда-Джонса (6-12), $B_0'(P)=8$ [14]. Это означает, что жидкий глицерин и ПК имеют примерно такое же значение $B'(P)$, как жидкость с потенциалом Леннарда-Джонса. Объемный модуль B коррелирует с потенциальной энергией (глубиной

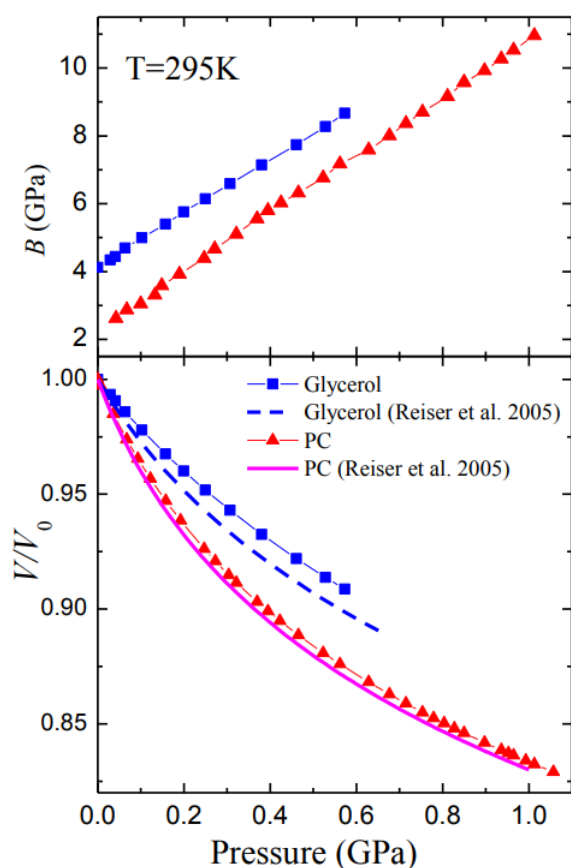


Рис.1. Барические зависимости изотермического модуля объемной упругости B и относительного объема V/V_0 жидкого глицерина и пропиленкарбоната при комнатной температуре 295 К. Рассчитанные изотермические уравнения состояния сравниваются с литературными данными [7].

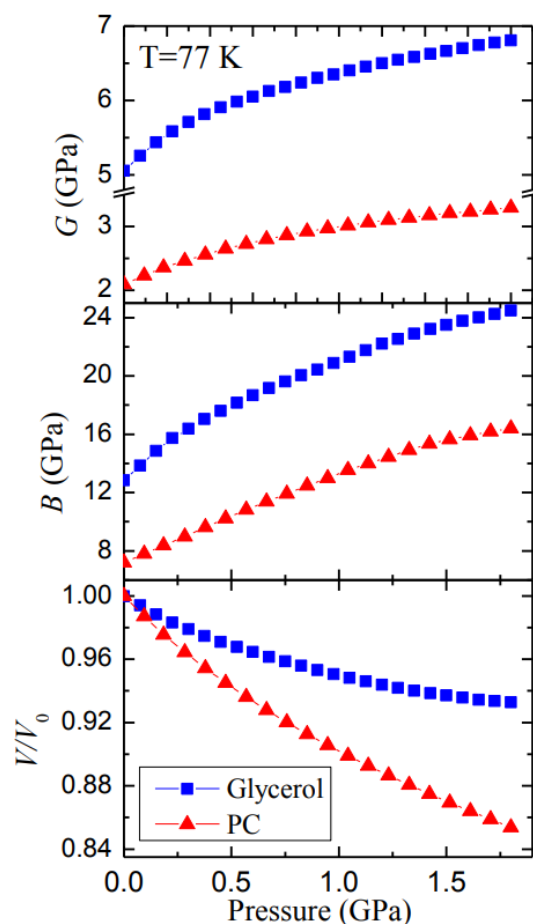


Рис. 2. Барические зависимости модулей сдвига G и объемной упругости B , а также относительное изменение объема для стеклообразных глицерина и пропиленкарбоната при температуре жидкого азота.

парного потенциала) аналогичным образом в обеих жидкостях. Таким образом, существенное различие между абсолютными значениями объемных модулей двух жидкостей свидетельствует о значительной разнице в энергии их эффективных парных взаимодействий, то есть существенной роли водородных связей в глицерине. Зависимости относительного объема V/V_0 от давления представлены на рис. 1 для обоих веществ в жидком состоянии. Мы сравнили данные по уравнению состояния глицерина и ПК с результатами, полученными в работе [7] из прямых объемных измерений. Хотя наши результаты для пропиленкарбоната находятся в хорошем соответствии с объемными данными, мы наблюдаем некоторые различия в случае глицерина. Сжимаемость глицерина,

определенная из наших ультразвуковых экспериментов, немного меньше, чем из более ранних объемных измерений.

В стеклообразном состоянии, при температуре жидкого азота 77 К, соотношения глицерин-ПК для сдвиговых и объемных модулей изменяются от 2,4 и 1,8 при $P = 0$ до 2,1 и 1,5 при $P = 1,8$ ГПа, соответственно (рис. 2). Разница в модулях сдвига заметно выше, чем объемных модулей. Причины такого отношения, скорее всего, связаны с сильными водородными связями в стеклообразном глицерине. Хорошо известно, что водородные связи являются достаточно направленными [6]. Это означает, что ориентационная релаксация молекул в глицерине сложнее по сравнению с ПК, где доминируют силы Ван-дер-Ваальса.

Во втором параграфе сравниваются молекулярные вещества на основе пропанового углеродного скелета – пропанол, пропиленгликоль и глицерин. Все три вещества образуют гомологичное семейство с общей формулой $C_3H_{8-n}(OH)_n$ ($n=1,2,3$), где число водородных связей на молекулу увеличивается с числом атомов кислорода примерно как $2n$. Упругие свойства этих веществ сравниваются в жидкой фазе (комнатная температура 295 К) под давлением, а также в стеклообразной фазе при температуре жидкого азота (77 К) до давлений 1,2 ГПа. Упругие свойства жидкого пропанола под давлением изучалась ранее ультразвуковой техникой [15] и при прямых измерениях плотности [16]. Для жидкого пропиленгликоля под давлением также имеются ультразвуковые [17] и прямые объемные измерения [18]. Все эти предыдущие исследования были проведены в существенно более узком интервале давления.

В экспериментах были получены барические зависимости скоростей продольных ультразвуковых волн и сжимаемостей всех трех веществ при комнатной температуре в жидкой фазе. Из этих данных были рассчитана изотермические модули объемной упругости пропанола, пропиленгликоля и глицерина (рис. 3). Водородные связи заметно влияют на сжимаемость жидкостей. Объемный модуль систематически увеличивается от пропанола до глицерина при всех наблюдаемых давлениях. Что касается продольной скорости ультразвука, то при низких давлениях наблюдаются значительные различия.

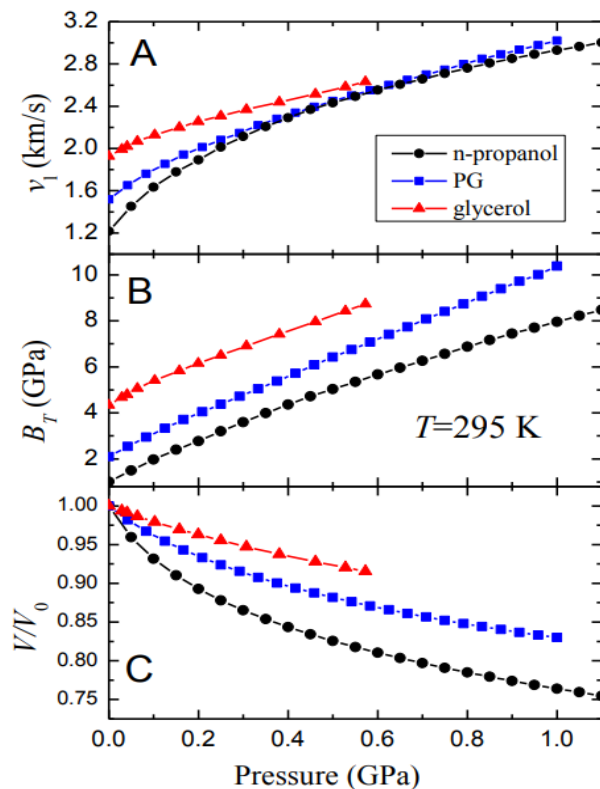


Рис. 3. Барические зависимости (А) скорости продольной ультразвуковой волны, (В) изотермического модуля сжимаемости B и (С) относительного объема жидкого пропанола, пропиленгликоля и глицерина при комнатной температуре 293 К.

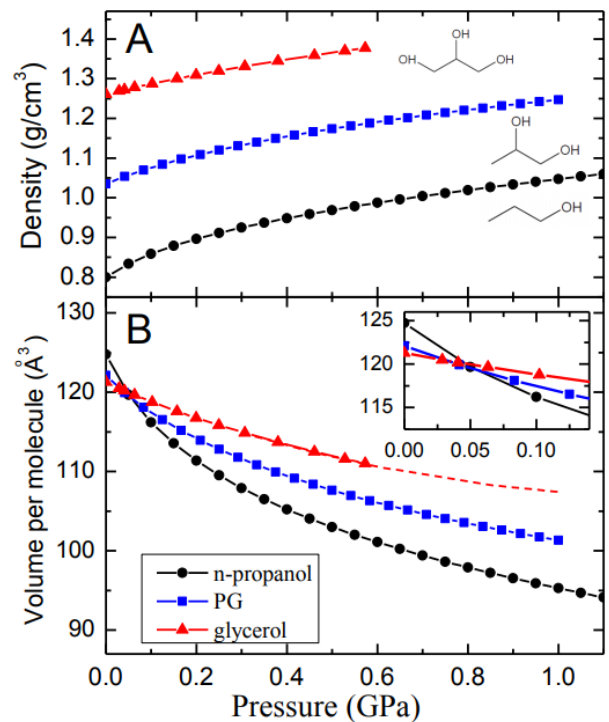


Рис. 4. Барические зависимости плотности (А) и (В) объема на молекулу жидкого пропанола, пропиленгликоля и глицерина при комнатной температуре 293 К.

Плотности трех жидкостей синхронно возрастают с давлением (рис. 4, А). Интересным является тот факт, что отношение плотностей очень близко к отношению масс соответствующих молекул. Более того, если рассчитать объем на молекулу для трех жидкостей (рис. 4, В), то при увеличении давления порядок веществ инвертируется, что соответствует разной скорости увеличения плотности. Такая ситуация является следствием увеличения числа водородных связей в ряду пропанол – пропиленгликоль – глицерин. Упругие модули стекол, полученные при 77 К, показывают те же тенденции, что и объемные модули жидкостей, увеличивающиеся от вещества к веществу с увеличением числа гидроксильных групп в молекулах и количества водородных связей.

Третий параграф посвящен исследованию влияния удельного количества водородных связей на свойства молекулярных глассформеров. Для этой цели были выбраны пропиленгликоль $C_3H_8O_2$ и его олигомеры – дипропиленгликоль

$C_6H_{14}O_3$ и трипропиленгликоль $C_9H_{20}O_4$. Физические свойства этих веществ, такие как плотность, температура стеклования, вязкость довольно близки [19, 20], при этом число гидроксильных ОН групп в каждой из этих молекул одинаково, тогда как размер и масса молекул почти удваиваются или утраиваются за счет полимеризации, то есть существенно изменяется удельная доля гидроксильных групп ОН и, соответственно, вклад водородных связей. Из экспериментов при

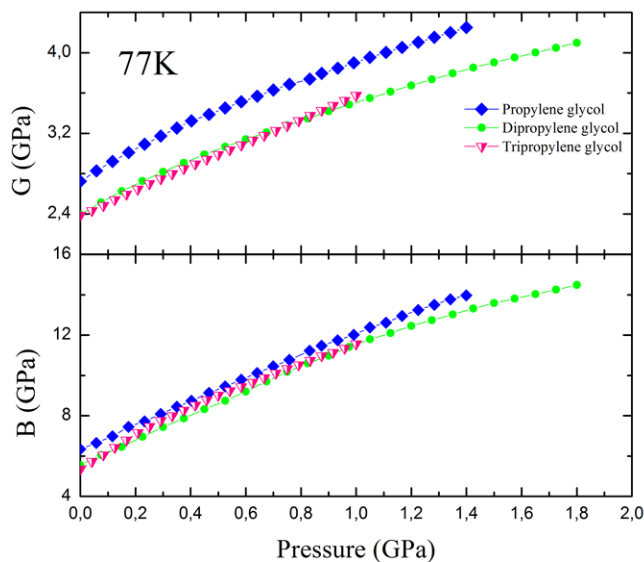


Рис. 5. Модуль сдвига G и модуль объемной упругости B в стеклообразных олигомерах пропиленгликоля под давлением при 77 К.

поведение под давлением. При атмосферном давлении модули упругости дипропиленгликоля и трипропиленгликоля почти одинаковы, а модули пропиленгликоля выше на $\approx 15\%$ для модуля G и $\approx 10\%$ для модуля B . При увеличении давления модули всех трех веществ растут с примерно равными наклонами. Тот факт, что пропиленгликоль имеет наибольшее удельное количество водородных связей, приводит к усилению модулей.

Четвертая глава посвящена стеклам с разной термобарической историей. Многие молекулярные материалы и все органические соединения являются условно эргодическими системами; т. е. их свойства обратимы в течение конечного времени и однозначно меняются только в определенном диапазоне температур и давлений [21, 22]. Стекла и аморфные твердые вещества являются примерами метастабильных неэргодических систем. Стекла принципиально находятся не в состоянии равновесия, и свойства стекол могут меняться со

низких температурах были получены данные об ультразвуковых скоростях звука и плотностях веществ, из которых были вычислены модули упругости олигомеров пропиленгликоля в стеклообразном состоянии (рис. 5). Как модуль сдвига G , так и объемный модуль B показывают аналогичное

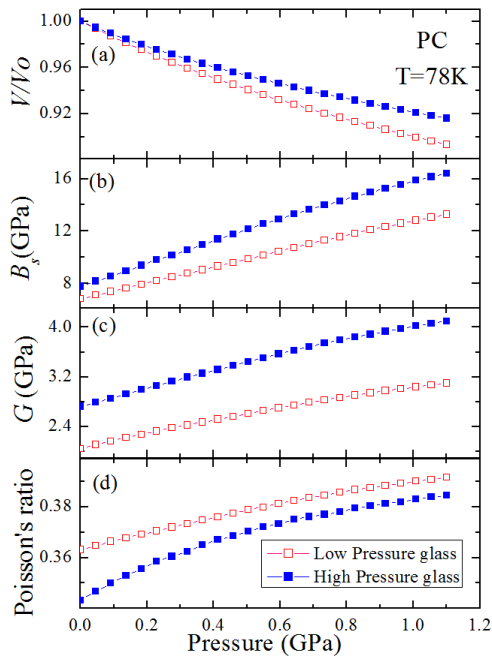


Рис. 7. Барические зависимости (а) уравнения состояния, (б) адиабатического модуля объемной упругости B_s , (с) модуля сдвига G и (д) коэффициента Пуассона для стеклообразного пропиленкарбоната при 78 К. Закрытые синие и открытые красные квадраты соответствуют стеклу высокого и низкого давления.

На рис. 8 представлены упругие модули двух разных стекол пропиленкарбоната, полученные при отогреве при низком (0,1 ГПа) и высоком (1 ГПа) давлении. Оба модуля для разных групп стекол становятся идентичными в области жидкой фазы. Изломы на экспериментальных зависимостях модуля сдвига связаны с переходом стекло-жидкость. Температуры стеклования – размягчения T_g при высоких давлениях различаются на 3-4 К; эти температуры выше для стекла низкого давления. Для пропанола и дипропиленгликоля таким же образом были получены стекла с различной термобарической историей. Разница в упругих свойствах этих стекол качественно повторяет результаты, полученные для пропиленкарбоната.

Пятая глава посвящена ультразвуковому исследованию аморфных льдов смесей воды H_2O и её изотопического аналога D_2O в различных молекулярных концентрациях (1:3, 1:1, и 3:1). Измерения проводились при твердофазной аморфизации из льда 1h в аморфную фазу льда высокой плотности (HDA) [26] при сжатии до 1,8 ГПа при 77 К и при индуцированной температурой каскаде

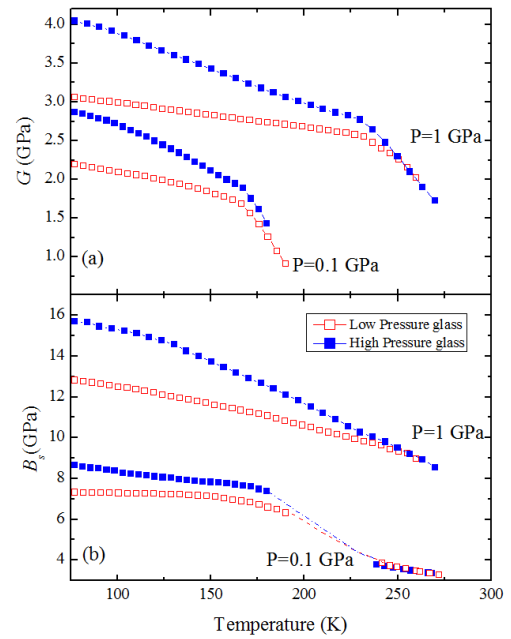


Рис. 8. Температурные зависимости (а) модуля сдвига G и (б) адиабатического модуля объемной упругости B_s при изобарическом отогреве при 0,1 и 1 ГПа.

фазовых переходов (77-190 K) u-HDA (нерелаксированный HDA) → e-HDA (расширенный HDA) → аморфный лед низкой плотности (LDA) → кубическая модификация 1c вблизи атмосферного давления (рис. 9) [27]. Существует много сходств в поведении упругих свойств твердых растворов H₂O, D₂O и H₂O-D₂O, включая смягчение модуля сдвига как предвестника твердофазной аморфизации и перехода HDA → LDA. Мы обнаружили значительные

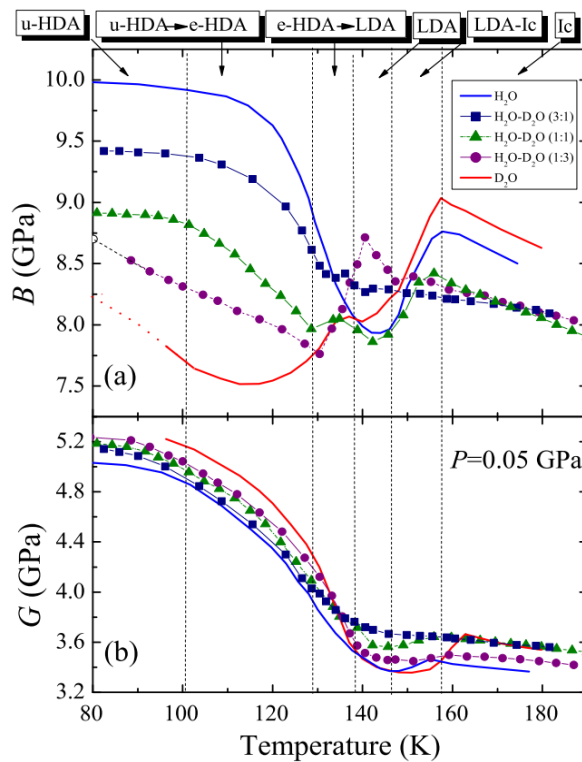


Рис. 9. Температурные зависимости модулей объемной упругости и сдвига при температурно-индуцированных переходах при 0,05 ГПа.

изотопические эффекты при замещении H/D, включая упругое смягчение твердых растворов H₂O-D₂O по отношению к изотопически чистым льдам в случае модулей B льдов 1c и 1h. Этот эффект связан с конфигурационным изотопическим беспорядком в твердых растворах. При низких давлениях

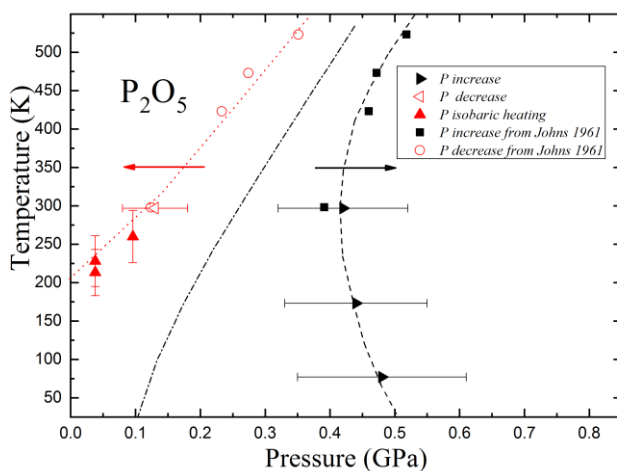


Рис. 10. Линии прямого и обратного h-h'перехода на P,T -диаграмме, полученные на основе данных настоящей работы и данных из [28]. Штриховые линии показывают приближенную линию термодинамического равновесия h-h'.

зависимость модулей упругости от изотопической концентрации для u-HDA льда заметно меняется и становится монотонной с выраженным изменением модуля B ($\approx 20\%$).

В шестой главе рассмотрены фазовые

превращения в пентаоксиде фосфора под давлением. Твердые фазы P_2O_5 редко изучались под высоким давлением из-за его рекордной гигроскопичности. Приводятся результаты ультразвукового исследования молекулярной фазы h - P_2O_5 до 2 ГПа. При низких давлениях (0,3-0,7 ГПа) происходит структурное превращение в молекулярной фазе [28], сопровождающееся значительным (7-8%) увеличением плотности. Фаза высокого давления h' - P_2O_5 остается в молекулярном состоянии после перехода (рис. 10). Этот фазовый переход сопровождается большим увеличением как модуля сдвига (на 30-40%), так и модуля сжатия (на 20-25%). При комнатной температуре фазовый переход является обратимым, однако эксперименты при 77 К выявили его необратимость при низких температурах. Обратный переход h' - h происходит при отогреве.

В **заключении** подведены итоги выполненных исследований и сформулированы выводы.

1. Ультразвуковым методом были получены изотермические и изобарические зависимости скоростей ультразвука, упругих характеристик и относительного объема глицерина, пропанола-1, пропиленгликоля, дипропиленгликоля, трипропиленгликоля, пропиленкарбоната, пентаоксида фосфора и твердых растворов H_2O - D_2O в молярных концентрациях 1:3, 1:1, и 3:1 при температурах 77-300 К и давлениях до 2 ГПа.
2. Установлено существенное увеличение упругих модулей молекулярных глассформеров при увеличении количества водородных связей в веществе.
3. Обнаружена сильная неэргодичность молекулярных стекол и значительная разница в упругих свойствах стекол с различной термобарической историей. Стекла «высокого давления» обладают большей плотностью (на 3-5 %), чем стекла «низкого давления», и при этом имеют более высокие упругие модули (на 20-50 %).
4. При исследовании твердых растворов H_2O - D_2O (1:3, 1:1, и 3:1) как при твердофазной аморфизации, так и при «каскаде» фазовых переходов обнаружены сильные изотопические эффекты и эффекты изотопического беспорядка в упругих модулях как кристаллических, так и аморфных фаз.

5. Впервые детально исследован полиморфный фазовый переход под давлением между двумя молекулярными модификациями пентаоксида фосфора. Несмотря на небольшую разницу плотностей (~6%), данные модификации имеют сильно отличающееся поведение упругих модулей.

Список использованной литературы

1. Lyon, T. A. Litovitz and T. Ultrasonic Velocity in the Liquid-Glass Transition Region // *J. Acoust. Soc. Am.*, Vol. 30, 1958. pp. 856–859.
2. M. S. Elsaesser, I. Kohl, E. Mayer and T. Loerting. Novel Method to Detect the Volumetric Glass → Liquid Transition at High Pressures: Glycerol as a Test Case // *J. Phys. Chem. B*, Vol. 111, 2007. pp. 8038–8044.
3. C. A. Angell, L. Boehm, M. Oguni and D. L. Smith. Far IR spectra and heat capacities for propylene carbonate and propylene glycol, and the connection to the dielectric response function // *J. Mol. Liq.*, Vol. 56, 1993. pp. 275–286.
4. Стальгорова О.В., Громницкая Е.Л., Дмитриев Д.Р., Воронов Ф.Ф. Ультразвуковой пьезометр для исследований при давлениях от 0 до 2.0 ГПа и // *ИТЭ*, Vol. 6, 1996. pp. 115–118.
5. Steiner, T. The hydrogen bond in the solid state // *Angew. Chem., Int. Ed*, Vol. 41, No. 1, 2002. pp. 48-76.
6. Grabowski, S. J. *Hydrogen Bonding—New Insights*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2006.
7. A. Reiser, G. Kasper and S. Hunklinger. Pressure-induced isothermal glass transition of small organic molecules // *Phys. Rev. B*, Vol. 72, 2005. P. 094204.
8. I. V. Blazhnov, N. P. Malomuzh and S. V. Lishchuk. Temperature dependence of density, thermal expansion coefficient and shear viscosity of supercooled glycerol as a reflection of its structure // *J. Chem. Phys.*, Vol. 121, 2004. pp. 6435–6441.
9. Desiraju, T. Steiner and G. R. Distinction between the weak hydrogen bond and the van der Waals interaction // *Chem. Commun.*, 1998. pp. 891-892.
10. Y. H. Jeong, S. R. Nagel and S. Bhattacharya. Ultrasonic investigation of the glass transition in glycerol // *Phys. Rev. A*, Vol. 34, No. 1, 1986. pp. 602-608.
11. M. Elmroth, L. Borjesson and L. M. Torell. Observation of a dynamic anomaly in the liquid-glass transformation range by Brillouin scattering. // *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 68, No. 1, 1992. pp. 79-82.
12. M. V. Kondrin, E. L. Gromnitskaya, A. A. Pronin, A. G. Lyapin, V. V. Brazhkin and A. A. Volkov. Dielectric spectroscopy and ultrasonic study of propylene carbonate under ultra-high pressures // *J. Chem. Phys.*, Vol. 137, No. 8, 2012. P. 084502.

13. H. Khelladi, F. Plantier, J. L. Daridon and H. Djelouah. Measurement under high pressure of the nonlinearity parameter B/A in glycerol at various temperatures // *Ultrasonics*, Vol. 49, No. 8, 2009. pp. 668–675.
14. F. D. Stacey, B. J. Brennan and R. D. Irvine. Finite strain theories and comparisons with seismological data // *Geophysical Surveys*, Vol. 4, 1981. pp. 189–232.
15. Hagelberg, M. P. Ultrasonic-Velocity Measurements and B/A for 1-Propanol at Pressures to 10 000 kg/cm² // *J. Acoust. Soc. Am*, Vol. 47, 1970. pp. 158-162.
16. Abdulagatov, I. M.; Safarov, J. T.; Aliyev, F. S.; Talibov, M. A.; Shahverdiyev, A. N.; Hassel, E. P. Experimental densities and derived thermodynamic properties of liquid propan-1-ol at temperatures from 298 to 423 K and at pressures up to 40 MPa // *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 25, 2008. pp. 21-33.
17. Zorębski, E.; Dzida, M.; Piotrowska, M. Study of the Acoustic and Thermodynamic Properties of 1,2- and 1,3-Propanediol by Means of High-Pressure Speed of Sound Measurements at Temperatures from (293 to 318) K and Pressures up to 101 MPa // *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 53, No. 1, 2008. pp. 136–144.
18. Kartsev, V. N.; Rodnikova, M. N.; Tsepulin, V. V.; Dudnikova, K. T.; Markova, V. G. Investigation of the intermolecular interactions and structure of liquid diamines, diols, and amino alcohols by measuring the isothermal compressibility // *J. Struct. Chem.*, Vol. 27, No. 4, 1987. pp. 671-674.
19. S Tsukada, Y Ike, J Kano, S Kojima. Brillouin scattering study of glass-forming propylene glycol // *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 442, 2006. pp. 379-382.
20. Leo'n C., Ngai K. and Roland C. Relationship between the primary and secondary dielectric relaxation processes in propylene glycol and its oligomers // *J. Chem. Phys.*, Vol. 110, 1999. pp. 11585-11591.
21. Brazhkin, V. V. Metastable Phases, Phase Transformations, and Phase Diagrams in Physics and Chemistry // *Phys.-Usp.*, Vol. 49, 2006. P. 719–724.
22. Brazhkin, V. V. Metastable Phases and ‘Metastable’ Phase Diagrams // *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 18, 2006. P. 9643–9650.
23. Feltz, A. *Amorphe und Glasartige Anorganische Festkorper*. Berlin: Akademie-Verlag, 1983.
24. Gupta, P. K., Mauro, J. C. The Laboratory Glass Transition // *J. Chem. Phys.*, Vol. 126, 2007. P. 224504.
25. Mauro, J. C., Loucks, R. J., Gupta, P. K. Fictive Temperature and the Glassy State // *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 92, 2009. P. 75–86.
26. O. Mishima, L. D. Calvert & E. Whalley. ‘Melting ice’ I at 77 K and 10 kbar: a new method of making amorphous solids // *Nature*, Vol. 310, 1984. pp. 393–395.
27. E. L. Gromnitskaya, O. V. Stal’gorova, V. V. Brazhkin, and A. G. Lyapin. Ultrasonic study of the nonequilibrium pressure-temperature diagram of // *Phys. Rev. B*, Vol. 64, 2001. P. 094205.

28. I. B. Johns, H. E. Ulmer, and J. W. Edwards. Reversible Phase Transition of Phosphorus Pentoxide // *J. Chem. Phys.*, Vol. 35, 1961. P. 1271.

Публикации автора по теме диссертации

1. Gromnitskaya, E. L. Ultrasonic study of solid-phase amorphization and polyamorphism in an H₂O-D₂O (1:1) solid solution / E. L. Gromnitskaya, A. G. Lyapin, O. V. Stalgorova, I. V. Danilov, V. V. Brazhkin // *JETP Letters*. – 2013. – № 96. – P. 789–793.
2. Brazhkin, V. V. High pressure behavior of P₂O₅ crystalline modifications: compressibility, elastic properties and phase transitions / V V Brazhkin, E L Gromnitskaya, I V Danilov, Y Katayama, A G Lyapin and S V Popova // *Materials Research Express*. – 2015. – № 2. – P. 025201.
3. Gromnitskaya, E. L. Influence of isotopic disorder on solid state amorphization and polyamorphism in solid H₂O–D₂O solutions / E. L. Gromnitskaya, I. V. Danilov, A. G. Lyapin, and V. V. Brazhkin // *Physical Review B*. – 2015. – № 92. – P. 134104
4. Danilov, I. V. Vivid Manifestation of Nonergodicity in Glassy Propylene Carbonate at High Pressures / Igor V. Danilov, Elena L. Gromnitskaya, and Vadim V. Brazhkin // *J. Phys. Chem. B*. – 2016. – № 120. – P. 7593–7597
5. Lyapin, A. G. Elastic properties of the hydrogen-bonded liquid and glassy glycerol under high pressure: comparison with propylene carbonate / A. G. Lyapin, E. L. Gromnitskaya, I. V. Danilov and V. V. Brazhkin // *RSC Advances*. – 2017. – № 7. – P. 33278-33284
6. Danilov, I. V. Influence of hydrogen bonding on the elastic properties of molecular glassforming liquids under high pressure / I V Danilov, E L Gromnitskaya, A G Lyapin and V V Brazhkin // *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2017. – № 950. – P. 042053.
7. Danilov, I. V. Structural and Dielectric Relaxations in Vitreous and Liquid State of Monohydroxy Alcohol at High Pressure / I.V. Danilov, A.A. Pronin, E.L. Gromnitskaya, M.V. Kondrin, A.G. Lyapin, and V.V. Brazhkin // *J. Phys. Chem. B*. – 2017. – № 121. – P. 8203–8210.