

## МЕТОДИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

## Могут ли стеклообразующие жидкости быть "простыми"?

В.В. Бражкин

Обсуждается склонность жидкостей различных типов к стеклованию при умеренных скоростях охлаждения. Легко стеклюемые жидкости: ковалентные расплавы, полимерные и органические жидкости — имеют высокие значения вязкости,  $10^{-2} - 10^7$  Па с, при температурах, близких к температуре плавления. Стёкла, получаемые при охлаждении таких жидкостей, являются неэргодическими системами, т.е. их свойства неоднозначно определяются внешними параметрами. В то же время многие стеклюющиеся молекулярные жидкости принято рассматривать как "простые" системы, описываемые эффективным парным центральным потенциалом межчастичного взаимодействия. В частности, скейлинг термодинамических и транспортных характеристик при изменении температуры и плотности, поведение под давлением температуры плавления и объёмного модуля сжатия молекулярных жидкостей хорошо описываются параметрами простого парного потенциала. Показано, что абсолютные значения вязкости стеклюющих молекулярных жидкостей совершенно не соответствуют параметрам эффективного потенциала (в отличие от параметров вязкости действительно "простых" флюидов, таких как сжиженные инертные газы). Сложная структура молекул этих жидкостей приводит к сильной зависимости параметров эффективного потенциала от межчастичного расстояния. При стекловании указанных жидкостей между молекулами и атомами возникает сложный набор химических связей. Таким образом, стеклюющиеся молекулярные жидкости можно считать "простыми" лишь с точки зрения их термодинамических свойств, в то время как многоатомная структура их молекул приводит к "сложному" поведению транспортных характеристик и аномально высоким значениям вязкости.

**Ключевые слова:** жидкости, стеклование, эргодичность, вязкость, скейлинг, межмолекулярное взаимодействие

PACS numbers: 64.70.P –, 65.20.De, 66.20.Cy

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.06.038382>

## Содержание

- Стеклообразующие и нестеклообразующие жидкости (665).
- Нез ergодичность стеклообразного состояния (666).
- Простые жидкости, скейлинг и изоморфные состояния (667).
- Вязкость жидкостей и эффективный потенциал межчастичного взаимодействия (669).

Список литературы (671).

## 1. Стеклообразующие и нестеклообразующие жидкости

Склонность различных жидкостей к стеклообразованию — характеристика, скорее, количественная, чем качественная. В жидкостях при температурах, меньших температуры плавления  $T_m$ , происходит образование и рост кристаллических зародышей, при этом наибольшая скорость кристаллизации при гомоген-

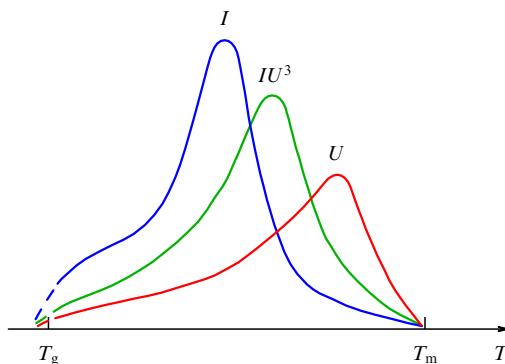


Рис. 1. Вид температурных зависимостей частоты образования зародышей кристаллической фазы  $I$  и скорости роста кристаллов  $U$ . Интенсивность процесса кристаллизации в грубом приближении определяется величиной  $IU^3$ .  $T_m$  и  $T_g$  — температуры плавления и стеклования соответственно.

**В.В. Бражкин.** Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН,  
Калужское шоссе 14, 108840 Троицк, Москва, Российская Федерация  
E-mail: [brazhkin@hppi.troitsk.ru](mailto:brazhkin@hppi.troitsk.ru)

Статья поступила 5 апреля 2018 г.,  
после доработки 27 мая 2018 г.

ном зародышеобразовании достигается при определённом переохлаждении ( $\Delta T = 0,2 - 0,3 T_m$ ) (рис. 1). Если кристаллизация в этой области температур при охлаждении не успевает произойти, то дальнейшее понижение температуры приводит к замедлению процессов кристаллизации и возрастанию вязкости жидкости.

сти. При значениях вязкости  $10^{13}$  Па с характерные времена релаксации в жидкости (фактически времена "оседлой" жизни атома или молекулы) составляют несколько минут и считается, что вещество перешло в состояние твёрдого стекла. В настоящей заметке мы не будем касаться проблемы сверхбыстрого возрастания вязкости в определённом интервале температур, близком к температуре стеклования  $T_g$ , и различных моделей стеклования жидкости (в недавнем обзоре [1] описано современное состояние данной проблемы).

К легко стеклющимся жидкостям относят расплавы, для которых критическая скорость охлаждения, необходимая для получения стеклообразного состояния (при избежании кристаллизации), не превышает  $10 - 100$  К с<sup>-1</sup> [2]. При данных скоростях охлаждения можно получить макроразмерные образцы стёкол — сантиметровые и большие. К таким жидкостям относятся многие ковалентные расплавы, полимерные жидкости, ряд молекулярных органических расплавов. Из элементарных веществ единственным "хорошим" стеклообразователем является селен. Для многих ковалентных расплавов: B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> — критическая скорость охлаждения настолько мала ( $10^{-5} - 10^{-3}$  К с<sup>-1</sup>), что проблемой является не получение стекла, а, напротив, выращивание кристаллов. Металлические расплавы и простые молекулярные жидкости считаются трудно стеклюемыми системами: необходимые для получения стёкол скорости охлаждения составляют  $10^5 - 10^{13}$  К с<sup>-1</sup>, хотя для ряда многокомпонентных металлических расплавов критическая скорость охлаждения существенно ниже.

Максимальные скорости охлаждения, достижимые экспериментально,  $10^9 - 10^{10}$  К с<sup>-1</sup>, недостаточны для получения в стеклообразном состоянии сжиженных инертных газов, простых молекулярных веществ и многих элементарных металлов. В то же время при компьютерном моделировании эффективная скорость охлаждения почти не ограничена. При скоростях охлаждения  $10^{14}$  К с<sup>-1</sup> в компьютерных экспериментах в стеклообразном состоянии сравнительно легко могут быть получены такие простые вещества, как аргон, вода, элементарные металлы.

Таким образом, на первый взгляд, все жидкости являются стеклюемыми и качественной разницы между разными классами веществ нет. Однако это не совсем так. В конденсированных средах имеется характерный масштаб времени — период колебаний частиц  $\tau$ , порядка обратной дебаевской частоты, который составляет  $10^{-12} - 10^{-13}$  с. В результате в случае стеклования совсем плохо стеклюемых веществ время прохождения жидкости через температурный интервал интенсивной кристаллизации не должно превышать нескольких периодов или нескольких десятков периодов колебаний частиц (атомов, молекул) ( $\approx 10 \tau$ ), а для хороших стеклообразователей это время может составлять до  $10^{18} \tau$ . Следовательно, качественным критерием стеклообразующей жидкости может служить то, что при любой температуре для образования кристаллического зародыша в такой жидкости требуется время  $t \gg \tau$  (какую величину взять как критерий "много больше" — вопрос конвенции). Более того, для систем с простыми межчастичными потенциалами типа потенциала Леннарда-Джонса даже при температурах, много меньших температуры стеклования,  $T = (0,05 - 0,10) T_g$ , за относительно небольшие времена ( $100 - 1000 \tau$ ) начинается образова-

ние нанокристаллических кластеров [3]. То есть ряд систем принципиально не стеклюем — зародышеобразование в жидкости и стекле не замедляется экспоненциальным образом с уменьшением температуры, как это имеет место для большинства веществ.

Имеется вполне естественная корреляция между склонностью к стеклообразованию и вязкостью жидкостей при температурах, близких к  $T_m$ . Легко стеклюемые ковалентные расплавы, полимерные и сложные органические жидкости при  $T \sim T_m$  имеют умеренные или высокие значения вязкости —  $10^{-2} - 10^7$  Па с, в то время как для жидких металлов, простых молекулярных веществ и сжиженных инертных газов вязкость при  $T$  вблизи  $T_m$ , как правило, лежит в пределах  $10^{-3} - 10^{-4}$  Па с. Вопрос о связи между абсолютной величиной вязкости и типом жидкости мы обсудим ниже.

Вместе с тем следует заметить, что легко стеклюемые ковалентные расплавы относятся по классификации Анджела (C. Angel) к "сильным" (strong) жидкостям с почти аррениусовой зависимостью вязкости от температуры. В то же время стеклюемые полимерные расплавы, особенно относительно простые молекулярные расплавы (глицерин, пропиленкарбонат, пропиленгликоль и др.), согласно этой классификации, относятся к "мягким" (fragile) жидкостям с сильно неаррениусовой зависимостью вязкости от температуры (эффективная энергия активации быстро возрастает при снижении температуры). Жидкости с потенциалом Леннарда-Джонса являются рекордно "мягкими". Иными словами, даже очень низкие значения вязкости при температурах, близких к  $T_m$ , формально не запрещают аномально быстрого возрастания вязкости и стеклования в переохлаждённой области.

Для большинства легко стеклюемых систем, таких как ковалентные расплавы, полимерные жидкости и др., наиболее важным и наиболее сложным для описания процессов диффузии и стеклования при охлаждении является механизм образования химических связей и структурной организации. Межчастичное взаимодействие в таких жидкостях является чрезвычайно сложным для описания. Данному вопросу посвящено несколько сотен работ. В то же время для ряда легко стеклюющихся молекулярных жидкостей (глицерин, пропиленкарбонат, пропиленгликоль и др.) взаимодействие часто описывается с помощью простых центральных парных потенциалов взаимодействия (типа Леннарда-Джонса). Цель настоящей заметки — проанализировать стеклование этих жидкостей, которые условно относят к "простым".

## 2. Неэргодичность стеклообразного состояния

Теория эргодичности, строго говоря, относится скорее к математической физике, и при использовании этого понятия для реальных систем следует быть осторожными. Мы будем использовать это понятие в наиболее простом и наглядном для анализа экспериментальных данных смысле. Жидкости и газы являются эргодическими системами — усреднение их характеристик по времени эквивалентно усреднению по ансамблю частиц, и их свойства при не слишком малых временах измерения однозначно определяются внешними параметрами. Кристаллы, согласно классификации Н.Н. Боголюбова, являются условно эргодическими системами — в рам-

ках данной кристаллической решётки релаксация к равновесному состоянию происходит очень быстро, но существуют дополнительные минимумы в конфигурационном пространстве, соответствующие другим кристаллическим решёткам, отделённые от равновесного минимума очень большими энергетическими барьерами. Метастабильное кристаллическое состояние может существовать без релаксации чрезвычайно долго. Пример — алмаз при нормальных условиях. Условно эргодическими метастабильными системами являются также многие молекулярные вещества и все органические соединения — их свойства на доступных нам временах обратимо и однозначно изменяются лишь в определённом интервале температур и давлений [4, 5].

Стёкла представляют собой яркий пример метастабильных неэргодических систем. В стёклах может происходить изменение свойств со временем при фиксированных внешних параметрах (отжиг или старение стёкол) [1]. В отличие от лишь нескольких возможных энергетических минимумов в конфигурационном пространстве в случае метастабильных кристаллических фаз, в стёклах имеется континuum таких минимумов и, соответственно, непрерывный спектр времён релаксации. Причина размытого спектра времён релаксации стёкол заключается в широком распределении параметров структуры ближнего и промежуточного порядка. Самым важным проявлением неэргодичности стёкол в контексте данной статьи является то, что их свойства зависят не только от внешних макропараметров  $P$  и  $T$ , но и от их термобарической истории [6, 7]. Разные пути и времена получения стёкол в  $P-T$ -координатах сказываются на их структуре и физических характеристиках. Так, стёкла, полученные из жидкостей при различных скоростях охлаждения, имеют разные микроструктуру и плотность [8, 9]. История термобарической обработки также влияет на структуру, твёрдость стёкол [10, 11] и температуру стеклования  $T_g$  [12, 13].

Стеклование иногда рассматривают как аналог фазового перехода II рода. Для обычных фазовых переходов II рода из соотношения Эренфеста следует условие Пригожина–Дэфеля

$$\Pi = \frac{\Delta C_p \Delta \kappa_T}{T_g V_g (\Delta \alpha)^2} = 1,$$

где  $\Delta C_p$ ,  $\Delta \kappa_T$ ,  $\Delta \alpha$  — соответственно скачки теплоёмкости, сжимаемости и теплового расширения при переходе,  $T_g$ ,  $V_g$  — температура перехода и удельный объём. Данное уравнение справедливо, когда для описания системы достаточно, помимо давления и температуры, одного параметра порядка [14]. При переходе жидкости в стекло необходимо использовать несколько параметров порядка и выполняется неравенство Дэвиса–Джонса  $\Pi > 1$  [15]. Данное неравенство означает, что состояние стекла *неоднозначно определяется давлением и температурой и после замкнутого цикла на  $T-P$ -плоскости структура и свойства стекла могут существенно измениться* (рис. 2). Наиболее наглядно это проявляется, когда часть данного цикла проходит через область жидкого состояния. Стёкла, полученные охлаждением жидкости при высоких давлениях, имеют более высокую плотность и другую структуру промежуточного (а иногда и ближнего) порядка по сравнению с таковыми стёкол, сжатых до тех же давлений при низких темпера-

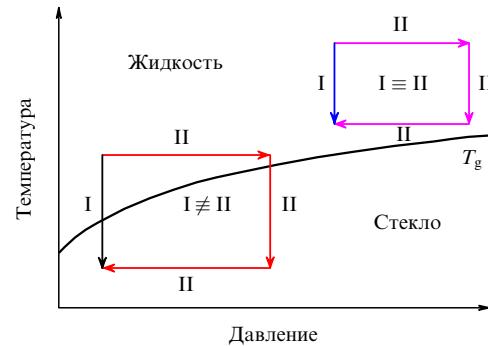


Рис. 2. Отличие поведения жидкостей и стёкол при замкнутой траектории на  $P-T$ -фазовой диаграмме. В жидком состоянии свойства вещества однозначно определяются внешними параметрами (в данном случае — температурой и давлением). В стеклообразном состоянии свойства зависят от предыстории и пути на фазовой диаграмме.

турах. Явление остаточного уплотнения стёкол после обработки давлением экспериментально наблюдается для всех исследованных веществ. В то же время, согласно результатам компьютерного моделирования, во многих системах, описываемых парными межчастичными потенциалами взаимодействия, такого уплотнения стёкол в пределах ошибки вычислений не наблюдается, т.е. многие стёкла при симуляции ведут себя как эргодические системы с одним параметром порядка, и выполняется условие  $\Pi = 1$  [16–18]. Это также вызывает вопросы о применимости обычных концепций стеклования ко многим модельным системам. Наконец, заметим, что для стёкол, как и для других метастабильных систем, важно время наблюдения или измерения. В пределе бесконечных времён обсуждение неэргодичности стёкол и их метастабильности бессмысленно — они закристаллизуются. Однако во многих случаях соответствующие времена кристаллизации много больше времени жизни Вселенной, следовательно, необходимость описания стеклования и свойств стёкол сохраняется.

### 3. Простые жидкости, скейлинг и изоморфные состояния

Термин "простые жидкости" также в значительной степени условен. Обычно к простым жидкостям относят вещества, в которых эффективное межчастичное взаимодействие достаточно хорошо описывается центральным парным потенциалом (типа Леннарда–Джонса, Морзе и др.) (рис. 3, кривая 1). Такими потенциалами, в частности, описываются жидкие инертные газы, простые молекулярные жидкости, ионные расплавы. Предельно простым случаем являются системы с однородным потенциалом взаимодействия между частицами, например с потенциалом типа степенного отталкивания (потенциал "мягких" сфер) (см. рис. 3, кривая 2).

Система "мягких сфер", наряду с системой "твёрдых сфер", является одним из наиболее изученных, наиболее простых и удобных для компьютерного моделирования модельных объектов в статистической физике многих частиц. Взаимодействие частиц в такой системе сводится к их отталкиванию по степенному закону  $U(r) \sim \sim \epsilon(\sigma/r)^n$  ( $\epsilon$  — характерная энергия взаимодействия,  $\sigma$  — характерный пространственный масштаб взаимодействия), поэтому данная система может существовать лишь

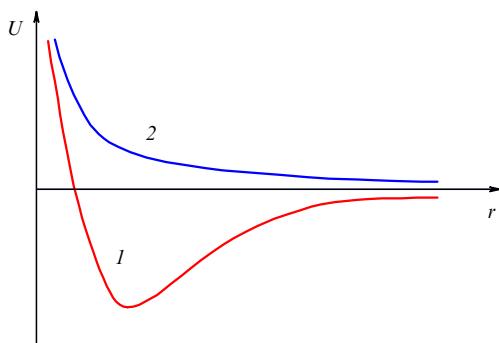


Рис. 3. Типичный парный потенциал типа Леннарда-Джонса (кривая 1) и потенциал "мягких сфер" (кривая 2).

при положительном внешнем давлении. Рассматриваемый потенциал взаимодействия является однородной функцией, и для данной системы работают скейлинговые (масштабные) соотношения, связанные с тем, что неидеальная часть статистической суммы и, соответственно, термодинамические свойства не зависят отдельно от объёма и температуры, а являются функцией комбинированной переменной  $\Gamma = \rho^{n/3}/T$ , где  $\rho$  — объёмная плотность [19, 20].

Фазовая диаграмма системы "мягких сфер" очень проста: на диаграмме присутствуют одна кристаллическая фаза и флюид. Тип кристалла определяется показателем  $n$ : для  $n > 6$  стабильной является гексагонально-центрированная кубическая (ГЦК) решётка, для меньших значений  $n$  — объёмноцентрированная кубическая (ОЦК) решётка [21]. Температура плавления  $T_m$  кристалла из "мягких сфер" выражается как  $T_m \sim \rho^{n/3} \sim P^{n/(n+3)}$ , коэффициенты пропорциональности определяются лишь показателем  $n$  [19]. Для системы мягких сфер не только термодинамические, но и кинетические свойства являются однозначными функциями переменной  $\Gamma$ . Это связано с тем обстоятельством, что кинетическая энергия частиц также является однородной функцией второго порядка их импульсов. Строгое рассмотрение данного вопроса с привлечением соответствующих лагранжиана и гамильтонiana системы было проведено Й. Хиватари [22], а затем В. Жоховским [23]. Основная идея анализа состоит в том, что при масштабировании одинаковым величинам  $\Gamma$  соответствует одинаковый набор фазовых траекторий частиц, в частности, вдоль линии плавления двухфазная система (кристалл–жидкость) переходит в такую же двухфазную. Вдоль линий на фазовой диаграмме с постоянным значением  $\Gamma$  вязкость жидкости  $\eta$  изменяется как  $\eta \sim T^{1/2+2/n} \sim T^{1/2}\rho^{2/3}$ , т.е. величина  $\eta T^{-1/2}\rho^{-2/3}$  сохраняется постоянной. Состояния системы, соответствующие постоянным значениям величины  $\Gamma$ , называют изоморфными.

Конечно, взаимодействие в реальных веществах не сводится к степенному отталкиванию. Тем не менее во многих случаях притягивающей частью потенциала можно пренебречь, особенно при высоких давлениях, например, температура плавления благородных газов хорошо описывается выражением  $T_m \sim \rho^{n/3}$ , где значение  $n$  близко к 9–14 [24]. Экспериментально установлено, что для многих молекулярных жидкостей в широком диапазоне температур и плотностей выполняется как термодинамический, так и динамический скейлинг, хотя

эффективные значения  $n$  для изоморфных состояний из измерений вязкости и температуры плавления совпадают лишь для жидких благородных газов и простых молекулярных флюидов [25, 26]. Для многих молекулярных жидкостей на основе больших сложных молекул значения  $n$  для динамических изоморфных состояний заметно больше, чем для термодинамических [26], т.е. динамика более чувствительна к изменению плотности, чем температура плавления. Имеются и обратные примеры для ряда жидкостей с водородными связями (например, глицерин) [27].

Значения эффективного показателя  $n$  не являются строго постоянными при изменении температуры и давления, а для жидкостей некоторых классов (например, с сильными водородными связями) концепция изоморфных состояний оказывается вообще неприменимой. Чтобы количественно характеризовать степень "похожести" поведения жидкости на поведение флюида "мягких сфер", группа Дж. Дюре (J. Dyre) разработала концепцию "степени простоты" жидкостей [28–30]. Ключевой идеей в данном подходе является сравнение величин флуктуаций потенциальной энергии и вириала, а также вычисления степени их корреляции [28]. Для флюида "мягких сфер" потенциальная энергия совпадает с вириалом и степень корреляции их флуктуаций, естественно, равна 100 %. Степень коррелированности флуктуаций вычислена методом молекулярной динамики для систем с различным эффективным межчастичным потенциалом в широком диапазоне плотностей и температур [16, 29–31]. В качестве критерия "простоты Роскайлд" (Roskilde — место работы группы Дж. Дюре) ("Roskilde simple") условно принята величина корреляции флуктуаций 80–90 %. Оказалось, что при низких давлениях и высоких температурах (например, вблизи критической точки) согласно этому критерию "простых" жидкостей не существует. При высоких давлениях вблизи линии плавления многие классы жидкостей оказываются "простыми" с хорошо скоррелированными флуктуациями. К ним относятся простые молекулярные жидкости, жидкие благородные газы, жидкие металлы. Конечно, даже в случае благородных газов или ионных веществ не имеется физических оснований для того, чтобы отталкивательная часть потенциала описывалась степенной функцией. В действительности отталкивание связано с перекрытием внутренних электронных оболочек ионных остовов и оно описывается сложной комбинацией экспонент. Однако экспоненциальное отталкивание близко к степенному в широкой области плотностей, и системы с экспоненциальным потенциалом отталкивания также являются "простыми" с хорошо скоррелированными флуктуациями [31]. В то же время, согласно критерию "скоррелированности флуктуаций", ковалентные сетчатые расплавы и жидкости с сильными водородными связями не являются "простыми" даже при высоких давлениях.

При экспериментальных исследованиях установлено, что "простые", согласно компьютерной симуляции, жидкости действительно имеют изоморфные состояния [25, 26, 33, 34]. Более того, изоморфные состояния наблюдаются даже для динамических свойств многих жидкостей с водородными связями, которые имеют низкие значения корреляций. Возможно, это связано с малым интервалом плотностей, при которых проводились измерения. Согласно данным ком-

пьютерного моделирования, чем ниже степень "скоррелированности" жидкостей, тем больше значение параметра Пригожина–Дэффея  $\Pi$  и больше эффекты остаточного уплотнения стёкол после циклов при высоком давлении [16–18]. Однако для ряда "простых" жидкостей данные моделирования дают значение  $\Pi = 1$  и отсутствие эффектов уплотнения стёкол с точностью до ошибок вычисления, в то время как в эксперименте эффекты уплотнения стёкол и изменения их свойств в зависимости от метода получения наблюдаются для абсолютно всех изученных стеклообразующих жидкостей, включая такие относительно "простые" жидкости без сильных водородных связей, как пропиленкарбонат [35] и тетраметил-тетрафенил-три силоксан (DC 704) [36]. На основании этого в работе [36] был сделан вывод о том, что понятие "простые жидкости" требует пересмотра. Более того, непонятно: как вообще "простые" органические жидкости, описываемые "простыми" потенциалами межчастичного взаимодействия, могут иметь высокие значения вязкости и легко стекловаться при охлаждении? Иными словами: что такое "непростое" спрятано в "простых" жидкостях?

#### 4. Вязкость жидкостей и эффективный потенциал межчастичного взаимодействия

При анализе скейлинга для вязкости при различных температурах и плотностях используется приведённая к безразмерному виду вязкость  $\eta^* = \eta T^{-1/2} \rho^{-2/3} M^{-1/2}$ , где  $M$  — масса частиц. Многие простые парные потенциалы (наподобие потенциала "мягких сфер", Леннарда–Джонса, Морзе и др.) описываются двумя характерными параметрами: энергетическим,  $\varepsilon$  (во многих случаях связанным с глубиной эффективной потенциальной ямы), и пространственным,  $\sigma$  (задающим радиус взаимодействия). Через данные параметры потенциала можно также ввести эффективную величину, имеющую размерность вязкости:  $\eta_0 = \varepsilon^{1/2} M^{1/2} \sigma^{-2}$ . Очевидно, что вязкость флюидов, описываемых межчастичным взаимодействием одинакового типа, отнесённая к величине  $\eta_0$ , должна быть одинаковой в эквивалентных точках фазовой диаграммы, аналогично тому, как безразмерная вязкость  $\eta^*$  постоянна вдоль изоморф. Так, для системы Леннарда–Джонса вязкость жидкости вблизи тройной точки на фазовой диаграмме  $\eta \approx 3\eta_0$  [37]. Вдоль линии плавления при умеренных давлениях вязкость изменяется слабо, и для веществ с потенциалом Леннарда–Джонса соотношение  $\eta \approx 3\eta_0$  должно выполняться вблизи линии плавления.

Таким образом, на первый взгляд, все жидкости с межчастичным взаимодействием, близким к леннард–джонсовскому, должны иметь при температурах, близких к  $T_m$ , при нормальном давлении вязкость  $\eta \approx 3\eta_0 = 3\varepsilon^{1/2} M^{1/2} \sigma^{-2}$ . Заметим, что величина  $\eta_0$  для разных веществ, описываемых потенциалом Леннарда–Джонса, изменяется в достаточно узких пределах: от  $(0,5–1,0) \times 10^{-4}$  Па с для инертных газов и простых молекулярных веществ до  $(1–3) \times 10^{-4}$  Па с для органических молекулярных веществ с большими молекулами. Таким образом, вблизи температуры плавления вязкость всех флюидов с межчастичным взаимодействием, описываемым потенциалом Леннарда–Джонса, должна лежать в узком диапазоне,  $10^{-4}–10^{-3}$  Па с.

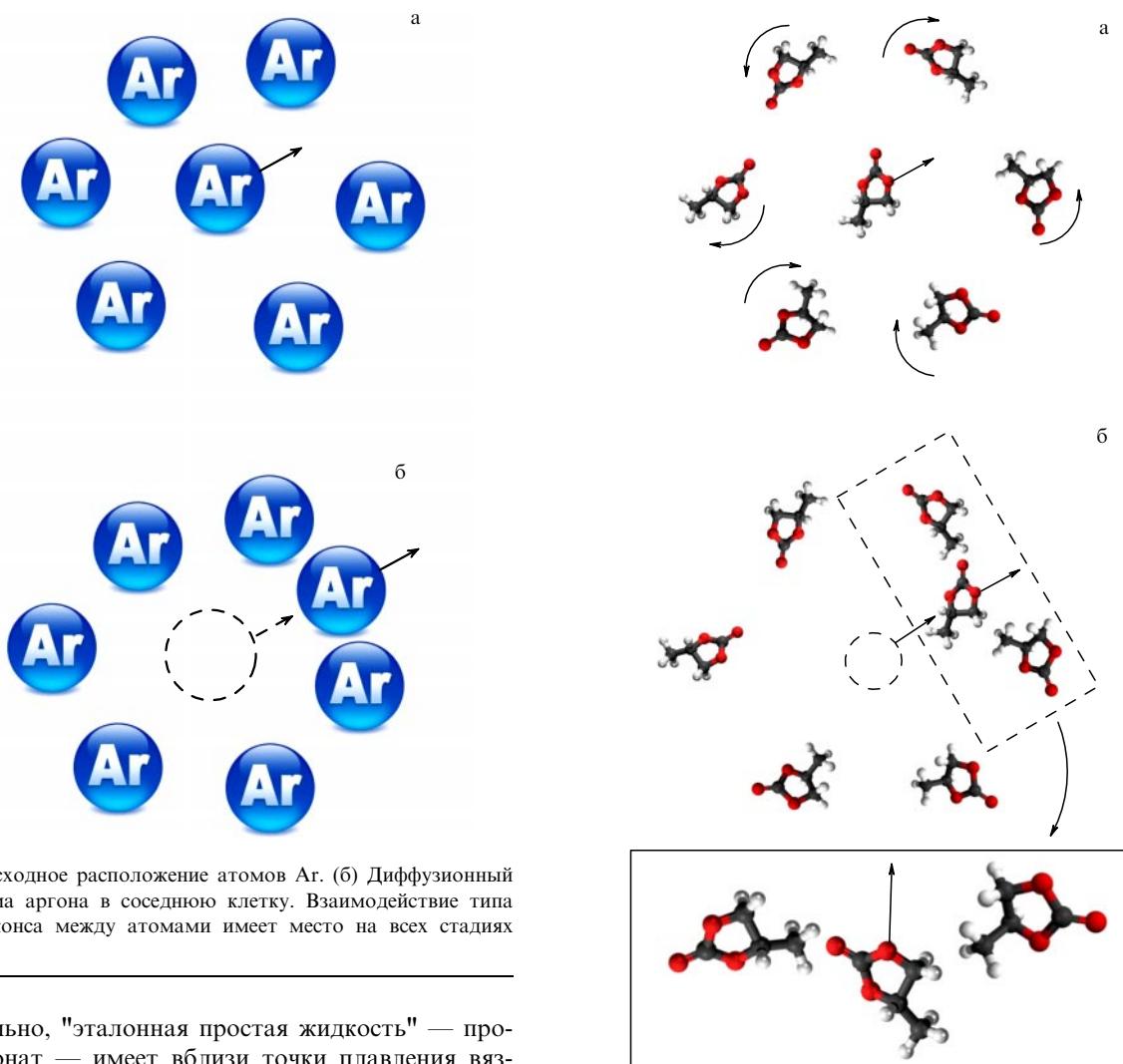
**Таблица.** Значения вязкости при температурах, близких к температуре плавления

| Вещество  | Вязкость, Па с       | Вязкость в приближении леннард–джонсовского межчастичного взаимодействия, Па с |
|---|----------------------|--|
| Аргон Ar  | $3 \times 10^{-4}$   | $2,8 \times 10^{-4}$   |
| Неон Ne   | $1,5 \times 10^{-4}$ | $1,6 \times 10^{-4}$   |
| Криpton Kr  | $4,5 \times 10^{-4}$ | $4,3 \times 10^{-4}$   |
| Ксенон Xe   | $5,1 \times 10^{-4}$ | $4,8 \times 10^{-4}$   |
| Азот N <sub>2</sub>   | $3 \times 10^{-4}$   | $1,6 \times 10^{-4}$   |
| Кислород O <sub>2</sub>                                       | $9 \times 10^{-4}$   | $2,3 \times 10^{-4}$   |
| Метан CH <sub>4</sub>   | $2 \times 10^{-4}$   | $1,6 \times 10^{-4}$   |
| Диоксид углерода CO <sub>2</sub>                              | $2,5 \times 10^{-4}$ | $2,7 \times 10^{-4}$   |
| Этилен C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>                          | $6,8 \times 10^{-4}$ | $2,2 \times 10^{-4}$   |
| Этан C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>                            | $1,3 \times 10^{-3}$ | $2 \times 10^{-4}$   |
| Пропан C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>                          | $1,1 \times 10^{-2}$ | $1,9 \times 10^{-4}$   |
| Пропиленкарбонат C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> | $5 \times 10^{-2}$   | $1,7 \times 10^{-4}$   |
| Глицерин C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>         | 2                    | $8 \times 10^{-4}$   |
| Пропиленгликоль C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>  | 200                  | $6 \times 10^{-4}$   |

Экспериментальные данные для вязкости сжиженных инертных газов вблизи тройной точки [38] действительно подтверждают это предположение (см. таблицу). Для аргона, криктона и ксенона  $\eta = 3,2–3,3 \eta_0$ , для неона  $\eta = 2,8 \eta_0$  (данные по эффективным значениям  $\varepsilon$  и  $\sigma$  взяты из [39]). Близкие соотношения имеют место также для флюида CO<sub>2</sub>,  $\eta = 2,9 \eta_0$ , и метана CH<sub>4</sub>,  $\eta = 4 \eta_0$ . Однако для других молекулярных веществ это предположение не выполняется. Так, экспериментальные значения вязкости:  $\eta \approx 6\eta_0$  для флюида азота N<sub>2</sub>,  $\eta \approx 12\eta_0$  для кислорода O<sub>2</sub>,  $\eta \approx 10\eta_0$  для этилена C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>,  $\eta \approx 20\eta_0$  для этана C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>,  $\eta \approx 180\eta_0$  (!) для пропана C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> ( $\eta_0 = 0,6 \times 10^{-4}$  Па с,  $\eta = 1,1 \times 10^{-2}$  Па с) (см. таблицу).

Ещё более разительное несоответствие между вязкостью жидкости в состоянии, близком к плавлению, и оценками  $\eta_0$  по данным о параметрах для эффективного потенциала Леннарда–Джонса имеет место для стеклющихся молекулярных жидкостей. Согласно критерию "скоррелированности флуктуаций" многие из таких жидкостей являются "простыми" [16–18], и поведение многих из них при сжатии хорошо описывается потенциалом Леннарда–Джонса [27]. К таким жидкостям, в частности, относятся пропиленкарбонат, пропиленгликоль, глицерин. Для этих жидкостей, так же как и для сжиженных инертных газов, производная объёмного модуля сжатия по давлению  $B'_P \approx 8$ , что и должно наблюдаться для системы частиц с потенциалом взаимодействия типа Леннарда–Джонса [27]. В пропиленкарбонате, кроме того, нет водородных связей, и его расплав рассматривается как "эталонная" простая жидкость.

Оценки параметров соответствующих потенциалов Леннарда–Джонса  $\varepsilon$  и  $\sigma$  для этих веществ брались из данных по плотности и энергии когезии. В результате можно оценить, что для пропиленкарбоната (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>)  $\eta \approx 300\eta_0$  (!) ( $\eta_0 = 1,7 \times 10^{-4}$  Па с,  $\eta = 5 \times 10^{-2}$  Па с).



**Рис. 4.** (а) Исходное расположение атомов Ar. (б) Диффузионный прыжок атома аргона в соседнюю клетку. Взаимодействие типа Леннарда-Джонса между атомами имеет место на всех стадиях прыжка.

Следовательно, "эталонная простая жидкость" — пропиленкарбонат — имеет вблизи точки плавления вязкость, в 100 раз большую, чем она должна бы иметь исходя из параметров межмолекулярного взаимодействия. Для жидкостей с водородными связями несоответствие величин экспериментальной и расчётной вязкости является колоссальным. Для глицерина ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ )  $\eta \approx 10^4 \eta_0$  (!!), а для пропиленгликоля ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ ):  $\eta \approx 10^6 \eta_0$  (!!!). Таким образом, для стеклообразующих жидкостей вязкость при температурах, близких к  $T_m$ , на много порядков величины превышает значения, оценённые из параметров межчастичного взаимодействия (см. таблицу). То есть "мягкость" этих жидкостей по классификации Анджела и сильно неаррениусовское поведение вязкости в переохлаждённой области не являются достаточными для невысоких критических скоростей охлаждения ( $10^{-1} - 10^3$  К с<sup>-1</sup>), необходимых для стеклования. Напомним, что критические скорости, необходимые для стеклования системы леннард-джонсовских частиц, составляют  $10^{11} - 10^{14}$  К с<sup>-1</sup>. Удивительно, что на этот, в какой-то мере "тривиальный", факт ранее внимания не обращалось.

Таким образом, для многих стеклообразующих расплавов простой эффективный парный потенциал хорошо описывает термодинамические характеристики жидкостей и абсолютно неадекватно — их транспортные свойства. Причина этого, очевидно, связана со сложной структурой молекул стеклообразующих жидкостей. В равновесном состоянии молекулы находятся на боль-

**Рис. 5.** (В цвете онлайн.) Демонстрация диффузионного прыжка молекулы пропиленкарбоната  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ . (а) Исходное расположение молекул (атомы углерода показаны чёрным, кислорода — красным, водорода — светло-серым). (б) Эффективное взаимодействие между молекулами кардинально изменяется в процессе прыжка. На малых расстояниях важны детали строения молекулы и взаимодействие между каждыми из атомов (ионов).

шом расстоянии друг от друга и их эффективное взаимодействие можно описать с помощью простого парного потенциала. Данный потенциал взаимодействия между условными точечными центрами хорошо описывает фазовую диаграмму системы (линии плавления и кипения, параметры тройной точки) и сжимаемость жидкости. В то же время диффузионные процессы в жидкости связаны с активационными "прыжками" атомов или молекул из ближайшего окружения. При этом в момент "прыжка" частица в течение доли пикосекунды сближается с соседями на аномально малые расстояния. В случае атомарных жидкостей это существенно не влияет эффективный потенциал взаимодействия (рис. 4). Однако для молекулярных жидкостей это не так. На малых расстояниях органические молекулы уже не взаимодействуют как точечные центры, структура и состав молекул становятся критически важными факторами (рис. 5). При этом в момент прыжка необходимо учитывать взаимо-

действие всех близлежащих атомов (ионов). Сложная структура молекул приводит к аномально сильной зависимости параметров взаимодействия от межмолекулярного расстояния.

Ранее в работе [26] отмечалось, что высокую чувствительность динамики жидкости к изменению плотности можно объяснить возрастанием эффективной крутизны потенциала. Для атомарных флюидов типа сжиженных инертных газов энергия активации диффузии (фактически величина энергетического барьера для "прыжка") определяется теми же параметрами,  $\varepsilon$  и  $\sigma$ , что и термодинамические свойства. Однако в молекулярных органических жидкостях величина активационных барьеров для диффузионных прыжков не определяется параметрами эффективного парного потенциала для равновесного объема. Необходимо заметить, что возрастание эффективного барьера "всего" в 2–3 раза соответствует уменьшению диффузионной подвижности на несколько порядков. Вывод о необходимости рассматривать структуру молекул на близких расстояниях является в определенной степени естественным. Для "классических" стеклообразователей давно и хорошо известно, что для объяснения процессов стеклования необходимо учитывать формирование химических связей и структурные конфигурации [40].

Таким образом, причина аномально высокой вязкости стеклообразующих органических жидкостей при температурах, близких к температуре плавления, связана с сильной модификацией взаимодействия больших молекул на малых расстояниях: индивидуальные атомы из разных молекул начинают "чувствовать" друг друга; форма молекул может вызывать стерические ограничения при их сближении. Всё это приводит к существенному возрастанию эффективных энергетических барьеров для диффузионных прыжков молекул.

Заметим, что все простые потенциалы, основанные на парном центральном потенциале с малыми добавками, не могут адекватно описать абсолютные значения вязкости стеклюющих молекулярных жидкостей. При использовании более сложных эффективных потенциалов взаимодействия с несколькими характерными энергетическими и масштабными параметрами можно описать возрастание вязкости при температурах, близких к температуре плавления, на 1–2 порядка, чего не удается сделать с помощью простых парных потенциалов. В то же время возрастание вязкости на 4–6 порядков по сравнению с "леннадр-джонсовскими" значениями для глицерина и пропиленгликоля не может быть вообще описано с использованием эмпирических эффективных межмолекулярных потенциалов. Это связано с резким изменением типа межчастичного взаимодействия в процессе прыжков молекул.

В результате многие органические стеклообразующие жидкости можно считать "простыми", описываемыми "простыми" потенциалами межчастичного взаимодействия, с точки зрения термодинамики, но эти жидкости являются "сложными" с точки зрения транспортных характеристик. При стекловании таких жидкостей в них возникает сложный набор химических связей, как в "классических" стеклообразователях [40]. В то же время простые жидкости, описываемые простым парным потенциалом взаимодействия (типа сжиженных инертных газов), оказываются принципиально

"нестеклюемыми". "Квазистекольное" состояние, получаемое в таких системах при сверхбыстром охлаждении, является эргодическим и кристаллизуется за относительно малые времена при любых сколь угодно низких температурах.

Автор выражает благодарность за обсуждение В.Н. Рыжову, А.Г. Ляпину, Ю.Д. Фомину, С.М. Стишову, С.М. Роланду (С.М. Roland); а также за помощь в подготовке статьи — И.В. Данилову. Работа выполнена при финансовой поддержке Российским научным фондом (грант 14-22-00093).

## Список литературы

1. Тропин Т В, Шмелцер Ю В П, Аксенов В Л УФН **186** 47 (2016); Tropin T V, Schmelzer Ju W P, Aksenov V L *Phys. Usp.* **59** 42 (2016)
2. Feltz A *Amorphe und glasartige anorganische Festkörper* (Berlin: Akademie-Verlag, 1983); Пер. на англ. яз.: *Amorphous Inorganic Materials and Glasses* (Weinheim: VCH, 1993); Пер. на русск. яз.: Фельц А *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела* (М.: Мир, 1986)
3. Mokshin A V, Galimzyanov B N *J. Chem. Phys.* **142** 104502 (2015)
4. Бражкин В В УФН **176** 745 (2006); Brazhkin V V *Phys. Usp.* **49** 719 (2006)
5. Brazhkin V V *J. Phys. Condens. Matter* **18** 9643 (2006)
6. Gupta P K, Mauro J C *J. Chem. Phys.* **126** 224504 (2007)
7. Mauro J C, Loucks R J, Gupta P K *J. Am. Ceram. Soc.* **92** 75 (2009)
8. Levelut C et al. *J. Non-Cryst. Solids* **352** 4495 (2006)
9. Ruta B et al. *Nature Commun.* **5** 3939 (2014)
10. Smedskjaer M M et al. *Sci. Rep.* **4** 3770 (2014)
11. Smedskjaer M M et al. *J. Chem. Phys.* **143** 164505 (2015)
12. Wondraczek L et al. *Phys. Rev. B* **76** 014202 (2007)
13. Wondraczek L et al. *J. Am. Ceram. Soc.* **90** 1556 (2007)
14. Prigogine I, Defay R *Chemical Thermodynamics* (London: Longmans, 1954)
15. Davies R O, Jones G O *Adv. Phys.* **2** 370 (1953)
16. Fragiadakis D, Roland C M *J. Chem. Phys.* **147** 084508 (2017)
17. Gundermann D et al. *Nature Phys.* **7** 816 (2011)
18. Gnan N et al. *Phys. Rev. Lett.* **104** 125902 (2010)
19. Стишов С М УФН **114** 3 (1974); Strishov S M *Sov. Phys. Usp.* **18** 625 (1975)
20. Hoover W G, Gray S G, Johnson K W *J. Chem. Phys.* **55** 1128 (1971)
21. Agrawal R, Kofke D A *Phys. Rev. Lett.* **74** 122 (1995)
22. Hiwatari Y et al. *Prog. Theor. Phys.* **52** 1105 (1974)
23. Жаховский В В ЖЭТФ **105** 1615 (1994); Zhakhovskii V V *JETP* **78** 871 (1994)
24. Стишов С М ЖЭТФ **130** 276 (2006); Stishov S M *JETP* **103** 241 (2006)
25. Roland C M et al. *Rep. Prog. Phys.* **68** 1405 (2005)
26. Fragiadakis D, Roland C M *Phys. Rev. E* **83** 031504 (2011)
27. Lyapin A G, Gromnitskaya E L, Danilov I V, Brazhkin V V *RSC Adv.* **7** 33278 (2017)
28. Bailey N P et al. *J. Chem. Phys.* **129** 184507 (2008)
29. Gnan N et al. *J. Chem. Phys.* **131** 234504 (2009)
30. Ingebrigtsen T S, Schröder T B, Dyre J C *Phys. Rev. X* **2** 011011 (2012)
31. Coslovich D, Roland C M *J. Non-Cryst. Solids* **357** 397 (2011)
32. Dyre J C *J. Phys. Condens. Matter* **28** 323001 (2016)
33. Grzybowski A et al. *J. Phys. Chem. B* **114** 11544 (2010)
34. Böhling L et al. *New J. Phys.* **14** 113035 (2012)
35. Danilov I V, Gromnitskaya E L, Brazhkin V V *J. Phys. Chem. B* **120** 7593 (2016)
36. Casalini R, Roland C M *J. Non-Cryst. Solids* **475** 25 (2017)

37. Meier K "Computer simulation and interpretation of the transport coefficients of the Lennard-Jones model fluid", PhD Thesis (Hamburg: Helmut Schmidt Univ., 2002)
38. NIST Chemistry WebBook, <https://webbook.nist.gov/chemistry/>
39. Mourits F M, Rummens F H A *Can. J. Chem.* **55** 3007 (1977)
40. Дембовский С А, Чечеткина Е А *Стеклообразование* (М.: Наука, 1990)

## Can glassforming liquids be ‘simple’?

V.V. Brazhkin

Vereshchagin Institute of High Pressure Physics, Russian Academy of Sciences,  
Kaluzhskoe shosse 14, 108840 Troitsk, Moscow, Russian Federation  
E-mail: [brazhkin@hppi.troitsk.ru](mailto:brazhkin@hppi.troitsk.ru)

The tendency of various types of liquids to vitrify at moderate cooling rates is discussed. Good glass-forming liquids—covalent melts, polymer and organic liquids—feature high viscosity values of  $10^{-2}$ – $10^7$  Pa s at temperatures close to melting point. The glasses obtained by cooling such liquids are nonergodic systems, i.e. their properties are not unambiguously defined by external parameters. At the same time, many glass-forming molecular liquids are usually considered as ‘simple’ systems described by an effective pair central potential of interaction between particles. In particular, the scaling of thermodynamic and transport characteristics for varying temperature and density and behavior under pressure of the melting temperature and the bulk modulus of molecular liquids are well described by the parameters of a simple effective pair potential. It is shown that the values of the viscosity of glassy molecular liquids in no way correspond to the effective-potential parameters (in contrast to viscosity of the true ‘simple’ fluids such as liquefied inert gases). Due to the complex structure of the molecules of such liquids, the effective-potential parameters heavily depend on the distance between particles. A complex set of intermolecular and interatomic chemical bonding emerges when such liquids are vitrified. Thus, glass-forming molecular liquids can only be considered as ‘simple’ from the point of view of their thermodynamic properties, while the polyatomic structure of their molecules results in ‘complex’ behavior of transport characteristics and anomalously high viscosity values.

**Keywords:** liquids, vitrification, ergodicity, viscosity, scaling, intermolecular interaction

PACS numbers: 64.70.P-, 65.20.De, 66.20.Cy

Bibliography — 40 references

Received 5 April 2018, revised 27 May 2018

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **189** (6) 665–672 (2019)

*Physics – Uspekhi* **62** (6) (2019)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.06.038382>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2018.06.038382>