

Скейлинг-описание температурных зависимостей коэффициента поверхностной самодиффузии в кристаллизующихся молекулярных стеклах

А. В. Мокшин^{+*1)}, Б. Н. Галимзянов^{+*1)}, Д. Т. Яруллин^{+ 1)}

⁺Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008 Казань, Россия

^{*}Удмуртский федеральный научный центр Уральского отделения РАН, Ижевск, Россия

Поступила в редакцию 12 августа 2019 г.

После переработки 3 сентября 2019 г.

Принята к публикации 4 сентября 2019 г.

Кинетика кристаллизации характеризуется рядом особенностей, которые являются универсальными и не зависят от типа кристаллизующейся системы. На примере кристаллизующихся молекулярных стекол различных типов демонстрируется возможность применения масштабированных соотношений для описания температурных зависимостей коэффициента поверхностной самодиффузии D_s , как одной из ключевых характеристик кинетики кристаллизации. Показано, что величина D_s как функция приведенной температуры воспроизводится степенным законом и масштабируется универсальным образом для всех рассмотренных систем. На основе анализа экспериментальных данных обнаружена взаимосвязь между характеристиками кинетики кристаллизации, индексом хрупкости и критерием аморфообразующей способности жидкости. Показано, что данная взаимосвязь может быть получена в рамках обобщенного соотношения Эйнштейна–Стокса.

DOI: 10.1134/S0370274X19190111

Особенностью кристаллизации молекулярных стекол, таких как орто-терфенил, гризеофульвин, индометацин, является то, что формирование кристаллической фазы в этих системах начинается в поверхностном слое вблизи границы раздела “молекулярное стекло–воздух” [1]. Это позволяет непосредственно наблюдать и фиксировать события, связанные с начальным этапом кристаллизации, что делает данные системы подходящими кандидатами для экспериментального изучения механизмов кристаллизации на атомарном/молекулярном уровне. Становится возможным получение исчерпывающей информации о ключевых характеристиках процессов кристаллического зародышеобразования и роста: таких характеристик, как критический размер образующихся кристаллических зерен, их форма, скорость зародышеобразования (скорость нуклеации), скорость роста. Примечательно, что значения этих величин существенным образом определяются подвижностью частиц именно в тех участках системы, где происходят события, связанные с кристаллическим зародышеобразованием [2], поэтому в случае кристаллизующихся молекуляр-

ных стекол значительный интерес представляют экспериментальные сведения о самодиффузии в поверхностном слое – сведения о так называемой поверхностной самодиффузии D_s .

Как было показано в недавних работах [3, 4], экспериментальное измерение поверхностной самодиффузии D_s может быть выполнено на основе следующей идеи. Предлагается деформировать поверхность аморфной системы некоторым определенным образом, формируя параллельные насечки нанометровой толщины, а затем отслеживать механическую релаксацию этой деформированной поверхности с помощью методов атомно-силовой и оптической микроскопии (см. рис. 1). Измерения поверхностной самодиффузии D_s , реализованные таким образом применительно к некоторым различного типа кристаллизующимся молекулярным стеклам, выявили интересные особенности. В частности, было установлено, что значения измеренного коэффициента поверхностной самодиффузии D_s коррелируют со значениями скорости роста кристаллических зерен v_N [4]. Таким образом, поверхностная самодиффузия D_s в данном случае действительно может рассматриваться как одна из ключевых характеристик кинетики процессов кристаллического зародышеобразования и роста. Кроме того, в этих работах было установлено,

¹⁾e-mail: anatolii.mokshin@mail.ru; bulatgnmail@gmail.com; YarullinDT@gmail.com

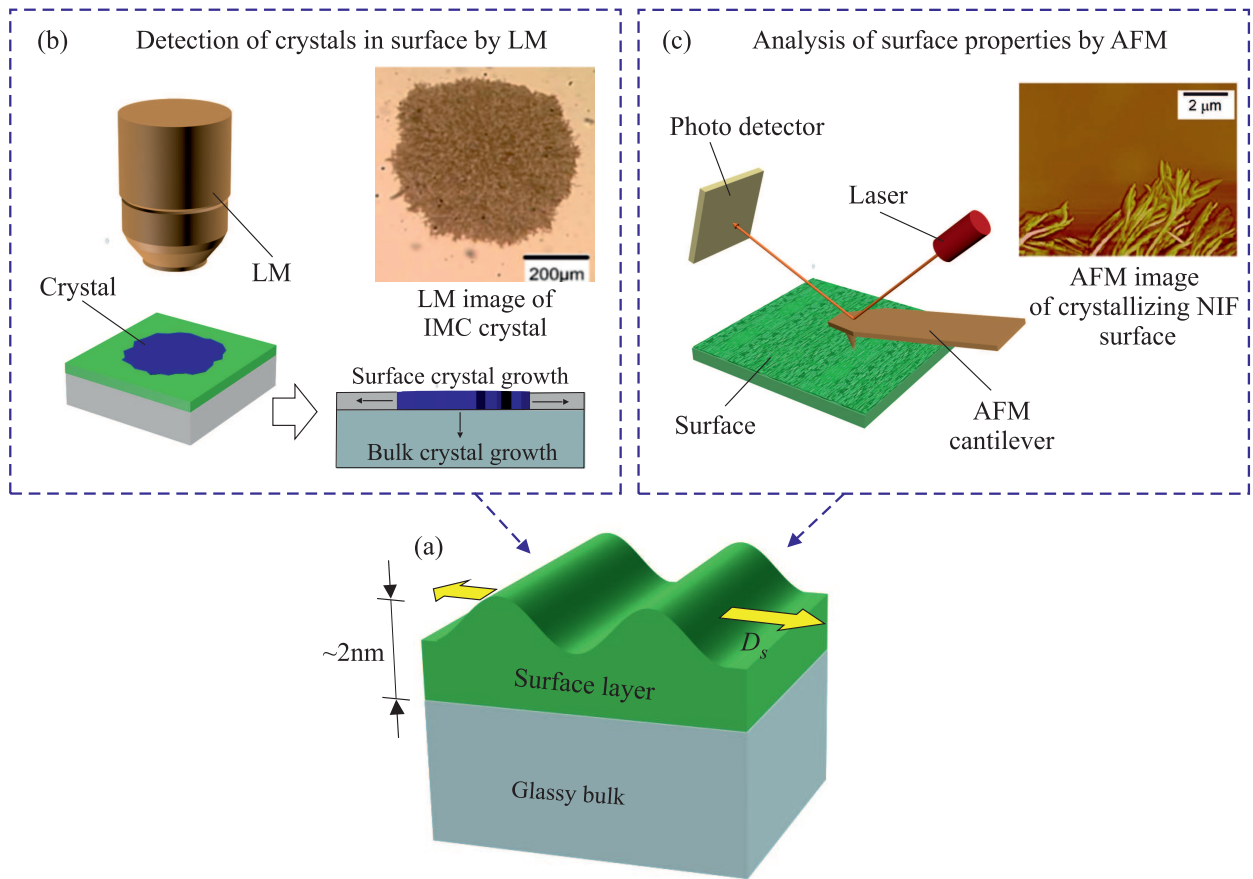


Рис. 1. (Цветной онлайн) (a) – Схематичное изображение, демонстрирующее экспериментальное измерение поверхностной самодиффузии D_s кристаллизующегося молекулярного стекла (по описанию в работах [5] и [6]). (b) и (c) – Снимки кристаллического индометацина (IMC) и нифедипина (NIF), полученные с помощью оптического микроскопа (LM) и атомно-силового микроскопа (AFM) (взято из [5] и [6]). LM может применяться для детектирования кристаллитов и анализа их формы, тогда как AFM используется для отслеживания релаксации деформированной поверхности аморфной системы и определения поверхностной самодиффузии D_s . Данные, извлекаемые с помощью AFM, используются для расчета поверхностной самодиффузии через соотношение Малленса [7]: $D_s \propto K k_B T / \gamma_s$, где K – средняя скорость сглаживания поверхности, γ_s – коэффициент поверхностного натяжения, T – температура образца, k_B – постоянная Больцмана

что различие в значениях самодиффузии в поверхностном кристаллизующемся слое и в объеме системы может достигать пяти порядков и более [3, 4]. Такое различие сугубо обусловлено наличием границы раздела между высокоплотной молекулярной системой и воздухом как существенно менее плотной средой. В результате этого локальные перегруппировки молекул в поверхностном слое становятся более выраженными, а эффективная самодиффузия принимает значительно более высокие значения по сравнению с объемной самодиффузией. Следует отметить, что в случае аморфной системы другого типа, где межмолекулярные связи являются сильными (например, в металлических стеклах), такое различие будет незначительным. Таким образом, кристал-

лизующиеся аморфные системы могут быть также сильно неоднородны по своим диффузионным и вязкостным характеристикам, и значения этих характеристик могут варьироваться в достаточно широком диапазоне. Это, в свою очередь, может объяснять некорректность теоретических оценочных значений скорости кристаллической нуклеации J_s , кинетического коэффициента (коэффициента пристегивания) g^+ , скорости роста кристаллических зерен v_N , получаемых с помощью приближений, где та или иная кинетическая характеристика кристаллизации либо непосредственно отождествляется с коэффициентом самодиффузии или с коэффициентом сдвиговой вязкости, определяемых для *всей системы*, либо выражается через эти транспортные коэффици-

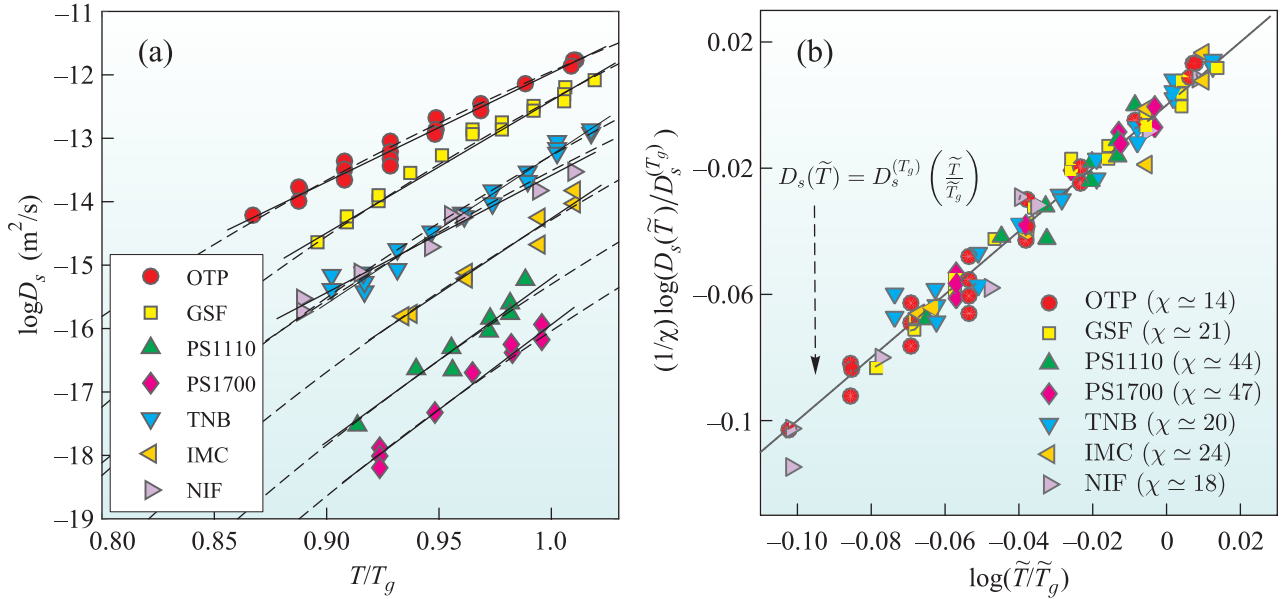


Рис. 2. (Цветной онлайн) (а) – Зависимость логарифма коэффициента поверхностной самодиффузии D_s от приведенной температуры T/T_g для различных кристаллизующихся молекулярных стекол. Прямые линии – уравнение (1), штриховые линии – уравнение (2). Данные взяты из [1, 4, 10]. (б) – Масштабированный коэффициент поверхностной самодиффузии $D_s/D_s^{(T_g)}$ как функция приведенной температуры \tilde{T}/T_g в двойной логарифмической шкале. Сплошная линия соответствует выражению (4) с $\chi = 1$

енты [8]. Такие приближения используются, например, в моделях Турнбулла–Фишера (Turnbull–Fisher) и Келтона–Гриера (Kelton–Greer), а также в так называемой баллистической модели для коэффициента g^+ [9]. Следовательно, имеются все основания полагать, что эти приближения будут производить более качественные результаты, если в них (в приближениях) использовать транспортные коэффициенты – вязкость и самодиффузию, рассчитанные непосредственно для пространственных областей, в которых кристаллические зерна формируются, и где кристаллизация инициируется.

Наличие экспериментальных данных для поверхностной самодиффузии D_s в кристаллизующихся молекулярных стеклах, представленных в работах [1, 4, 10], предоставляет подходящую возможность выполнить проверку идеи об унифицированном описании температурных зависимостей скоростных характеристик кристаллизации систем в рамках скейлинговых соотношений [9, 11]. На рисунке 2а представлены температурные зависимости коэффициента поверхностной самодиффузии D_s для следующих кристаллизующихся молекулярных стекол [1, 4, 10]: орто-терфенил (*ortho-terphenyl* – OTP), гризеофульвин (*griseofulvin* – GSF), олигомеры полистирола с молярными массами 1110 г/моль и 1700 г/моль (*polystyrene* – PS1110 и PS1700),

трис-нафтилбензол (*tris-naphthyl benzene* – TNB), индометацин (*indomethacin* – IMC) и нифедипин (*nifedipine* – NIF). Отметим, что эти системы относятся к молекулярным стеклам различного типа и характеризуются совершенно разной структурой. Представленные на рис. 2а экспериментальные данные для D_s соответствуют температурам $T \leq T_g$, где T_g – температура стеклования системы. При таких температурах система характеризуется большими значениями вязкости (например, сдвиговой вязкости) и крайне малой самодиффузией частиц. Тем не менее, экспериментальная методика, с помощью которой была измерена величина D_s [1], позволяет фиксировать значения этой величины, имеющие порядок $10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}$. Такие значения самодиффузии представляются ожидаемыми для термодинамических состояний при температурах, сопоставимых с температурой T_g . Из рисунка 2а видно, что величина D_s для рассматриваемых систем демонстрирует, как и ожидается, рост с температурой. Экспериментальные данные $D_s(T)$ на данном температурном интервале могут воспроизводиться как выражением

$$\lg D_s(T) = \lg D_s^{(0)} + AT, \tag{1}$$

так и известной моделью Эйринга–Френкеля для самодиффузии:

$$\lg D_s(T) = \lg D_s^{(\infty)} - \frac{E}{k_B T} \lg e. \tag{2}$$

Здесь коэффициент \mathcal{A} , величины $D_s^{(0)}$ и $D_s^{(\infty)}$, энергия активации E не зависят от температуры; k_B – постоянная Больцмана, e – число Эйлера. Кроме того, при температурах ниже температуры плавления T_m самодиффузия как функция температуры перестает представлять собой процесс сугубо активационного типа и может воспроизводиться другой моделью (например, моделью Фогеля–Фулчера–Таммана–Хесса, моделью теории взаимодействующих мод и др.). Тем не менее, каким бы модельным законом или же совокупностью законов не описывалась температурная зависимость D_s на всем интервале температур $T < T_m$, можно полагать, что физические механизмы, лежащие в основе диффузионных процессов в переохлажденных жидкостях и стеклах, приводят к некоторому общему сценарию изменения характера самодиффузии с температурой. Учет этого общего сценария удобно реализовать, используя приведенную температурную шкалу \tilde{T} , где температуры, соотносимые с тем или иным переходом (кроссовером) – такие, как температура плавления T_m и температура стеклования T_g – принимают фиксированные значения независимо от типа системы. Так, определяя \tilde{T} -шкалу на диапазоне $[0, \tilde{T}_m]$ таким образом, что независимо от специфики системы нулевая температура есть $\tilde{T}_0 = 0$, температура стеклования есть $\tilde{T}_g = 0.5$ и температура плавления (ликвидуса) есть $\tilde{T}_m = 1$, получаем выражение для перехода к такой шкале [11]:

$$\tilde{T} = K_1(T_m, T_g) \left(\frac{T}{T_g} \right) + K_2(T_m, T_g) \left(\frac{T}{T_g} \right)^2, \quad (3)$$

где

$$K_1(T_m, T_g) = \frac{0.5T_m^2 - T_g^2}{T_m(T_m - T_g)},$$

$$K_2(T_m, T_g) = 0.5 - K_1(T_m, T_g).$$

Здесь величина T соответствует абсолютной шкале температур Кельвина, а температура \tilde{T} – безразмерная величина. Входными параметрами в выражении (3) являются температура стеклования T_g и температура плавления T_m , оцененные в градусах Кельвина для конкретной рассматриваемой системы.

На рисунке 2b значения масштабированного коэффициента поверхностной самодиффузии $D_s/D_s^{(T_g)}$ представлены в зависимости от приведенной температуры \tilde{T}/\tilde{T}_g . Здесь $D_s^{(T_g)}$ – поверхностная самодиффузия при температуре T_g . Как видно из рис. 2b, экспериментальные данные воспроизводятся общим степенным законом

$$D_s(\tilde{T}) = D_s^{(T_g)} \left(\frac{\tilde{T}}{\tilde{T}_g} \right)^\chi, \quad (4)$$

где значения показателя степени являются положительными, $\chi > 0$, и зависят от типа системы. Кроме того, показатель χ должен зависеть от давления, при котором находится система. Найденные значения параметра χ для рассмотренных кристаллизующихся молекулярных стекол варьируются в интервале от $\chi \simeq 14$ (для ОТР) до $\chi \simeq 47$ (для полистирола) (см. табл. 1). Анализ полученных значений величины χ обнаруживает, что меньшее значение χ соответствует системе с относительно меньшей молярной массой. Для ОТР с молярной массой 230 г/моль имеем $\chi \simeq 14$, тогда как для системы олигомеров полистирола с молярной массой 1700 г/моль получаем $\chi \simeq 47$.

Параметр χ оценивает то, насколько быстро изменяется поверхностная самодиффузия на единичном температурном отрезке внутри области температур $(0, T_m]$. При этом производимая оценка будет независимой от того, как соотносятся между собой температура плавления T_m и температура стеклования T_g , и насколько эти температуры удалены от абсолютного нуля $T = 0\text{ K}$ в случае конкретной системы. Это означает, что данный параметр может характеризовать способность системы к формированию аморфного состояния, а также то, что параметр должен соотноситься с каким-либо известным критерием аморфообразующей способности (*glass-forming ability*, GFA) системы [18]. Предположим, что коэффициент поверхностной самодиффузии D_s связан с вязкостью поверхностного слоя η_s через обобщенное соотношение Эйнштейна–Стокса

$$D_s = (C T/\eta_s)^\xi, \quad 0 < \xi \leq 1, \quad (5)$$

где C – некоторая независимая от температуры положительная константа, имеющая размерность $(\text{Па} \cdot \text{м}^2/\text{К})$ в случае $\xi = 1$ [19]. Напомним, что при температурах, сопоставимых с температурой плавления T_m и ниже ее, обычное соотношение Эйнштейна–Стокса перестает выполняться [20]. Из (3), (4) и (5) получаем выражение для вязкости

$$\eta_s(T) = C T \left[2K_1(T_m, T_g) \left(\frac{T}{T_g} \right) + 2K_2(T_m, T_g) \left(\frac{T}{T_g} \right)^2 \right]^{-\chi/\xi}. \quad (6)$$

На основе данного выражения для вязкости можно получить аналитическое выражение для индекса хрупкости m , который был введен для классифи-

Таблица 1. Некоторые параметры и характеристики рассмотренных кристаллизующихся молекулярных систем: температура стеклования T_g (в градусах К); температура ликвидуса T_m (в градусах К); температурный коэффициент $K_1(T_m, T_g)$ в выражениях (3) и (8); коэффициент поверхностной самодиффузии $D_s^{(T_g)}$ (в единицах $\text{м}^2/\text{с}$) при температуре стеклования T_g ; показатель степени χ в выражении (4); индекс хрупкости m ; показатель степени ξ в обобщенном уравнении Эйнштейна–Стокса и выражении (6). Значения параметров T_g , T_m и m взяты из [4, 10, 12–17]

Система	T_g	T_m	$K_1(T_m, T_g)$	$D_s^{(T_g)}$	χ	m	ξ
ОТР	246	331	-0.204	1.1×10^{-12}	14 ± 3	78 ± 10	0.187
GSF	361	493	-0.135	4.4×10^{-13}	21 ± 3	73 ± 12	0.282
PS1110	307	513	0.353	7.1×10^{-16}	44 ± 5	140 ± 15	0.176
PS1700	320	533	0.349	1.1×10^{-16}	47 ± 5	141 ± 15	0.188
TNB	347	467	-0.203	5.2×10^{-14}	20 ± 3	76 ± 10	0.273
IMC	315	431	-0.127	2.1×10^{-14}	24 ± 3	78 ± 5	0.299
NIF	315	446	0.004	5.9×10^{-15}	18 ± 2	70 ± 13	0.221

кации высоковязких жидкостей по их склонности к стеклованию [21] и определяется как

$$m = \left. \frac{\partial \lg \eta(T)}{\partial (T_g/T)} \right|_{T=T_g}. \quad (7)$$

Для возможных значений индекса хрупкости m справедливо $m \in [17, 250]$; малые значения индекса соответствуют “сильным” аморфообразующим системам, к которым, прежде всего, относятся ковалентные расплавы, в то время как большие значения индекса соответствуют так называемым “хрупким” жидкостям с выраженной неаррениусовской температурной зависимостью вязкости [22]. Из (6) и (7) находим выражение

$$m = \frac{1}{\ln 10} \left\{ \frac{\chi}{\xi} \left[2 - \frac{1 - 2(T_g/T_m)^2}{1 - (T_g/T_m)} \right] - 1 \right\}. \quad (8)$$

Данное выражение связывает следующие характеристики кристаллизационной кинетики высоковязкой жидкости: показатель степени χ общего эмпирического степенного закона для самодиффузии – характеристика диффузионного процесса; показатель степени ξ в обобщенном соотношении Эйнштейна–Стокса, который в соотношении с χ характеризует вязкость как функцию температуры (см. выражение (6)); индекс хрупкости m и отношение температуры стеклования к температуре плавления, $T_{rg} = T_g/T_m$, которое в ряде работ рассматривается как критерий аморфообразующей способности жидкости [23, 24]. Для рассматриваемых в настоящей работе систем имеются в наличии значения всех величин, входящих в (8), кроме величины ξ . Оценка этой величины с помощью (8) обнаруживает, что ее значения, как и ожидается, принадлежат диапазону $0 < \xi \leq 1$ (см. табл. 1). Как следует из имеющихся экспериментальных данных, для большинства объемных систем значения величины ξ укладываются в диапазон от 0.5 до

0.95. Например, в случае ионных жидкостей $\xi > 0.79$, а в случае воды $\xi > 0.67$ [25]. Тем не менее, величина ξ может принимать малые значения, $0.1 < \xi < 0.5$, в случае, когда диффузия и вязкость являются слабо связанными величинами. Такой сценарий наблюдается, например, когда вязкостные свойства среды оцениваются по динамике внедренной молекулы со специфической геометрией [26, 27], или когда рассматриваемая система не может быть охарактеризована как объемная: имеется специфическая геометрия, присутствуют границы раздела и т.п. Именно такая ситуация – эффективная самодиффузия и вязкость в поверхностном слое молекулярной системы – рассматривается в настоящей работе. Этим могут объясняться получаемые аномально малые значения величины ξ : $0.176 \leq \xi \leq 0.299$. И, наконец, корреляция между индексом хрупкости m и характеристикой диффузионного процесса χ также проявляется в непосредственном сопоставлении значений этих величин для различных систем. Как следует из (m, χ) -диаграммы на рис. 3, системы, идентифицируемые по схеме С. Анжелла [21] как сильные аморфообразователи, характеризуются малыми значениями величины χ , тогда как для хрупких аморфообразующих систем с высокими значениями индекса хрупкости m имеем более высокие значения χ . Примечательно, что полученные точки соответствия располагаются на (m, χ) -диаграмме вблизи прямой, которая описывается выражением

$$m = 3\chi + m_0, \quad (9)$$

где $m_0 = 17$ – значение индекса хрупкости идеальной “сильной” аморфообразующей жидкости, чья температурная зависимость вязкости воспроизводится единой аррениусовской зависимостью как в фазе равновесного расплава, так и в переохлажденной жидкой фазе [28, 29]. Важно отметить, что предель-

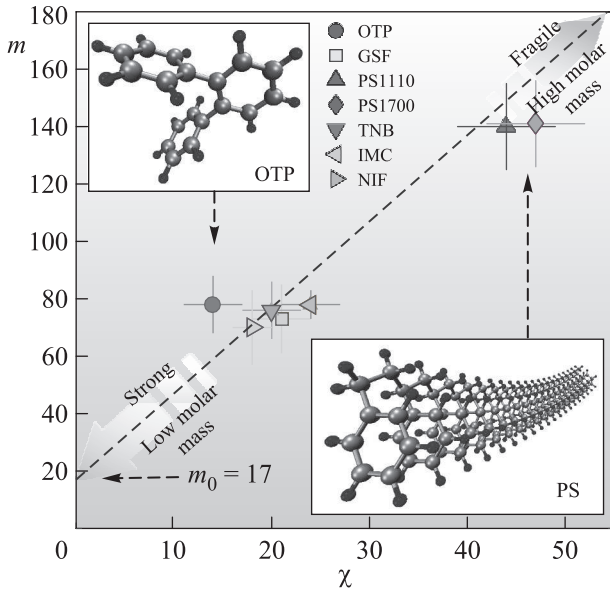


Рис. 3. (Цветной онлайн) Соответствие между значениями параметра χ и индекса хрупкости m . Пунктирная линия – результат воспроизведения соответствия с помощью выражения (9). Во вставках показаны схематичные конфигурации молекул OTP и PS

ная ситуация с $m = m_0 = 17$ и $\chi = 0$, как следует из выражения (9), не реализуется, поскольку не обнаруживается таких систем, характер вязкости которых совершенно бы не менялся на широкой температурной области: от температур равновесного расплава до температур, сопоставимых с T_g . Так, например, диоксид кремния SiO_2 , принадлежащий к классу наиболее “сильных” аморфообразующих систем, характеризуется $m = 19$ [21]. Кроме того, важно отметить, что связь между параметрами χ и m , задаваемая выражением (9) и изображаемая прямой на рис. 3, является приближением, получаемым по имеющимся значениям этих параметров. Более строгое соответствие между параметрами задается выражением (8).

В заключение отметим следующее. Полученные результаты подтверждают справедливость предположений о том, что температурные зависимости кинетических характеристик кристаллизации имеют особенности, универсальные для различных систем, и могут воспроизводиться с помощью универсальных скейлинговых соотношений. В настоящей работе это демонстрируется на примере коэффициента поверхностной самодиффузии, который в случае кристаллизующихся молекулярных стекол непосредственно соотносится с кинетическим коэффициентом g^+ . Результаты работы могут быть использованы применительно к решению задач, связанных (i) с развитием общей теории вязкости высокоплотных жидко-

стей (см., например, обсуждение в работе [30]), (ii) с определением условий, способствующих аморфизации жидкостей, (iii) а также могут внести свой вклад в определение оптимальных физических критериев для оценки аморфообразующей способности жидкостей.

Авторы признательны проф. В. Н. Рыжову (ИФВД РАН, г. Москва, г. Троицк) и акад. В. В. Бражкину (ИФВД РАН, г. Москва, г. Троицк) за полезные советы и обсуждения некоторых результатов настоящей работы.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект # 19-12-00022).

1. W. Zhang, C. W. Brian, and L. Yu, *J. Phys. Chem. B* **119**, 5071 (2015).
2. D. Kashchiev, *Nucleation: Basic theory with applications*, Butterworth-Heinemann, Oxford (2000).
3. L. Zhu, C. W. Brian, S. F. Swallen, P. T. Straus, M. D. Ediger, and L. Yu, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 256103 (2011).
4. C. Huang, S. Ruan, T. Cai, and L. Yu, *J. Phys. Chem. B* **121**, 9463 (2017).
5. Y. Sun, L. Zhu, T. Wu, T. Cai, E. M. Gunn, and L. Yu, *AAPS J.* **14**, 380 (2012).
6. M. Hasebe, D. Musumeci, C. T. Powell, T. Cai, E. Gunn, L. Zhu, and L. Yu, *J. Phys. Chem. B* **118**, 7638 (2014).
7. W. W. Mullins, *J. Appl. Phys.* **30**, 77 (1959).
8. Т. В. Тропин, Ю. В. П. Шмельцер, В. Л. Аксенов, *УФН* **186**, 47 (2016).
9. A. V. Mokshin and B. N. Galimzyanov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 11340 (2007).
10. W. Zhang and L. Yu, *Macromolecules* **49**, 731 (2016).
11. A. V. Mokshin and B. N. Galimzyanov, *J. Chem. Phys.* **142**, 104502 (2015).
12. S. Miriglan and K. S. Schweizer, *J. Chem. Phys.* **140**, 194507 (2014).
13. P. G. Santangelo and C. M. Roland, *Macromolecules* **31**, 4581 (1988).
14. S. F. Swallen and M. D. Ediger, *Soft Matter* **7**, 10339 (2011).
15. J. A. Baird, B. van Eerdenbrugh, and L. S. Taylor, *J. Pharm. Sci.* **99**, 3787 (2010).
16. K. J. Crowley and G. Zograf, *Therm. Acta* **380**, 79 (2001).
17. L.-M. Wang, C. A. Angell, and R. Richert, *J. Chem. Phys.* **125**, 074505 (2006).
18. В. В. Бражкин, *УФН* **189**, 665 (2019).
19. S. Wei, Z. Evenson, M. Stolpe, P. Lucas, and C. A. Angell, *Sci. Adv.* **4**, eaat8632 (2018).
20. L. Costigliola, D. M. Heyes, T. B. Schröder, and J. C. Dyre, *J. Chem. Phys.* **150**, 021101 (2019).
21. C. A. Angell, *Science* **267**, 1924 (1995).

22. R. E. Rytsev, N. M. Chtchelkatchev, and V. N. Ryzhov, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 025701 (2013).
23. D. Turnbull and M. H. Cohen, *J. Chem. Phys.* **34**, 120 (1961).
24. D. V. Louzguine-Luzgin, R. Belosludov, M. Saito, Y. Kawazoe, and A. Inoue, *J. Appl. Phys.* **104**, 123529 (2008).
25. K. R. Harris, *J. Chem. Phys.* **131**, 054503 (2009).
26. L. Andreozzi, M. Bagnoli, M. Faetti, and M. Giordano, *J. Non-Cryst. Solids* **303**, 262 (2002).
27. S. A. Dzuba, *J. Chem. Phys.* **134**, 107101 (2011).
28. A. F. Kozmidis-Petrović, *Int. J. Appl. Glass Sci.* **5**, 193 (2014).
29. V. N. Novikov, *Chem. Phys. Lett.* **659**, 133 (2016).
30. M. E. Blodgett, T. Egami, Z. Nussinov, and K. F. Kelton, *Sci. Rep.* **5**, 13837 (2015).