1993 ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА Том 35, № 1
1993 SOLID STATE PHYSICS Vol. 35, N 1

УДК 535.375

О ДИНАМИКЕ ТЕПЛОВЫХ ФЛУКТУАЦИЙ ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ СИЛЬНО ВЯЗКИХ ЖИДКОСТЕЙ НИЖЕ ТОЧКИ СТЕКЛОВАНИЯ

П. Л. Рубин

Рассмотрена общая картина динамики флуктуаций при таких условиях, когда длительность процесса охлаждения меньше времени внутренней релаксации охлажденного образца. В качестве примера приведено решение уравнений динамики в случае, когда процесс охлаждения представляет собой мгновенный скачок температуры. Результаты использованы для качественного описания ряда особенностей деполяризованного рэлеевского рассеяния света в стеклах.

Уже давно сложилось представление о том, что при переходе через точку стеклования сильно вязких жидкостей флуктуации некоторых величин могут не успеть достичь термодинамически равновесного уровня вследствие резкого возрастания соответствующих времен релаксации с понижением температуры. Эта гипотеза позволяет дать естественное объяснение ряду особенностей рэлеевского рассеяния света в стеклах. В их числе следует отметить высокую интегральную интенсивность рассеяния, которая оказывается значительно больше, чем это следует из равновесной статистической теории. Далее в стеклах аномально велико отношение Ландау—Плачека, причем в спектре деполяризованного рассеянного излучения также содержится интенсивная несмещенная составляющая.

Интерпретация результатов экспериментального исследования рэлеевского рассеяния света в стеклах на основе гипотезы о «замораживании» флуктуаций содержится в целом ряде работ (см., например, [1, 2]). Однако в этих работах рассматривается лишь картина установившихся неравновесных флуктуаций в охлажденных до состояния аморфного твердого тела образцах. Целью же настоящей работы является анализ динамики флуктуаций в процессе охлаждения сильно вязких жидкостей. При этом используется релаксационная модель стеклования в той форме, которая описана, например, [3].

Начнем с общего описания картины нестационарных флуктуаций совокупности медленно релаксирующих параметров x_i, которые в дальнейшем будут считаться объединенными в вектор-столбец x. В равновесных условиях в качестве x_i обычно рассматривают отклонения соответствующих величин от их средних значений. Тогда для малых x уравнения динамики релаксации линейны [4, 5]

$$\dot{x} + \lambda x = 0,$$

где λ — матрица релаксационных коэффициентов.

В нестационарных условиях, например при охлаждении образца, изменения x_i могут быть значительными. В подобной ситуации динамика релаксации описывается, вообще говоря, нелинейными уравнениями. Однако для малых отклонений δx_i величин x_i от их текущих значений, в частности для флуктуаций, можно по-прежнему использовать линейную (линеаризованную) версию уравнений

$$\delta\dot{x} + \lambda\delta x = 0,$$

где теперь λ зависит от времени как непосредственно вследствие изменения внешних условий, так и неявно благодаря изменению x_i со временем: $\lambda = \lambda\ [x(t), t]$. Величины x_i и вместе с ними δx_i и элементы матрицы λ могут принимать комплексные значения (например, в том случае, когда в качестве x_i фигурируют пространственные Фурье-компоненты исходных величин).

Для описания флуктуаций удобно ввести в уравнения динамики случайный источник сил $f = \{f_i\}$ (см., например, [4, 5]

$$\delta\dot{x} + \lambda\delta x = f. \tag{1}$$

В равновесных стационарных условиях корреляционная матрица величин f имеет вид [1] [4, 5]

$$\langle f(t)\, f^{+}(t')\rangle = \delta(t - t')(\lambda B + B\lambda^{+}). \tag{2}$$

Здесь индекс + означает эрмитово сопряжение, угловыми скобками обозначено статистическое усреднение и, наконец, эрмитова матрица B представляет собой одновременный равновесный коррелятор величин δx

$$B = \langle\delta x(t)\delta x^{+}(t)\rangle.$$

Эта матрица определяется только равновесными статистическими свойствами среды и не зависит от ее кинетических характеристик.

Нетрудно убедиться, что исчезновение коррелятора $\langle f(t)\, f^{+}(t')\rangle$ при $t \neq t'$ не является свойством только лишь равновесных состояний, а следует уже из гипотезы Онзагера о тождественности законов эволюции флуктуаций и соответствующих макроскопических возмущений (см. Приложение). Это обстоятельство, означающее нулевое время корреляции процесса $f(t)$, позволяет заключить, что в интересующем нас нестационарном режиме формула (2) остается применимой, если под λ и B подразумевать текущие квазиравновесные их значения, т. е. значения, отвечающие неполному равновесию при заданных $x = x(t)$.

В нестационарном случае решение уравнения (1) имеет вид

$$\delta x = Y(t)\int_{-\infty}^{t} Y^{-1}(t')\, f(t')\, dt', \tag{3}$$

где $Y(t)$ — любое обратимое матричное решение уравнения

$$\dot{Y}(t) + \lambda(t)\, Y(t) = 0. \tag{4}$$

С помощью (3) теперь легко получить

$$\langle\delta x(t)\,\delta x^{+}(t)\rangle =$$

$$= Y(t)\int_{-\infty}^{t} dt'\, Y^{-1}(t')\ [\lambda(t')\, B(t') + B(t')\,\lambda^{+}(t')\,][\,Y^{-1}(t')\,]^{+}\, Y^{+}(t). \tag{5}$$

---

[1] Небольшое отличие (2) от аналогичных формул в [4, 5] связано с тем, что в настоящей работе допускаются комплексные значения x.

Аналитически решить уравнение (4) можно лишь в некоторых специальных случаях. В настоящей работе ради простоты и в качестве примера будет рассмотрена только одна из таких возможностей — мгновенное скачкообразное понижение температуры от значения $T_<$ при $t<0$ до значения $T_>$ при $t>0$ (скачок температуры происходит при $t=0$). Индексы ⟨ и ⟩ в аналогичном значении будут использованы и по отношению к другим величинам.

Пусть до момента $t=0$ образец находится в состоянии теплового равновесия, а после скачка температура $T_>$ настолько низка (предполагается дальнейшее применение полученных результатов к стеклам), что релаксационные процессы в среде практически заторможены. Тогда λ и B как до, так и после скачка постоянны и для $Y(t)$ можно принять

$$Y(t) = \exp\,[-\lambda\,(t)\,t\,],$$

где

$$\lambda\,(t) = \lambda_<\theta\,(-\,t) + \lambda_>\theta\,(t),$$

θ — ступенчатая функция Хевисайда. При этом матрица $Y(t)$ непрерывна и с помощью очевидного матричного равенства

$$\frac{d}{dt}\,[e^{\lambda t}Be^{\lambda^+ t}] = e^{\lambda t}\,(\lambda B + B\lambda^+)\,e^{\lambda^+ t}$$

нетрудно получить окончательно

$$\langle\delta x\,(t)\,\delta x^+\,(t)\rangle = B_> + e^{-\lambda_> t}\,(B_< - B_>)\,e^{-\lambda^+_> t}$$

(при $t>0$).

Теперь можно обратиться к флуктуациям в стеклах. В настоящей работе будут рассмотрены лишь флуктуации анизотропии в применении к задаче об интенсивности деполяризованного (VH) рэлеевского рассеяния света. Флуктуации анизотропии в сильно вязких жидкостях и стеклах описываются с помощью симметричных бесследовых тензоров (см., например, [2]), которые наряду с исходными механическими и термодинамическими переменными должны быть включены в картину феноменологического описания неравновесного состояния рассматриваемого образца. В целом ряде работ имеются свидетельства того, что неравновесные состояния сильно вязких жидкостей при низких температурах характеризуются по крайней мере двумя дополнительными тензорными параметрами (см., например, [6, 7]). Поэтому в настоящей работе вводятся два независимых дополнительных тензора — $\xi^{(1)}_{ij}$, $\xi^{(2)}_{ij}$.

Что касается скалярных дополнительных параметров, то их влияние на флуктуации анизотропии является косвенным благодаря зависимости квазиравновесных характеристик охлаждаемой жидкости от текущих значений скалярных релаксирующих величин (см. выше).

Динамика релаксации описывается уравнениями [8]

$$\rho\dot{v}_i = -\,\eta' k^2 v_i - 2i\sum_\varkappa \frac{\alpha_\varkappa}{\tau_\varkappa}\,\xi^{(\varkappa)}_{ij}k_j,$$

$$\dot{\xi}^{(\varkappa)}_{ij} = -\,\frac{i\alpha_\varkappa}{2a_\varkappa\tau_\varkappa}\,(v_ik_j + v_jk_i) - \frac{\xi^{(\varkappa)}_{ij}}{\tau_\varkappa},$$

где ρ — плотность жидкости; $\varkappa=1,\ 2$; $v_i=v_i\ (k,\ t)$, $\xi_{ij}^{(\varkappa)}=\xi_{ij}^{(\varkappa)}\ (k,\ t)$ — пространственные Фурье-компоненты вектора скорости и тензоров анизотропии соответственно; η, $\alpha_\varkappa$, $\tau_\varkappa$ — релаксационные коэффициенты, причем $\eta'=\eta-\sum_\varkappa \alpha_\varkappa^2/a_\varkappa\tau_\varkappa$, η — низкочастотная вязкость, а $\tau_\varkappa$ — время релаксации тензора $\xi_{ij}^{(\varkappa)}$; коэффициенты $a_\varkappa$ характеризуют энергию, связанную с отклонением $\xi_{ij}^{(\varkappa)}$ от равновесного нулевого значения

$$\delta U=\sum_\varkappa \frac{a_\varkappa}{(2\pi)^3}\int |\xi_{ij}^{(\varkappa)}(\mathbf{k})|^2 d\mathbf{k}=\sum_\varkappa a_\varkappa\int [\xi_{ij}^{(\varkappa)}(\mathbf{x})]^2 d\mathbf{x}$$

(исходные величины и их Фурье-образы обозначаются одинаковыми буквами).

Ориентируясь сразу на применение результатов к задаче о VH рассеянии, удобно считать вектор $\mathbf{k}$ равным разности волновых векторов падающего и рассеянного излучения, а также принять

$$v=e_i^{(0)}v_i,\quad \xi_j^{(\varkappa)}=e_i^{(0)}\xi_{ij}^{(\varkappa)},$$

где $e_i^{(0)}$ — координаты единичного вектора поляризации рассеиваемой световой волны. При этом $e_i^{(0)}\mathrm{k}_i=0$. Пусть далее

$$\xi_j^{(\varkappa)}=\xi^{(\varkappa)}\frac{k_j}{k}+\chi_j^{(\varkappa)},$$

где вектор $\boldsymbol{\chi}^{(\varkappa)}$ ортогонален k. Для вновь введенных величин уравнения динамики релаксации принимают вид

$$\dot v=-\nu k^2 v-\frac{2ik}{\rho}\sum_\varkappa\frac{\alpha_\varkappa}{\tau_\varkappa}\xi^{(\varkappa)},$$

$$\dot\xi^{(\varkappa)}=-i\frac{k}{2a_\varkappa}\frac{\alpha_\varkappa}{\tau_\varkappa}v-\frac{\xi^{(\varkappa)}}{\tau_\varkappa},$$

$$\dot\chi_j^{(\varkappa)}=\frac{\chi_j^{(\varkappa)}}{\tau_\varkappa},$$

где $\nu=\eta'/\rho$.

Для стеклообразного состояния можно положить

$$\tau_1=\tau_2=\infty,$$

тогда как ν и отношения $\alpha_\varkappa/\tau_\varkappa$ остаются конечными [3, 8]. Компоненты векторов $\boldsymbol{\chi}^{(\varkappa)}$ релаксируют независимо друг от друга и от других величин. Благодаря этому из равенства (5) сразу следует, что интенсивность флуктуаций $\boldsymbol{\chi}^{(\varkappa)}$ после описанного выше скачкообразного охлаждения остается такой же, как при температуре $T_<$, т. е. флуктуации действительно замораживаются.

Процессы релаксации величин v, $\xi^{(1)}$ и $\xi^{(2)}$ взаимозависимы. Соответствующая трехрядная матрица релаксационных коэффициентов $\lambda_>$, согласно сказанному выше, имеет вид

$$\lambda_{>} = \begin{pmatrix} \nu k^2 & -\dfrac{2ik}{\rho}\dfrac{\alpha_1}{\tau_1} & -\dfrac{2ik}{\rho}\dfrac{\alpha_2}{\tau_2} \\ -i\dfrac{k}{2a_1}\dfrac{\alpha_1}{\tau_1} & 0 & 0 \\ -i\dfrac{k}{2a_2}\dfrac{\alpha_2}{\tau_2} & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Ради простоты индекс > у всех материальных констант опущен. Одно из собственных значений этой матрицы равно нулю. Поэтому, как нетрудно убедиться, при $t \to \infty$

$$e^{-\lambda_{>} t} \to \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & R_2 & -\sqrt{R_1 R_2 \dfrac{a_2}{a_1}} \\ 0 & -\sqrt{R_1 R_2 \dfrac{a_1}{a_2}} & R_1 \end{pmatrix},$$

где

$$R_\varkappa = \frac{1}{a_\varkappa}\left(\frac{\alpha_\varkappa}{\tau_\varkappa}\right)^2 \Big/ \sum_\varkappa \frac{1}{a_\varkappa}\left(\frac{\alpha_\varkappa}{\tau_\varkappa}\right)^2.$$

При вычислении интенсивности рассеянного излучения для флуктуаций тензора диэлектрической проницаемости следует принять

$$\delta\varepsilon_{ij} = \sum_\varkappa C_\varkappa \xi_{ij}^{(\varkappa)},$$

где $C_\varkappa$ — некоторые постоянные. Ради простоты предположим, что в этой сумме достаточно оставить одно слагаемое; пусть ради определенности — первое (ср. [8]). Таким образом, $\delta\varepsilon_{ij} = C\xi_{ij}^{(1)}$.

Фигурирующая в формуле (5) матрица B квазиравновесных интенсивностей флуктуаций определяется обычными статистическими методами [4]. В частности,

$$\langle \xi^{(\varkappa)}(\mathbf{k})(\xi^{(\varkappa')}(\mathbf{k}'))^*\rangle_Q = \left(\frac{T}{4a_\varkappa}\right)_\gamma \delta_{\varkappa\varkappa'}\delta(\mathbf{k}-\mathbf{k}'),$$

$$\langle \chi_j^{(\varkappa)}(\mathbf{k})(\chi_{j'}^{(\varkappa')}(\mathbf{k}'))^*\rangle_Q = \left(\frac{T}{4a_\varkappa}\right)_\gamma \delta_{\varkappa\varkappa'}\delta(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \times$$

$$\times \left[\delta_{jj'} - \frac{k_j k_{j'}}{k^2} + \frac{e_j^{(0)} e_{j'}^{(0)}}{3}\right],$$

где $\langle\ldots\rangle_Q$ означает квазиравновесное среднее, а индекс γ принимает значения $\langle$или $\rangle$ в зависимости от рассматриваемого момента времени (см. выше).

Теперь нетрудно вычислить интегральную интенсивность рассеяния. Опуская несложные выкладки, сразу приведем результат. С точностью до постоянного множителя

$$I = \left(\frac{T}{4a_1}\right)_< + \left[\Delta B_1 (R_2^2 - 1) + \Delta B_2 R_1 R_2 \frac{a_2}{a_1}\right] \cos^2 \left(\frac{\theta}{2}\right). \tag{6}$$

Здесь $\Delta B_x = (T/4a_x)_< - (T/4a_x)_>$, θ — угол рассеяния.

Согласно (6), интенсивность рассеянного излучения зависит от угла рассеивания, тогда как в обычных маловязких жидкостях такого эффекта нет. Дело здесь в следующем. В жидкости отсутствуют (точнее, весьма малы) одномоментные корреляции флуктуаций любых величин на расстояниях порядка длины волны света. Неодномоментные длинноволновые флуктуации существуют. Хорошо известным примером служит флуктуационное звуковое поле. Подобные флуктуации существенно сказываются на угловой зависимости спектра рэлеевского рассеяния. Однако интегральная интенсивность рассеяния от угла не зависит вследствие усреднения вкладов подобных возмущений.

В стекле же имеются «замерзшие» флуктуации, в том числе и длинноволновые. Скорость их релаксации весьма мала. За время наблюдения рассеянного излучения эти флуктуации не рассасываются, что и служит причиной возникновения нетривиальной индикатрисы рассеяния.

Согласно [2], индикатриса VH рассеяния в стеклах вытянута назад $\langle I_{VH}(180°) > I_{VH}(0°)\rangle$. Обратимся к формуле (6). Естественно ожидать, что $\Delta B_x > 0$, во-первых, $T_< > T_>$; во-вторых, «жесткость» стекла должна возрастать с понижением температуры, т. е. $(a_x)_< < (a_x)_>$. Тем не менее в зависимости от соотношения величин ΔB_1 и ΔB_2, а также R_1, R_2 и a_2/a_1 индикатриса рассеяния может оказаться вытянутой как вперед, так и назад. Здесь, однако, следует иметь в виду, что формула (6) относится к упрощенной модели мгновенного скачка температуры. В то же время равенство (5) носит достаточно общий характер и позволяет определить интенсивность флуктуаций без каких-либо упрощений при условии, что квазиравновесные состояния, последовательность которых проходит охлаждаемая жидкость, хорошо изучены.

В заключение автор благодарит Т. Л. Андрееву и Ю. Ф. Кияченко за обсуждение работы.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Согласно гипотезе Онзагера [4], в равновесном состоянии закон свободной эволюции макроскопических возмущений, вызванных, например, некоторым внешним воздействием в прошлом, совпадает с законом эволюции условных средних значений флуктуаций тех же самых величин. В качестве условия здесь фигурируют фиксированные начальные значения флуктуаций в некоторый момент времени t_0.

Представляется естественным перенести это предположение и на нестационарные состояния «феноменологически замкнутых» систем, т. е. таких систем, макроскопическое состояние которых полностью описывается некоторой ограниченной совокупностью параметров. При этом предполагается, что эволюция упомянутых параметров полностью определяется их текущими значениями и не зависит ни от каких дополнительных величин. Естественно, подобное описание применимо в ограниченном диапазоне частот и длин волн рассматриваемых процессов.

Итак, пусть релаксация малых возмущений описывается линейным уравнением

$$\dot{x}(t) + \lambda(t)\, x(t) = 0. \tag{П.1}$$

Здесь $x = \{x_i\}$ — вектор-столбец параметров (точнее, их возмущений), $\lambda(t)$ — матрица релаксационных коэффициентов.

Пусть $Y(t)$ — матричное решение уравнения (П.1), удовлетворяющее начальному условию

$$Y(t_0) = 1. \tag{П.2}$$

Тогда, согласно гипотезе Онзагера, при $t > t_0$

$$\langle x(t)\, x^+(t_0)\rangle = Y(t)\,\langle x(t_0)\, x^+(t_0)\rangle. \tag{П.3}$$

Уравнение динамики флуктуаций с источником стохастического возмущения f имеет вид (ср. 1)

$$\dot{x}(t) + \lambda(t)\, x(t) = f(t).$$

Отсюда ((3) и (П.2)) следует

$$\langle x(t)\, x^+(t_0)\rangle = Y(t) \int\limits_{-\infty}^{t} dt' \int\limits_{-\infty}^{t_0} dt'' Y^{-1}(t') \langle f(t')\, f^+(t'')\rangle \,(Y^{-1}(t''))^+.$$

Сопоставление этого равенства с (П.3) позволяет заключить

$$\int\limits_{-\infty}^{t} dt' \int\limits_{-\infty}^{t_0} dt'' Y^{-1}(t') \langle f(t')\, f^+(t'')\rangle \,(Y^{-1}(t''))^+ = \langle x(t_0)\, x^+(t_0)\rangle.$$

Дифференцируя последнее равенство по t и затем по t_0, нетрудно получить

$$\langle f(t)\, f^+(t_0)\rangle = 0. \tag{П.4}$$

Здесь $t > t_0$. С помощью операции эрмитовского сопряжения заключаем, что (П.4) имеет место при $t \neq t_0$.

Список литературы

[1] Mueller H. // Proc. Roy Soc. 1938. V. 166. N 925—926. P. 425—449.
[2] Городецкий Е. Е. и др. // ЖЭТФ. 1987. Т. 92. № 4. С. 1401—1413.
[3] Рубин П. Л. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 2. С. 363—369.
[4] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. 567 с.
[5] Климонтович Ю. Л. Статистическая физика. М.: Наука, 1982. 608 с.
[6] Фабелинский И. Л. Молекулярное рассеяние света. М.: Наука, 1965. 511 с.
[7] Bezot P. et al. // Molec. Phys. 1980. V. 39. N 3. P. 549—558.
[8] Андреева Т. Л., Рубин П. Л. // Квантовая электроника. 1984. Т. 11. № 5. С. 981—989.

Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН
Москва

Поступило в Редакцию
27 января 1992 г.
В окончательной редакции
11 августа 1992 г.