

03

Неравновесные флуктуации интенсивности светорассеяния в окрестности температуры фазового перехода

© А.Н. Алексеев, Л.Ю. Вэргун, Ю.Ф. Забашта, В.И. Ковальчук,
М.М. Лазаренко, Е.Г. Рудников, Л.А. Булавин

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
01601 Киев, Украина
e-mail: sabkiev@gmail.com

Поступила в редакцию 15.06.2019 г.
В окончательной редакции 21.09.2019 г.
Принята к публикации 26.09.2019 г.

В неравновесных условиях исследовано светорассеяние в 3%-ном водном растворе гидроксипропилметилцеллюлозы (метолозы) в интервале температур 303–353 К — в окрестности температуры фазового перехода (336 К). Установлено, что в этом температурном интервале интенсивность светорассеяния испытывает значительные флуктуации. Показано, что их причиной являются квазипериодические движения (колебания плотности), возникающие в сильно неравновесном состоянии раствора.

Ключевые слова: метолоза, фазовый переход, светорассеяние, неравновесные флуктуации.

DOI: 10.21883/OS.2020.01.48841.216-19

Введение

Как известно [1], в температурном интервале, являющемся окрестностью температуры фазового перехода, вещества имеют аномальные свойства. Изучение этих свойств является одним из направлений современной физики, о чем свидетельствует значительное количество работ, посвященных данному вопросу ([2–6] и ссылки там). В целом, полувековые исследования неравновесных фазовых переходов в классических стохастических динамических системах привели к заметным успехам [7]. В результате одним из приоритетных направлений (в последние несколько лет) стало исследование кинетики неравновесной релаксации в системах, управляемых извне [8–12]. Хотя это направление по-прежнему было и остается актуальным в физике конденсированных сред и материаловедении, оно получит свое соответствующее развитие и применение также в химии, биологии, экологии и финансах [7].

Важную информацию об аномальных свойствах неравновесных систем можно получить, используя метод светорассеяния [13–15].

Обозначим через T температуру, через T_m температуру фазового перехода. Температурный интервал, о котором идет речь, удовлетворяет неравенству

$$\frac{|T - T_m|}{T_m} \ll 1. \quad (1)$$

Обозначим через I интенсивность светорассеяния, через I_E ее значение в случае, когда система находится в равновесии. С очевидностью последняя величина является функцией температуры,

$$I_E = f(T). \quad (2)$$

Пусть в некотором исходном равновесном состоянии температура системы равна T_0 . Согласно (2), интенсивность светорассеяния в этом случае

$$I_{0E} = f(T_0).$$

В некоторый момент времени t_0 температура системы изменяется и становится равной T_1 . В этих условиях значение I_{0E} оказывается неравновесным, и система стремится перейти в новое равновесное состояние, характеризуемое значением $I_{1E} = f(T_1)$. Время установления равновесия τ является функцией температуры,

$$\tau = \psi(T). \quad (3)$$

В частности, для упомянутого случая его значение будет $\tau_0 = \psi(T_1)$.

В подавляющем большинстве экспериментальных работ по светорассеянию в окрестности температуры фазового перехода ([16,17] и ссылки в этих работах) исследовалось равновесное состояние и ставилась задача нахождения функции (2).

В отличие от упомянутых работ в настоящей работе речь идет о неравновесных состояниях. Нас интересует сам процесс установления равновесия, точнее, его начальный этап, когда время наблюдения $\Delta t = t_1 - t_0$ удовлетворяет неравенству

$$\Delta t \ll \tau. \quad (4)$$

Эксперимент

В качестве объекта исследования был выбран 3%-ный водный раствор одной из производных целлюлозы —

гидроксипропилметилцеллюлозы (метолозы), производимой компанией Shin-Etsu Chemical Company (Hyromellose USP, Substitution Type 2906, Grade 65SH-50) [18].

В работе [19] было показано, что в водных растворах производных целлюлозы молекулы имеют вид стержней, и при температуре $T_m = 338$ К происходит фазовый переход первого рода, в процессе которого стержни укладываются параллельно друг другу, образуя кластеры.

Соответственно в окрестности температуры T_m (в интервале $303 \text{ К} \leq T \leq 353 \text{ К}$) с использованием нефелометра НФМ и водяного циркуляционного термостата Julabo MA-6 были выполнены измерения интенсивности светорассеяния указанного раствора.

Методика эксперимента заключалась в следующем. Свет от встроенного осветителя нефелометра попадал через конденсор в термостатируемую кювету с исследуемым раствором и рассеивался под углом 45° по отношению к падающему пучку ([20], с. 53–56). Интенсивность рассеянного светового потока визуально уравнивалась с эталонной посредством регулировки щели измерительной диафрагмы нефелометра. Измерения выполнялись в ручном режиме (1 раз в минуту), их общая длительность составляла $\Delta t = 120$ min для каждого значения температуры: $T = 303, 313, 323, 333, 338, 343, 353$ К. При этом выполняется условие (4), поскольку, как известно [2,3], время установления равновесия в окрестности температуры фазового перехода может достигать суток и более. Результаты эксперимента представлены на рис. 1, где ξ — относительная интенсивность светорассеяния, равная отношению интенсивности I в момент времени t_1 к начальной интенсивности I_0 , наблюдаемой в момент времени t_0 .

Обсуждение результатов эксперимента

Анализ рис. 1 показывает, что относительная интенсивность светорассеяния ξ в температурном интервале 303–353 К, являющемся окрестностью температуры фазового перехода 336 К, с течением времени испытывает флуктуации от своего первоначального значения $\xi = 1$, соответствующего началу измерений — моменту времени t_0 . Из рис. 1 также видно, что зависимость $\xi(t)$ можно представить в виде суммы

$$\xi(t) = \xi'(t) + \xi''(t), \quad (5)$$

где $\xi'(t)$ — медленно, а $\xi''(t)$ — быстро меняющиеся со временем компоненты, причем зависимость $\xi''(t)$ носит характер случайных колебаний относительно зависимости $\xi'(t)$.

Значения $\xi''(t)$ по порядку величины равны погрешности эксперимента $\Delta\xi$, так что связывать зависимость $\xi''(t)$ с какими-либо физическими процессами, протекающими в системе, не приходится.

Значения же $\xi'(t)$ существенно превосходят погрешность эксперимента. Какой физический процесс вызывает появление зависимости $\xi'(t)$?

Чтобы ответить на этот вопрос, вначале выясним, является ли функция $\xi'(t)$ случайной. Для этого разложим эту функцию в ряд Фурье на отрезке времени Δt . Результаты этого разложения представлены на рис. 2.

Согласно рис. 2, зависимость $\xi'(t)$ — детерминированная функция, которая является суммой некоторой нулевой моды и квазипериодической функции, состоящей из нескольких периодических. Число последних при $T = 303$ и 353 К равно 2 и увеличивается по мере приближения к температуре фазового перехода $T_m = 336$ К.

Рассмотрим возможные причины возникновения в системе периодических процессов, следствием которых

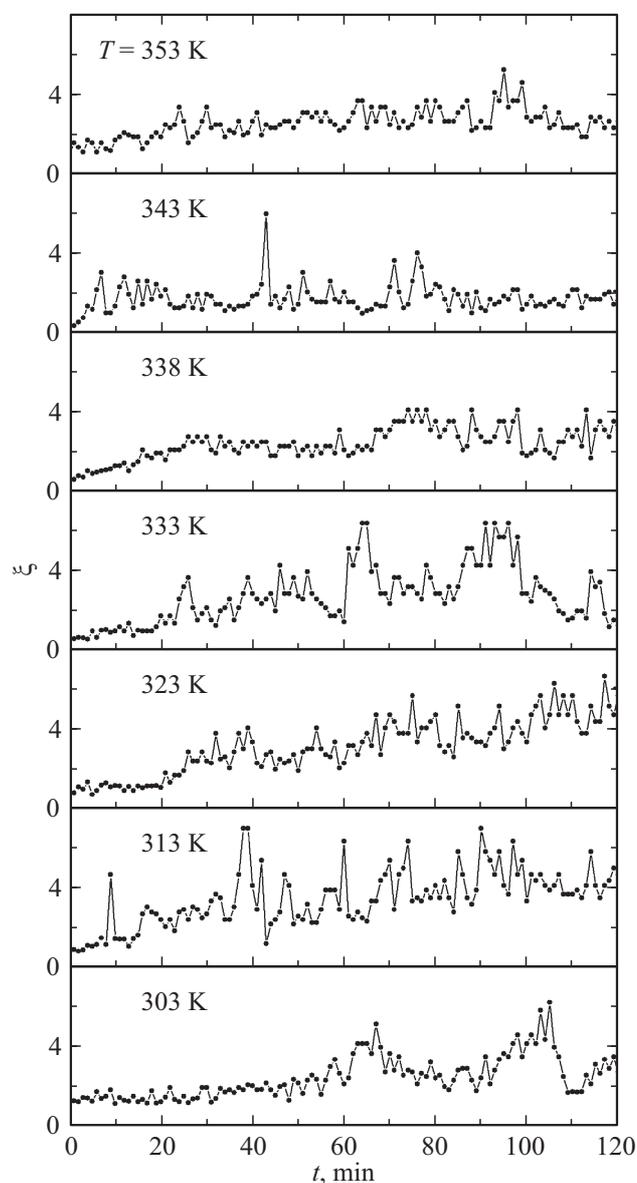


Рис. 1. Зависимость относительной интенсивности ξ рассеяния света 3%-ным водным раствором метолозы от времени t .

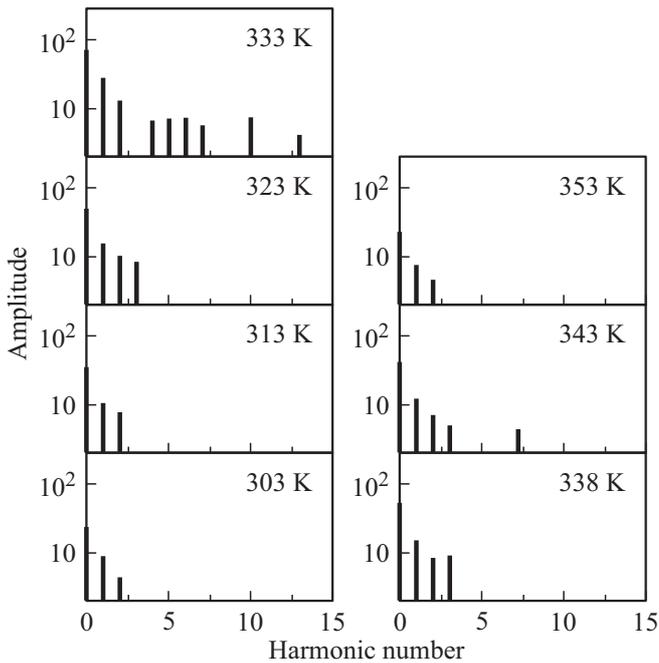


Рис. 2. Амплитуды фурье-разложения временной зависимости относительной интенсивности светорассеяния.

являются флуктуации относительной интенсивности светорассеяния, описываемые функцией $\xi'(t)$.

По отношению к процессу установления в системе равновесия в целом начальный этап (который изучается в данной работе) занимает особое положение. На этом этапе отклонение от состояния равновесия, к которому стремится система, наибольшее. Как уже упоминалось, в момент, когда температура от значения T_0 меняется до T_1 , такое отклонение в среднем составляет $|I_{0E} - I_{1E}|$ и в последующие моменты в принципе должно только монотонно (в среднем) убывать. Такое поведение системы предсказывает термодинамика, но только ее линейный вариант. Как известно [21], в случае достаточно большого отклонения $|I_{0E} - I_{1E}|$, когда исходное состояние системы становится сильно неравновесным, возможно возникновение совершенно другой ситуации, когда вступает в силу нелинейная термодинамика. В этом случае вместо монотонного убывания наблюдается периодический процесс, который называют [21] временной диссипативной структурой или автоколебанием [22]. После возникновения автоколебательного процесса события могут развиваться по сценарию, описанному Ландау [23]. Согласно этому сценарию, возникший периодический процесс при некоторых условиях становится неустойчивым, в результате чего в системе появляются уже два периодических процесса с разными частотами.

Как видно из рис. 2, при $T = 303$ и 353 К зависимость $\xi'(t)$ является суммой двух периодических движений с разными частотами. Это обстоятельство позволяет утверждать, что в данном случае реализуется упомянутая стадия сценария Ландау.

Однако, как утверждается в этом сценарии, в дальнейшем при соответствующем изменении условий процесс развития неустойчивости продолжается, что приводит к рождению все новых и новых периодических движений.

По-видимому, такие условия в нашем случае создаются, когда температура системы приближается к температуре фазового перехода T_m , поскольку, как видно из рис. 2, количество периодических функций, составляющих квазипериодическую функцию $\xi'(t)$, растет по мере приближения к $T_m = 336$ К.

Таким образом, функция $\xi'(t)$ ведет себя в соответствии со сценарием Ландау. Это обстоятельство позволяет утверждать, что рождение флуктуаций, описываемых этой функцией, — вполне закономерное явление, предсказываемое нелинейной термодинамикой. Оно связано с возникновением в системе сильно неравновесного состояния, для которого характерны временные диссипативные структуры (автоколебания).

Введем в рассмотрение среднюю интенсивность светорассеяния $\bar{\xi}$, определив ее формулой

$$\bar{\xi} = \frac{1}{\Delta t} \int_{t_0}^{t_1} \xi(t) dt. \quad (6)$$

На рис. 3 представлена зависимость $\bar{\xi}$ от температуры T . Как видно из этого рисунка, средняя интенсивность светорассеяния увеличивается при $T \rightarrow T_m$.

Обнаруженное в интервале $|T - T_m| < 2$ К увеличение числа периодических движений, из которых состоят наблюдаемые флуктуации, и их средней интенсивности при $T \rightarrow T_m$ позволяет утверждать, что упомянутое увеличение будет продолжаться и в интервале $|T - T_m| < 2$ К.

Согласно сценарию Ландау, эти процессы должны привести к возникновению в системе турбулентности.

Итак, если изменять температуру системы ступенчатым образом, ограничиваясь для каждой темпера-

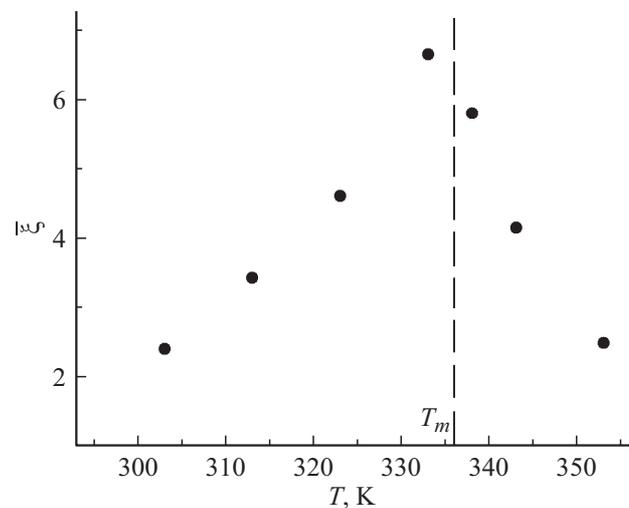


Рис. 3. Температурная зависимость средней интенсивности светорассеяния.

турной ступени начальным этапом, т.е. выполняя для длительности ступеней условие (4) и тем самым не давая возможности системе перейти в равновесие, то по мере приближения к температуре фазового перехода постепенно развивается турбулизация системы.

Очевидно, что аналогичная ситуация возникнет и при непрерывном изменении температуры. Обозначим через v_T скорость изменения температуры, записывая для характерного времени изменения температуры выражение

$$\theta = \frac{|T - T_m|}{v_T}. \quad (7)$$

Тогда при быстром нагреве, т.е. при выполнении условия

$$\theta \ll \tau, \quad (8)$$

в системе будут иметь место процессы, ведущие к возникновению турбулентности.

Заключение

Проведенное на примере водных растворов метолозы исследование показывает, что в жидких системах могут возникать значительные флуктуации интенсивности светорассеяния при выполнении двух условий: 1) температура системы близка к температуре фазового перехода, 2) длительность эксперимента намного меньше времени установления равновесия в системе. Появление этих флуктуаций обусловлено тем, что при указанных условиях в системе реализуется сильно неравновесное состояние, в рамках которого возникают квазипериодические движения (колебания плотности), количество которых растет по мере приближения к температуре фазового перехода, приводя в конечном итоге к турбулизации системы.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика / Теоретическая физика. Учебное пособие для вузов. М.: Физматлит, 2002. 616 с.; Landau L.D., Lifshitz E.M. Statistical Physics, 3rd Edition, V. 5. Elsevier, 2013. 544 p.
- [2] Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982. 380 с.
- [3] Stanley H.E. Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena. Oxford University Press, 1987. 336 p.
- [4] Brazhkin V.V., Buldyrev S.V., Ryzhov V.N., Stanley H.E. New Kinds of Phase Transitions: Transformations in Disordered Substances. New York: Springer-Verlag Inc., 2002. 649 p.
- [5] Chen X., Shu J., Chen Q. // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 46680. doi 10.1038/srep46680
- [6] Sun G., Xu L., Giovambattista N. // Phys. Rev. Lett. 2018. V. 120. P. 035701. doi 10.1103/PhysRevLett.120.035701
- [7] Täuber U.C. // Annu. Rev. Condens. Matter Phys. 2017. V. 8. P. 185. doi 10.1146/annurev-conmatphys-031016-025444
- [8] Täuber U.C. Critical Dynamics: A Field Theory Approach to Equilibrium and Non-Equilibrium Scaling Behavior. Cambridge Univ. Press, 2014. 488 p.
- [9] Subedi A., Cavalleri A., Georges A. // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. P. 220301(R). doi 10.1103/PhysRevB.89.220301
- [10] Sieberer L.M., Buchhold M., Diehl S. // Rep. Progr. Phys. 2016. V. 79. P. 096001. doi 10.1088/0034-4885/79/9/096001
- [11] Jo M., Um J., Kahng B. // Phys. Rev. E. 2019. V. 99. P. 032131. doi 10.1103/PhysRevE.99.032131
- [12] Gowrishankar K., Rao M. // Soft Matter. 2016. V. 12. P. 2040. doi 10.1039/c5sm02527c
- [13] Kratochvíl P. Classical Light Scattering from Polymer Solutions. Elsevier, 1987. 334 p.
- [14] Schärfl W. Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2007. 191 p.
- [15] Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials / Ed. by Kobayashi S., Müllen K. Heidelberg: Springer Reference, 2015. 2617 p.
- [16] Light Scattering Near Phase Transitions / Ed. by Cummins H.Z., Levanyuk A.P. Elsevier, 1983. 682 p.
- [17] Theory of Light Scattering in Condensed Matter: Proceedings of the First Joint USA-USSR Symposium / Ed. by Bendow B., Birman J.L., Agranovich V.M. Springer, 2011. 540 p.
- [18] Metolose / Shin-Etsu Chemical Co., Ltd (Japan) [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.metolose.jp/en/industrial/metolose.html>
- [19] Alekseev O.M., Zabashta Yu.F., Kovalchuk V.I., Lazarenko M.M., Bulavin L.A. // Ukr. J. Phys. 2019. V. 64. P. 238. doi 10.15407/ujpe64.3.238
- [20] Барковский В.Ф., Городенцева Т.Б., Топорова Н.Б. Основы физико-химических методов анализа. М.: Высшая школа, 1983. 247 с.
- [21] Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. От диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации. М.: Мир, 1979. 512 с.; Nicolis G., Prigogine I. Self-Organization in Nonequilibrium Systems: From Dissipative Structures to Order through Fluctuations. Wiley, 1977. 512 p.
- [22] Климонтович Ю.Л. Статистическая физика. М.: Наука, 1982. 608 с.; Klimontovich Yu.L. Statistical Physics. Harwood Academic Publishers, 1986. 734 p.
- [23] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика / Теоретическая физика. Учебное пособие для вузов. М.: Физматлит, 2001. 736 с.; Landau L.D., Lifshitz E.M. Fluid Dynamics, 2nd Edition, V. 6. Elsevier, 1987. 554 p.