АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ, 1997, том 43, № 5, с. 714–716

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 534.231.1-14

КОРРЕЛЯЦИОННАЯ ФУНКЦИЯ ПЕРЕСТРОЙКИ УПОРЯДОЧЕННЫХ ОБЛАСТЕЙ В НЕЛОКАЛЬНОЙ ДИФФУЗИОННОЙ ТЕОРИИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ВОЛН В СИЛЬНОВЯЗКИХ ЖИДКОСТЯХ

© 1997 г. И. А. Чабан
Акустический институт им. Н.Н. Андреева РАН
117036 Москва, ул. Шверника, 4

Поступила в редакцию 07.08.96 г.

В работах [1, 2] была предложена нелокальная диффузионная теория распространения волн в сильновязких жидкостях, позволившая объяснить большой экспериментальный материал по распространению в них звуковых, сдвиговых и электромагнитных волн [3–7 и др.], а также особенности ядерного магнитного резонанса [8]. Эта теория дает картину стеклования и позволяет объяснить скачки теплоемкости и других величин в точке стеклования [3].

Нелокальная диффузионная теория базируется на предположении о двухфазном строении сильновязкой жидкости, которая считается состоящей из неупорядоченной жидкости и помещенных в нее упорядоченных областей. Концентрации дырок (пустот, в которые может перескочить молекула) в неупорядоченной жидкости и упорядоченных областях, согласно этой теории имеют определенные равновесные значения. При изменении внешних условий (давления, сдвигового напряжения, электрического поля) эти равновесные значения по-разному меняются в неупорядоченной жидкости и упорядоченных областях. Новые равновесные значения устанавливаются путем диффузии дырок через границы упорядоченных областей. Запаздывание этого процесса и приводит к аномальному поглощению и дисперсии скорости волн. В работах [1, 2] упорядоченные области считались одинаковыми по размеру. Согласно теории протекания, которая определяет, в соответствии с [9], процессы кристаллизации и стеклования, однако эти упорядоченные области должны быть распределены по размерам. Как показано в [10], относительный объем, занятый упорядоченными областями, как функция их радиуса имеет резкий максимум при определенном радиусе a упорядоченных областей, что и позволяет считать их одинаковыми.

Во всех работах, относящихся к нелокальной диффузионной теории, рассчитывались и сравнивались с экспериментом спектральные характеристики: поглощение и дисперсия скорости волн и др. как функции $\omega\tau_0$, где ω – частота, τ_0 – время перестройки упорядоченных областей, $\tau_0 = a^2/2D$, где D – коэффициент диффузии дырки. Однако в ряде вопросов, в частности при измерениях с помощью коррелятора, оказывается необходимым знать явный вид временнóй корреляционной функции процесса перестройки упорядоченных областей $g(\tau)$. Эта функция корреляции и будет рассчитана в настоящей работе. Сложность расчета состоит в том, что процесс перестройки упорядоченной области нелокальный, и для того чтобы перейти к локальной характеристике, какой является $g(\tau)$, нам придется производить усреднение избыточной концентрации дырок, которая определяет процесс перестройки, по упорядоченной области.

Концентрацию дырок в упорядоченной области и неупорядоченной жидкости соответственно будем считать равными $\xi_1^0 + \xi_1'$ и $\xi_2^0 + \xi_2'$, где ξ_1^0 и ξ_2^0 – равновесные значения, а ξ_1' и ξ_2' – неравновесные добавки (избыточные концентрации). В отличие от ξ_1^0 будем считать, что ξ_2^0 практически не меняется при изменении внешних условий (давления, сдвигового напряжения, электрического поля). Далее внешние условия будем характеризовать переменной s. Перестройка упорядоченной области при мгновенном изменении равновесной концентрации от значения $\xi_1^0(s_1)$ до $\xi_1^0(s_2)$, как следует из [1, 2], может быть описана следующей системой уравнений:

$$\begin{gathered}\dot{\xi}_1'(r,\tau) - D\Delta\xi_1'(r,\tau) = [\xi_1^0(s_1) - \xi_1^0(s_2)]\delta(\tau),\\ \dot{\xi}_2'(r,\tau) - D\Delta\xi_2'(r,\tau) = 0\end{gathered} \qquad (1)$$

при граничных условиях

$$\begin{gathered}\xi_1'(r,\tau) = \xi_2'(r,\tau) \text{ и}\\ \operatorname{grad}\xi_1'(r,\tau) = \operatorname{grad}\xi_2'(r,\tau) \text{ при } r = a.\end{gathered} \qquad (2)$$

Здесь r – расстояние от центра упорядоченной области, τ – время, $\delta(\tau)$ – δ-функция.

В силу линейности уравнений и граничных условий решение можно представить в виде:

$$\xi_1'(r,\tau) = [\xi_1^0(s_1) - \xi_1^0(s_2)]\xi_{1,\delta}'(r,\tau), \quad (3)$$

где $\xi_{1,\delta}'(r,\tau)$ – решение уравнений (1) при условии $\xi_1^0(s_1) - \xi_1^0(s_2) = 1$ и, следовательно, не зависящее от s_1 и s_2. Величину $1 - \xi_{1,\delta}'(r,\tau)$ можно трактовать как вероятность перестройки на расстоянии r к моменту времени τ, а

$$\bar{\xi}_{1,\delta}'(\tau) = \frac{3}{a^3}\int_0^a \xi_{1,\delta}'(r,\tau) r^2 dr$$

как корреляционную функцию $g(\tau)$, связанную с перестройкой упорядоченных областей [8]. Проведенная процедура усреднения по всей упорядоченной области необходима в связи с нелокальностью.

Воспользовавшись полученным в [1, 2] решением уравнений (1) с периодической правой частью, нетрудно получить следующее выражение для $\xi_{1,\delta}'(\tau)$:

$$g(\tau) = \bar{\xi}_{1,\delta}'(\tau) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{F(\omega\tau_0) + i}{\omega} e^{-i\omega\tau} d\omega, \quad (4)$$

где

$$F(\omega\tau_0) = \frac{3}{2} \times \times \frac{[1+(1-i)\sqrt{\omega\tau_0}]\{(1-i)\sqrt{\omega\tau_0} - \operatorname{th}[(1-i)\sqrt{\omega\tau_0}]\}}{(1-i)\omega\tau_0\sqrt{\omega\tau_0}\{1+\operatorname{th}[(1-i)\sqrt{\omega\tau_0}]\}}. \quad (5)$$

Из (4) следует, что

$$\frac{dg(\tau)}{d\tau} = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} [1 - iF(\omega\tau_0)] e^{-i\omega\tau} d\omega. \quad (6)$$

В работе [11] было найдено, что

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} iF(\omega\tau_0) e^{-i\omega\tau} d\omega = \frac{3}{\sqrt{\pi}}\left[\frac{\sqrt{D}}{2a\sqrt{\tau}}\left(1 + e^{-\frac{a^2}{D\tau}}\right) - \frac{\sqrt{D^3\tau}}{a^3}\left(1 - e^{-\frac{a^2}{D\tau}}\right)\right]. \quad (7)$$

Используя (7), выражение (6) можно записать в следующем виде:

$$\frac{dg(\tau)}{d\tau} = \delta(\tau) - \frac{3}{\sqrt{\pi}} \times \left[\frac{\sqrt{D}}{2a\sqrt{\tau}}\left(1 + e^{-\frac{a^2}{D\tau}}\right) - \frac{\sqrt{D^3\tau}}{a^3}\left(1 - e^{-\frac{a^2}{D\tau}}\right)\right]. \quad (8)$$

Интегрируя, находим

$$g(\tau) = 1 - \frac{3}{\sqrt{\pi}} \times \int_0^\tau \left[\frac{\sqrt{D}}{2a\sqrt{\tau}}\left(1 + e^{-\frac{a^2}{D\tau}}\right) - \frac{\sqrt{D^3\tau}}{a^3}\left(1 - e^{-\frac{a^2}{D\tau}}\right)\right] d\tau. \quad (9)$$

Учитывая, что

$$J_1 = \int_0^\tau \frac{1}{\sqrt{\tau}} e^{-\frac{a^2}{D\tau}} d\tau = 2\sqrt{\tau} e^{-\frac{a^2}{D\tau}} - \frac{2a\sqrt{\pi}}{\sqrt{D}}\left[1 - \Phi\left(\frac{a}{\sqrt{D\tau}}\right)\right],$$

$$J_2 = \int_0^\tau \sqrt{\tau} e^{-\frac{a^2}{D\tau}} d\tau = \frac{4\sqrt{\pi}}{3}\left(\frac{a}{\sqrt{D}}\right)^3\left[1 - \Phi\left(\frac{a}{\sqrt{D\tau}}\right)\right] + \frac{2\tau\sqrt{\tau}}{3} e^{-\frac{a^2}{D\tau}}\left[1 - \frac{2a^2}{\tau}\right],$$

где $\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x e^{-t^2} dt$ – интеграл Френеля, находим

$$g(\tau) = \frac{3}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{D\tau}}{a} + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{D^3}}{a^3} \tau\sqrt{\tau} + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{D\tau}}{a} e^{-\frac{a^2}{D\tau}} - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{D\tau\sqrt{D\tau}}{a^3} e^{-\frac{a^2}{D\tau}} + \Phi\left(\frac{a}{\sqrt{D\tau}}\right), \quad (10)$$

или, вспоминая, что $a^2/2D = \tau_0$,

$$g(\tau) = \Phi\left(\sqrt{\frac{2\tau_0}{\tau}}\right) + \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\tau}{\tau_0}}\left(e^{-\frac{2\tau_0}{\tau}} - 3\right) + \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^{3/2}\left(1 - e^{-\frac{2\tau_0}{\tau}}\right). \quad (11)$$

Это и есть окончательное выражение для функции корреляции, связанной с перестройкой упорядоченных областей. При $\tau/\tau_0 \ll 1$

$$g(\tau) = 1 - \frac{3}{\sqrt{2\pi}}\sqrt{\frac{\tau}{\tau_0}} + \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^{3/2} + \dots$$

При $\tau/\tau_0 \gg 1$

$$g(\tau) = \frac{2}{3}\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^{3/2} + \ldots$$

Особенностью этой корреляционной функции является медленное отклонение от 1 при малых τ/τ_0, пропорциональное $(\tau/\tau_0)^{1/2}$, и спад пропорциональный $(\tau_0/\tau)^{3/2}$ при больших τ/τ_0.

В процессе перестройки упорядоченных областей, связанных как с внешними воздействиями, так и с тепловыми флуктуациями, происходят перемещения и переориентации молекул. Функция корреляции этих перемещений и переориентаций будет совпадать с $g(\tau)$.

В настоящее время широко обсуждаются возможные механизмы, которые в принципе могли бы привести к появлению упорядоченных областей в сильновязких жидкостях [11].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Исакович М.А., Чабан И.А.* Акустическое поведение сильновязких жидкостей и теория жидкости // Докл. АН СССР. 1965. Т. 165. № 2. С. 299–302.
2. *Исакович М.А., Чабан И.А.* Распространение волн в сильновязких жидкостях // ЖЭТФ. 1965. Т. 50. № 5. С. 1343–1363.
3. *Кожевников Е.Н., Чабан И.А.* К вопросу о природе сильновязких жидкостей // Акуст. журн. 1974. Т. 20. № 4. С. 565–574.
4. *Кривохижа С.В., Фабелинский И.Л.* Экспериментальные исследования распространения ультразвука в вязких жидкостях // ЖЭТФ. 1966. Т. 50. № 1. С. 3–14.
5. *Knollman G.C., Hamototo A.S.* Stady of Isakovich–Chaban theory in viscoelastic Relaxation // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. № 12. P. 5232–5240.
6. *Бердыев А.А., Лысенко В.А., Хемраев Б.* Поглощение и дисперсия ультразвука и гиперзвука в глицерине // ЖЭТФ. 1973. Т. 65. № 3(9). С. 1040–1044.
7. *Коваленко К.В., Кривохижа С.В., Фабелинский И.Л.* Экспериментальное наблюдение спектра деполяризованного света, рассеянного жидким салолом // Докл. РАН. 1993. Т. 333. № 5. С. 603–605.
8. *Чабан И.А.* Ядерный магнитный резонанс в сильновязких жидкостях // ЖЭТФ. 1967. Т. 53. № 2(8). С. 556–564.
9. *Чабан И.А.* Теория протекания и кристаллизация // ФТТ. 1978. Т. 20. № 8. С. 1497–1504.
10. *Чабан И.А.* К вопросу о нелокальной диффузионной теории распространения волн в сильновязких жидкостях // Акуст. журн. 1980. Т. 26. № 2. С. 288–292.
11. *Кельберт М.Я., Чабан И.А.* Релаксация и распространение импульсов в жидкостях // Механика жидкости и газа. 1986. № 5. С. 153–160.
12. *Kivelson D., Kivelson S.A., Zhao X., Nussinov Z., Tarjus G.* A thermodynamic theory of supercooled liquids // Physica A. 1995. V. 219. №1–2. P. 27–38.