

Masterlignings-modeller

af

Glasovergangen.

Termisk-Mekanisk Relaksation

Specialerapport udarbejdet af:

Johannes K. Nielsen

Klaus Dahl Jensen

Vejledere:

Jeppe C. Dyre og Jørgen Larsen

TEKSTER fra

IMFUFA

ROSKILDE UNIVERSITETSCENTER
INSTITUT FOR STUDIET AF MATEMATIK OG FYSIK SAMT DERES
FUNKTIONER I UNDERVISNING, FORSKNING OG ANVENDELSER

IMFUFA, Roskilde Universitetscenter, Postbox 260, 4000 Roskilde.

MASTERLIGNINGSMODELLER AF GLASOVERGANGEN
— TERMISK-MEKANISK RELAKSATION.

Af: Klaus Dahl Jensen & Johannes Kristoffer Nielsen

Vejledning: Jeppe C. Dyre & Jørgen Larsen

IMFUFA text nr. 303/95

150 sider

ISSN 0106-6242

Abstrakt

En velkendt halvmikroskopisk model (EME) af underafkølede væsker baseret på regionsantagelsen og masterligningen opstilles fra et fænomenologisk afsæt. EME diskuteres i sammenligning med termiske relaksationsforsøg. Et nyttigt udtryk for den frekvensafhængige varmekapacitet udledes. Modellen fitter middelrelaksationsfrekvensens temperaturafhængighed for svage væsker, men kan ikke samtidigt fitte formen på den frekvensafhængige varmekapacitet. En mere generel model EVME, som kan sammenfatte mekanisk og termisk relaksation foreslås og undersøges i lyset af nye målinger. Modellen kan simulere en forskydning imellem mekaniske og termiske relaksationstider, som observeres eksperimentelt. Et generelt udtryk for den komplekse responsmatrix for "separable" masterligninger udledes.

Forord

Den foreliggende tekst er den redigerede udgave af en specialerapport (indleveret til bedømmelse i marts 1995), udarbejdet i forbindelse med Johannes Kristoffer Nielsens (JKN) og Klaus Dahl Jensens (KDJ) speciale i teoretisk fysik. Arbejdet lever op til bestemmelserne vedrørende internt-faglige projekter i studieordningen for fysikuddannelsen på RUC. For JKN har rapporten herudover tjent som modul-3 projektrapport på matematikuddannelsen.

Arbejdet har strukket sig over de to semestre i 1994. Dog har JKN været igang med projektet i 3 semestre. Fysikvejlederen Jeppe C. Dyre har været hoved-vejleder for projektet, mens Jørgen Larsen først er koblet på som matematikvejleder i efteråret 1994.

Under projektarbejdet har JKN især beskæftiget sig med den teoretiske del; det vil sige opstilling af af modeller, matematisk behandling af disse, samt indlejring af modellerne i relevant matematisk/fysisk teori. KDJ har især arbejdet med parameterisering og afprøvning af modellerne; det vil sige "kortlægning" af modelfunktionernes parameterafhængighed, fremstilling og implementering af algoritmer til parameteroptimering, samt bearbejdning og tolkning af testresultater.

Vi vil gerne rette en tak til Jeppe C. Dyre og Jørgen Larsen for dygtig vejledning (på hver deres måde), og Niels Boye Olsen og Tage Emil Christensen, for at have bidraget med altid meget relevante kommentarer og spørgsmål.

Formål med arbejdet og problemformulering

Hensigten med arbejdet er at undersøge, om masterlignings-modeller er i stand til, kvantitativt, at reproducere eksperimentelle resultater, og om de er egnede til at bibringe os forståelse af glasovergangen, og sammenkæde glasovergangens fænomenologiske aspekter.

Ekspérimentalfysikere på RUC er dels interesserede i modeller, som kan forbinde forskellige typer målinger, og dels i om disse modeller afspejler nogle bestemte adhoc-love (Se afsnit 1.2.1), som i høj grad bliver brugt inden for feltet underafkølede væsker.

Specielt er formålet at undersøge EME dybtgående. Vi forsøger desuden at lave en udbygning af EME modellen med henblik på at sammenkæde forskellige typer målinger. Det står på forhånd klart, at hvis man vil lave en sådan udbygning, må man skele til, hvilke fænomenologiske aspekter man

vil indfange. Nu interesserer fysikerne på RUC sig meget for mekaniske responsfunktioner. Derfor forsøger vi os med en model hvor der er håb om at sammenkæde mekanisk relaksation med varmekapacitetsmålinger.

Hensigten med at lave et kombineret matematik- og fysikprojekt er blandt andet, at man ved at fokusere direkte på den matematiske teori bliver tvunget til at overveje modellernes teoretiske placering. Man kan stille spørgsmål som for eksempel: Hvilke dele af teorien er rene matematiske resultater, hvilke dele er (fysisk begrundede) generelle postulater og hvilke dele er empirisk viden? En anden fordel ved at inddrage den matematiske teori i et fysikspeciale er, at vi får bedre overblik og dermed kan rationalisere metoderne. En ulempe ved det kombinerede projekt er, at selve rapportskrivningen bliver en skizofren oplevelse. Se nedenfor i "formål med rapporten".

Problemformulering

Problemformuleringen har i sidste fase af projektarbejdet haft følgende ordlyd:

1. Hvad er det delvist teoretiske, og delvist fænomenologiske fundament for EME? Er det tilfredsstillende?
2. Hvilke kvalitative/ kvantitative aspekter af glasovergangen indfanger EME, og hvilke aspekter indfanger EME ikke? Herunder: Hvad kan vi overhovedet forvente af modellen? Og hvor er den direkte forkert?
3. Kan EME modellen fittes til målte værdier af den frekvensafhængige varmekapacitet $c(s)$? Hvis nej: Hvad er det for egenskaber (matematiske/fysiske) som forhindrer det?
4. Hvad skal vi forlange af en eventuelt udvidet model? Hvordan skal vi teste den? (Nu har vi lavet EVME, så spørgsmålet er mest, om denne nye model virker, og hvilke kriterier vi skal bedømme den efter.)
5. På baggrund af det vi har lavet, har vi da nogen tro på masterligningstilgangens fremtid?

Spørgsmål 1) lægger op til en udledning af masterligningen, til en diskussion af, hvad man kan forlange af fænomenologiske modeller i dette felt (underafkølede væsker), og en placering af EME i forhold til andre modeller.

Spørgsmål 2) lægger op til, at vi gør os klart hvad vi vil tage modellen til indtægt for (for eksempel om vi synes, at EME kan tages til indtægt for

forudsigelse af kompressibiliteten). Vi kan støtte os til litteratur (specielt af Jeppe Dyre), udover vores egen analyse.

Spørgsmål 3) kræver, at vi laver en fremstilling, hvor det står klart hvordan parametrene påvirker modellens forudsigelser om responsfunktioner og relaxationstider. Det bør vægtes rimeligt kraftigt, fordi der ligger meget arbejde her, og fordi svaret er et egenligt videnskabeligt resultat.

Spørgsmål 4) skal sikre, at der bliver en linie i diskussionen. Der er mange ting man kan prøve, og der er mange eksperimenter, som kan tages i betragtning. Det er vigtigt at tænke over, hvordan vi bruger vores begrænsede ressourcer på noget relevant.

Formål med rapporten

Rapporten har tre ærinder. Dels skal den fremlægge vores resultater ud fra et kriterium om, hvad der er interessant rent forskningsmæssigt. Dels skal den fungere både som fysikspeciale og matematikprojekt. Det første ærinde trækker i retning af en kort rapport, og de to andre tilsammen kræver en uddybning af visse punkter. Der er en konflikt her.

Matematikdelen for sig kræver en forsvarlig matematisk tilgang til de centrale områder i projektet. Det vil blandt andet sige etableringen af masterligningen i termer af "stokastiske processer" og udledning af FD-teoremet med afsæt i stokastiske processer. Det er ikke muligt at gennemgå al den teori der anvendes, og det kan heller ikke være meningen med et modelbygger projekt. Vi bruger teorien om Laplace-transformationer, som er en standardmetode inden for området, uden at etablere den matematiske baggrund.

Som teoretisk fysikspeciale kræver rapporten en introduktion til den teori (statistisk fysik), der bliver brugt i arbejdet. Denne introduktion ville være væsentligt mere kortfattet i et rent fysikspeciale, end den rent faktisk er i denne rapport.

Begge projekterne kræver naturligvis en stillingtagen til, hvorfor vi laver det arbejde, som vi gør. Men specielt i forbindelse med modelbyggerprojektet skal man overveje, hvordan matematikken bruges i den givne sammenhæng, og hvad formålet med at lave en fysisk model i det hele taget er. Matematikdelen skal yderligere indeholde en omtale af den kontakt, som vi har haft med eksperimentalfysikerne på IMFUFA.

Begge projekterne kræver en opridsning af de fænomenologiske kendsgerninger omkring glasovergangen, samt en beskrivelse af de modeller/teorier som er blevet forsøgt på området hidtil.

Læsevejledning og målgruppe

For at det selvstændige arbejde, som vi har lavet, og som berettiger projektet til at fungere som fysikspeciale, ikke skal drukne i gennemgang af basal teori, har vi fremhævet selve resultaterne i abstraktet.

Rapporten er, naturligvis, primært skrevet til bedømmerne. Men den starter fra bunden i både matematisk, fysisk-fænomenologisk og fysisk-teoretisk henseende, så den vil kunne læses af enhver matematik eller fysikstuderende, som er virkelig interesseret i underafkølede væsker og stokastiske processer.

Hvis man er interesseret i at læse om energimasterligningen, analysen af denne, samt opstillingen og analysen af energi-volumen-masterligningen, som altsammen er det egentlige fysik-indhold i rapporten, kan man læse følgende kapitler og afsnit 1.1, 3, 4 samt 6. Dette kræver imidlertid, at man har et vist overfladisk kendskab til statistisk fysik, og en — skal vi sige — uimponeret indstilling til matematiske formler i det hele taget.

Hvis man derimod er interesseret i stokastiske processer som matematisk disciplin, kan man bruge kapitel 2 og 5 som en kortfattet introduktion, som dog er meget snæver, idet den går meget direkte efter eet mål: At etablere den teori, som er nødvendig for at behandle masterligningsmodeller.

Hvis der er ting i teksten, som er særligt vigtige for linien i projektet, markerer vi det med en tyk prik “●”, og hvis der er interessante emner, som ikke er væsentlige for linien i projektet, er de ofte skrevet inde i en kasse.

Bagest i rapporten er der et (ufuldstændigt) stikordsregister, som måske kan være en hjælp for den læser som skimmer rapporten.

Der er 3 appendices, som egentlig er relevante for den omtalte linie i rapporten. Appendix A er en nyskabelse, som vi er lidt usikre på, og som derfor er endt som appendix. De to resterende appendices er standardstof, som i og for sig er vigtigt for linien i rapporten, men som ikke kan stå der, fordi det ser for trivielt ud.

Indhold

Forord	i
Formål med arbejdet og problemformulering	i
Problemformulering	ii
Formål med rapporten	iii
Læsevejledning og målgruppe	iv
1 Introduktion til Glasovergangen	1
1.1 Fænomenologisk beskrivelse	1
1.1.1 Underafkøling	3
1.1.2 Relaksation og viskositet	3
1.1.3 Eksempler på relaksationsprocesser	5
1.1.4 Responsfunktioner i tids- og frekvens-billedet	8
1.2 Relaksationsmodeller for viskose væsker	12
1.2.1 Empiriske lovmæssigheder	12
1.2.2 Modeller	16
1.3 Hvorfor modellere glasovergangen?	23
1.3.1 Hvad er det for en type modeller vi arbejder med?	23
1.3.2 En models berettigelse	24
2 Stokastiske processer A	27
2.1 Definition af stokastiske processer.	27
2.1.1 Korrelationer	29
2.2 Markov-processer	30
2.3 Masterligningen	32
2.4 Fysiske systemer.	34

3 Energi Masterligningen EME	41
3.0.1 Baggrund	41
3.1 Opstilling af model	42
3.1.1 Fænomenologisk afsæt	42
3.1.2 Strukturelle enheder - regionsantagelsen	45
3.1.3 Karakterisering af mikrotilstandene for regionen	47
3.1.4 Fastlæggelse af dynamikken	50
3.2 Udledning af ligning for den komplekse varmekapacitet	54
3.3 Sammenligning af modelfunktionen med måledata	60
3.3.1 Modelfunktionens parametre	60
3.3.2 Fastsættelse af parametersættet	64
3.3.3 Sammenligning med empiriske love	72
3.3.4 Opsamling på EME	74
4 Termisk-mekanisk relaksation: EVME	79
4.1 Opstilling af EVME-modellen	79
4.1.1 Basale antagelser i EVME	80
4.1.2 Motivation for overgangssintensiteter	82
5 Stokastiske processer B	87
5.1 Lineær responsteori - set fra statistisk fysik	87
5.2 Løsning af masterligning med seperable W 'er	92
5.3 Opsamling: relevante responsfunktioner i EVME	93
5.3.1 Generaliserede termodynamiske relationer	96
6 Fortolkning og afprøvning af EVME	101
6.1 Muligheder i modellen og fortolkning af modellen	101
6.1.1 Fortolkning af modellen.	102
6.2 Procedure for afprøvning af EVME	104
6.2.1 Ligevægt — 0-frekvens	105
6.2.2 EVME i frekvensbilledet	111

INDHOLD

vii

7	Diskussion og konklusion	119
	Konklusion	124
8	Kildeliste	127
	Stikord	132
A	Teoretisk argument for regionsantagelsen.	135
B	Kanonisk ensemble	139
C	Ligevægtsfordeling for system i ligevægt med et varme/volumen-reservoir.	141

Kapitel 1

Introduktion til Glasovergangen

1.1 Fænomenologisk beskrivelse

Glasovergang finder sted når en væske *underafkøles* tilstrækkelig dybt; det vil sige: Når den, uden at krystallisere, afkøles til en temperatur passende langt under dens smeltepunkt. Ved nedkølingen bliver væsken mere og mere viskos, indtil den ved glasovergangstemperaturen T_g ender med at størkne til en fast (amorf) substans, kaldet en *glas*. Inden for den eksperimentelle observationstid ophører "væsken" på dette stadium med at flyde — det vil sige: En påtrykt shearspænding medfører ikke nogen observerbar forskydning i materialet — og fremtræder derfor som et fast stof ved temperaturer under T_g . Betegnelsen "fast stof" er dog i denne forbindelse relativ, idet glassen stadig udviser egenskaber som en viskos væske, når blot den eksperimentelle tidsskala bliver forlænget tilstrækkeligt — i hvert fald for temperaturer der er tilpas høje, til at disse væskeegenskaber lader sig iagttage eksperimentelt. I praksis finder man, at viskositeten i underafkølede væsker udviser en så voldsom temperaturafhængighed at den nødvendige observationstid bliver håbløst lang, når temperaturen kommer ned under T_g). Med et eksperiment som det ovenfor skitserede, kan observationstiden sættes lig med den tid som nedkølingen tager.

Omvendt er det også muligt at få en given væske til at udvise faststofegenskaber ved en hvilken som helst temperatur, på en passende lille eksperimentel tidsskala. Der er imidlertid grænser for hvor lille (eller hvor stor) en tidsskala kan gøres når den skal være praktisk anvendelig til fysiske målinger. Eksperimentelle observationstider ligger gerne et sted i omegnen

af 10^{-2} s (plus/minus et par størrelsesordener), og for typiske "laboratorieglassdannere" er konsekvensen at glasovergangen foregår ved viskositeter der er så høje at de kun kan opnås ved underafkøling, i reglen omkring 10^{13} Pa s [Jäk 86,2]. I princippet er underafkøling således ikke en absolut betingelse for glassdannelse, men snarere en praktisk-eksperimentel forudsætning for at overgangen lader sig observere i laboratoriet.

De fleste, muligvis alle stoffer på væskeform er i stand til at danne glasser, forudsat nedkølingen, i det kritiske temperaturområde omkring smeltepunktet, foregår tilstrækkelig hurtigt til at krystallisation undgås. Foruden de forskellige blandinger af organiske oxider som i daglig tale benævnes "glas", kan som eksempler nævnes organiske polymerer, ioniske glasser og metalliske glasser [Gol 69] [Bra 85].

Det kunne umiddelbart forekomme nærliggende at associere glasovergangen med en egentlig termodynamisk faseovergang. Det ligger imidlertid fast, at den eksperimentelt observerede glasovergang *ikke* er af termodynamisk karakter [Jäk 86,2], som det fremgår af følgende generelle observationer: overgangstemperaturen ligger ikke fast, men afhænger af nedkølingshastigheden; selve overgangen er ikke "skarp", men sker over et temperaturinterval; overgangen er irreversibel idet kurverne for eksempelvis entalpi og volumen udviser hysteresese ved køling og derpå følgende opvarmning henover T_g .

På trods af disse kendsgerninger er der i tidens løb fremkommet forskellige teorier, som forudsiger en hypotetisk faseovergang der skulle finde sted ved en temperatur *under* T_g (se f.eks [Gib 58]). Disse spekulationer er i høj grad motiveret af det såkaldte *Kauzmann-paradoks* [Kau 48], som går ud på at den eksperimentelt målte entropi for den underafkølede væske, ved ekstrapolering forbi T_g , synes at skære krystalentropi-kurven ved en endelig temperatur T_K (typisk er $T_K \approx T_g - 50\text{K}$ [Ada 65]); ved $T < T_K$ skulle glassen altså have en *lavere* entropi, end krystaltilstanden ved samme temperatur — dette er, kort fortalt, paradokset. Eksistensen af en faseovergang i nærheden af T_K ville i princippet løse problemet. Imidlertid er sådanne spekulationer rent akademiske, på grund af de enormt lange observationstider, som er nødvendige for udforskning af dette temperaturområde; det kan sågar dreje sig om tidslængder der overstiger universets anslåede alder [Jäk 87].

Da glasovergangen er kinetisk og ikke termodynamisk, er det den almindelige opfattelse, at et stof i glastilstanden har sine strukturelle og dynamiske egenskaber tilfælles med underafkølede, viskose væsker, snarere end med faste stoffer i deres krystallinske form. Af disse grunde, og eftersom underafkøling sædvanligvis (i eksperimentel sammenhæng) er en forudsætning for glassdannelse, vil den følgende gennemgang tage udgangspunkt i selve underafkølingsfænomenet.

1.1.1 Underafkøling

Når en væske bringes til at krystallisere, foregår dette under en pludselig varmeafgivelse, svarende til at der sker en diskontinuert ændring i væskens volumen V (og entropi S) og entalpi H , i det øjeblik dens molekyler "falder ned i" den krystallinske konfiguration. Samtidig ophører stoffet naturligvis med at være en væske idet molekylerne nu sidder bundet i et krystalgitter. Mange væsker lader sig imidlertid med større eller mindre lethed bringe ned under smeltepunktet T_m uden at krystallisere; T_m passerer under nedkølingen men ingen diskontinuerte ændringer med hensyn til H og V observeres, og væsken er fortsat på flydende form.

For nogle stoffers vedkommende, f.eks glycerol, er det en vanskelig og kompliceret affære at få krystallisationen til at ske; sådanne stoffer lader sig naturligvis let underafkøle. Også i deres underafkølede tilstand er de yderst stabile overfor krystallisation og udgør som sådan taknemmelige studieobjekter, f.eks i forbindelse med studiet af glasovergangen. Andre materialer skal, for at underafkøles, bringes meget hurtigt forbi T_m ; eksempelvis kræves for mange metaller kølehastigheder på $10^4 - 10^6$ K/s [Bra 85].

1.1.2 Relaksation og viskositet

Ved en pludseligt indtrædende forandring af (f.eks) temperatur eller tryk i en viskos væske, observerer man at af H , V eller evt andre målte størrelser ikke går i øjeblikkelig ligevægt: Der indtræder en tilsyneladende diskontinuert forandring, hvorefter de betragtede egenskaber undergår en gradvis tidslig variation, således at de efterhånden konvergerer asymptotisk mod deres nye ligevægtsværdier — man siger at de *relakserer*. Generelt forstår man ved et systems relaksation, den tidsafhængige ændring af en vilkårlig egenskab, indtrædende efter (og som følge af) en perturbation af systemet.

Man kunne (jvf det ovenstående) strengt taget skelne mellem to typer relaksation: Perturbationen (lad os f.eks antage at det drejer sig om en lille temperaturforøgelse) giver anledning til at gittervibrationerne i stoffet absorberer energi ved at øge deres amplitude. Denne proces forløber imidlertid over et tidsinterval som må være sammenligneligt med den reciproke gittersvingningsfrekvens, altså af størrelsesorden 10^{-12} s [Bra 85], hvilket er alt for kort et tidsrum til at spille nogen rolle på en eksperimentel tidsskala. Efter denne hurtige ændring indtræder en betydeligt langsommere som skyldes forandringer i væskens molekyllære konfiguration. Dette kaldes *konfigurationel* relaksation — men da det vibrationelle bidrag i forhold til enhver eksperimentel tidsskala går i øjeblikkelig ligevægt, vil vi kun betragte den

konfigurationelle relaksation som et egentligt relaksationsbidrag.

Relaksationsfunktionen

Til at karakterisere en given relaksationsproces indføres *relaksationsfunktionen* $\phi(t)$: Den defineres for en perturbation givet ved en stepfunktion, altså på formen:

$$\vartheta(t) = \begin{cases} \vartheta_0 & , t < t_0 \\ \vartheta_1 & , t > t_0 \end{cases}$$

hvor $\vartheta(t)$ (også kaldet *stimulus*) kan være tryk, temperatur, elektrisk feltstyrke eller en anden makroskopisk, fysisk størrelse. Idet *responset* på stimulus betegnes $\gamma(t)$ (feks. entalpi, volumen eller dielektrisk forskydning) er relaksationsfunktionen givet ved:

$$\phi(t) = \frac{\gamma(\vartheta_1, t) - \gamma_\infty(\vartheta_1)}{\gamma_0(\vartheta_1) - \gamma_\infty(\vartheta_1)} \quad (1.1)$$

hvor $\gamma_\infty(\vartheta_1)$ er ligevægtstilstanden for $\vartheta = \vartheta_1$ og $\gamma_0(\vartheta_1)$ er responset lige efter perturbationen, og umiddelbart efter den vibrationelle ligevægt er indtrådt. Det ses at $\lim_{t \rightarrow t_0} \phi(t) = 1$ og $\lim_{t \rightarrow \infty} \phi(t) = 0$, uanset om γ er en voksende eller en aftagende funktion af ϑ .

Definition af middelrelaksationstiden

Vi vil desuden indføre en karakteristisk tid til at angive hvor hurtigt en relaksationsproces forløber; vi definerer først *relaksationsintensiteten*:

$$P(t) = \frac{d}{dt}(1 - \phi(t)) = -\frac{d\phi}{dt}$$

Middelrelaksationstiden τ kan så defineres ved:

$$\tau = \int_0^\infty dt t P(t)$$

Efter indsættelse af ovenstående udtryk for $P(t)$ får vi ved at integrere partielt:

$$\tau = - \int_0^\infty dt t \frac{d\phi}{dt} = \int_0^\infty dt \phi(t) - [t\phi(t)]_0^\infty = \int_0^\infty dt \phi(t)$$

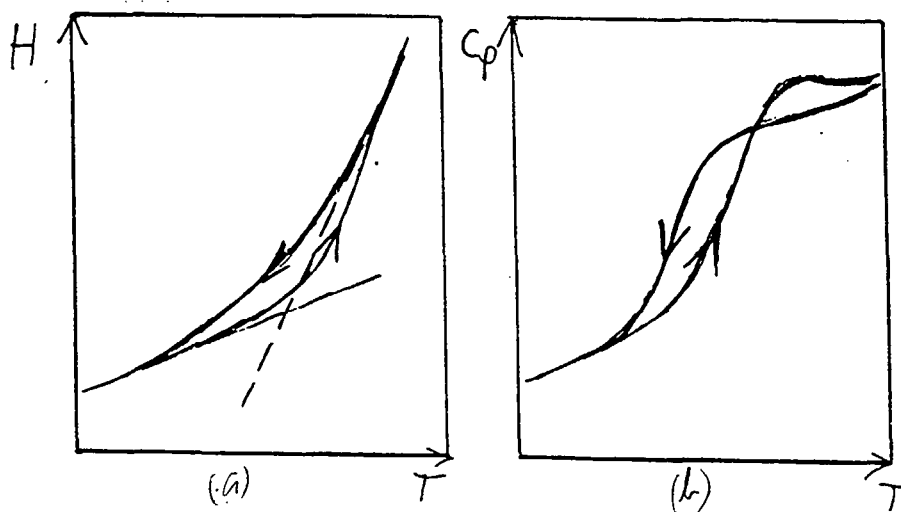
hvor det sidste lighedstegn forudsætter at $\phi(t) = o(t^{-1})$ i grænseovergangen $t \rightarrow \infty$. Brawer når, ved en noget mere omstændelig udledning, frem til den

samme definition af τ som integralet af erlaksationsfunktionen [Bra 85]. Eftersom konfigurationsomstrukturering nødvendigvis foregår ved en eller anden form for molekylær diffusion, er det en nærliggende formodning at væskens shearviskositet, $\eta = \sigma/\gamma$ (hvor σ er shearspændingen og γ forskydningsraten) også må være et mål for, hvor lang tid sådanne omstruktureringer tager. Dette holder også fint stik i praksis [Sch 90]; idet vi betegner middelrelaksationstiden med τ , har vi med god tilnærmelse proportionaliteten:

$$\tau \simeq C\eta \quad (1.2)$$

Konstanten C afhænger af, hvilken størrelse der måles [Bra 84]; τ er således ikke i almindelighed den samme for entalpi- og volumenrelaksation, eksempelvis.

1.1.3 Eksempler på relaksationsprocesser



Figur 1.1: Typiske forløb af entalpi og varmfylde under nedkøling. [Kau 48]

Figur 1.1,a viser et typisk entalpiforløb for nedkøling af en væske, idet den øverste kurve mellem T_m og T_g repræsenterer den underafkølede væske. Entalpiforløbet er i dette interval reproducerbart (reversibelt) dvs uafhængigt af materialets termiske historie, idet kølings- eller opvarmningshastigheden her er lav nok til at systemet hele tiden når at relaksere, og således holdes tæt på stabil ligevægt. Det kan umiddelbart forekomme selvmodsigende at tale om stabil ligevægt for en underafkølet væske, eftersom den fri energi er lavere

i krystaltilstanden; men faktisk er væsken stabil over for krystallisation når den først er bragt ned under en vis temperaturgrænse, uden at have dannet krystalkim. I hvert fald ud fra en fænomenologisk betragtning, opfører den underafkølede væske sig under disse omstændigheder som en væske i termodynamisk ligevægt; man benytter også termen *metastabil ligevægt* om denne ikke-termodynamiske ligevægtstilstand.

Som det ses har entalpiens væskelinie en noget større hældning end krystalinien, den underste kurve til venstre for T_m , hvilket er typisk for næsten alle kendte stoffer [Bra 85] (der findes dog undtagelser, f.eks SiO_2). Dette skyldes at den mikroskopiske væskestruktur ændres med temperaturen; ved opvarmning brydes f.eks molekulære bånd så de molekulære koordinationsantal mindskes, hvilket giver et bidrag til ændringer i volumen og potentiel energi som ikke findes i krystallen. Her er der kun gittervibrationerne som absorberer/afgiver varme ved at øge/mindske deres amplituder.

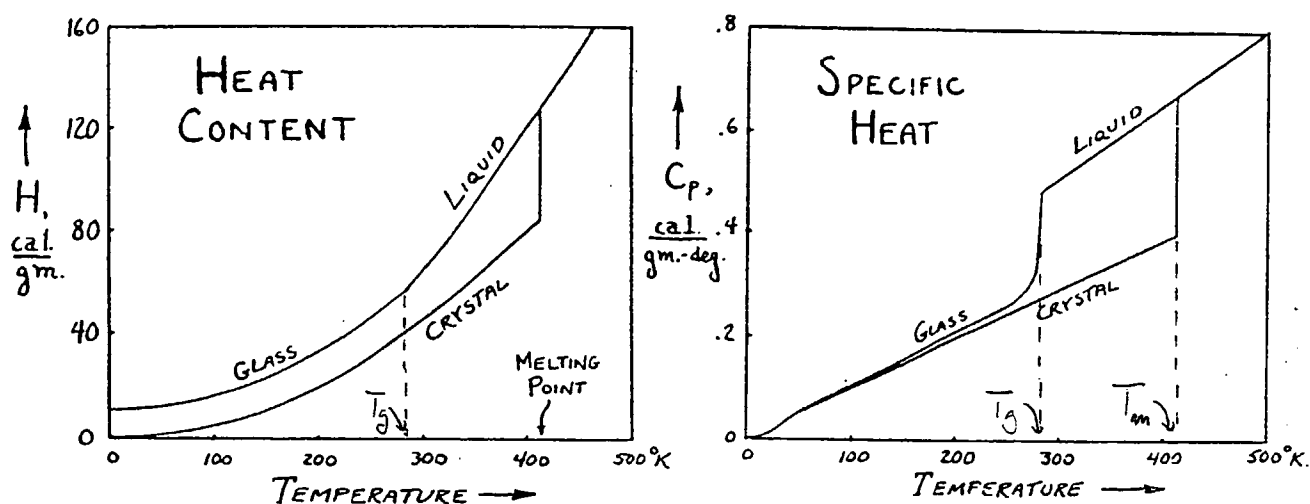
Ved $T = T_g$ ses kurven at bøje af fra væskelinien og fortsætte sit forløb tilnærmelsesvis parallelt med krystalinien. Forklaringen er at viskositeten og dermed relaksationstiden under T_g har nået et niveau hvor entalpien ikke længere kan nå at relaksere inden for den eksperimentelle observationstid. Den undrafkølede væskes konfigurationelle frihedsgrader er med andre ord "indefrosne" så det kun er de vibrationelle der indvirker på målingerne ved temperaturer under T_g . Dette forklarer hvorfor T_g ikke ligger fast men afhænger af kølehastigheden; ved langsommere nedkøling observeres således en lavere T_g og omvendt.

Som illustreret på figur 1.1,b svarer ændringen af entalpikurvens hældning ved T_g til et drastisk fald i stoffets varmekapacitet (her "den øjeblikkelige", isobare varmekapacitet $C_p(T) = (dH/dT)_p$). Det ses at glasvarmefylden kun er en smule større end krystalvarmefylden.

Figur 1.1, kunne akkurat ligeså godt siges at fremstille det kvalitative nedkølingsforløb for densiteten $\rho \propto V^{-1}$ og den termiske ekspansionskoefficient $\alpha_p(T) \propto (dV/dT)_p$ for den underafkølede væske sammenholdt med krystaltilstanden. Forklaringen på kurveforløbene ville svare til hvad der allerede er sagt om entalpi og varmefylde, bortset fra at der her er tale om volumenrelaksation. Glasovergangen finder sted når volumenrelaksationstiden bliver sammenlignelig med observationstiden og kendetegnes ved at V-kurven ændrer hældning over et temperaturinterval, svarende til et fald i α_p . Imidlertid er relaksationstiderne som nævnt ikke helt de samme for entalpi og volumen, så T_g afhænger af hvilken størrelse der måles.

Hysteresese

Vi har hidtil beskrevet glasovergangen kvalitativt via de ændringer i H og V som man kan observere under *nedkøling* af en væske. Ved *opvarmning* gennem overgangsområdet viser det sig at disse størrelser ikke følger de samme forløb som ved nedkølingen; glasovergangen er med andre ord irreversibel, hvilket i sig selv er et væsentligt argument for glasovergangens kinetiske natur. Som eksempel på denne hystereseeffekt er på figur 1.2, a-b vist typiske



Figur 1.2: H og C_p under nedkøling og opvarmning mellem temperaturerne T_1 og T_2 .

opvarmnings- og nedkølingsforløb af H og C_p idet pilene angiver temperaturændringens retning og $T_1 < T_g < T_2$. Omkring T_g begynder entalpiens nedkølingskurve $H_1(T)$ at divergere fra ligevægtskurven, dvs "væskelinien" $H_v(T)$ som man ser på figur 1.2, a. Ved fortsat køling konvergerer $H_1(T)$ mod en ny ligevægtskurve, "glaslinien" $H_g(T)$ hvor de konfigurationelle frihedsgrader er indefrosne; glassen relaxerer ganske vist stadig ved lave temperaturer, men da $\tau \gg$ observationstiden er den eksperimentelle tid for kort til at man observerer det.

Ved genopvarmning til $T \approx T_g$ bliver entalpiens fortsatte relaxsation mod $H_v(T)$ igen målelig; resultatet er at opvarmningskurven $H_1(T)$ divergerer fra $H_1(T)$ indtil skæringspunktet $H_1(T) = H_v(T)$. Til højre for skæringspunktet løber kurverne sammen igen.

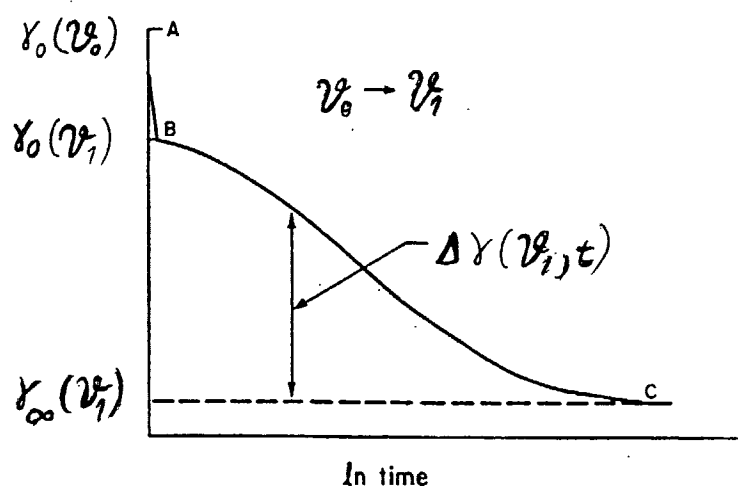
Hysteresen bliver mere udtalt jo langsommere opvarmningen sker. Ved lange opvarmningstider kan man ligefrem observere at entalpien *falder*, således at

den resulterende varmekapacitet i et temperaturinterval under opvarmningen bliver mindre end den tilsvarende krystalvarmekapacitet — altså at det konfigurationelle bidrag til C_p bliver negativt.

1.1.4 Responsfunktioner i tids- og frekvens-billedet

I stedet for de hidtil omtalte forløb med opvarmning og/eller nedkøling af en væske, kan glasovergangen studeres ved såkaldte relaksationseksperimenter hvor en underafkølet væske i metastabil ligevægt perturberes, f.eks. med en pludselig temperaturændring fra T_0 til T_1 ; væsken fastholdes derefter isotermt på T_1 . Med tiden vil entalpi og volumen relaksere mod deres nye ligevægtsværdier.

I en mere generel begrebsramme betragter vi, som da vi indførte relaksationsfunktionen, det generaliserede *stimulus*, ϑ og det generaliserede *respons* γ ; på figur 1.3 ses kurven for et typisk relaksationsforløb, hvor $\gamma(\vartheta)$ er en voksende funktion af ϑ . Det første (lodrette) stykke af kurven, $A \rightarrow B$,



Figur 1.3: Tidsafhængigt respons efter perturbationen $\delta\vartheta = \vartheta_1 - \vartheta_0$. [Bra 84]

repræsenterer den hurtige, vibrationelle del af responset mens resten af forløbet viser den konfigurationelle relaksation, svarende til at man for meget korte observationstider, $t \ll \tau$, måler responset for glastilstanden, idet kun de vibrationelle frihedsgrader når at komme i ligevægt; med $t \gg \tau$ observeres derimod den underafkølede væskes ligevægtstilstand.

For et stimulus givet ved en stepfunktion, defineres den *tidsafhængige re-*

sponsfunktion $R(t)$ ved:

$$R(t) = \frac{\delta\gamma(\vartheta, t)}{\delta\vartheta} = \frac{\gamma(\vartheta_1, t) - \gamma_0(\vartheta_0)}{\vartheta_1 - \vartheta_0}$$

hvor $\gamma_0(\vartheta_0)$ er responset inden systemet perturberes, til tiden $t = 0$ (vi kommer med en noget mere generel definition af $R(t)$ i underafsnittet om lineær responsteori, se ligning (1.4)). Responset kan, jvf. figur 1.3, skrives som summen af en konfigurationel og en vibrationel komponent, $\gamma(\vartheta, t) = \gamma_{vib}(\vartheta) + \gamma_{kon}(\vartheta, t)$. Responsfunktionen er altså separabel:

$$R(t) = R_{vib} + R_{kon}(t)$$

hvorfor den konfigurationelle responsfunktion kan udtrages af eksperimentelle data, simpelthen ved subtraktion af R_{vib} , naturligvis forudsat at denne er kendt i det aktuelle ϑ -område. Relationen mellem $R_{kon}(t)$ og den tidligere indførte relaksationsfunktion $\phi(t)$ er:

$$\phi(t) = 1 - \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{\gamma_1 - \gamma_0(\vartheta_1)} R_{kon}(t)$$

Generelt må man antage at viskositeten, og dermed relaksationstiden, ændres med ϑ ; specielt udviser viskositeten i underafkølede væsker typisk en meget stærk afhængighed af temperaturen¹ — i det generelle tilfælde er responset $\delta\gamma(\vartheta, t)$ defor ulineært i $\delta\vartheta$. Vi kan dog antage, at når amplituden af perturbationen er passende lille, det vil sige så lille, at relaksationstiden kun ændres ubetydeligt, kan $\delta\gamma$ betragtes som værende tilnærmelsesvis lineær i $\delta\vartheta$, således at $R(t)$ og $\phi(t)$ kan regnes for uafhængige af perturbationsamplituden.

Lidt lineær responsteori

Den lineære responsteori er en generel teori for alle mulige typer af stimulus/responssituationer hvor udgangspunktet, som navnet siger, dog er at responset kan betragtes som *lineært*. Når dette er opfyldt, giver teorien mulighed for at beregne γ for vilkårligt ϑ , når man kender $R(t)$.

Dette er interessant, fordi man i eksperimentel sammenhæng som oftest benytter et harmonisk stimulus, da der er betydelige praktiske fordele forbundet hermed [Bir 85] [Chr 89]; i dette tilfælde svarer den eksperimentelle tidsskala

¹Eksempelvis er viskositeten $\eta(t)$ af glycerol for stuetemperatur og for en typisk glasovergangstemperatur henholdsvis $\eta(300K) = 1\text{Pas}$ og $\eta(185K) = 10^{12}\text{Pa}\cdot\text{s}$ [Bra 85]

omtrent til den reciprokke stimulusfrekvens, hvorfor "glasovergangen" observeres i omegnen af frekvensen $\omega \approx \tau^{-1}$.

Vi vil her kun redegøre for netop så meget af teorien, som vi skal bruge for at udlede relationen mellem den tidsafhængige responsfunktion for et stepstimulus og den frekvensafhængige responsfunktion for et harmonisk stimulus.

Hvis responset sker øjeblikkeligt, altså samtidig med stimulus, taler man om et passivt system [PVC 88]; men i det generelle tilfælde må man regne med en tidsforskydning mellem de to størrelser. Den generelle relation mellem et differentielt stimulus til tiden t' , $d\vartheta(t')$, og responset til tiden t , $d\gamma(t)$, udtrykkes derfor:

$$d\gamma(t) = R(t, t') d\vartheta(t') = R(t - t') d\vartheta(t') \quad (1.3)$$

hvor det sidste lighedstegn udtrykker at systemet antages *tidshomogent*, altså at proportionaliteten ikke afhænger af systemets aktuelle placering på tidsaksen, men kun af den tidlige forskydning mellem stimulus og respons. Af hensyn til kausaliteten må vi kræve at responsefunktionen opfylder:

$$R(t - t') = 0, \quad \text{for } t < t'$$

hvilket blot udtrykker at responset følger efter stimulus og ikke omvendt. Det samlede respons til tiden t finder vi ved at integrere bidragene fra hele systemets fortid, altså for t' løbende fra $-\infty$ til t :

$$\begin{aligned} \gamma(t) &= \int_{t'=-\infty}^{t'=t} R(t - t') d\vartheta(t') \\ &= \int_{-\infty}^t R(t - t') \dot{\vartheta}(t') dt' \\ &= \int_0^{\infty} R(\tau) \dot{\vartheta}(t - \tau) d\tau \end{aligned} \quad (1.4)$$

hvor vi for tidsforskydningen har indført notationen $\tau = t - t'$. Ligning (1.4) definerer den tidsafhængige responsfunktion $R(\tau)$ generelt.

Dimensionen af $R(\tau)$ afhænger af de aktuelle stimulus- og response-variable idet $\dim\{R\} = \dim\{\gamma\} / \dim\{\vartheta\}$; hvis vi lader $\vartheta(t')$ betegne en tilpas lille, påtvungen temperaturforandring, $\vartheta(t') = \delta T = T(t') - T_0$, og $\gamma(t)$ den ved processen tilførte energi, $\gamma(t) = \delta E = E(t) - E_0$, får responsefunktionen således dimension som varmekapacitet.

Vi tænker os nu et stimulus som for $t' < 0$ fastholdes på den konstante værdi $\vartheta = \vartheta_0$. Til tiden $t = 0$ perturberes systemet med en lille ændring af stimulus, $\delta\vartheta = \vartheta - \vartheta_0$, hvilket formelt udtrykkes ved hjælp af *Heaviside-stepfunktionen* $H(t)$:

$$\delta\vartheta(t) = \delta\vartheta_0 H(t)$$

hvor $H(T)$ er defineret ved:

$$H(t) = \begin{cases} 0 & \text{for } t < 0 \\ 1 & \text{for } t > 0 \end{cases}$$

og har den egenskab at dens differentialkvotient er Dirac's deltafunktion: $\dot{H}(t) = \delta(t)$; vi har så:

$$\begin{aligned} \delta\gamma(t) &= \int_0^{\infty} R(\tau) \delta\vartheta_0 \dot{H}(t - \tau) d\tau \\ &= \int_0^{\infty} R(\tau) \delta\vartheta_0 \delta(t - \tau) d\tau \\ &= R(t) \delta\vartheta_0 \end{aligned} \quad (1.5)$$

Hvis vi i stedet har et harmonisk stimulus, bliver responset frekvensafhængigt. Vi tænker os altså et stimulus givet ved realdelen af den komplekse funktion:

$$\delta\vartheta(t', \omega) = \delta\vartheta_0 e^{i\omega t'}$$

hvor $\delta\vartheta_0$ er den infinitesimale svingningsamplitude og ω er frekvensen. Det hertil svarende komplekse respons finder vi ved at indsætte $\delta\vartheta(t', \omega)$ i ligning (1.4):

$$\begin{aligned} \delta\gamma(t, \omega) &= \int_0^{\infty} R(\tau) \frac{\partial}{\partial t'} (\delta\vartheta_0 e^{i\omega t'}) d\tau \\ &= \delta\vartheta_0 i\omega \int_0^{\infty} R(\tau) e^{i\omega(t-\tau)} d\tau \\ &= \delta\vartheta_0 e^{i\omega t} s \int_0^{\infty} R(\tau) e^{-s\tau} d\tau \\ &= \delta\vartheta(t, \omega) s \int_0^{\infty} R(\tau) e^{-s\tau} d\tau \end{aligned} \quad (1.6)$$

hvor $s = i\omega$. Den komplekse responsfunktion $\tilde{R}(s)$ defineres ud fra ligning (1.6); den afhænger som det ses ikke af tiden men kun af frekvensen:

$$\tilde{R}(s) = \lim_{\delta\vartheta_0 \rightarrow 0} \frac{\delta\gamma(t, \omega)}{\delta\vartheta(t, \omega)} = s \int_0^{\infty} R(\tau) e^{-s\tau} d\tau \quad (1.7)$$

Denne relation betyder at man efter omstændighederne kan vælge at beskrive systemet i et frekvens- eller et tidsbillede, idet de respektive responsefunktioner føres entydigt over i hinanden ved Laplacetransformation (henholdsvis invers Laplacetransformation).

1.2 Relaksationsmodeller for viskose væsker

1.2.1 Empiriske lovmæssigheder

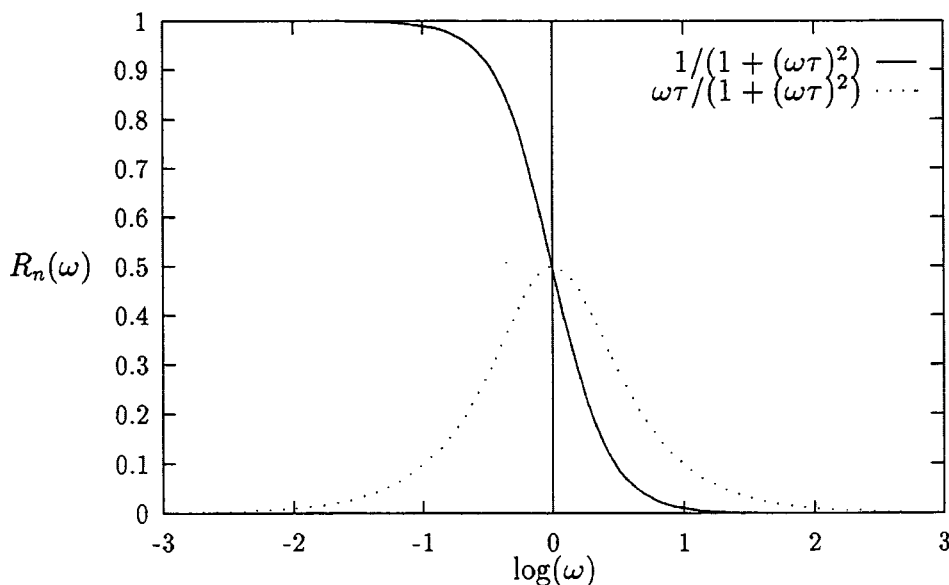
Relaksation i viskose væsker og glasser studeres ved observation af systemets reaktion, dets respons (jvf. forrige afsnit), på en perturbation. Resultatet af sådanne eksperimenter repræsenteres ofte ved relaksationsfunktionen $\phi(t)$ (se ligning (1.1)). I den følgende fremstilling af nogle hyppigt anvendte empiriske formler, vil vi gå ud fra at perturbationen består i en temperaturændring. Den simplest mulige antagelse om $\phi(t)$ er at den forløber som en aftagende eksponentialfunktion (Debye relaksation), svarende til en såkaldt Maxwell-model [Chr 89]:

$$\phi(t) = \exp(-t/\tau) \quad (1.8)$$

Den komplekse responsfunktion som svarer til denne type relaksation er simpel:

$$\tilde{R}_n(\omega) = (1 + i\omega\tau)^{-1} \quad (1.9)$$

Debye-responsfunktionen er plottet i figur 1.4. Bemærk at realdelen skærer



Figur 1.4: Den frekvensafhængige responsfunktion for et system med debye-relaksation med $\tau = 1$

den negative imaginærdel i losspeakfrekvensen.

Det er imidlertid karakteristisk [Jäc 87] for glasser og underafkølede væsker med høj viskositet, at relaksationens tidsafhængighed afviger stærkt fra den

eksponentielle form. For *infinitesimale* perturbationer — altså i det lineære regime — kan $\phi(t)$ imidlertid fremstilles empirisk som en superposition af eksponentielle termer:

$$\phi(t) = \sum_{i=1}^n a_k \exp(-t/\tau_i) \quad (1.10)$$

hvor a_k er vægtningsfaktorer og τ_i er individuelle relaksationstider [Sch 90]. Ofte benyttes en anden empirisk relation, kendt som Kohlrausch-William-Watts funktionen (KWW funktionen), der ligesom (1.10) kun fungerer ved infinitesimale perturbationsamplituder [Bra 84]:

$$\phi(t) = \exp[-(t/\tau)^\beta] ; \quad 0 < \beta \leq 1 \quad (1.11)$$

Denne relaksationsfunktion leder til (man kan ikke Laplacetransformere den analytisk) en frekvensafhængig responsfunktion, som for $\omega \rightarrow \infty$ er givet ved [Hun 93]: $R_n(\omega) \propto (i\omega)^{-\beta} = \omega^{-\beta} \exp(-i\pi\beta/2)$.

Relationerne (1.11) og (1.10) er empirisk forbundet derved, at små værdier af Kohlrausch-parameteren β , (1.11) svarer til et bredt spektrum af relaksationstider i (1.10) [Jäc 87]. Det er en erfarings sag at β ved høje viskositeter ($10^8 \text{ Pa s} < \eta < 10^{13} \text{ Pa s}$), i hvert fald for ikke-polymere glasdannere, er tilnærmelsesvis uafhængig af T [Bra 84], således at temperaturafhængigheden, stort set ligger i τ . Ved lave viskositeter finder man derimod at β vokser med temperaturen; ved $T > T_m$ er $\beta \simeq 1$, svarende til eksponentiel relaksation.

KWW kan fitte relaksationsfunktionen svarende til $C_p \gamma$ for glycerol [Bir 86], hvor γ er varmeledningsevnen, som er forudsat at være frekvensuafhængig. KWW kan derimod ikke fitte kompressibiliteten $\kappa_{S,n}$ for samme stof, men derimod nok den inverse responsfunktion, bulk-stivheden $K_{S,n}$ [Chr 94,2]. Det kan udlægges sådan, at relaksationsfunktionen for $c_p \gamma$ (som er en eftergivenhed) ligner relaksationsfunktionen for stivheden K_S mere end den ligner relaksationsfunktionen for eftergivenheden κ_S .

Der findes mange andre empiriske ligninger for ikke-eksponentiel relaksation, som man ind i mellem støder på i literaturen. En del af disse refererer direkte til frekvensdomænet (dvs. til en frekvensafhængig responsfunktion), som den udvidede Maxwell-model: $R_n \propto [1 + (i\omega\tau)^{-1} + q(i\omega\tau)^{-\beta}]^{-1}$ [Chr 94,2]. Denne og KWW formen har tilfælles, at responsfunktionen går som en potensfunktion i den uendelige frekvensgrænse [Chr 94 ,2]. Andre eksempler er Cole-Cole: $R_n(\omega) \propto [1 + (i\omega\tau)^\alpha]^{-1}$ og Cole-Davidson: $R_n(\omega) \propto [1 + i\omega\tau]^{-\beta}$. Disse relationer er fysisk umotiverede, men benyttes fordi de tillader analytisk generalisation af Debye-relaksation [Hun 93].

Empiriske relationer for relaksationstiden

En simpel, og hyppigt anvendt, ligning for relaksationstidens temperaturafhængighed er Arrheniusloven :

$$\tau = \tau_0 \exp(E_A/k_B T) \quad (1.12)$$

Den stammer egentlig fra reaktionskinetikken, hvor den beskriver reaktionsraten for et system, som skal passere en potentialbarriere for at overgå til en anden tilstand (en anden kemisk forbindelse); analogien bygger på, at også viskøst flow er en aktiveret proces [Sch 90], som derfor må kunne beskrives med en aktiveringsenergi, E_A . Angell har påvist at ligning (1.12) stort set holder stik for glasser som er relativt modstandsdygtige overfor strukturel reorganisering; disse glasser betegnes som *stærke* glasser [Ang 88]. *Svage* glasser, altså glasser med intermolekylære bindinger som lettere brydes, afviger derimod fra Arrhenius-formlen i større eller mindre grad.

Grafisk fremstilles temperaturafhængigheden af τ gerne i et såkaldt *Arrhenius-plot*, hvor $\log(\tau)$ eller $\log(\eta)$ plottes overfor $1/T$. For stærke glasser fås en ret linie, mens τ for svage glasser udviser en krumning, som det ses på figur 1.5. Et andet mål for "styrken" af en glas, er størrelsen af den relative konfigurationelle ligevægtsvarmekapacitet $\Delta C_p/C_p^{cryst}$, idet let nedbrydelige molekylstrukturer vil give sig udslag i store værdier af $\Delta C_p/C_p^{cryst}$ og vice versa [Ang 76] [Ang 88]; Arrhenius-opførsel af τ tyder altså i almindelighed på små værdier af ΔC_p . Der er imidlertid undtagelser fra denne regel, som f.eks glycerol med stor $\Delta C_p/C_p^{cryst}$ men relativt "stærk" $\tau(T)$ -opførsel [Sch 90].

Krumningen i Arrheniusplottet bliver ofte [Bra 84] fittet til den empiriske Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) lov:

$$\tau = \tau_0 \exp(E_A/(T - T_0)) \quad (1.13)$$

som kan tolkes sådan at aktiveringsenergien synes at vokse, når temperaturen falder. Udtrykket indeholder en temperatur T_0 , som typisk ligger 50-100 K under T_g [Jäc 87]. Ligning (1.13) fitter bedst til eksperimentelle observationer for stærke til middelstærke glasser, svage glasser har en, hidtil uforklaret, tendens til Arrhenius-opførsel i nærheden af T_g [Ang 88].

Ligning (1.13) har en matematisk singularitet ved $T = T_0 < T_g$ hvilket har givet anledning til en del spekulation om den eventuelle eksistens af en skarp faseovergang ved denne temperatur. Det er imidlertid netop ved lave temperaturer, at det bliver sværere at fitte Vogel Fulcher-loven. Spekulationer om betydningen af T_0 er og bliver spekulationer, fordi T_0 altid ligger uden for det eksperimentelt tilgængelige temperaturområde.

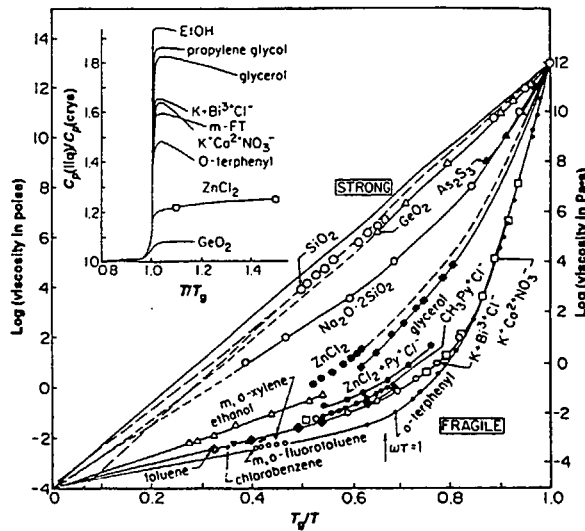


Fig. 4. Arrhenius plots of the viscosity data scaled by values of T_g from Fig. 3 and other sources showing the "strong-fragile" pattern of liquid behavior on which the liquid's classification of the same name is based. As shown in the insert, the jump in C_p at T_g is generally large for the fragile liquids and small for strong liquids, although there are a number of exceptions, particularly when hydrogen bonding is present. [From (36)]

Figur 1.5: Arrhenius-plot af viskositeten η for en række forskellige glasser. [Ang 95]

Som nævnt er VFT-loven en empirisk relation; der er intet "helligt" eller "kanonisk" ved den, og ifølge [Chr 94,1] kan relaksationstiden for svage glasser fittes lige så godt med en T^{-3} -lov: $\tau = \exp(E_A/T^3)$ som med VFT-loven.

Endelig skal nævnes det såkaldte temperatur-tids-ækvivalensprincip (TtP). TtP postulerer, at den normaliserede komplekse responsfunktion opfylder

$$R_n(\omega, T) = f(\omega\tau(T)) \tag{1.14}$$

eller ækvivalent hermed:

$$R_n(\log(\omega), T) = f(\log(\omega) + \log(\tau(T))) \tag{1.15}$$

hvilket betyder at responsfunktionen har samme form for alle temperaturer, når den plottes mod en logaritmisk frekvensakse; kurven bliver blot forskudt langs $\log(\omega)$ -aksen med et interval, som afhænger af temperaturen. Der er ikke noget teoretisk belæg for at TtP skulle være et universelt princip; nogle glasser opfylder princippet særdeles godt, andre ikke. Som de andre empiriske love tjener TtP til at holde rede på væsentlige træk ved underafkølede væsker.

Opsamling. Generelle karakteristika for viskose væsker og glasser er 1) Den non-eksponentielle tidsafhængighed af relaksationsfunktionen, ofte tolket som en bred fordeling af relaksationstider, 2) Relaksationstider der afviger i større eller mindre grad fra Arrhenius-formlen (1.12), tolket som en temperaturafhængig aktiveringsenergi.

1.2.2 Modeller

I mange glas-modeller forekommer non-eksponentiel relaksation som en konsekvens af en kooperativ relaksationsmekanisme [Sch 90] [Jäc 87]. Et eksempel på en simpel model hvor dette er tilfældet, er de kinetiske Ising-spin modeller, fremsat af (blandt andre) Fredrickson & Andersen [Fre 84] og analyseret (ved computersimulation) af Fredrickson & Brawer [Fre 86]. Modellen [Fre 84] består af en mængde, N , Ising-spin enheder som hver for sig kan antage værdierne "spin-op" ($\sigma_j = +1$) og "spin-ned" ($\sigma_j = -1$), anbragt på et kvadratisk eller kubisk gitter og udsat for et magnetfelt h som "forsøger" at tvinge dem ned. En n -spin model er defineret derved, at overgangsintensiteten $W_j(-\sigma_j|\sigma_j)$ for det j 'te spin er 0 medmindre mindst m_j af de nærmeste naboer er i spin-op tilstanden. For ($n = 2$)-versionen sættes overgangsintensiteten til spin-ned tilstanden til: $W_j(-1|\sigma_j) \propto m_j(m_j - 1)$, hvor m_j er antallet af nærmeste naboer med $\sigma = +1$ (dvs. spin-op). Af *principle of detailed balance* (se ligning (3.9)) følger så den generelle overgangsintensitet:

$$W_j(-\sigma_j|\sigma_j) \propto m_j(m_j - 1) \exp[h(\sigma_j - 2)/k_B T]$$

idet systemet antages at have potentiel energi $E = h \sum_{j=1}^N \sigma_j$ (der ses bort fra vekselvirkningen mellem spinnene). Tidsudviklingen af sandsynlighedsfordelingsfunktionen $P(\sigma_1, \dots, \sigma_N; t)$ styrer modellens dynamik, som i følge princippet om sandsynlighedsbevarelse er fastlagt ved masterligningen (idet man ser bort fra muligheden af simultane overgange):

$$\begin{aligned} \frac{dP(\sigma_1, \dots, \sigma_N; t)}{dt} &= \sum_{j=1}^N W_j(\sigma_j | -\sigma_j) P(\sigma_1, \dots, -\sigma_j, \dots, \sigma_N; t) \\ &\quad - \sum_{j=1}^N W_j(-\sigma_j | \sigma_j) P(\sigma_1, \dots, \sigma_j, \dots, \sigma_N; t) \quad (1.16) \end{aligned}$$

Der er adskillige mulige analogier mellem modellen og virkelige viskose væsker; f.eks kunne man lade de enkelte op- og ned-spin repræsentere mikroskopiske regioner med henholdsvis lav og høj densitet. Det påtrykte magnetfelt h kan, i denne analogi, svare til en temperatursænkning eller en forøgelse

af trykket. Ifølge computeranalyse [Fre 86], udviser modellen de væsentlige kvalitative træk som kendetegner viskose væsker; således er spinrelaksationen non-eksponentiel og kan fittes til KWW-funktionen (1.11), mens relaksationstidens aktiveringsenergi er omvendt proportional med den konfigurationelle entropi: $\tau \propto \exp A/TS_c$. Dette resultat er i overensstemmelse med Adam-Gibbs modellen [Ada 65] (omtales på side 1.2.2).

Ising-spin modeller har i sig selv ikke meget at gøre med virkelige glassers fysik. Alligevel kan en sådan model have en berettigelse derved, at den demonstrerer hvordan et generelt princip (kooperative flow events), på simpel og analyserbar vis, ses at føre til kvalitative makroskopiske egenskaber som er fælles for en række højst forskellige materialer, og som derfor ikke med rimelighed kan antages at afhænge af specifikke strukturelle egenskaber eller typer af molekulære bånd.

Nedenfor omtales en række modeller, som repræsenterer forsøg på at modellere de fysiske forhold i virkelige viskose væsker; et gennemgående træk er, at relaksationen, ligesom i Ising-spin modellerne, antages at være en kooperativ proces. Modellerne er klassificeret efter hvilken termodynamisk variabel (volumen, entropi eller entalpi/energi), der formodes at "styre" aktiveringsenergien (og dermed relaksationstiden) [Dyr 94].

Volumenkontrollerede modeller

Et velkendt eksempel er Cohen's fri-volumen model [Coh 79]. Den basale modelantagelse er at hvert molekyle i samplet befinder sig i en "celle", dannet af de nærmeste nabomolekyler, som er stabilt i tidsperioder som langt overstiger vibrationstiden. Idet man associerer et volumen v med hver af disse celler, skrives Gibbsfunktionen ($G = H - TS$ hvor $H = E + PV$) for samplet:

$$\begin{aligned} G &= N \int dv P(v)h(v) - TS_c \\ &= N \int dv P(v)[g(v) + Ts(v)] - TS_c \end{aligned} \quad (1.17)$$

hvor S_c er den globale konfigurationelle entropi, $s(v) = k_B \ln P(v)$ er entropien af volumenfordelingen $P(v)$ og $g(v)$ er den individuelle fri energi pr. celle, som antages at afhænge udelukkende af v , og approksimeres med:

$$g(v) = \begin{cases} a + b(v - v_0)^2; & v < v_c \\ a + b(v_c - v_0)^2 + c(v - v_c); & v > v_c \end{cases}$$

Heri er a , b , c , v_0 og v_c temperaturafhængige parametre. Celler med $v > v_c$ kaldes for "væskelignende" og for disse defineres et "frivolumen" $v_f = v - v_c$.

Tilsvarende kaldes celler med $v < v_c$ for "faststofflignende". Lokalt flow antages at ske ved at v_f , ved volumendiffusion mellem cellerne i det omgivende stof, bringes til at overstige det molekulære volumen v_m , hvorved molekylet kan slippe ud af cellen.

For $v > v_c$ er $g(v)$ lineær i v , hvorfor den eneste forandring i den totale fri energi (1.17), associeret med en omfordeling af frivolumen mellem *væskelignende* celler, er forandringen af entropien hørende til $P(v)$. En udveksling *uden* aktivering (dvs ligevægtsfluktuation) af fri-volumen kan derfor kun finde sted mellem væskeagtige celler der grænser op til hinanden, og som desuden har et så stort antal, z , andre væskelignende celler som nærmeste naboer, at volumenudvekslingen kan ske uden at involvere omgivende faststofflignende celler. Uaktiveret diffusion af fri-volumen sker altså kun indenfor sammenhængende grupper af væskelignende celler $\geq z$; disse kaldes klynger (*clusters*). Der findes i følge percolationsteorien [Coh 79] en kritisk koncentration, p_c , således at der ved $p > p_c$ eksisterer en global, sammenhængende klynge som strækker sig gennem hele samplet, som da er flydende; for $p < p_c$ findes kun lokale klynger således at kun lokalt flow forekommer, svarende til en "ideal glasfase".

I modellen fører en ligevægtstransformation (uendelig langsom nedkøling), fra væske til glas, til en diskontinuert ændring i p omkring p_c , svarende til en teoretisk 1'ordens faseovergang ved en temperatur $T_p < T_g$. I praksis vil systemet dog være faldet ud af ligevægt ved $T > T_p$, idet forandring af p forudsætter volumen-diffusion fra væskelignende til faststofflignende celler (en aktiveret proces, da de sidste har en individuel fri energi som er kvadratisk i v), som foregår på en tidsskala [Gre 80]:

$$\tau \approx \tau_0 \exp(v_m/\bar{v}_f)$$

med:

$$\frac{v_m}{\bar{v}_f} \propto T - T_0 + \sqrt{(T - T_0)^2 + CT^2}$$

hvor B og C er konstanter. Denne relaksationstid, som i følge forfatterne, fitter til måledata i hele det tilgængelige temperaturområde, svarer i højtemperaturgrænsen til VFT-loven, går mod 0 for $T \rightarrow 0$, mens diskontinuiteten i $T = T_0 < T_g$ svarer til den omtalte faseovergang.

Ikke-eksponentiel relaksation opnås [Coh 84] ved i modellen at antage at hver klynge, eller hvert afsnit af en eventuel global percolationsklynge, har sin egen relaksationstid, som antages proportional med forholdet mellem overflade og volumen (da relaksationen sker ved diffusion over grænserne mellem væskelignende og faststofflignende celler), hvilket fører til en relaksationsfunktion af form som KWW-funktionen (1.11).

Entropikontrollede modeller

Gibbs-DiMarzio's statistisk-mekaniske teori omtales ofte i litteraturen, især fordi den anviser en vej ud af Kauzmannparadokset ved at forudsige en 2'ordens faseovergang til en "idealglass" med nul-entropi, indtræffende ved Kauzmanntemperaturen T_K [Gib 58]. Modellen er i den fremsatte form ikke særlig generel, idet udledningerne bygger på forudsætninger der eksplicit refererer til polymerer.

I den senere Adam-Gibbs-model [Ada 65] forklares strukturel relaksation ved lokale, kooperative "flow events". Strukturel relaksation foregår ifølge modellen lokalt ved kooperativ overgang, aktivereret af termiske fluktuationer i samplet.

Samplet betragtes som et ensemble af ikke-vekselvirkende undersystemer eller regioner, hver indeholdende z^* molekyler, hvor z^* er det temperaturafhængige kooperationstal for ændringer af den molekylære konfiguration. Denne modelantagelse er i høj grad problematisk, fordi et givent molekyle nødvendigvis vil tilhøre et stort antal regioner på een gang, og kan deltage i kooperativ omstrukturering med en hvilken som helst af disse; dette overlappingsproblem ignoreres i modellen.

Aktiveringsenergien formodes at vokse proportionalt med z^* ved faldende temperatur, således at det relative antal af regioner i tilstande hvorfra overgang er mulig falder til næsten nul ved $T \leq T_g$. Relaksationstiden τ afhænger som følge heraf eksponentielt af z^*/T , mens z^* sættes til at være omvendt proportional med den konfigurationelle entropi S_c ; entropien bliver derfor den styrende termodynamiske variabel for relaksationstiden:

$$\tau = \tau_0 \exp(C/TS_c) \quad (1.18)$$

hvor C og τ_0 er konstanter. Den konfigurationelle, isobare varmekapacitet er imidlertid givet ved $\Delta C_p = T dS_c / dT$. Hvis ΔC_p approximeres med A/T og man samtidig antager at $S_c(T \leq T_0) = 0$ (dvs. T_0 antages at være lig med Kauzmanntemperaturen T_K), fås:

$$S_c(T) = \int_{T_0}^T dT' \frac{\Delta C_p}{T'} = \frac{A(T - T_0)}{TT_0}$$

Ved indsættelse af S_c i ligning (1.18) fås empiriske VFT-lov. Det bemærkes iøvrigt at entropien, ifølge (1.18), aldrig vil kunne antage negative værdier eftersom relaksationstiden divergerer: $\tau \rightarrow \infty$ for $S_c \rightarrow 0$. Så i denne model undgås Kauzmannparadokset, uanset om man vælger at tro på den 2'ordens faseovergang som Gibbs-DiMarzio modellen forudsiger. Stillinger argumenterer ud fra statistisk mekaniske principper [Sti 88] for, at S_c i "virkeligheden" (vi fastholder at spørgsmålet er rent akademisk) bøjer af et lille stykke over

T_0 for derefter at konvergere assymptotisk mod 0. Udledningen af VFT-loven vil også i dette tilfælde kunne antages som en god approksimation.

Energikontrollerede modeller

“Random walk”- eller “hopping”-modeller er oprindeligt udviklet med henblik på beskrivelse af ladningstransport i energetisk uordnede medier [Bäs 86]. Man betragter en ladningsbærende partikel (en “eksitation”), placeret et tilfældigt sted i et kubisk gitter (antaget stationært på en karakteristisk tidsskala for selve transportprocessen), hvor den potentielle energi i gitterpunkterne varierer tilfældigt efter en gaussisk tilstandsfordeling, $n(E)$, med spredning σ og middelværdien 0. Partiklen vil så give sig til at “vandre” fra det ene gitterpunkt til det næste, med intensiteten $W(j|i)$ for overgang fra tilstand i til tilstand j givet ved:

$$W(j|i) = \begin{cases} W_0 \exp[-(E_j - E_i)/k_B T] & ; E_j > E_i \\ W_0 & ; E_j < E_i \end{cases}$$

Tidsudviklingen af sandsynligheden $P_i(t)$ for at partiklen befinder sig i tilstanden i er givet ved masterligningen:

$$\frac{dP_i(t)}{dt} = - \sum_j W(j|i)P_i(t) + \sum_j W(i|j)P_j(t) \quad (1.19)$$

Når modellen anvendes på relaksation i viskose væsker [Ric 86] [Bäs 90] repræsenterer den “vandrende partikel” et atom, en gruppe atomer eller en mikroskopisk region af væsken, mens bevægelsen foregår i konfigurationsrummet i stedet for i det fysiske rum. Man kan forestille sig “partiklen” vandre omkring på en potentiel energiflade, dannet af statistisk varierende intermolekylære koordinater, med lokale minima og maxima.

I termisk ligevægt er sandsynlighedsfunktionen for en tilstand givet ved Boltzmann-faktoren $\exp(-E/k_B T)$ hvilket, kombineret med en gaussisk tilstandsfordeling, giver middelennergien $\bar{E} = -\sigma^2/k_B T$. Energier tæt på \bar{E} repræsenterer de tilstande som “partiklen” med størst sandsynlighed befinder sig i; ved temperaturer i nærheden af T_g er disse tilstande dybe, lokale energiminima, som svarer til relativt sjældne konfigurationer med energier langt ude i den negative hale af Gauss-funktionen. Overgange mellem lavenergi tilstande forudsætter imidlertid “vandring” gennem mellemliggende tilstande med høj energi hvor tætheden af tilstande er stor; aktiveringsenergien for molekylært flow ved lav temperatur ligger derfor tæt på $\bar{E} \propto T^{-1}$, hvilket giver en non-Arrhenius relaksationstid $\tau = \tau_0 \exp(T_0/T)^2$.

I Brawers relaksationsmodel [Bra 84] forårsages strukturel relaksation på mikroskopisk niveau af tidsafhængige, lokale densitetsforandringer svarende

til tidlige ændringer af de lokale koordinationstal, som karakteriserer den molekylære nærorden i viskose væsker og glasser. Brawer antager at disse strukturforandringer, for at være stabile, skal foregå kooperativt, hvorfor han betragter væsken som værende inddelt i et antal regioner, som hver for sig er store nok til at en sådan kooperativ flow event kan foregå inden for dens grænser. Tilstanden af en sådan region, R , centreret omkring punktet r , karakteriseres ved restriktionen til R af densitetsfunktionen $\rho(r)$.

Det antages endvidere, at relaksation forudsætter eksitation af en region af væsken til en overgangstilstand, δ , med høj energi og lav densitet, før den pågældende region kan relaksere til en tilstand med højere (eller lavere) densitet. Idet densiteten i væsken generelt vokser når temperaturen falder, vil de mest sandsynlige tilstande ligge fjernt fra δ ved lav temperatur.

Den kinetiske ligning for tilstandssandsynligheden $P(\rho_r, t)$ skrives i en tilnærmet udgave som *ikke* tager hensyn til overlap mellem regioner (men som til gengæld kan løses analytisk):

$$\frac{dP(\rho_r, t)}{dt} = -P_r(\rho_r, t)W^\uparrow(\rho_r) + P_r(\delta, t)W^\downarrow(\rho_r)$$

Her er $W^\uparrow(\rho_r)$ overgangs- eller relaksations-intensiteten fra tilstanden ρ_r til en vilkårlig ny tilstand, dvs. $1/W^\uparrow(\rho_r) = \tau(\rho_r)$ (sammenlign evt. men ligning (1.19)). $W^\downarrow(\rho_r)$ er relaksationsintensiteten fra en overgangstilstand til ρ_r og $P(\delta)$ er sandsynligheden for at regionen r befinder sig i en overgangstilstand. Relaksationstiden er givet ved:

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{\tau_0}{\psi(\rho_r)} \exp(\Delta E/k_B T) \\ &= \tau_0 \exp[-\Delta S/k_B] \exp[-(E(\delta) - E(\rho_r))/k_B T] \end{aligned} \quad (1.20)$$

hvor $\psi(\rho_r)$ er antallet af tilgængelige overgangstilstande fra ρ_r , ΔS den tilsvarende overgangsentropi, og ΔE er en aktiveringsenergi som afhænger af region r 's øjeblikkelige tilstand. Problemet med overlappning mellem regionerne, som der ikke er taget højde for i ovenstående kinetiske ligning, undgår Brawer ved kun at regne på de initiale stadier af relaksationsprocessen, hvor kun få af samplets regioner har relakseret, således at randeffekter kan ignoreres.

Modellen giver ikke-lineær relaksation, idet aktiveringsenergien ændres efterhånden som relaksationen forløber, således at τ bliver tidsafhængig.

Spørgsmålet om, hvilken termodynamisk funktion der er mest relevant at benytte som "kontrolvariabel" til karakterisering af glasovergangen, har Goldstein [Gol 63] [Gol 69] og Angell [Ang 76] forsøgt at belyse ud fra en termodynamisk angrebsvinkel:

Idet man antager at T_g afhænger kontinuert af trykket P , definerer $T_g(P)$ en sammenhængende kurve i (T, P) -planen. Hvis den konfigurationelle del, taget i metastabil ligevægt, af en af de fundamentale termodynamiske funktioner, $S_{k,eq}$, $H_{k,eq}$ eller $V_{k,eq}$, antager en konstant værdi på denne kurve, er trykafhængigheden af T_g givet ved een af følgende to ligninger [Gol 63]:

$$dT_g / dP = TV\Delta\alpha_p / \Delta C_p \quad (1.21)$$

$$dT_g / dP = \Delta\kappa_T / \Delta C_p \quad (1.22)$$

idet $S_{k,eq}$ eller $H_{k,eq}$ konstant på $T_g(P)$ implicerer ligning (1.21), mens ligning (1.22) gælder hvis $V_{k,eq}$ er konstant på $T_g(P)$. Bemærk at man ikke uden videre kan tillade slutte den anden vej; der gælder *ikke* nogen bi-implikation! Den eksperimentelt observerede T_g er bestemt ved, at τ antager en karakteristisk værdi (som afhænger af den eksperimentelle situation). Så hvis $S_{k,eq}$, $H_{k,eq}$ eller $V_{k,eq}$ antager en konstant værdi på kurven $T = T_g(P)$, uanset trykket, er det tænkeligt at τ afhænger af den pågældende størrelse.

Det viser sig i praksis at ligning (1.21), med nogle få undtagelser, giver en god beskrivelse af måledata, mens ligning (1.22) konsekvent rammer ved siden af. Dette er blevet taget til indtægt for at det nok er en mindre god ide, at modellere glasovergange med volumenet som styrende variabel [Gol 69] [Ang 76].

Hvis væskens konfigurationelle tilstand antages at afhænge af kun een "ordensparameter", gælder både ligning (1.21) og (1.22); derved fås den såkaldte Prigogine-Defay ligning:

$$\frac{\Delta\kappa_T\Delta C_p}{TV(\Delta\alpha)^2} = 1$$

Denne relation holder imidlertid ikke i praksis [Dav 53], idet man observerer at forholdet i reglen er større end en.

Mode coupling. Endnu en teori skal ganske kort nævnes her, ikke fordi vi ved særlig meget om den, men simpelt hen fordi der er en masse folk som forsker i den. Det drejer sig om den såkaldte *mode coupling theory* [Göt 92] som, i modsætning til de ovenfor omtalte modeller af mere fænomenologisk art, er en model for viskose væsker, med et mikroskopisk afsæt i beskrivelsen af klassisk molekylbevægelse. Teorien giver en god beskrivelse af viskose væskers egenskaber for $\eta \leq 1\text{Pas}$, men er ubrugelig ved temperaturer i nærheden af glasovergangsområdet [Sch 90].

De modeller som vi benytter i nærværende tekst, er 1) en forsimplet version af Brawers model (omtalt ovenfor) forslået af Dyré [Dyr 87], hvor kun regionsenergien indgår som variabel (EME); det er fornylig blevet påvist [Dyr 94], at denne forenklede model også kan betragtes som en approksimation til den ovenfor omtalte random walk model, hvor energibarrieren mellem lav-energitilstande fastlægges ved brug af percolationsteori. 2) en udvidet masterligningsmodel, hvor regions-tilstandene karakteriseres ved både energi og volumen (EVME).

Mere præcist ligger hovedvægten af vort arbejde i udledning af de relevante termiske og mekaniske frekvensafhængige responsfunktioner (C_p for EME's vedkommende, C_p , α_p og κ_s for EVME), samt i forsøg på at fitte disse modelfunktioner til måledata for glycerol.

Vi har foretaget en litteratursøgning (tilbage til 1985, hvor de første målinger af frekvensafhængige responsfunktioner blev offentliggjort af T.E.Christiansen [Chr 85] samt, uafhængigt heraf, af Birge & Nagel [Bir 85]), for at undersøge om andre eventuelt skulle have udledt (og publiceret) modelfunktioner svarende til de af os udledte; dette er så vidt vi kan konstatere ikke tilfældet, ligesom der heller ikke synes at foreligge noget om EVME-modellen.

1.3 Hvorfor modellere glasovergangen?

Spørgsmålet er, hvad formålet med at lave en matematisk model af underafkølede væsker er, set fra vores synspunkt.

1.3.1 Hvad er det for en type modeller vi arbejder med?

I fysikken er modellernes funktion traditionelt at forbinde flere forskellige fænomener på en måde, så de kan forstås som forskellige aspekter af en fælles grundliggende mekanisme. Formålet med en model er at forklare og forstå. Det er i en vis forstand et ikke-pragmatisk formål.

I statistisk fysik er målsætningen kort sagt følgende: Når man nu kender de

fundamentale love som styrer molekylernes bevægelse imellem hinanden, så må det da for pokker være muligt at lave en teoretisk kobling imellem det mikroskopiske molekulære niveau og de faktiske makroskopiske egenskaber, som et givet stof har?

En metode til at løse dette problem kunne være at starte på det molekulære niveau ved at tage udgangspunkt i bevægelsesligningerne for de enkelte molekyler, og derfra lave nogle passende approksimationer, som kan danne udgangspunkt for en statistisk beskrivelse. Af den statistiske beskrivelse kan man måske udlede makroskopiske størrelser. Se afsnit 2.4. Denne metode fungerer godt i mange tilfælde. For eksempel for en gas, hvor molekylerne ikke vekselvirker med hinanden i særlig høj grad. Metoden lader sig ikke umiddelbart gennemføre for en underafkølet væske, fordi molekylernes bevægelser her er meget komplekse. Der eksisterer ikke en tilfredsstillende model, som kan forbinde det mikroskopiske niveau med det makroskopiske niveau i en given underafkølet væske.

Vi forsøger at tage udgangspunkt i et halv-mikroskopisk beskrivelsesniveau. Vi benytter nogle ideer om, hvordan molekylerne bevæger sig (kvalitativt) i det system som vi undersøger, og bruger det som afsæt for modelbygningern. Det er det som foregår i afsnit 3.1.

Modellen bliver koblet til det mikroskopiske niveau ved at vi sikrer, at den overholder fundamentale fysiske principper. Samtidig bliver modellen koblet til det makroskopiske niveau, ved at vi justerer modellens parametre, så de passer kvantitativt med måleresultater. Vi tilstræber at lade være med at indføre parametre, som vi ikke kan give en fysisk fortolkning iforhold til modellens udgangspunkt.

Der introduceres så at sige ikke nogen nye fysiske love med en sådan halv-mikroskopisk model. Vi søger snarere at skabe et billede som er konsistent med de fysiske love, og med måldata.

1.3.2 En models berettigelse

Forklaringskraft og forståelighed

Det er selv sagt attraktivt, at en model kan udtale sig (rigtigt) om så mange kvantitative resultater som muligt. Men selvom en model har problemer med at fitte nogle målinger, kan den godt have en berettigelse alligevel. Hvis modellen introducerer en form for forståelse, det vil sige indlejrer flere forskellige begreber i et generelt mønster, kan man godt være tilbøjelig til at fastholde modellen, selvom den fejler på nogle områder. I det omfang der ikke findes alternativer, mener vi også, at det er berettiget. En halvmikroskopisk

models berettigelse består blandt andet i, at den ved at placere sig i feltet imellem den makroskopiske virkelighed og den mikroskopiske teori, bibringer os en form for viden, som vi ikke kunne opnå ved at tage udgangspunkt i den mikroskopiske teori.

Faktisk vil vi gå så langt som til at sige, at den fænomenologiske model mister sin forståelighed, hvis den bliver for kompliceret, og at man derfor ikke bør drive det for langt med fænomenologiske modeller. Det er selvsagt attraktivt at have så få parametre som muligt, men det er yderligere attraktivt at have en model, som kan begribes.

God model

Vi stræber efter modeller, som er forståelige, som ikke bryder med fysiske love, som har få parametre, som forklarer så mange aspekter af glasovergangen som muligt. Ud over dette er det godt hvis modellen har en vis generalitet, således at man ved at ændre parametersættet kan infange så mange stoffer som muligt.

Kapitel 2

Stokastiske processer A

I dette afsnit vil vi sætte den *matematiske* ramme for de modeller, som er emnet i projektet. Modellerne indlejres i den begrebsramme, som hedder stokastiske processer.

Formålet med afsnittet er dels at understøtte teorien i projektet gennem klare definitioner af statistiske begreber, dels at demonstrere, at en mere formel tilgang til teorien giver et output i form af bedre indsigt og rationalisering af metoder, og dels at fremhæve forskellene i måden matematikere og fysikere angriber området stokastiske processer på.

Det er ikke hensigten at lave en lærebogsagtig indføring. Vi medtager blot den matematik, som er relevant i forbindelse med behandlingen af modellerne i dette projekt. I dette afsnit introduceres kun basale begreber. Behandlingen af modellerne kan nemlig gennemføres med brute force metoder uden synderlig brug af teori. Det vil vi demonstrere i afsnit 3.2, hvor vi udleder varmekapaciteten $c(\omega)$ fra bunden uden brug FD-teoremet.

I kapitel 5 introduceres en mere avanceret teori, som kan rumme en række stokastiske modeller, og som især har sin berettigelse overfor mere avancerede modeller. EVME bliver behandlet i termer af denne teori. Argumentet for at vente med at introducere den generelle teori er, at teorien ville virke vilkårlig og abstrakt, hvis man ikke kunne se, hvad den skal bruges til. Det kan man bedre, når man har en gennemgang af EME i baghovedet.

2.1 Definition af stokastiske processer.

Man kan konstruere stokastiske processer matematisk på følgende måde. Udgangspunktet er en mængde Ω , hvorpå der er defineret en sandsynlighedstæt-

hed:

$$P : \Omega \rightarrow \mathbb{R}^+, \quad \int_{\Omega} P(x) dx = 1 \quad (2.1)$$

Ω er udfaldsrummet for en stokastisk variabel X . Ω må naturligvis være af en sådan art, at integrationen giver mening. Det vil sige: Der skal eksistere en σ -algebra på Ω , og $P(x)$ skal være en målelig funktion i den forstand, at tilbagetrækket af en åben mængde i \mathbb{R} skal tilhøre σ -algebraen i Ω [Rud 87].

Lad $M \subset \mathbb{R}^n$ være givet. Lad $T \subset \mathbb{R}$ betegne en mængde af tidspunkter, og M^T betegne mængden af afbildninger fra T over i mængden M .

En afbildning Y fra Ω over i M^T definerer da en stokastisk proces. Elementet $Y(x) \in M^T$ kalder vi for $Y_x(t)$. x er et *sample* eller et *udfald* af den stokastiske variabel X , så til ethvert udfald x hører altså "en hel funktion". Herved konstruerer vi en generaliseret stokastisk variabel med udfaldsrum M^T . Denne benævner vi $Y_X(t)$. $Y_X(t)$ er, hvad vi forstår ved en *stokastisk proces*!

I vores tilfælde er M en delmængde af \mathbb{R}^n , men generelt kan der godt være tale om mere "frække" mængder.

Man kan transformere sandsynlighedstætheden $P(x)$, så man får en sandsynlighedstæthed $P_Y(y, t)$ for $Y(t)$:

$$P_Y(y, t) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{1}{h^d} \int_{A_{y,t,h}} dx P(x) \quad (2.2)$$

hvor d er dimensionen af M , og mængden $A_{y,t,h}$ er tilbagetrækket af mængden af udfald som "går igennem" et volumenelement¹ i M til tidspunktet t :

$$A_{y,t,h} = Y^{-1}(\{\phi \in M^T : \phi(t) \in \text{Vol}(y, h)\}). \quad (2.3)$$

$\text{Vol}(y, h)$ er et volumenelement med sidelængde h i punktet y i rummet M .

Bemærkning: Denne konstruktion er kun veldefineret, hvis Y er målelig. Lad $\text{Vol}(y, h)$ være det indre af en kasse (Så er det en åben mængde. Faktisk er det ikke nødvendigt, men det er intuitivt lettere at håndtere.) Hvis vi afslutter samlingen af mængder af typen $A_{y,t,h}$ (y, t og h vilkårlige) med alle endelige snit (fællesmængder), og alle tænkelige foreninger af sådanne mængder, vil denne udvidede samling af mængder udgøre en *topologi* på M^T . At Y er målelig betyder, at tilbagetrækket af en mængde i denne topologi tilhører σ -algebraen på Ω . [Rud 87]. Desuden skal Y være tilstrækkelig pæn til at grænseværdien i ligning 2.2 giver mening. For fastholdt t skal udtrykket konvergere når h går mod 0.

¹En lignende konstruktion kan laves, hvis M er en diskret mængde.

Heldigvis er det ofte $P_Y(y, t)$ som er givet, så man ikke skal gøre det eksplicit. Middelværdien af en funktion $g : M \rightarrow \mathbb{C}^m$ er defineret som:

$$\langle g(Y(t)) \rangle = \int dy g(y) P_Y(y, t) \quad (2.4)$$

Vi vil i reglen blot benævne $P_Y(y, t)$ med $P(y, t)$, hvis det ud fra sammenhængen kan ses, hvad det er for en sandsynlighedstæthed, der er tale om.

En stokastisk proces er fuldstændigt karakteriseret ved sættet af "simultane" sandsynlighedstætheder

$$\begin{aligned} P(y, t) \\ P(y_1, t_1; y_2, t_2) \\ P(y_1, t_1; y_2, t_2; y_3, t_3) \\ \vdots \end{aligned} \quad (2.5)$$

hvor

$$P(y_1, t_1; \dots; y_n, t_n) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{1}{h^d} \int_{A(y_1, t_1; \dots; y_n, t_n; h)} dx P(x) \quad (2.6)$$

med

$$A(y_1, t_1; \dots; y_n, t_n; h) = \quad (2.7)$$

$$Y^{-1}(\{\phi \in M^T : \phi(t_1) \in \text{Vol}(y_1, h) \wedge \dots \wedge \phi(t_n) \in \text{Vol}(y_n, h)\}) \quad (2.8)$$

Ordet "simultane" er særdeles misvisende, fordi det betyder "samtidig". Hændelserne $y_1 \dots y_n$ behøver netop ikke at være samtidige. "Simultane" er bare det bedste ord på dansk, som kan illustrere at et sample af $Y(t)$ har flere egenskaber "på en gang".

2.1.1 Korrelationer

Givet en stokastisk proces $Y(t)$, hvor $Y(t) \in \mathbb{R}^d$, for et givet t , to funktioner $f : \mathbb{R}^d \rightarrow \mathbb{C}$ og $g : \mathbb{R}^d \rightarrow \mathbb{C}$ og to tidspunkter t_1 og t_2 , definerer vi (2.-ordens) korrelationsfunktionen

$$\kappa_{fg}(t_2, t_1) = \langle f(Y(t_2))g(Y(t_1)) \rangle - \langle f(Y(t_2)) \rangle \langle g(Y(t_1)) \rangle \quad (2.9)$$

Det såkaldte moment $\langle f(Y(t_2))g(Y(t_1)) \rangle$ skal fortolkes som middelværdien af funktionen $f(Y(t_2))g(Y(t_1))$ med hensyn til den simultane sandsynlighed $P(y_2, t_2; y_1, t_1) = P(y_2, t_2 | y_1, t_1) P(y_1, t_1)$.

$$\begin{aligned} \langle f(Y(t_2))g(Y(t_1)) \rangle &= \int dy_2 \int dy_1 f(y_2)g(y_1) P(y_2, t_2; y_1, t_1) \\ &= \int dy_2 \int dy_1 f(y_2)g(y_1) P(y_2, t_2 | y_1, t_1) P(y_1, t_1) \end{aligned} \quad (2.10)$$

Vi bruger P for betingede sandsynligheder, og P_{eq} for kombinerede sandsynligheder. Man kan tænke på de to tider som fastholdte parametre. Hvis man tænker sig, at t_1 og t_2 er fastholdte, er der blot tale om covariansen imellem to stokastiske variable $f(Y(t_2))$ og $g(Y(t_1))$. Man kan også definere højereordens-korrelationsfunktioner, men det får vi ikke brug for.

Bemærkning:

Korrelationsfunktionerne er nogle størrelser, som er karakteristiske for en given stokastisk proces. De har ikke noget med et bestemt fysisk system at gøre. Det får de naturligvis først i det øjeblik, hvor man fortolker de stokastiske variable som variable i et fysisk system. Selv da afspejler korrelationsfunktionerne en bestemt proces, som systemet gennemløber. Hvis ikke andet er opgivet, refererer man til den statiske proces, hvor $P(y_1, t_1) = P_{eq}(y_1, 0)$ er ligevægtsfordelingen for det fysiske system. I så fald er processen og dermed korrelationerne karakteristiske for selve *systemet*.

2.2 Markov-processer

Markovprocesser er en bestemt slags stokastiske processer, som er simple på den måde, at de opfylder følgende betingelse (Markov-betingelsen):

Antag at Y har værdien y_0 til tiden t_0 . Da afhænger værdien af Y til et senere tidspunkt t_1 alene af t_0 , t_1 og y_0 . Det vil sige, at det er ligegyldigt, hvilke værdier Y har antaget før tidspunktet $t = t_0$

Vi fremhæver, at egenskaben er knyttet til den stokastiske proces, som den er defineret ovenfor. Man kan ikke sige om et fysisk system, at det er "markovsk". Om markovbetingelsen adlydes afhænger af, hvilke variable man vælger at beskrive systemet med. [Kam 81]. Da markov-processer er lette at analysere, skal man selvfølgelig søge at vælge variable på en sådan måde, at markovbetingelsen gælder, når man står over for et fysisk problem.

Eksempel: Tænk på en (isoleret) endimensional harmonisk oscillator, hvor vi kender energien E . Vælger vi at lade mikrotilstanden (se afsnit 2.4) være givet ved sted og hastigheds-koordinaterne (x, v) , kan vi givet en begyndelsesbetingelse (x_0, v_0) beregne sandsynlighedstætheden til et senere tidspunkt i tilstanden (x, v) :

$$P(x, v, t | x_0, v_0, t_0) = \delta(x - x(t)|_0) \delta(v - v(t)|_0) \quad (2.11)$$

hvor $(x(t)|_0, v(t)|_0)$ er løsningen med begyndelsesbetingelse (x_0, v_0, t_0) . Ud fra en vilkårlig begyndelsesfordeling $P_0(x, v)$ kan vi med denne overgangssandsynlighed definere en markovproces:

$$P(x, v, t - t_0) = \int dx' \int dv' P(x, v, t | x', v', t_0) P_0(x', v') \quad (2.12)$$

Denne proces indeholder så at sige lige så meget information om systemet som de dynamiske ligninger, hvis begyndelsestætheden er en deltafunktion. Og det er klart en markovproces. Det er naturligvis et lidt atypisk eksempel, idet processen er helt deterministisk og velkendt, og en stokastisk beskrivelse derfor overflødig.

Vælger vi derimod at lade mikrotilstanden være givet ved blot stedkoordinaten x , er der ikke nok information i en mikrotilstand, til at udgøre en begyndelsesbetingelse for de dynamiske ligninger. Man kan godt udregne kvadratet på hastigheden, fordi man kender den kinetiske energi $1/2mv^2 = E - 1/2kx^2$, men man kan ikke udregne retningen, hvis man blot kender stedet. Hvis man vil opnå samme detaljeringsgrad som ovenfor, må man have mere kendskab til systemets historie for at beregne hvilken, af de to mulige tilstande det vil være i til tiden t . Dette kunne repræsenteres med en betinget sandsynlighedstæthed:

$$P(x, t | x_2, t_2; x_1, t_1) = \text{noget indviklet} \quad (2.13)$$

Denne beskrivelse af systemet ville være ligeså detaljeret som den forrige, men den ville ikke være en markovproces.

Markovbetingelsen kan skrives formelt:

$$P(y_n, t_n | y_{n-1}, t_{n-1}; \dots; y_0, t_0) = P(y_n, t_n | y_{n-1}, t_{n-1}), \quad t_n \geq t_{n-1} \geq \dots \geq t_0 \quad (2.14)$$

Der står: "Sandsynligheden" for at Y har værdien y_n til tiden t_n , givet at Y har haft værdierne y_0, \dots, y_{n-1} til de respektive tidspunkter t_0, \dots, t_{n-1} , er lig

med sandsynligheden for, at Y har værdien y_n til tiden t_n , givet at Y havde værdien y_{n-1} til tiden t_{n-1} . I realiteten er der jo tale om sandsynlighedstætheder, så sprogbroen skal forstås med god vilje.

$P(y_n, t_n | y_{n-1}, t_{n-1})$ kaldes overgangssandsynligheden; den afhænger af begge de indgående tider t_n og t_{n-1} . Man siger om processen at den er tidshomogen, hvis overgangssandsynligheden kun afhænger af differencen $t_n - t_{n-1}$.

En markovproces er fuldstændigt (over-) karakteriseret ved sandsynligheden $P(y, t)$ og overgangssandsynligheden $P(y, t | y', t')$. Disse to funktioner er forbundne gennem to relationer: Den første

$$P(y_2, t_2) = \int dy_1 P(y_2, t_2 | y_1, t_1) P(y_1, t_1) \quad (2.15)$$

er uomgængelig for enhver stokastisk proces. Den anden — *Chapman Kolmogorov ligningen* —

$$P(y_3, t_3 | y_1, t_1) = \int dy_2 P(y_3, t_3 | y_2, t_2) P(y_2, t_2 | y_1, t_1) \quad (2.16)$$

udledes ved at opstille den simultane sandsynlighed ²

$$P(y_3, t_3; y_2, t_2; y_1, t_1) = P(y_3, t_3 | y_2, t_2) P(y_2, t_2 | y_1, t_1) P(y_1, t_1) \quad (2.17)$$

integre y_2 ud på venstresiden og dividere med $P(y_1, t_1)$, under benyttelse af Bayes' formel ($P(1; 2) = P(1|2)P(2)$).

Bemærk at 2.15 gælder for vilkårligt valg af $t_1 < t_2$, og Chapman Kolmogorov ligningen holder for alle $t_2 \in [t_1, t_3]$.

2.3 Masterligningen

Vi udleder nu den såkaldte masterligning for en homogen proces ved at undersøge Chapman Kolmogorov ligningen i grænsen $t_1 \rightarrow t_2$. For en tidshomogen proces kan overgangssandsynlighederne skrives med følgende notation:

$$P(y_2, t_2 | y_1, t_1) = P_{t_2 - t_1}(y_2 | y_1) \quad (2.18)$$

Vi antager, at overgangssandsynlighederne for tilstrækkeligt små tider (τ) kan skrives på formen:

$$P_\tau(y_2 | y_1) = (1 - a_{y_1} \tau) \delta(y_2 - y_1) + \tau W(y_2 | y_1) + o(\tau) \quad (2.19)$$

²Markov-betingelsen er brugt i og med at det antages, at $P(y_3, t_3 | y_2, t_2; y_1, t_1) = P(y_3, t_3 | y_2, t_2)$

$W(y_2|y_1)$ kaldes for overgangsintensiteten, og kan intuitivt forstås som overgangssandsynligheden per tidsenhed [Kam 81], givet at $Y = y_1$. $o(\tau)$ er en funktion, som går hurtigere mod 0 end τ , og størrelsen $a_{y_1}\tau$ er sandsynligheden for at Y forlader tilstanden y_1 i tidsintervallet τ :

$$a_{y_1} = \int dy_2 W(y_2|y_1) \quad (2.20)$$

Betingelsen 2.19 er altså en antagelse om, at overgangssandsynlighederne kan lineariseres for små τ . (Det er ikke tilfældet for alle homogene Markov processer.) Indsætter vi 2.19 i Chapman-Kolmogorov ligningen

$$P_{\tau_0+\tau}(y_3|y_1) = \int dy_2 \{(1 - a_{y_2}\tau)\delta(y_3 - y_2) + \tau W(y_3|y_2)\} P_{\tau_0}(y_2|y_1) \quad (2.21)$$

får vi:

$$P_{\tau_0+\tau}(y_3|y_1) = (1 - a_{y_3}\tau)P_{\tau_0}(y_3|y_1) + \int dy_2 \tau W(y_3|y_2)P_{\tau_0}(y_2|y_1) \quad (2.22)$$

Hvis vi trækker termen $P_{\tau_0}(y_3|y_1)$ over på venstre side, dividerer med τ , og lader τ gå mod nul, bliver venstresiden en differentialkoefficient:

$$\frac{\partial P_{\tau_0}(y_3|y_1)}{\partial \tau_0} = \int dy_2 W(y_3|y_2)P_{\tau_0}(y_2|y_1) - W(y_2|y_3)P_{\tau_0}(y_3|y_1) \quad (2.23)$$

Denne ligning kaldes for "master ligningen". Den kan fortolkes som en differentialligning i sandsynlighedstætheden $P(y_3, \tau)$ med begyndelsesbetingelsen $P_0(y_3) = \delta(y_3 - y_1)$. Man kunne gange med en sandsynlighedstæthed $P(y_1)$, og integrere y_1 ud. Så får man en dynamisk model, som gælder for vilkårlige begyndelsesbetingelser. I nogle mindre fjollede variabelnavne ser masterligningen sådan ud:

$$\frac{\partial P(y, t)}{\partial t} = \int dy' W(y|y')P(y', t) - W(y'|y)P(y, t) \quad (2.24)$$

Det er på denne form, man normalt ser masterligningen. Den intuitive idé i ligningen er, at den beskriver sandsynlighedsstrømmen til og fra et lille volumen omkring y .

Set ud fra matematikerens synspunkt er masterligningen en ligning i overgangssandsynligheden $P_\tau(y, y')$, eller en ligning for sandsynlighedstætheden for et hvilket som helst del-ensemble (se kapitel 5), som kan udtrækkes af markov-processen $Y(t)$, ved at indføre en begyndelsestæthed. Matematisk set er masterligningen altså en ligning, som kan udledes fra en given stokastisk proces. For fysikeren er masterligningen en ligning i sandsynlighedstætheden

for en stokastisk variabel $Y(t)$, som man kan gøre sig håb om at finde under en given begyndelsesbetingelse, fordi man kender overgangsintensiteten $W(y|y')$ fra nogle fysiske love. Hvis en fysiker skulle *udlede* masterligningen, ville han for eksempel udlede den som en approksimation fra kvantemekanikken, eller som en approksimation til hamiltons ligninger for partiklerne i et system; se for eksempel [Kre 81]. Det er, hvad en fysiker forstår ved en udledning.

Oftest ser man på højresiden af masterligningen som en operator, der virker på sandsynlighedstætheden $P(t)$. I det diskrete tilfælde er det oplagt: Masterligningen har formen

$$\frac{\partial P_i}{\partial t} = \sum_j V_{ij} P_j \quad (2.25)$$

hvor

$$V_{ij} = W_{ij}, \text{ for } i \neq j \quad (2.26)$$

$$V_{ii} = - \sum_{j \neq i} W_{ij} \quad (2.27)$$

I det kontinuerte tilfælde er højresiden også en lineær operation på $P(t)$. Man kan derfor formelt skrive ligningen på formen:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = VP \quad (2.28)$$

2.4 Fysiske systemer.

I denne indføring af stokastiske processer forsøger vi at fastholde den matematiske synsvinkel så længe som muligt. Men vi må trods alt holde os klart, hvad det er teorien skal bruges til. Ellers vil definitioner og forudsætninger virke vilkårlige. Her vil vi kort gøre rede for, hvordan teorien skal kobles til laboratoriet. Det kan meget let blive en filosofisk diskussion om relationen mellem naturen og os som observatører [PVC 88], og determinisme versus indeterminisme [Kre 81]. Det er ikke vores hensigt at følge denne diskussion til dørs. Vi vil blot klarlægge, hvordan det stokastiske element opstår, og hvad vi forstår ved et fysik system.

Ved et makroskopisk fysisk system forstår man som regel et velafgrænset område af naturen, som indeholder mange frihedsgader. "Mange frihedsgrader" vil sige, at man skal bruge mange variable til at karakterisere systemets tilstand. En bestemt konfiguration af disse variable kalder man gerne for en mikrotilstand. Et fysisk system er altid en abstrakt idealiseret model af et område af naturen, hvor man allerede har valgt en "detaljeringsgrad" for sin beskrivelse. Dette vil sige, at man ser bort fra nogle mindre relevante egenskaber ved systemet. Karakteriseringen af mikrotilstandene afhænger af, hvordan man har valgt at beskrive systemet.

Eksempel:

Mikrotilstanden kan for eksempel være de enkelte atomers position og hastighed i en beholder med gas. I den klassiske beskrivelse kalder man rummet af hastigheds- og stedkoordinater for et system af N atomer for systemets faserum. En tilstand kan i en sådan model være et lille område i faserummet. Karakteriseringen af mikrotilstandene afhænger i dette tilfælde af, hvor fin en inddeling man har valgt i faserummet.

I reglen er situationen den, at man kender dynamikken, hvilket vil sige, at man kender kræfterne imellem atomerne, men at man er ude af stand til at løse de dynamiske ligninger i den mikroskopiske beskrivelse.

I den makroskopiske beskrivelse repræsenterer de variable makroskopiske størrelser som volumen, tryk og entalpi. Relationer mellem disse er beskrevet ved makroskopiske love, som dels udgøres af nogle generelle principper (termodynamikken), og dels af nogle fænomenologisk bestemte egenskaber, som er individuelle for forskellige fysiske systemer.

Statistisk fysik er den "disciplin", som forsøger at koble den mikroskopiske beskrivelse til den makroskopiske beskrivelse.

Det stokastiske element.

I fysik optræder stokastiske variable/processer på ihvertfald to fundamentalt forskellige måder [Kam 81]. For det første er der den kvantemekaniske beskrivelse, hvor sandsynligheden for (ved en måling) at træffe det mikroskopiske system i en bestemt tilstand i , er givet ved normkvadratet på bølgefunktionen ψ_i . Selve dynamikken i et kvantemekanisk system er imidlertid fuldstændig deterministisk. Schrödingerligningen sikrer sig at bølgefunktionen udbreder sig på en reversibel måde i tiden, og dette vil også gælde for et isoleret makroskopisk kvantemekanisk system. Kvantemekanikken kan derfor ikke bruges til

argumentere for, at man kan betragte dynamikken i et makroskopisk system som en stokastisk proces.

I statistisk fysik tilvejebringes det stokastiske element på en anden måde, som ikke forudsætter en underliggende stokastisk opførsel begrundet i kvantemekanikken. Det er denne tilvejebringelse, som er relevant her.

I statistisk fysik er udgangspunktet, at fysiske situationer som er så komplicerede, at det er fuldstændigt umuligt overhovedet at løse de dynamiske ligninger i den mikroskopiske beskrivelse, måske kunne beskrives ved hjælp af stokastiske processer. Mikrotilstandene opfattes som udfald af en stokastisk variabel eller en stokastisk proces. Makrotilstandene er middelværdier af fysiske størrelser (som er forbundet med den enkelte mikrotilstand). Der er altså tale om en antagelse.

Ensemblebegrebet.

For et fysisk system indfører man begrebet ensemble på følgende måde: Lad os tænke os, at der er en eller flere restriktioner på systemet. Det kan for eksempel være betingelser som "systemet er i tilstanden i til tidspunktet t_0 ", eller "systemets energi er i intervallet $[E; E + \delta E]$ ". Disse restriktioner kan være begrundede i en eksperimentel situation, eller de kan være rent abstrakte øvelser. Ensemblet hørende til systemet under de givne restriktioner er da alle de tidslige forløb, som systemet kan tænkes at gennemgå, samtidig med at det overholder restriktionerne, og samtidig med at systemet adlyder den mikroskopiske dynamik. Man kan også sige, at ensemblet er alle de "mikroforløb", som systemet kan gennemgå under de givne restriktioner. [Kam 81] Man visualiserer ensemblet som en masse ens systemer med forskellige mikroforløb.

Eksempel: Random Walk. I dette klassiske eksempel betragter man en partikel, som kan bevæge sig på en uendelig diskret kæde af positioner. En mikrotilstand er karakteriseret ved et tal $a \in \mathbb{Z}$, som angiver det felt, hvor partiklen befinder sig. I hvert tidsskridt kan partiklen gå til højre og venstre med lige stor sandsynlighed. Lad os sige, at vi har følgende restriktion på systemet: Partiklen er i feltet a_0 til tiden t_0 . Et mikroforløb er da en følge af felter $a(t_n)$, hvor n løber over et interval i \mathbb{Z} , hvor $a(t_0) = a_0$, og hvor $a_{n+1} = a_n \pm 1$. Ensemblet er alle sådanne følger.

I eksemplet ovenfor er alle mikroforløbene lige sandsynlige. Dette er ikke altid tilfældet.

Ensemblet svarer til mængden M^T i den matematiske introduktion ovenfor, hvor et sample af variabelen $Y(t)$ repræsenterer et bestemt mikroforløb. Men det er vigtigt for den fysiske fortolkning at tænke på ensemblet som en "mængde" af ens systemer, som gennemgår forskellige mikroforløb. Bemærk at koblingen imellem den stokastiske proces og det fysiske system hviler på en bestemt eksperimentel situation.

Selvom ensemblet er en uendelig mængde, vil fysikere ofte ræsonnere på ensemblet som om det er en endelig mængde. Det er ikke fordi, at fysikere ikke ved at ensemblet er en uendelig mængde. Grunden er, at man typisk har en fysisk situation, hvor der optræder et stort antal (N) mikroskopiske enheder (mikroskopiske delsystemer) som har en ens, eller næsten ens, indre dynamik. En sådan situation kan for eksempel opstå, hvis man udfører det samme forsøg på et system N gange, eller hvis man undersøger en sjat materie som består af N små identiske klumper materie. Det matematiske ensemble er en meget større mængde end det fysiske ensemble. Man antager simpelthen, at de mikroskopiske delsystemer er beskrevet ved identiske stokastisk uafhængige processer $Y_i(t)$. Når N vokser, får man med mindre og mindre sandsynlighed afvigende resultater, hvis man tager den matematiske ensemble-middelværdi $\langle f(Y_i(t)) \rangle$ af en fysisk størrelse i forhold til gennemsnittet af størrelsen $\frac{1}{N} \sum_i f(y_i(t))$ over alle N mikroskopiske delsystemer. Det sidste kunne vi passende kalde for "midling over det fysiske ensemble". Se iøvrigt afsnit 3.2, (store tals svage lov).

Denne kobling imellem det matematiske ensemble og det fysiske ensemble er hjørnестenen i fortolkningen af den stokastiske model. Nogle kalder det for "en fysisk realisering af ensemblet".

Ofte bruges ordet "ensemble" om en mindre dramatisk konstruktion. Et system i termodynamisk ligevægt³ er beskrevet ved en stationær stokastisk proces. (Et system beskrevet ved en stationær proces behøver ikke at være i ligevægt.) I sådanne situationer kalder man rummet af mulige mikrotilstande for et ensemble. For eksempel kan vi nævne det såkaldte mikrokanoniske ensemble, som svarer til en fysisk situation, hvor man ved, at energien af et isoleret fysisk system i ligevægt ligger inden for et interval $E \in [E_0; E_0 + \delta E]$, og hvor man ikke ved andet om systemet. Det mikrokanoniske ensemble er simpelthen alle versioner af systemet, som befinder sig i en mikrotilstand som har en energi i intervallet $[E_0; E_0 + \delta E]$. Ifølge *det fundamentale postulat i statistisk fysik* er alle mikrotilstande i det mikrokanoniske ensemble lige

³Det er en erfarings sag at isolerede systemer før eller siden kommer i termodynamisk ligevægt. At dette er tilfældet er en af forudsætningerne for statistisk fysik. Ligevægtssandsynlighedsfordelingen er karakteriseret ved en stationær stokastisk proces, som opfylder POEB. Se afsnittet herom.

sandsynlige, *hvis mikrotilstandene er karakteriseret med kanoniske variable!* [Rie 85].

Hvor kommer det stokastiske element så fra?

Man kan ikke udvikle en statistisk beskrivelse af et fysisk system uden på et eller andet tidspunkt at *postulere* en sandsynlighedsfordeling på mikroforløbene. For at gøre dette benytter man et princip der siger, at hvis der ikke er nogen grund til at to udfald af en stokastisk proces skulle have forskellig sandsynlighed, så har de den samme sandsynlighed. Igen forudsætter man, at mikrotilstandene er karakteriserede ved kanoniske variable. Fra dette afsæt kan man konstruere sandsynlighedsfordelinger, som svarer til forskellige fysiske situationer.

Den viden, som man har om systemets indre dynamik, er herefter repræsenteret ved de simultane sandsynligheder 2.5. Man giver afkald på den eksakte mikroskopiske beskrivelse til fordel for nogle sandsynlighedstæthedsfunktioner. På denne måde bliver systemet til en vis detaljeringsgrad beskrevet ved en stokastisk proces $Y(t)$. Om dette overhovedet er muligt afhænger i sidste ende af, om teorien kan eftervises i laboratoriet.

Der ligger en dybere diskussion gemt her: Det stokastiske element opstår tilsyneladende ved, at vi vælger et mindre detaljeret niveau for vores beskrivelse. Vil det sige, at det stokastiske element opstår fordi det ikke er menneskeligt muligt at observere hvilket mikroforløb systemet gennemgår?⁴ Eller er det en egenskab ved systemet, at kendskab til mikroforløbene ikke har betydning? Denne diskussion vil vi springe over. Se for eksempel [Kam 81] og [PVC 88].

⁴I en interessant artikel i [PVC 88] — "Undersøgelse af nødvendighedens doktrin" skrevet af C.S. Peirce — bliver diskussionen vendt på hovedet: Det er et faktum at der optræder fluktuationer i alle fysiske målinger, derfor er det snarere troen på at der er nogle underliggende deterministiske love i naturen, som har et forklaringsproblem...

Eksempel:

Tag en klump jern i den klassiske beskrivelse. Mikrotilstanden til et givet tidspunkt kan være positionen og impulserne af partiklerne i jernet. Lad os antage, at vi ved at systemet til tidspunktet t_0 adlyder en sandsynlighedstæthed $P_0(x)$, hvor x er sted og impulskoordinaterne for atomerne i jernet. I analogi med introduktionen til stokastiske processer ovenfor kalder vi mængden af mikrotilstande for Ω , og lader $Y : \Omega \rightarrow M^T$ være den afbildning, som sender en mikrotilstand x over i den løsning til de dynamiske ligninger, som har begyndelsesbetingelse (x, t_0) . I denne opstilling er ensemblet en delmængde M^T med sandsynlighedstætheder givet ved 2.2 og 2.5. Hvis jernet er fuldstændigt isoleret fra omgivelserne og i ligevægt, vil $P_0(x)$ være sandsynlighedstætheden for det mikrokanoniske ensemble, nemlig ligefordelingen. På denne måde ville alle mikroforløbene så at sige blive lige sandsynlige, og

$$P(x, t) = P_0(x) \quad (2.29)$$

Princippet om detaljeret balance

I modelbyggerarbejdet benytter vi princippet om detaljeret balance (PODB), som er et centralt postulat i statistisk fysik. Det siger i al sin enkelthed, at for en stationær stokastisk proces, som beskriver et system i ligevægt, er alle mikroforløb tidsreversible. Med andre ord: Sandsynligheden for et givet mikroforløb $y(t), t \in [t_0; t_1]$ er lig med sandsynligheden for det tidsvendte forløb $y(t_1 - t), t \in [0; t_1 - t_0]$. [Dyr ps] Hvis systemet er beskrevet ved en Markov-proces kan PODB formuleres formelt på denne måde:

$$P(y_1, t_1; y_2, t_2) = P(y_2, t_1; y_1, t_2) \quad (2.30)$$

Hvis der ikke er tale om en markovproces må PODB stadig gælde, men det er ikke lige til at implementere i de simultane sandsynligheder.

Intuitivt betyder PODB, at der ikke forekommer nogen netto sandsynlighedsstrøm imellem to vilkårlige områder i tilstandsrummet for et fysisk system i termodynamisk ligevægt. PODB er konsistent med både den klassiske mekanik og kvantemekanikken. Princippet afspejler simpelthen, at den klassiske mekanik og kvantemekanikken er reversible: En proces, som forløber efter de mekaniske love kan tidsvendes. For en given proces er den reverse (tidsvendte) proces lige så mulig eller sandsynlig som processen selv, hvis man

ikke har grund til at tro andet. For eksempel hvis det betragtede system er i ligevægt. Hvis man derimod har kendskab til mikrotilstanden på et givet tidspunkt, har man en grund til at tro, at mikroforløb som passerer denne tilstand på det givne tidspunkt er mere sandsynlige end de tilsvarende tidsvendte forløb, som typisk ikke passerer den pågældende mikrotilstand på det pågældende tidspunkt. PODB afspejler, at de love som styrer fysiske systemers dynamik på mikroskopisk niveau er reversible. 2.30 kan omskrives til:

$$P(y_1, t_1 | y_2, t_2) P(y_2, t_2) = P(y_2, t_1 | y_1, t_2) P(y_1, t_2) \quad (2.31)$$

Er systemet beskrevet ved en masterligning, kan man lade $t_1 - t_2$ gå imod 0, og opnå:

$$W(y_1 | y_2) P(y_2) = W(y_2 | y_1) P(y_1) \text{ i ligevægt!} \quad (2.32)$$

Hvis man kender ligevægtssandsynligheden, er PODB en restriktion på overgangsintensiteterne, som en masterligning skal opfylde, hvis den skal modellere et fysisk system.

Matematisk set er PODB en vilkårlig antagelse.

Vi summerer lige op: Fysikere tager hele tiden udgangspunkt i et *system*. Under forskellige restriktioner, og under forskellige valg af variable munder beskrivelsen af systemet ud i tilsvarende forskellige stokastiske processer. Det stokastiske element indføres i overensstemmelse med nogle fundamentale principper, som sikrer at de grundlæggende fysiske love ikke brydes. At de fysiske love kan skiftes ud med stokastiske processer er for fysikeren en erfaringssag.

Matematikeren tager udgangspunkt i selve den stokastiske proces, som kan konstrueres på en matematisk rigid måde. I det øjeblik hvor man kobler den matematiske teori til et fysisk system gennem en stokastisk model, har man allerede valgt nogle bestemte eksperimentelle betingelser. Derfor er den matematiske tilgang i mange tilfælde uanvendelig til overvejelser af typen: "Hvad sker der hvis vi placerer det fysiske system under nogle andre betingelser?".

Kapitel 3

Energi Masterligningen EME

3.0.1 Baggrund

Den model som vi beskriver i dette kapitel er foreslået af Jeppe Dyré i 1987 [Dyr 87]. Dyré brugte modellen til at lave dynamiske simuleringer af nedkølingsprocesser. Modellen har vist sig at kunne reproducere flere kvalitative egenskaber ved underafkølede væsker nær glasovergangen, for eksempel dynamisk indefrysning af konfigurationelle frihedsgrader og "non-Arrhenius-opførsel" af relaksationstider i forhold til temperaturen. Andre fysikere har beskæftiget sig med beslægtede modeller [Bra 87] [Ark 94]. [Ark 94] arbejder faktisk med samme model, men med en anderledes fortolkning.

Under opstillingen af modellen fremhæver vi centrale antagelser og forudsætninger som punkter "•". Dette kan være en hjælp til at bevare overblikket.

Motivation for modellen.

Man kan opstille avancerede modeller af underafkølede væsker nær glasovergangen ved at tage udgangspunkt i molekylernes indbyrdes vekselvirkning, og opstille de dynamiske ligninger for (for eksempel) 1000 molekyler. Man kan nøjes med at benytte de klassiske bevægelsesligninger, hvis man kender molekylernes potentialer [Dyr ps]. Problemet er naturligvis, at hvis man forsøger at simulere en sådan model på computer, bliver hvert tidskridt så beregningstungt, at det kun er praktisk muligt at simulere et forløb på omkring 10^{-9} (muligvis 10^{-6}) sekunder [Gei ps]. Den tidsskala, som man kan undersøge eksperimentelt, ligger i området 10^{-2} s og opetter for termisk relaksations vedkommende, mens den for volumenrelaksation ligger i området

10^{-5} s og opefter [Chr 94,2]. Med dielektriske relaksationsforsøg kan man komme ned på 10^{-11} [Dyr ps].

Hvis vi vil sammenligne teoretiske forudsigelser med specielt termiske eksperimenter, er det derfor nødvendigt at arbejde med simple delvis fænomenologiske modeller. Den model, som vi skal se på her, er ikke en *ren* fænomenologisk model. For det første tager den udgangspunkt i en kvalitativ indsigt i, hvordan underafkølede væsker opfører sig på mikroskopisk niveau. Vi beskriver ved hjælp af denne indsigt dynamikken i nogle mikroskopiske områder i glassen (regioner) med en stokastisk proces. For det andet fastholder vi, at modellen skal være konsistent med statistisk fysik; EME adlyder en Boltzmannfordeling i ligevægt, og EME adlyder POdB.

3.1 Opstilling af model

3.1.1 Fænomenologisk afsæt

Som vi så i kapitel 1.1, kan man lave en opdeling af de processer, som foregår i en underafkølet væske, i langsomme processer og hurtige processer. De hurtige processer er af samme karakter som de processer der foregår i en krystal, nemlig gittersvingninger samt elastiske forskydninger, som opstår på grund af ydre påvirkninger som elektriske felter eller mekaniske kræfter. Molekylerne svinger om deres potentielle energi-minima, og bytter ikke plads. Vi kalder disse processer vibrationelle, og vi refererer undertiden til "den vibrationelle del af væsken" som et delsystem.

De langsomme processer er alle de tilstandsændringer, der involverer permanente ændringer af molekylernes position i forhold til hinanden. Hermed menes følgende: Molekylernes bevægelse i den underafkølede væske kan betragtes som en hurtig svingende bevægelse om et lokalt potentielt energiminimum i konfigurationsrummet, som relativt sjældent afløses af en bevægelse, hvor molekylerne lokalt omarrangerer sig, og fortsætter i en ny svingende bevægelse omkring et nyt lokalt energiminimum. En sådan omarrangering kaldes undertiden for en "flow-event", fordi denne type processer er baggrunden for at der kan foregå viskøst flow i væsken. I dette projekt benævner disse begivenheder som "strukturelle ændringer", eller "strukturændringer". Fra nu af mener vi altså en lokal mikroskopisk omarrangering, og ikke en makroskopisk tilstandsændring, når vi skriver "strukturel ændring". Det er de relativt sjældne dramatiske strukturændringer, der udgør det mikroskopiske aspekt af de langsomme processer, som man kan observere i underafkølede væsker.

For at et molekyle kan flytte sig til et andet energiminimum, må alle de nærliggende molekyler flytte sig, og dermed er hele den lokale konfiguration samt det lokale potentiale ændret. En strukturel ændring er muligvis ikke særlig langsom i forhold til gittervibrationerne, men der går relativt lang tid før den indtræffer, fordi der skal en meget høj aktiveringsenergi til, for at processen kan forløbe.

Ud over de nævnte langsomme processer er der nogle processer, som foregår på en endnu længere tidskala: Det er et kendt træk ved glasser, at de kan finde på at krystallisere langsomt. Men under de rigtige eksperimentelle betingelser (og disse er ikke svære at opretholde) kan krystallisering negligeres. Som nævnt i 1.1 vil væsken under disse omstændigheder relaksere mod metastabil ligevægt, der kan betragtes som termodynamisk ligevægt.

- Det er en forudsætning for EME, at der ikke foregår krystallisering i væsken. Krystaltilstanden vil slet ikke være repræsenteret i modellen, så modellen skal simulere, at væsken bevæger sig mod metastabil ligevægt i grænsen, hvor tiden går mod uendelig.

Man kan ikke kalde det skitserede billede af en underafkølet væske på mikroskopisk niveau for en egentlig modelantagelse, idet der er bred enighed inden for feltet om dette billede [Bra 85], [Don 82] og [Kau 48]. Kemisk set kan der være tale om vidt forskellige proces-typer. I SiO_2 er det for eksempel covalente bindinger, som brydes under en strukturel ændring. I glycerol er det hydrogen-bindinger. Lad os med det samme slå fast, at vi bruger udtrykket "konfiguration" i en lidt speciel betydning i det følgende: Vi siger om (en afgrænset del af) væsken, at den er i en bestemt konfiguration, hvis den står og svinger om et lokalt minimum for den potentielle energi. Konfigurationen er karakteriseret ved minimumspunktet.

Vi taler også om en konfigurationel del af væsken som fænomenologisk adskilt fra den vibrationelle del. Dette skal forstås bogstaveligt på mikroskopisk niveau; de konfigurationelle frihedsgrader vedrører kun partiklernes konfiguration i den betydning, vi definerede ovenfor. Vi forestiller os at vi kan ræsonnere på den konfigurationelle del af væsken som et selvstændigt fysisk system.

- Opdelingen af væsken i en konfigurationel del og en vibrationel del er udgangspunktet for modelbygningen.
- Masterligning-modellen beskriver kun den konfigurationelle del af væsken.

Dette koncept er bestemt problematisk. Der er blandt andet det problem, at hvis temperaturen nærmer sig væskens smeltepunkt, bliver gittersvingningerne så kraftige, at den enkelte partikel ikke ligger i et lokalt stationært potentiale landskab, men snarere bliver "rystet" omkring fordi potentialet oscillerer. Og så kan man ikke opretholde billedet af en konfigurationel del af væsken som fænomenologisk adskilt fra en vibrationel del (Arkhipov [Ark 94] diskuterer dette problem). Vi skal altså ikke regne med modellens forudsigelser ved temperaturer nær smeltepunktet T_m .

Desuden er der et mere subtilt spørgsmål, som ikke begrænser sig til at være et problem ved høje temperaturer: Opdelingen af væsken i to dele er rent fænomenologisk. Det vil sige, at man kan måle de to deles elektriske, mekaniske eller termiske respons hver for sig, og slutte ud fra målingerne, at de er dekoblede. Det er der jo ikke nogen som har gjort for alle typer væsker. Under alle omstændigheder er der ikke teoretisk belæg for antagelsen. Tværtimod er det jo klart, at de to systemers egenskaber er koblede alene af den grund, at de hurtige processer "gitter"-vibrationerne lever i den molekylære konfiguration som nu engang er tilstede på et givet tidspunkt. Man må forvente, at de tilgængelige vibrationstilstande ændrer karakter, hvis den molekylære konfiguration ændres, hvilket jo netop er det den gør under en relaksationsproces. På den anden side er der ikke grund til at tro, at dette kan få særlig betydning — i hvert fald ikke i lineære relaksationsforsøg, hvor man er tæt på metastabil ligevægt. Her ved man, at den vibrationelle eller "elastiske" del af de forskellige responsfunktioner ikke når at ændre sig synderligt meget, hvis man varierer de eksterne variable med passende små amplituder. Hvis den elastiske del af responsfunktionen ændrede sig dramatisk, ville man observere ikke-lineære effekter i responset.

I ikke-lineær relaksation skal man passe på med at antage, at den vibrationelle del af væsken lever sit eget liv uafhængigt af den molekylære konfiguration. Hvis systemet er langt fra metastabil ligevægt, vil den molekylære konfiguration (typisk) være af en anden art end hvis systemet er tæt på ligevægt. Derfor må man som udgangspunkt formode, at de elastiske bidrag til responsfunktionerne er anderledes.

Men lad os nu ikke hænge os for meget i det! I forhold til de antagelser der kommer senere, er det lidt uvæsentligt. Vi skal bare huske, at modellen forudsætter, at den vibrationelle del af væsken kan skelnes fra den konfigurationelle.

Overordnet er tankegangen nu, at man betragter den konfigurationelle del af væsken som et termodynamisk system, der er i kontakt med et varmereservoir med temperaturen T . Dette varmereservoir er netop den vibrationelle

del af væsken. De vibrationelle processer foregår overalt i væsken hele tiden, og er ansvarlige for varmediffusion. De vibrationelle processer sørger for, at systemet er i temperaturligevægt. Vi forudsætter ikke noget om, at væsken som helhed skal være i termodynamisk ligevægt (selvfølgelig), men den vibrationelle del af væsken antages at være i temperaturligevægt. Hermed forudsætter vi, at den vibrationelle del af væsken har en veldefineret temperatur T , hvilket begrundes med, at det vibrationelle delsystem antages at opføre sig som et *termodynamisk system*, der relaxerer hurtigt i forhold til den tidskala vi vil undersøge.

- Det er en forudsætning for modellen, at der ikke er nogen temperaturgradienter i væsken.

3.1.2 Strukturelle enheder - regionsantagelsen

Det næste skridt i modelopbygningen er, at man opdeler væsken i et sæt rumlige regioner. En region indeholder et antal molekyler som, svarer til det antal molekyler, som i snit er involveret i en strukturel ændring — kooperationstallet kunne vi kalde det (ikke koordinationsstallet). En region er karakteriseret ved et sæt af molekyler. Opdelingen i regioner består altså ikke i, at man tegner nogle felter i rummet, men ved at man grupperer molekylerne. Regionen er et fysisk system, som man må formode kan udvide sig og deformere.

- Regionsantagelsen:
 1. Væskens konfigurationelle del betragtes som et antal adskilte regioner (rumlige), som hver indeholder et antal molekyler svarende til det antal molekyler, der i middel deltager i en strukturel ændring. Alle molekylerne i væsken er med i en eller anden region.
 2. Disse regioner antages at være så store, at man kan ignorere deres gensidige vekselvirkning, på trods af at de ligger klods op og ned af hinanden i væsken. Men regionerne vekselvirker hver især med det samme varmereservoir.
 3. En strukturel ændring involverer alle molekylerne i den region, hvor den forekommer.

Motivationen for den tredje antagelse er, at vi forestiller os, at en strukturel ændring foregår ved, at en region bliver exiteret op i en overgangstilstand

med høj energi, hvor molekylerne kan bevæge sig frit imellem hinanden. Det antal molekyler som deltager i en strukturel ændring forudsættes at være den samme for alle strukturelle ændringer. Denne antagelse bliver væsentlig senere, fordi den er forudsætningen for, at alle regionens tilstande kan nå fra overgangstilstanden, hvilket er et aspekt, som indgår i den matematiske formulering af modellen. Se afsnit 3.1.4.

Fra at betragte en homogen amorf struktur er vi nu gået over til at betragte et system af identiske regioner. Modellen kan ikke under de nuværende antagelser forventes at beskrive en fysisk situation, hvor der er en makroskopisk rumlig variation i en eller anden fysisk størrelse. Det er tanken, at vi vil udvikle modellen for et ensemble af identiske regioner, som oplever de samme eksterne forhold.

Antagelserne ovenfor er temmelig brutale. Specielt de to sidste antagelser, 2) og 3), virker nærmest som om de er i modstrid med hinanden. Der eksisterer næppe en væske, hvor strukturelle ændringer foregår i klart afgrænsede områder som beskrevet, imens naboregionerne ligger helt stille. Problemet er jo, at hvis væsken gennemgår en dynamisk proces, vil der sandsynligvis indtræffe strukturelle ændringer, som foregår på grænsen imellem flere regioner, hvilket må få os til at indrømme, at der foregår en vekselvirkning imellem regionerne.

Der er ihvertfald een måde, hvorpå regionsantagelsen kan bringes i overensstemmelse med en fysisk væske: Vi kan forudsætte, at der på forhånd er en opdeling af væsken i regioner, altså en fysisk egenskab som knytter molekylerne sammen i grupper. Det kan for eksempel være en underafkølet væske, hvor der er mikroskopiske områder på få molekylélængder, som er permanent krystalliserede, og hvor der imellem disse områder er nogle brydningsområder, hvor konfigurationen kan ændre sig. Strukturændringer vil i så fald på en tilpas kort tidsskala foregå inden for brydningsområderne, som er veldefinerede og nogenlunde uden overlap.

Måske er der en mere subtil anden måde, som har det modsatte udgangspunkt, nemlig at strukturændringer kan forekomme hvorsomhelst i væsken, altså at væsken er fuldstændig homogen. Vi har forsøgt at konstruere et teoretisk argument for, at man under denne betingelse ligesåvel kan betragte et abstrakt fysisk system, hvor der *ikke* foregår strukturelle ændringer som involverer grænsen imellem flere regioner. Ideen er, at man før hver strukturel ændring i glassen flytter regionsindelingen på en sådan måde, at den strukturelle ændring foregår fuldstændigt inden for en region. På denne måde kan man argumentere for, at den vekselvirkning som foregår ved at strukturelle ændringer foregår på grænsen imellem flere regioner, ikke har betydning for

makroskopiske størrelser. Den eneste vekselvirkning der er relevant, er den vekselvirkning som foregår ved, at regioner deformerer og skubber til hinanden. Vi føler os imidlertid ikke sikre på argumentet, der hviler på, at man kan konstruere en afbildning imellem to forskellige inddelinger i væsken som respekterer regioners fordeling i tilstandsrummet. Derfor har vi henlagt argumentet til et appendix (tillæg A). Læseren er særdeles velkommen til at kommentere argumentet overfor forfatterne.

Da vi insisterer på, at regionsstørrelsen svarer til kooperationstallet, er det nærliggende at spørge, om det er forskellige typer omstruktureringer, der foregår ved forskellige temperaturer, og dermed forskellige kooperationstal og forskellige regionsstørrelser [Ada 65]. Det er en udbredt ide, at kooperationstallet vokser, når temperaturen falder, men der er ikke enighed om dette [Dyr ps]. Man kunne tænke sig, at eftersom væsken bliver mere stiv, når man passerer glasovergangen med aftagende temperatur, bliver det sværere for molekylerne at omarrangere sig uden at deformere de nære omgivelser i væsken, og dermed inddrage disse i strukturændringen.

Det er imidlertid tanken i den her model, at væskens voksende stivhed udelukkende er knyttet til det forhold, at relaksationstiden — og dermed viskositeten — vokser med faldende temperatur. Den momentane bulk-stivhed K_∞ og den momentane shearstivhed G_∞ , som man observerer, hvis man påvirker væsken så hurtigt at den ikke kan nå at relaxere strukturelt, vides at ændre sig svagt med temperaturen, og det er højst tænkeligt at dette (og tilsvarende ændringer i andre responsfunktioner) har en sekundær indflydelse på regionsstørrelsen og dynamikken i regionen. I denne model se bort fra disse forhold:

- Dynamikken i regionen er uafhængig af den vibrationelle del af de termisk-mekaniske responsfunktioner,

og vi vil fastholde, at

- antallet af molekyler i en region afhænger ikke af temperaturen.

3.1.3 Karakterisering af mikrotilstandene for regionen

Det næste skridt i modelopbygningen er, at vi indskrænker os til at karakterisere en regions tilstand ved een variabel.

- En regions konfigurationelle tilstand er udelukkende karakteriseret ved energien E . E er regionens potentielle energi i det lokale minimum som

hører til konfigurationen. Dynamikken i regionen er herefter blandt andet givet ved en tilstandstæthed $n(E)$. $n(E)\delta E$ er proportional med antallet af potentielle energiminima, som har energi i intervallet $[E; E + \delta E]$.

Det er klart, at man ved at overgå til denne beskrivelse giver afkald på den information, som ligger i at kende den eksakte konfiguration i regionen. På den måde er antagelsen en approksimation. Måske er der her en mulighed for at udvide modellen med en mere detaljeret tilstandsbeskrivelse. Det vil vi undersøge i kapitel 4. Man indskrænker også modellens anvendelsesområde, idet modellen kun kan udtale sig om størrelser som er knyttet til energien.

Kommentar:

Der er et problem med optællingen af de konfigurationelle tilstande: Hvis man tænker sig et system, som har to lokale potentielle energiminima, med en relativt lav energibarriere imellem, vil vi sige, at systemet har to konfigurationelle tilstande. Men hvis vibrationsenergien bliver tilstrækkelig høj vil disse to tilstande degenerere til en tilstand, hvor systemet oscillerer hen over energibarrieren. Dette indgår ikke i modellen.

Tilstandstætheden $n(E)$ må have to egenskaber. For det første er der en mindste-energi for regionen, som muligvis er udartet. Det vil sige, at der er en "mest hensigtsmæssig" konfiguration, som kan realiseres på flere måder, for eksempel ved ombytning af molekylerne. At der er en mindste energi er et fundamentalt postulat i termodynamikken, hvilket ikke er et argument ¹.

- Vi antager, at regionen (husk at vi diskuterer den konfigurationelle del alene) har en mindste energi.

Samtidigt må der være en øvre grænse for den potentielle energi. Om ikke andet, kan et potentielt energiminimum ikke blive højere end den potentielle energi som systemet har, når alle molekylerne er uendelig langt væk fra hinanden. Det må betyde at $n(E)$ skal aftage og dø ud igen ved høje energier. Vi kan heraf se, at den konfigurationelle del af en region ikke kan opføre sig som et termodynamisk system i den høje temperatur-grænse.

¹Hermed mener vi blot, at eftersom vi har "konstrueret" et system — den konfigurationelle del af væsken — på en kunstig måde ved at dele processerne i glassen op to kategorier, og betragte hver af disse som selvstændige systemer, kan vi ikke umiddelbart forvente, at de hver især opfører sig som termodynamiske systemer. Glassen som helhed er naturligvis et virkeligt fysisk system, og må derfor forventes at adlyde termodynamikken.

Vi tænker os, at antallet af tilstande er så stort, at man kan betragte energiaksen som kontinuert, og lade $n(E)$ være en kontinuert funktion. Istedet for at klippe $n(E)$ af ved minimumsenergien, tillader vi af beregningsmæssige årsager at funktionen antager små positive værdier for vilkårligt små værdier af E , og at den i det hele taget har støtte på hele den reelle akse. Dette skal ikke tillægges fysisk betydning. Vi antager, at det væsentlige bidrag til dynamikken ligger imellem minimumsenergien og maksimumsværdien, men langt fra begge. Ved således at antage at $n(E)$ kan approksimeres med en analytisk (uendeligt ofte differentiabel) funktion, får vi mulighed for senere at bearbejde modellen analytisk.

Temperaturen indføres i statistisk fysik via det mikrokanoniske ensemble (se afsnit 2). Dette er definitionen på temperaturen af et system med tilstandstæthed $n(E)$:

$$\frac{1}{k_B T} \equiv \beta \equiv \frac{\partial \ln(n(E))}{\partial E} \quad (3.1)$$

Hvis $n(E)$ er en aftagende funktion, er temperaturen negativ. Det går selvfølgelig ikke: $\beta > 0$

Yderligere kan man generelt forlange om et termodynamisk system, at

$$\frac{\partial^2 \ln(n(E))}{\partial E^2} \leq 0 \quad (3.2)$$

Hvis ikke dette er tilfældet er $\frac{\partial T}{\partial E}$ mindre end 0, hvilket også ville være ufysisk.

Vi forventer kun at modellen kan bruges i det lave temperaturområde, hvor den opfører sig som et termodynamisk system.

- For små energier forlanger vi af tilstandstætheden $n(E)$, at den opfylder.

$$\frac{\partial \ln(n(E))}{\partial E} > 0, \quad \frac{\partial^2 \ln(n(E))}{\partial E^2} \leq 0 \quad (3.3)$$

Dette er ikke specielt restriktivt. Der er mulighed for at prøve modellen af med forskellige tilstandstætheder. Vi opgiver for øjeblikket at knytte tilstandstætheden til mikroskopiske forhold. Men der er naturligvis en sammenhæng, og en del af modellens anvendelsesområde er at knytte en sådan sammenhæng for forskellige typer af væsker. Se [Ark 94].

Vi vil i vores analyse af modellen forsøge med en gaussisk tilstandstæthed som udgangspunkt.

$$n(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{E-\mu}{\sigma}\right)^2} \quad (3.4)$$

Denne tilstandstæthed opfylder betingelserne ovenfor for energier mindre end μ . Vi vil helt afholde os fra at forsøge at give en motivation for denne modelantagelse, udover at en gaussisk tilstandstæthed viser sig at give varmekapaciteten kvalitative træk, som er i overensstemmelse med observationer, og at en gaussisk tilstandstæthed er let at analysere.

Statistisk beskrivelse

Vi udfører nu det ritual, som er beskrevet i kapitel 2. Vi indfører et ensemble af regioner. Et system i ensemblet svarer til et mikroforløb af tilstandsvariablen $E = f(t)$. Den fysiske realisering af dette ensemble er hele systemet af regioner i væsken.

- Vi antager at dynamikken i en region er givet ved en stokastisk proces, som vi benævner $E(t)$. For et givet tidspunkt kan den stokastiske variabel E antage værdier på hele den reelle akse.

3.1.4 Fastlæggelse af dynamikken

Den stokastiske proces $E(t)$ er karakteriseret ved de simultane sandsynligheder, se kap 2. Disse skal vi bestemme i overensstemmelse med den fysiske situation som ensemblet er konstrueret ud fra, nemlig et system (en region) i kontakt med et varmereservoir med temperaturen T . Vi går frem på en bagvendt måde:

- 1) • Først antager vi, at $E(t)$ er en markovproces, og at processen lader sig karakterisere ved en masterligning:

$$\frac{\partial P(E, t)}{\partial t} = \int dE' \{P(E')W(E|E') - P(E)W(E'|E)\} \quad (3.5)$$

- 2) Derefter sørger vi for at lægge restriktioner på overgangsintensiteterne, som sikrer, at de er i overensstemmelse med statistisk fysik.
- 3) Tilsidst kobler vi udtrykket for overgangssandsynlighederne til en fysisk fortolkning, som understøtter antagelsen om, at $E(t)$ er en markovproces.

For at give et fornuftigt bud på udtrykket for overgangssintensiteterne, vender vi os imod statistisk fysik. Vi vil forlange at systemet i ligevægt har en energifordeling som svarer til det kanoniske ensemble:

$$P_{eq}(E) = \frac{1}{Z} e^{-\beta(E-S(E)T)} \quad (3.6)$$

hvor

$$Z(\beta) = \int dE e^{-\beta(E-S(E)T)} \quad (3.7)$$

Det kanoniske ensemble er ensemblet for det kombinerede system: Stort system + lille system. Hvor det store system regnes for at være så stort, at temperaturen T af dette er konstant, selvom de to systemer udveksler energi — energien i det lille system fluktuerer.

For at gøre det helt klart, hvad den teoretiske placering af modellen er, har vi lagt en kortfattet udledning af ligevægtsfordelingen for et kanonisk ensemble i appendix B. Formel 3.6 hviler på definitionen af temperatur i forrige afsnit.

Ifølge princippet om detaljeret balance, er overgangssintensiteterne i masterligningen forbundne via formel 2.32:

$$W(E'|E)P_{eq}(E) = W(E|E')P_{eq}(E') \quad (3.8)$$

Indsætter vi ligevægtssandsynlighedstætheden for det kanoniske ensemble, finder vi at

$$\frac{W(E'|E)}{W(E|E')} = e^{-\beta(E'-S(E')T-(E-S(E)T))} = \frac{n(E')}{n(E)} e^{\beta(E-E')} \quad (3.9)$$

Dette vil generelt være opfyldt hvis

$$W(E'|E) = n(E') \frac{1}{\tau_0} e^{\beta(E-E_0)+h(E,E')} \quad (3.10)$$

hvor $h(E, E') = h(E', E)$. Det er ikke en særlig streng restriktion, idet parametrene τ_0 og E_0 , samt funktionen h kan variere på alle tænkelige måder. Alle funktioner, som kan skrives på formen 3.10, kan indsættes som overgangssintensiteter uden at modellen er i modstrid med statistisk fysik.

Vi giver nu ligning 3.10 en fysisk fortolkning. En af modelantagelserne er, at alle molekylerne i regionen er involveret i en strukturel ændring, når en sådan indtræffer. Grunden til, at vi har holdt på denne antagelse er, at vi tænker os, at en strukturel ændring foregår ved, at hele regionen exiteres

op til en overgangstilstand med en høj energi E_0 , hvor molekylerne kan bevæge sig frit imellem hinanden, for derefter relativt hurtigt at falde ned i en konfigurationel tilstand. Når først regionen er i overgangstilstanden, vil den med lige stor sandsynlighed falde ned i en af mikrotilstandene. For at dette er tilfældet er det netop vigtigt, at hele regionen bliver exiteret op, og er med i processen. Sandsynligheden for at ramme ned i et energiinterval $[E'; E' + \delta E]$ efter en aktivering er proportional med antallet af tilgængelige tilstande i dette interval, hvilket vil sige tilstandstætheden i punktet E' , som derfor er repræsenteret i overgangsintensiteten med faktoren $n(E')$. Det som først og fremmest er en begrænsende faktor i processen er, at regionen skal have en aktiverings energi $\Delta E = E_0 - E$. Regionen ligger og venter på, at den ved hjælp af en termisk fluktuation bliver exiteret op i overgangstilstanden. Det er almindeligt i kemi, at man beskriver hastigheden af termisk aktiverede processer med en funktion af typen

$$\text{reaktionsrate} \propto \exp \beta \Delta E \quad (3.11)$$

Derfor sætter vi funktionen $h(E, E')$ til at være 0 i første omgang.

Vi antager på denne baggrund, at overgangsintensiteten ser således ud:

$$W(E'|E) = n(E')\gamma(E), \text{ hvor } \gamma(E) = \frac{1}{\tau_0} \exp\{\beta(E - E_0)\} \quad (3.12)$$

Der er en fysisk begrundelse for at temperaturafhængigheden har netop denne form [Atk 90]. Her bliver forfaktoren til eksponentialfunktionen identificeret med en "attempt frequency"; antallet af gange systemet støder på potentiale barrieren per sekund. Derfor er det nærliggende at formode, at forfaktoren $\frac{1}{\tau_0}$ kan fortolkes som en attempt frequency, som simpelthen er svingningsfrekvensen for regionen, som er en typisk fononfrekvens 10^{-13} [Dyr 94].

Men begrundelsen for formen på overgangsintensiteten tager afsæt i en simpel situation, hvor der er tale om et mikroskopisk system med en frihedsgrad, som skal passere en potentialebarriere. Det er ikke givet, at ræsonnementet holder for et så komplekst system som en region. Hvis regionen har 300 frihedsgrader, kunne man forestille sig, at den foretager en kompleks bevægelse med en frekvens, som ikke direkte kan fortolkes som fonon-frekvensen. Det kan være, at der er flere overgangstilstande (det må der være), og det kan være at vejen til en overgangstilstand bliver mere lang og indviklet, og derfor mere tidskrævende, hvis man starter i en tilstand med relativt lav energi. Derfor er vi rede til at give køb på fortolkningen af τ_0 .

Det er jo ikke overraskende, at man får en markovproces hvis man antager, at $E(t)$ er beskrevet ved en markovproces. Men i fortolkningen bliver det

klart, hvorfor markovbetingelsen kan tænkes at gælde: Når regionen er i overgangstilstanden, er det ligegyldigt hvor den kom fra. Sandsynligheden for at ryge ned i en bestemt mikrotilstand afhænger ikke af startenergi. Hvergang der er sket en strukturel ændring, glemmer regionen hvor den kom fra.

Vi vil lige bemærke, at overgangstilstanden ikke er en mikrotilstand på linie med de andre mikrotilstande, det vil sige, den svarer ikke til et minimum for den potentielle energi. Man må som sagt forestille sig, at der er flere overgangstilstande.

Herefter er modellen faktisk fastlagt: Regionens energi er beskrevet ved en stokastisk proces, som er karakteriseret ved masterligningen:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} dE' \{P(E')n(E)\gamma(E') - P(E)n(E')\gamma(E)\} \quad (3.13)$$

Integrationsintervallet er i princippet hele energiaksen. I praksis skal man selvfølgelig sørge for at lægge grænserne så de indfanger de intervaller hvor integranten ikke er forsvindende.

Jeppe Dyré har ved hjælp af en såkaldt hopping model, hvor molekylernes position i rummet er repræsenteret ved et punkt i et multidimensionalt gitter med et (Gaussisk) random-potential, udledt masterligningen ovenfor trinvist [Dyré 94]. Han kan identificere overgangsenergi med perculationsenergi for gitteret. Det gode ved denne udledning er blandt andet, at den ved at tage udgangspunkt i det samme regionsbegreb som ovenfor kan reproducere EME som en approksimation. Det vil sige at EME kan udledes ved at gå frem trinvis, hvis man tager udgangspunkt i regionsantagelsen.

Man kan også udlede EME ved at antage at regionen, hvis den er i en tilstand med energien E , overgår til en anden vilkårlig tilstand med en bestemt rate

$$\gamma(E) = \frac{1}{\tau_0} e^{\beta(E-E_0)}, \quad (3.14)$$

og forlange at sandsynlighedsmassen er bevaret:

Sandsynlighedsstrømmene til tilstanden med energi E er givet ved

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -P(E)\gamma(E) + I(E) \quad (3.15)$$

Det første led er den udgående sandsynlighedsstrøm. $I(E)$ repræsenterer den indgående strøm til en tilstand med energien E , som afhænger af den øjeblikkelige globale sandsynlighedsfordeling. For at sandsynlighedsmassen

kan være bevaret, må summen af strømmene til alle områder på energiaksen $\int dE \frac{\partial P}{\partial t}$ være 0, hvilket leder til en fastsættelse af $I(E)$

$$I(E) = n(E) \int dE' P(E') \gamma(E') \quad (3.16)$$

hvor $\int dE n(E) = 1$.

Opsamling

EME er en model, som kan udledes på flere måder, der alle har tilfælles, at de i en eller anden forstand må antage at regionerne ikke vekselvirker. Udledningen af EME tager udgangspunkt i en kvalitativ model — regionsantagelsen — og knytter denne dels til statistisk fysik — masterligning, kanonisk ensemble, POEB — og dels til et begreb hentet fra kemien — eksiteret termisk proces. Modellen er gennem koblingen til statistisk fysik forankret i et grundlag, som sikrer at den ikke er ufysisk. Koblingen til kemien bibringer en fysisk fortolkning af de indgående parametre. Som modellen er beskrevet her, har den reelt 3 parametre: Den gaussiske tilstandstæthed 3.4 indeholder en spredning σ og et midtpunkt μ . Overgangsintensiteten indeholder parameteren τ_0 , samt en overgangsenergi E_0 . E_0 kan imidlertid vælges frit, fordi modellen er invariant under forskydning af energiaksen, så vi står tilbage med 3 parametre. Herefter kan man skalere energi/temperatur-aksen ved at dividere med σ , hvorefter der indgår 2 parametre i modellen. Dette er fordelagtigt når man skal programmere, men man slipper ikke for at bruge σ som fitteparameter. Se afsnit 3.3.

Der er rig mulighed for at udvide modellen, men man bør ikke introducere parametre, som ikke er kan fortolkes fysisk; modellens force er, at den har relativt få parametre.

3.2 Udledning af ligning for den komplekse varmekapacitet

I dette afsnit udleder vi, ved brug af lineær responsteori, en ligning for den frekvensafhængige varmekapacitet, $\tilde{C}(s)$, udtrykt som funktion af den Laplace-transformerede ligevægtssandsynlighedstæthed $\tilde{P}(E, s)$. Ved implementering af EME relateres $\tilde{P}(E, s)$ til de for systemet fundamentale størrelser, middelrelaksationstiden $\tau(E)$ og energitilstandstætheden $n(E)$. Resultatet heraf er

en modelfunktion, som entydigt bestemmer $\tilde{C}(s)$ når $\tau(E)$ og $n(E)$ er fastlagt, således at modelfunktionen kan fittes til måledata ved variation af τ_0 samt de parametre, som måtte indgå i $n(E)$.

Den teori vi benytter, bygger som før omtalt på, at det relaxerende system kan betragtes som værende opdelt i et antal, N , kooperativt relaxerende undersystemer eller regioner. Idet vi tænker os at systemet perturberes med temperatursteppet δT_0 til tiden $t = 0$:

$$\delta T = T(t) - T_0 = \begin{cases} 0 & \text{for } t < 0 \\ \delta T_0 & \text{for } t > 0 \end{cases}$$

er den tidsafhængige varmekapacitet $C(t)$ derfor givet ved summen af bidragene fra de N regioner:

$$C(t) = \lim_{\delta T_0 \rightarrow 0} \sum_{i=1}^N \frac{\delta E_i(t)}{\delta T_0}$$

hvor $\delta E_i(t)$ er det tidsafhængige energirespons for den i 'te region. Den frekvensafhængige varmekapacitet $\tilde{C}(s)$ — svarende til et harmonisk temperaturinput med amplitude δT_0 — findes ved Laplace-transformation af $C(t)$ (jvf formel 1.7). Herved fremkommer følgende udtryk:

$$\tilde{C}(s) = \lim_{\delta T_0 \rightarrow 0} \frac{s}{\delta T_0} \sum_{i=1}^N \int_0^{\infty} \delta E_i(t) e^{-st} dt \quad (3.17)$$

$$= \lim_{\delta T_0 \rightarrow 0} \frac{Ns}{\delta T_0} \int_0^{\infty} \delta \langle E(t) \rangle e^{-st} dt \quad (3.18)$$

idet symbolet $\langle \cdot \rangle$ betegner ensemble-middelværdien af argumentet. Det sidste lighedstegn forudsætter, at $\{\delta E_i(t) | i = 1, \dots, N\}$ kan betragtes som uafhængige, identisk fordelte stokastiske variable med middelværdi $\langle E(t) \rangle$. Ifølge "de store tals svage lov" har vi så, at gennemsnittet af de n første konvergerer i sandsynlighed mod middelværdien; altså at der for ethvert positivt ε gælder:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} P \left(\left| \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N E_i(t) - \langle E(t) \rangle \right| > \varepsilon \right) = 0$$

hvoraf (3.18) følger, når N er passende stor. Eftersom der pr. definition gælder:

$$\begin{aligned} \delta \langle E(t) \rangle &= \langle E(t) \rangle - \langle E(0) \rangle \\ &= \int_0^{\infty} P(E, t) E dE - \int_0^{\infty} P(E, 0) E dE \end{aligned}$$

hvor $P(E, 0)$ er sandsynlighedsfordelingen til tiden $t = 0$, har vi således, idet vi absorberer skalaparameteren N i $\tilde{C}(s)$:

$$\begin{aligned}\tilde{C}(s) &= \frac{s}{\delta T_0} \int_0^\infty \int_0^\infty E \{P(E, t) - P(E, 0)\} e^{-st} dE dt \\ &= \frac{s}{\delta T_0} \int_0^\infty E \int_0^\infty \{P(E, t)e^{-st} - P(E, 0)e^{-st}\} dt dE \\ &= \frac{1}{\delta T_0} \int_0^\infty E \{s\tilde{P}(E, s) - P(E, 0)\} dE\end{aligned}\quad (3.19)$$

Ved den sidste udregning har vi benyttet, at $\int_0^\infty \exp(-st) dt = s^{-1}$. Her har vi af hensyn til overskueligheden ladet det være underforstået, at grænseværdien af højre side tages for $\delta T_0 \rightarrow 0$.

For at finde et explicit tidsuafhængigt udtryk for $\tilde{P}(E, s)$ Laplace-transformerer vi energimasterligningen (3.13). Venstre side af den transformerede ligning udregnes ved brug af gængse regneregler for partiel integration:

$$\begin{aligned}\int_0^\infty \frac{\partial P(E, t)}{\partial t} e^{-st} dt &= s \int_0^\infty P(E, t) dt + \int_0^\infty \frac{\partial}{\partial t} \{P(E, t)e^{-st}\} dt \\ &= s\tilde{P}(E, s) - P(E, 0)\end{aligned}$$

Transformation af højresiden giver:

$$\begin{aligned}\int_0^\infty \int_0^{E_0} \{n(E)\gamma(E')P(E', t) - n(E')\gamma(E)P(E, t)\} e^{-st} dE' dt \\ = n(E) \int_0^{E_0} \gamma(E')\tilde{P}(E', t) dE' - \gamma(E)\tilde{P}(E, t) \int_0^{E_0} n(E') dE'\end{aligned}$$

Idet vi udnytter at $n(E)$ er normeret, så den integrerer til 1, bliver den Laplace-transformerede masterligning altså:

$$s\tilde{P}(E, s) - P(E, 0) = n(E) \int_0^{E_0} \gamma(E')s\tilde{P}(E', s) dE' - \gamma(E)\tilde{P}(E, s)$$

hvilket vi omskriver til:

$$\tilde{P}(E, s) = \frac{n(E)}{\gamma(E) + s} \int_0^{E_0} \gamma(E')\tilde{P}(E', s) dE' + \frac{P(E, 0)}{\gamma(E) + s}\quad (3.20)$$

For at eliminere integralfaktoren $\int_0^{E_0} \gamma(E')\tilde{P}(E', s) dE'$ i ligning (3.20) multiplicerer vi med $\gamma(E)$ på begge sider af lighedstegnet og integrerer derefter med hensyn til E :

$$\begin{aligned}\int_0^{E_0} \gamma(E')\mathcal{L}\{P(E', t), s\} dE' &= \int_0^{E_0} \frac{\gamma(E')P(E', 0)}{\gamma(E') + s} dE' \\ &+ \int_0^{E_0} \frac{\gamma(E')n(E')}{\gamma(E') + s} dE' \int_0^{E_0} \gamma(E')\tilde{P}(E', s) dE'\end{aligned}$$

Dette omskrives til:

$$\begin{aligned} & \int_0^{E_0} \gamma(E') \tilde{P}(E', s) dE' \\ &= \frac{\int_0^{E_0} \frac{\gamma(E') P(E', 0)}{\gamma(E') + s} dE'}{1 - \int_0^{E_0} \frac{\gamma(E') n(E')}{\gamma(E') + s} dE'} = \frac{\int_0^{E_0} \frac{\gamma(E') P(E', 0)}{\gamma(E') + s} dE'}{s \int_0^{E_0} \frac{n(E')}{\gamma(E') + s} dE'} \end{aligned}$$

Ved den sidste udregning har vi igen udnyttet, at $n(E)$ er normaliseret sådan at $1 = \int_0^{E_0} n(E') dE'$. Højresiden af dette udtryk substitueres for integral-faktoren i ligning (3.20):

$$\tilde{P}(E, t) = \frac{1}{\gamma(E) + s} \left\{ P(E, 0) + n(E) \frac{\int_0^{E_0} \frac{\gamma(E') P(E', 0)}{\gamma(E') + s} dE'}{s \int_0^{E_0} \frac{n(E')}{\gamma(E') + s} dE'} \right\}$$

Ved substitution af dette udtryk for $\tilde{P}(E, t)$ i ligning (3.19) for den komplekse varmekapacitet fås resultatet:

$$\tilde{C}(s) = \frac{1}{\delta T_0} \int_0^{E_0} \frac{n(E) E}{\gamma(E) + s} \left\{ \frac{\int_0^{E_0} \frac{\gamma(E') P(E', 0)}{\gamma(E') + s} dE'}{\int_0^{E_0} \frac{n(E')}{\gamma(E') + s} dE'} - \frac{\gamma(E) P(E, 0)}{n(E)} \right\} dE \quad (3.21)$$

For at eliminere den infinitesimale temperaturamplitude δT_0 fra (3.21) benytter vi os af, at systemet — i den tænkte eksperimentelle situation — er i (metastabil) ligevægt indtil det perturberes. Idet vi lader P_0 og P_∞ betegne sandsynlighedsfordelingen i ligevægstilstanden for henholdsvis $T = T_0$ og $T = T_0 + \delta T_0$, har vi således:

$$P_\infty = \frac{n(E) e^{-\beta E}}{Z(\beta)} \quad ; \quad Z(\beta) = \int_0^{E_0} n(E) e^{-\beta E} dE \quad (3.22)$$

hvor $\beta(T) = (k_B T)^{-1}$; det tilsvarende udtryk for $P_0 \equiv P(E, 0)$ fås ved heri at udskifte β med $\beta_0 \equiv \beta(T_0)$.

Relationen mellem ligevægtsfordelingerne P_0 og P_∞ udtrykker vi i form af en perturbationsligning:

$$P_0 = P_\infty + \delta T_0 f(E) \quad (3.23)$$

hvor 1.ordens-koefficienten $f(E)$ er en ukendt funktion af energien. Vi kan med det samme konstatere, at de led som indeholder P_∞ "forsvinder", når

ligning (3.23) indsættes i (3.21); dette ses af at det første led i parantesen under integraltegnet i ligning (3.21), ved indsættelse af P_∞ på P_0 's plads giver:

$$\frac{\int_0^{E_0} \frac{P_\infty \gamma(E')}{\gamma(E') + s} dE'}{\int_0^{E_0} \frac{n(E')}{\gamma(E') + s} dE'} = \frac{\int_0^{E_0} \frac{n(E') \gamma_0 e^{-\beta E_0}}{\gamma(E') + s} dE'}{Z(\beta) \int_0^{E_0} \frac{n(E')}{\gamma(E') + s} dE'} = \frac{e^{-\beta E_0}}{\tau_0 Z(\beta)} = \frac{\gamma(E) P_\infty}{n(E)} \quad (3.24)$$

Ligning (3.21) giver derfor, efter indsættelse af ligning (3.23):

$$\tilde{C}(s) = \int_0^{E_0} \frac{n(E)E}{\gamma(E) + s} \left\{ \frac{\int_0^{E_0} \frac{\gamma(E')f(E)}{\gamma(E') + s} dE'}{\int_0^{E_0} \frac{n(E')}{\gamma(E') + s} dE'} - \frac{\gamma(E)f(E)}{n(E)} \right\} dE \quad (3.25)$$

Vi mangler nu blot at finde et explicit udtryk for koefficientfunktionen $f(E)$ og substituere dette i ligning (3.25). Ved at indsætte ligning (3.22) og det tilsvarende udtryk for P_0 i ligning (3.23), har vi umiddelbart:

$$\delta T_0 f(E) = n(E) \left\{ \frac{e^{-\beta_0 E}}{Z(\beta_0)} - \frac{e^{-\beta E}}{Z(\beta)} \right\} \quad (3.26)$$

Vi bruger først $\beta = \beta_0 + \delta\beta$ samt den 1.ordens rækkeudvikling $e^{-\beta E} \simeq (1 - E\delta\beta)e^{-\beta_0 E}$ til følgende omskrivning af $Z(\beta)$:

$$\begin{aligned} Z(\beta) &\simeq \int_0^{E_0} n(E) e^{-\beta_0 E} \{1 - \delta\beta E\} dE \\ &= Z(\beta_0) - \delta\beta \int_0^{E_0} n(E) e^{-\beta_0 E} E dE \\ &= Z(\beta_0) - \delta\beta Z(\beta_0) \int_0^{E_0} P_0 E dE \\ &= Z(\beta_0) \{1 - \langle E(0) \rangle \delta\beta\} \end{aligned}$$

Vi indsætter dette resultat i ligning (3.26) og benytter igen ovenstående rækkeudvikling af $e^{-\beta E}$

$$\begin{aligned} \delta T_0 f(E) &= \frac{n(E) e^{-\beta_0 E}}{Z(\beta_0)} \left\{ 1 - \frac{1 - E\delta\beta}{1 - \langle E(0) \rangle \delta\beta} \right\} \\ &\simeq P_0 \{1 - (1 - E\delta\beta)(1 + \langle E(0) \rangle \delta\beta)\} \end{aligned}$$

Vi stryger 2.ordens leddet i $\delta\beta$ og får:

$$\delta T_0 f(E) \simeq P_0 \delta\beta \{E - \langle E(0) \rangle\} = P_0 \delta\beta \Delta E$$

hvor ΔE betegner energiens afvigelse fra middelværdien i ligevægt: $\Delta E \equiv E - \langle E(0) \rangle$. Og ved brug af $\delta\beta \simeq -\delta T_0 / k_B T_0^2$ finder vi, at perturbationskoefficienten i (3.23) er givet ved:

$$f(E) = -\frac{P_0}{k_B T_0^2} \Delta E$$

Idet vi indsætter det fundne udtryk for $f(E)$ i ligning (3.21), har vi nu:

$$\tilde{C}(s) = -\beta_0^2 k_B \int_0^\infty \frac{n(E)E}{\gamma(E) + s} \left\{ \frac{\int_0^{E_0} \frac{\gamma(E') P_0 \Delta E'}{\gamma(E') + s} dE'}{\int_0^{E_0} \frac{n(E')}{\gamma(E') + s} dE'} - \frac{\gamma(E) P_0 \Delta E}{n(E)} \right\} dE \quad (3.27)$$

Idet vi indfører notationen:

$$\xi(E, s) = \frac{s}{\gamma(E)}$$

og substituerer $\xi(E, s)$ i (3.27), omskrives denne til:

$$\tilde{C}(s) = k_B \beta_0^2 \left\{ \left\langle \frac{E \Delta E}{1 + \xi(E, s)} \right\rangle_0 - \left\langle \frac{E}{1 + \xi(E, s)} \right\rangle_0 \frac{\left\langle \frac{\Delta E}{1 + \xi(E, s)} \right\rangle_0}{\left\langle \frac{1}{1 + \xi(E, s)} \right\rangle_0} \right\}$$

Lidt mere praktisk kan denne ligning skrives:

$$\tilde{C}(s) = N k_B \beta^2 \left\{ \left\langle \frac{E^2}{1 + \xi(E, s)} \right\rangle - \frac{\left\langle \frac{E}{1 + \xi(E, s)} \right\rangle^2}{\left\langle \frac{1}{1 + \xi(E, s)} \right\rangle} \right\} \quad (3.28)$$

hvor vi har "genindført" skalaparameteren N , og hvor det er underforstået, at middelværdierne tages over ensemblet i ligevægt, med hensyn til fordelingen P_0 , det vil sige for temperaturen T_0 .

Det er ikke muligt, inden for rammerne af EME, at afgøre præcis *hvilken* varmekapacitet vi har fundet et udtryk for, den isocore eller den isobare. For at læseren ikke skal undre sig alt for meget over, at vi i næste afsnit frejdigt går i gang med at fitte modelfunktionen til isobare varmekapacitetsmålinger, skynder vi os derfor at tilføje, at udledningen af \tilde{C}_p fra den mere generelle EVME-model i næste kapitel godtgør, at ligning (3.28) faktisk *er* et udtryk for den isobare varmekapacitet med $P = 0$.

3.3 Sammenligning af modelfunktionen med måledata

I dette afsnit søger vi at afgøre, i hvilken udstrækning EME's forudsigelser, med hensyn til den frekvensafhængige varmekapacitet, er i stand til at reproducere eksperimentelle observationer.

Det datamateriale, vi har valgt at fitte vores modelparametre efter er resultatet af en serie målinger af den isobare frekvensafhængige varmekapacitet, udført på 128 mg glycerol af Tage E. Christensen (Chr.) i forbindelse med dennes speciale [Chr 89]. Måleresultaterne er normaliserede efter forskriften $\tilde{C}_{p,N}(s, T) = \tilde{C}_p(s, T)/(C_{p,0}(T) - C_{p,\infty}(T))$, altså således at $\lim_{\omega \rightarrow 0} \tilde{C}'(s) = 1$ for alle temperaturer, idet "væskelinien" $C_{p,0}$ og "glaslinien" $C_{p,\infty}$ er konstrueret ved lineær ekstrapolering fra målepunkter uden for dispersionsområdet. Samtlige målepunkter ligger i frekvensintervallet 2,1 - 53,0 mHz svarende til en intervalbredde på omtrent 1,5 dekade, hvilket langt fra er nok til at dække hele dispersionsområdet som i frekvensbilledet strækker sig over 3 - 4 dekader. Det er der imidlertid rådet bod på ved anvendelse af princippet om temperatur-tid-ækvivalens; Chr. har udført målingerne i det samme frekvensområde, men for en række forskellige temperaturer i intervallet 176,8 - 191,2 K og finder empirisk at frekvensforskydningsfunktionen $\varrho(T)$ inden for temperaturintervallet følger en arrheniuslov: $\varrho(T) = \varrho_0 \exp(A/T)$ hvor $A = 2,1 \times 10^4$ K.

Ved at forskyde måleserierne langs frekvensaksen i overensstemmelse hermed har Chr. endelig sat stumperne sammen til en sammenhængende "masterkurve" som strækker sig over hele glastransformationsområdet.

Vi gør opmærksom på at Boltzmanns konstant k_B overalt i det følgende er sat til at være lig med 1; alle energier måles derfor i enheden Kelvin.

3.3.1 Modelfunktionens parametre

Vi antager i det følgende at $n(E)$ er beskrevet ved en Gaussfunktion med middelværdi μ_E og varians σ_E^2 . Den normerede tæthedsfunktion er således:

$$n(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_E^2}} \exp\left\{-\frac{1}{2} \frac{(E - \mu_E)^2}{\sigma_E^2}\right\}$$

Idet tilstandssummen $Z(\beta)$ udregnes til:

$$Z(\beta) = \int_{-\infty}^{\infty} dE n(E) e^{-\beta E} = \exp\left\{-\beta \left(\mu_E - \frac{1}{2}\beta\sigma_E^2\right)\right\}$$

finder man at regions-energien i ligevægt er normalfordelt med samme varians som $n(E)$ men, på grund af Boltzmann-faktoren, med en forskudt middelværdi; ligevægtssandsynlighedstætheden er altså:

$$P_{eq}(E) = \frac{n(E)e^{-\beta E}}{Z(\beta)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_E^2}} \exp\left\{-\frac{1}{2} \frac{(E - \langle E \rangle)^2}{\sigma_E^2}\right\}$$

Heri betegner $\langle E \rangle$ ensemblemiddelværdien af energien som man lettest finder ved at bruge tilstandssummen:

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \mu_E - \beta\sigma_E^2$$

Med specifikationen af $n(E)$ mangler vi kun at bestemme parametersættet for at have en fuldstændig karakterisering af modelfunktionen (3.28). Vi kan med det samme konstatere, at ligning (3.28) er invariant overfor translation af energiaksen; vi sætter derfor $E_0 = 0$, hvorfor E fremover vil betegne minus aktiveringsenergien for en region, dvs differensen $E - E_0$.

Der er således fire uafhængige parametre i modellen: middelværdien μ_E og variansen σ_E i tæthedsfunktionen $n(E)$, præeksponentialfaktoren τ_0 i udtrykket for relaksationstiden samt skalafaktoren N . Af disse fire parametre skal vi kun bruge de tre førstnævnte til at fitte modelfunktionen, eftersom de måledata vi benytter, på forhånd er normerede, hvilket fastlægger N når σ_E^2 er kendt.

Hermed være ikke sagt, at størrelsen af N er uinteressant set ud fra en fysisk synsvinkel; tværtom er det et væsentligt kriterium for modellens kvalitet, at regionsstørrelsen — som jo kan beregnes ud fra N — er fysisk "fornuftig". Mere herom senere.

De ovenstående ligninger *kunne* skrives på en noget enklere form, hvis vi transformerede til de dimensionsløse variable $E' = E/\sigma_E$ og $\beta' = \beta\sigma_E$. Tilsyneladende ville vi ovenikøbet kunne reducere parametersættet til tre i stedet for fire parametre, idet vi i stedet for μ_E og σ_E kun ville have den dimensionsløse størrelse μ_E/σ_E .

Som det fremgår heraf, er σ_E i grunden blot en "skalakonstant" for energi og temperatur. Det er imidlertid *ikke* ligegyldigt hvad σ_E sættes til, idet både temperaturafhængigheden af modelfunktionens losspeakfrekvens og bredden af dispersionsområdet afhænger heraf; og da det har vist sig at at disse to, hver for sig væsentlige, kriterier giver anledning til højst forskellige fastsættelser af σ_E , kan vi ikke bestemme σ_E a priori (i hvert fald ikke entydigt). Vi mener derfor, at det i dette tilfælde giver størst klarhed, at "slæbe" samtlige parametre med os, fremfor at benytte en dimensionsløs opskrivning med en "skjult" parameter.

Med støtte i måledata ville det nu være en simpel sag at bestemme τ_0 og N , givet at μ_E og σ_E var fastlagt på forhånd. Disse to parametres indvirkning på modelfunktionen er nem at overskue idet ændring af τ_0 blot bevirker en translation langs log-frekvensaksen, mens N er proportional med ligevægtsvarmekapaciteten.

Det forholder sig imidlertid anderledes med parametrene i tilstandstætheden, μ_E og σ_E ; deres kvantitative indvirkning på modellens opførsel er ikke umiddelbart indlysende, og ligning (3.28) er for kompliceret til at vi kan udlede information herom ved direkte analytisk behandling.

Vi forsøger os derfor med en tilnærmelse til $\tilde{C}(s)$ som fremkommer ved simpel superposition af Debye-bidragene fra de enkelte regioner, givet ved ligning (1.9). I stedet for et ensemble af regioner, der bevæger sig omkring i konfigurationsrummet, betragter vi altså et statisk billede hvor der til hver region er knyttet en fast relaksationstid. Udfra en fysisk betragtning er værdien af dette billede tvivlsom; vores holdning er den pragmatiske, at hvis bare det virker, er det godt nok til vores formål — og dette må i sidste ende komme an på en prøve.

Imaginærdelen af den resulterende, approksimerede varmekapacitet (normeret således at ligevægtsvarmekapaciteten er 1) dvs:

$$\tilde{C}_{sup}''(\omega) = - \left\langle \frac{\omega\tau_E}{1 + \omega^2\tau_E^2} \right\rangle_{\tau_E}$$

(hvor der midles over ligevægtsfordelingen af relaksationstider τ_E) domineres af bidrag hidrørende fra $\tau_E \approx \omega^{-1}$. Med en passende bred fordeling af relaksationstider kan vi derfor udskifte $\omega\tau_E/(1 + \omega^2\tau_E^2)$ med deltafunktionen $\delta(\omega\tau_E - 1)$, på nær en proportionalitetsfaktor som vi i denne sammenhæng er ligegyldig. Resultatet er at:

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{sup}''(\omega) &\propto \int d\tau_E P_{eq}(\tau_E)\delta(\omega\tau_E - 1) \\ &= \frac{1}{\omega} P_{eq}(\tau_E); \quad \tau_E = \frac{1}{\omega} \end{aligned} \quad (3.29)$$

Det er her og fremover underforstået, at $P_{eq}(\cdot)$ betegner den korrekt normaliserede ligevægtsfordeling med "." som variabel.

Ved at transformere $P_{\tau_E,eq}(\tau_E)$ til det logaritmiske frekvensbillede omskriver vi dette til:

$$\tilde{C}_{Deb}''(\omega) \propto P_{eq}(\log \gamma_E); \quad \log \gamma_E = \log \omega \quad (3.30)$$

hvor $\gamma_E = \tau_E^{-1}$ er relaksationsintensiteten. $P_{eq}(\log \gamma_E)$ finder vi ved transformation af energifordelingen:

$$P_{eq}(\log \gamma_E) = \frac{dE}{d \log \gamma_E} P_{eq}(E(\log \gamma_E))$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\ln 10}{\beta \sqrt{2\pi\sigma_E^2}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \frac{(\ln 10(\log \gamma_E + \log \tau_0) - \beta \langle E \rangle)^2}{\beta^2 \sigma_E^2} \right\} \\
&= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_{\gamma_E}^2}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \frac{(\log \gamma_E - \mu_{\gamma_E})^2}{\sigma_{\gamma_E}^2} \right\} \quad (3.31)
\end{aligned}$$

Af ligning (3.30) og (3.31) ses at imaginærdelen i det tilnærmede udtryk, i det logaritmiske frekvensbillede, er proportional med en Gaussfunktion, hvor middelværdien og variansen som det fremgår er givet ved:

$$\mu_{\gamma_E} = \beta \langle E \rangle \log e - \log \tau_0 \quad (3.32)$$

$$\sigma_{\gamma_E}^2 = \beta^2 \sigma_E^2 \log e \quad (3.33)$$

Det har i praksis vist sig, at der er to væsentlige kvantitative afvigelser mellem (3.30) og imaginærdelen af (3.28): For det første ligger μ_{γ_E} noget forskudt i forhold til modelfunktionens losspeakfrekvens; denne forskydning af hænger af, hvad parameteren σ_E sættes til, men er, for små værdier af σ_E , med god tilnærmelse uafhængig af temperaturen. For det andet afviger kurvernes bredde med en faktor, som imidlertid også synes at være nogenlunde uafhængig af temperaturen. Med de parameterverdier som vi i første omgang finder frem til (se afsnit 3.3.2), er forskydningen mellem μ_{γ_E} og den teoretiske losspeakfrekvens med god tilnærmelse konstant lig med 0.4 på $\log \omega$ -aksen, over et temperaturinterval på mindst 40 K, som det fremgår af figur (3.1), hvor vi har plottet imaginærdelen af (3.28) sammen med en (skaleret) Gausskurve med varians $0.63 \times \sigma_{\gamma_E}$ og middelværdi $\mu_{\gamma_E} - 0.4$.

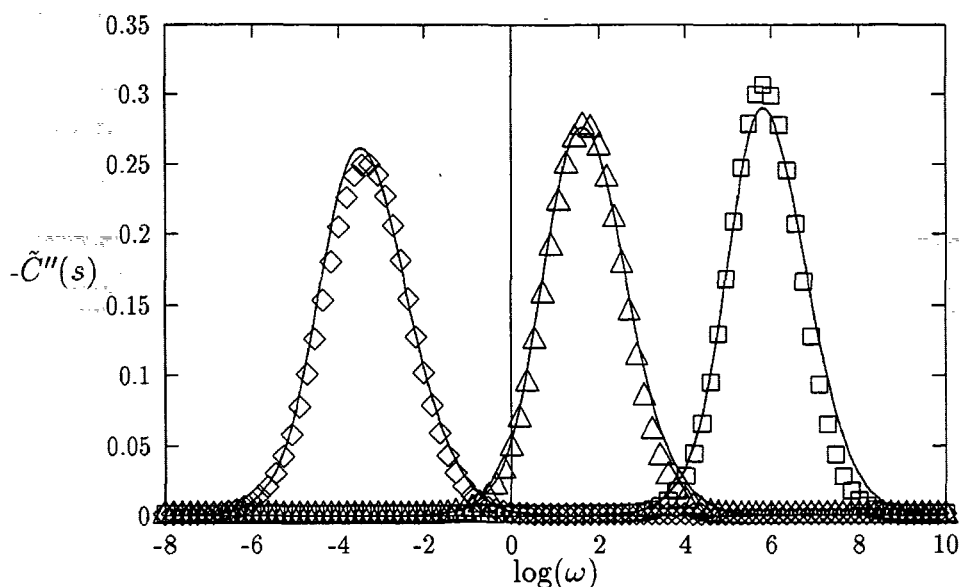
Det ses at den således "tilpassede" superpositionsmodel giver en god tilnærmelse til vores teoretiske losspeak, $\tilde{C}''(s)$, i det mindste for det her benyttede parametersæt; der er ganske vist kvantitative forskelle, som vi har måttet kompensere for, men vi bemærker at Debye-kurvens højde, bredde og placering på $\log \omega$ -aksen varierer med temperaturen på nogenlunde samme måde som den teoretiske losspeak. Vi vil altså gå ud fra at losspeakfrekvensen ω_p (tilnærmelsesvis) er givet ved:

$$\log \omega_p = (\beta \mu_E - \beta^2 \sigma_E^2) \log e - \log(\alpha \tau_0) \quad (3.34)$$

hvor α afhænger af σ_E , mens losspeakens bredde (tilnærmelsesvis) er proportional med σ_{γ_E} , givet ved ligning (3.33).

Den eneste væsentlige kvalitative forskel på kurvernes form er en svag asymmetri i $\tilde{C}''(s)$, som bevirker at denne aftager knap så hurtigt som Gausskurven i højfrekvensgrænsen.

For bedre at kunne sammenligne kurvernes form, har vi desuden fremstillet et logaritmisk plot af \tilde{C}'' sammen med den fittede Gausskurve, med $T = 200\text{K}$



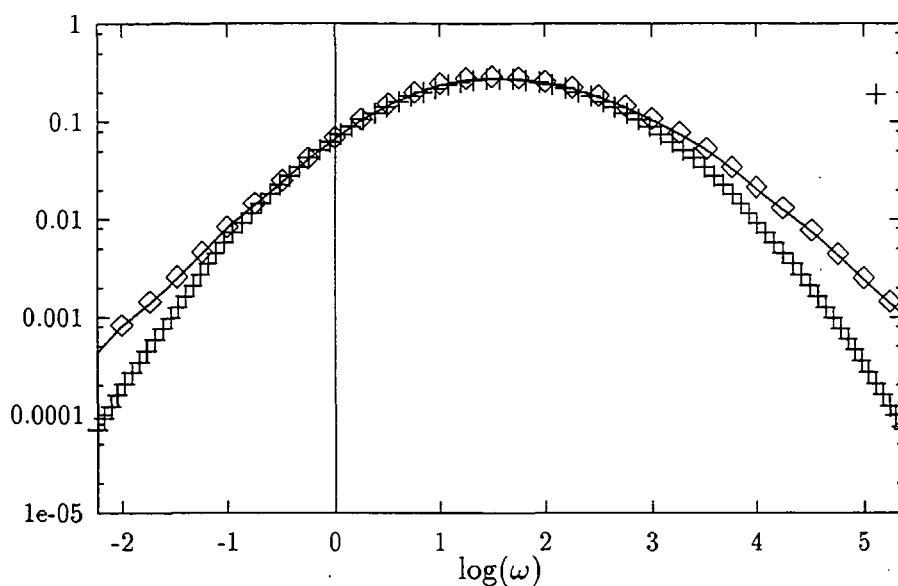
Figur 3.1: Minus imaginærdelen af den normaliserede modelfunktion med parametrene $\sigma_E^2 = 7.56 \times 10^4 \text{K}^2$, $\mu_E = -2.02 \times 10^4 \text{K}$ og $\tau_0 = 2.2 \times 10^{-47} \text{s}$, plottet sammen med den approksimerende Gaussfunktion for tre forskellige temperaturer. Da Gaussfunktionen giver en for smal kurve, har vi multipliceret de beregnede $\sigma_{\gamma_E}(T)$ med en konstant faktor 2.3, mens de benyttede middelværdier er $\mu_{\gamma_E}(T) - 0.4 \text{K}$. Temperaturerne er henholdsvis: 180 K (\diamond), 200 K (\triangle) og 220 K (\square).

og samtlige parametre som ovenfor, se figur 3.2. Som det ses, er den kvalitative lighed mellem kurverne kun tilsyneladende; for både høje og lave frekvenser opfører \tilde{C}'' sig ikke gaussisk, men forløber snarere som en potensfunktion, idet kurven i det logaritmiske plot med god tilnærmelse er retlinet i frekvensgrænserne. Den omtalte asymmetri af \tilde{C}'' bliver også mere tydelig her.

3.3.2 Fastsættelse af parametersættet

Det ses umiddelbart at opførslen af den normaliserede version af ligning (3.28) i grænseovergangene ikke afhænger af parametervalget: lader vi $\omega \rightarrow 0$ fremkommer den reelle konfigurationelle ligevægtsvarmekapacitet $C_{p,k} = N\beta^2\sigma_E^2$ i overensstemmelse med Einstein-ligningen, hvilket fastlægger $N = \beta^{-2}\sigma_E^{-2}C_p^{-1}$; for $\omega \rightarrow \infty$ ses det at både \tilde{C}' og \tilde{C}'' går mod nul.

Med hensyn til selve dispersionsområdet har vi derfor stadig tre frie parametre at skrue på. Ud fra ligningerne (3.33) og (3.34) kan vi danne os en



Figur 3.2: Logaritmisk plot af $-\tilde{C}''$ (\square) for $T = 200\text{K}$ sammen med en fittet Gausskurve (\times). Parameterværdierne er som angivet i teksten.

forestilling om hvilken effekt det har på modelfunktionen, specielt på imagi-nærdelen, når man ændrer på størrelsen af en af disse parametre:

- Tilsyneladende afhænger kurvens *form* først og fremmest af energiva-riansen σ_E^2 . For det første er losspeakens bredde omtrentlig propor-tional med σ_E , for det andet må vi forvente at dens højde (for den normaliserede responsfunktion) er en aftagende funktion af σ_E^2 efter-som losspeaken jo er (tilnærmelsesvis) proportional med den *normerede* Gaussfunktion $P_{eq}(\log \gamma_E)$.
- Om størrelsen af ω_p kan der ikke siges noget tilsvarende entydigt; den afhænger åbenbart af alle tre frie parametre.
- Temperaturafhængigheden af ω_p er åbenbart bestemt af μ_E og σ_E som man ser ved at differentiere ligning (3.34):

$$\frac{d \log \omega_p}{d\beta} = (\mu_E - 2\beta\sigma_E^2) \log e$$

På baggrund af disse betragtninger (som afspejler modelfunktionens opførsel ganske præcist), er det rimelig klart hvad strategien må være for det videre forløb: Modelfunktionen fittes først så nøjagtigt som muligt til masterkurven ved variation af σ_E^2 . Temperaturen indflydelse på ω_p er entydigt givet ved

μ_E når først σ_E^2 er fastlagt; det næste trin er derfor at bestemme μ_E ud fra det kendskab vi har til temperaturafhængigheden. Til sidst fittes τ_0 således at dispersionsområdet kommer til at ligge det rigtige sted på frekvensaksen. Herefter er alle parametre fastlagt.

Ifølge den afstukne procedure har vi først fittet den teoretiske varmekapacitet til masterkurven med $\sigma_E^2 = 7,56 \times 10^4 \text{ K}^2$. Resultatet af dette (og af de følgende udregninger) ses på figur 3.3. Umiddelbart ser det nærmest ud til at realdelen kunne fittes bedre med en større spredning, mens imaginærdelen virker for bred i forvejen. Der er med andre ord indgået et kompromis, hvor vi iøvrigt også måtte tage hensyn til at losspeaken vokser i højden når man gør den smallere.

For at finde μ_E benytter vi at den temperaturafhængige frekvensforskydningsfunktion som nævnt i indledningen til afsnittet følger en Arrheniuslov (med kendte parametre) i det relevante temperaturinterval; sammenholder vi dette med ligning (3.34) ser vi at der gælder:

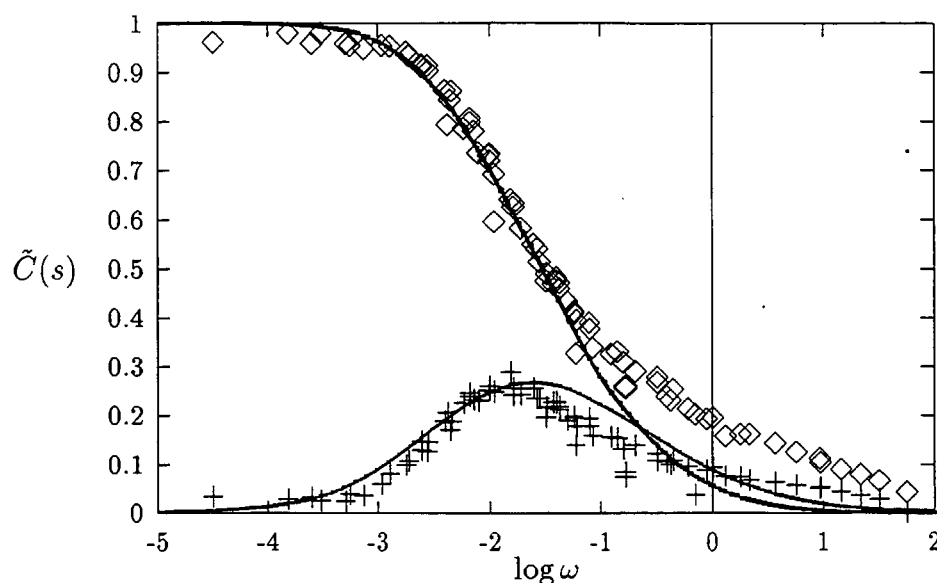
$$\left(\frac{\mu_E}{T} - \frac{\sigma_E^2}{T^2}\right) \log e - \log \tau_0 - \alpha = -\left(\frac{A}{T} + B\right) \log e \quad (3.35)$$

hvor som før nævnt $A = 2,1 \times 10^4 \text{ K}$ mens B kan beregnes ud fra et eller flere punkter på kurven — vi har benyttet $\log \omega_p(T = 186,8 \text{ K}) = -1,85$ (som er den eneste losspeakfrekvens der med rimelig sikkerhed kan aflæses fra måledata), hvilket giver $B = -108,1$. Ved herefter at differentiere ligning (3.35) med hensyn til T får vi:

$$\mu_E = \frac{2\sigma_E^2}{T} - A$$

Heri indsættes $\sigma_E^2 = 7.56 \times 10^4 \text{ K}^2$ hvorved vi finder at $\mu_E = -2.02 \times 10^2 \text{ K}$ i det betragtede temperaturinterval.

Endelig beregner vi τ_0 ved at løse ligning (3.35) hvilket fører til $\tau_0 = 4.1 \times 10^{-47} \text{ s}$. På figur (3.3) ses real- og imaginær-del af vores modelfunktion sammen med Chr.'s masterkurve, konstrueret for $T = 186,8 \text{ K}$. Eftersom det ikke kan ses af fittet til masterkurven hvorvidt dispersionsområdet flytter sig rigtigt med temperaturen, har vi desuden fremstillet et plot hvor modellens forudsigelse sammenholdes med normaliserede måledata for tre forskellige temperaturer, se figur (3.4). De benyttede værdier af σ_E^2 og μ_E svarer (i begge figurer) til de ovenfor fundne, mens værdien af τ_0 er ændret fra de beregnede 4.1×10^{-47} til 2.2×10^{-47} , hvorfor ω_p ligger lidt forskudt i forhold til masterkurven, hvilket giver en lidt bedre overensstemmelse mellem model og måledata ved de lave frekvenser. Vi må nemlig konstatere at modellen, med

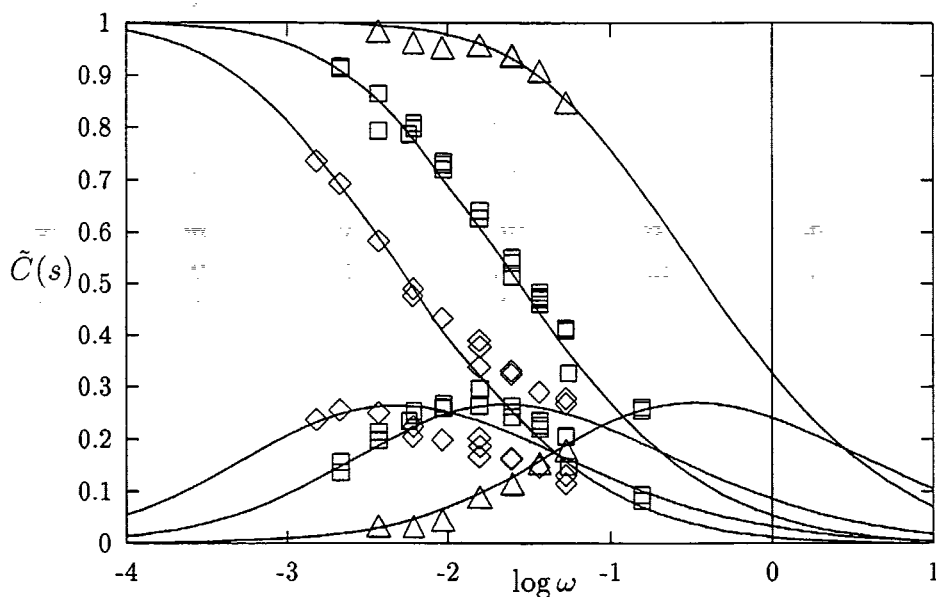


Figur 3.3: Fitning af modellen til masterkurven med $T = 186,8K$; de benyttede parameterværdier er: $\sigma_E^2 = 7.56 \times 10^4 K^2$, $\mu_E = -2.02 \times 10^4 K$ og $\tau_0 = 2.2 \times 10^{-47} s$.

det foreliggende parametersæt (det vil sige med den benyttede værdi af σ_E), synes at have et problem ved de høje frekvenser, særligt realdelen (men også imaginærdelen) falder som det ses alt for hurtigt mod nul i forhold til kurven af målepunkter. Eller sagt mere generelt: målekurverne udviser et stærkt asymmetrisk forløb, som gør det umuligt at fitte modellen til måledata, for høje og lave frekvenser på een gang.

Denne asymmetri må kunne forklares som en effekt af korrelationen mellem tilstandsenergi og relaxationsintensitet for de enkelte regioner. Der er i princippet to muligheder:

1. Den tilstand som en region med størst sandsynlighed henfalder til, efter eksitation til overgangsenergien E_0 , har en energi der er større end middelværdien i ligevægtsfordelingen. Da overgangssandsynligheden afhænger eksponentielt af tilstandsenergien, er dynamikken i systemet styret af, at regionen efter eksitation foretager et relativt stort antal spring mellem højenergitilstande, med korte tidsintervaller, før den endelig falder ned i en tilstand tæt ved ligevægtsmiddelenergien. Denne dynamik er i modellen givet ved masterligningen (som jo ikke er implementeret i superpositionsmodellen). Det følger naturligt heraf, at den termiske fluktuation i væsken forårsager en relativ overvægt af tilstande



Figur 3.4: Modellens normaliserede varmekapacitet, beregnet for tre forskellige temperaturer i nærheden af overgangsområdet (fuldt optrukne kurver) sammenholdt med måledata. Temperaturerne er (fra venstre mod højre) 184.2 K (\diamond), 186.8 K ($+$) og 1912 K (\square).

med høj energi, i forhold til ligevægtsensemblet, og en tilsvarende forskydning af intensitetsspektret mod de høje frekvenser, som må være forklaringen på den deformation af \tilde{C}_p der, som vi har konstateret (jvf. figur 3.2 og kommentaren hertil), er tilstede i modelfunktionen.

2. Man kunne også forestille sig en korrelation mellem energi og intensitet, som i sig selv vægtede de høje energier så kraftigt i forhold til de lave, at den symmetriske ligevægtsenergifordeling i sig selv gav anledning til en relativ (set i forhold til superpositionsmodellen) overvægt af intensiteter ved høje frekvenser. Den i modellen benyttede intensitet, givet ved (3.14), involverer ganske vist en positiv vægtning af høje energier, men kun i en udstrækning som netop gør superpositionsmodellen symmetrisk på den logaritmiske frekvensakse.

Ved at variere størrelsen af σ_E kan man imidlertid vælge det frekvensområde, hvor man vil have modelfunktionen til at ligne måledata; med et smalt energispektrum får $\tilde{C}(s)$ et stejlt frekvensforløb, som fitter bedst ved lave frekvenser, mens et bredt energispektrum giver en flad kurve som passer bedre ved de høje frekvenser. Som vi allerede har bemærket, giver lavfrekvensfittet det mest "naturtro" forløb når man ser på kurven som helhed; det frem-

går tydeligt af figur 3.5, hvor modelfunktionen er fittet individuelt i høj- og lav-frekvensområdet. Parameterværdierne for disse to fits og for det ovenfor præsenterede "kompromis" fremgår af tabellen nedenfor:

Frekvens	σ_E / K	μ_E / K	τ_0 / s	N_g / g^{-1}
$\log(\omega) < -2$	2.20×10^2	-2.05×10^4	0.91×10^{-47}	5.1×10^{22}
$\log(\omega) > 0$	7.24×10^2	-9.52	5.17×10^{-7}	4.7×10^{21}
Kompromis	2.75×10^2	-2.02×10^4	2.20×10^{-47}	3.3×10^{22}

Fremgangsmåden ved fitningen er den samme som før beskrevet: Kurveformen justeres ved variation af σ_E , den a priori givne hældning af $\log(\omega_p)$ bestemmer herefter μ_E og endelig fastlægges dispersionsrådets placering på $\log(\omega)$ -aksen ved variation af τ_0 .

Eftersom vi har fittet modelfunktionen til normerede måledata har vi ikke haft nødvendig at fastsætte skalaparameteren N . Imidlertid har denne parameter afgjort teoretisk interesse, idet den, jvf. afsnit (3.2), er et mål for antallet af regioner i samplet. Den kan derfor bruges til at finde regionernes størrelse, som igen er et kriterium for om den fittede model både er konsistent med eksperimentelle observationer og med sit eget teoretiske fundament. Ifølge [Chr 89] er den målte, konfigurationelle ligevægtsvarmekapacitet, C_∞ , cirka lig med 125 mJ/K ved $T = 187K$ og da der er målt på 128 mg af stoffet er den specifikke varme $0.98 \times 10^3 JK^{-1}g^{-1}$. Antallet af regioner i et gram glycerol, betegnet med N_g , kan derfor estimeres ved:

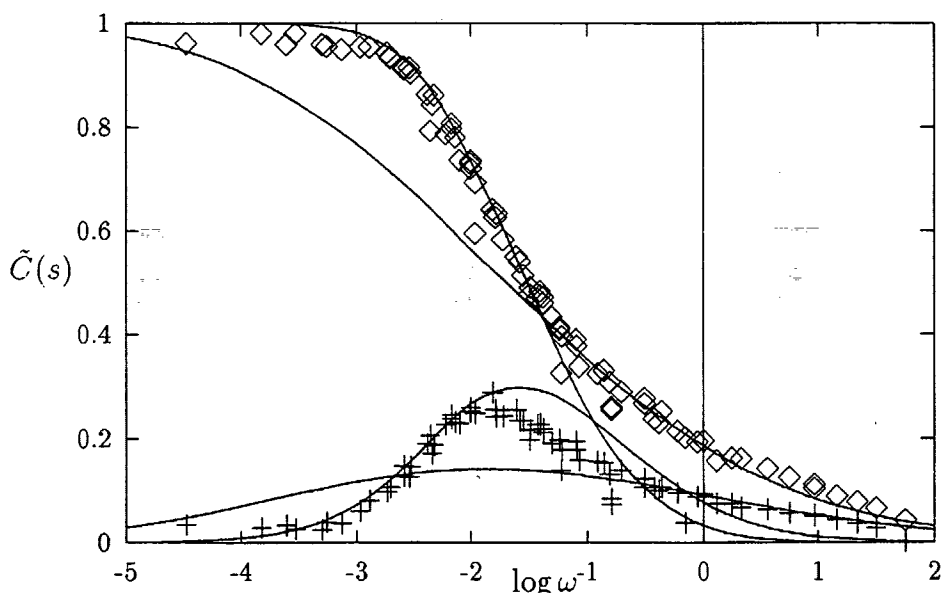
$$N_g \simeq 0.98 \times \frac{T^2}{k_B \sigma_E^2} g^{-1}$$

Massen af en region kan udfra de estimerede værdier af N_g (anført i tabellen ovenfor) anslås til: 12 amu ($\sigma_E = 2.20 \times 10^2 K$), 18 amu ($\sigma_E = 2.75 \times 10^2 K$) og 127 amu ($\sigma_E = 7.24 \times 10^2 K$).

Der er ingen tvivl om at alle tre værdier er for små; f.eks svarer 127 amu omtrent til vægten af 10 kulstofatomer, mens en region må antages at indeholde mindst 50 – 100 molekyler [Don 82].

Det lader kort sagt til, at vi har et problem her; vi kan åbenbart *ikke* finde et parametersæt, der opfylder kravet om at modellen skal være selvkonsistent, samtidig med at den fitter kvantitativt til måledata!

Dette vender vi tilbage til. Indtil videre kan vi konstatere, at mens de små værdier af σ_E ser ud til at give de bedste kvantitative fit, giver større værdier til gengæld mere realistiske parameterværdier, specielt bliver N trukket i den rigtige retning — dog langt fra tilstrækkeligt.



Figur 3.5: Modelfunktionen (de fuldt optrukne kurver), fittet individuelt til henholdsvis højfrekvens- ($\log(\omega) > 0$) og lavfrekvens-området ($\log(\omega) < -2$). Parameterværdierne er som angivet i teksten.

Med hensyn til den fysiske tolkning af τ_0 står vi ligeledes med et dilemma; hvis τ_0 skal kunne tolkes som fonontiden (cirka 10^{-13} s [Dyr 94]), ser det ud til at højfrekvensfittet, også i denne henseende, er det bedste bud. Men hvis vi gør σ_E meget større (for at få en rimelig regionsstørrelse) bliver τ_0 alt for stor.

Endelig har vi set på, hvilke konsekvenser det får, hvis vi forlanger at den teoretiske $\omega_p(T)$ skal have den korrekte temperaturafhængighed, også uden for Chr's måleinterval. Vi har hertil benyttet en serie $\tilde{C}_p(s)$ -målinger i temperaturintervallet 200 – 220 K, publiceret af Birge og Nagel [Bir 85]. De har fittet $\omega_p(T)$ med en VFT-lov:

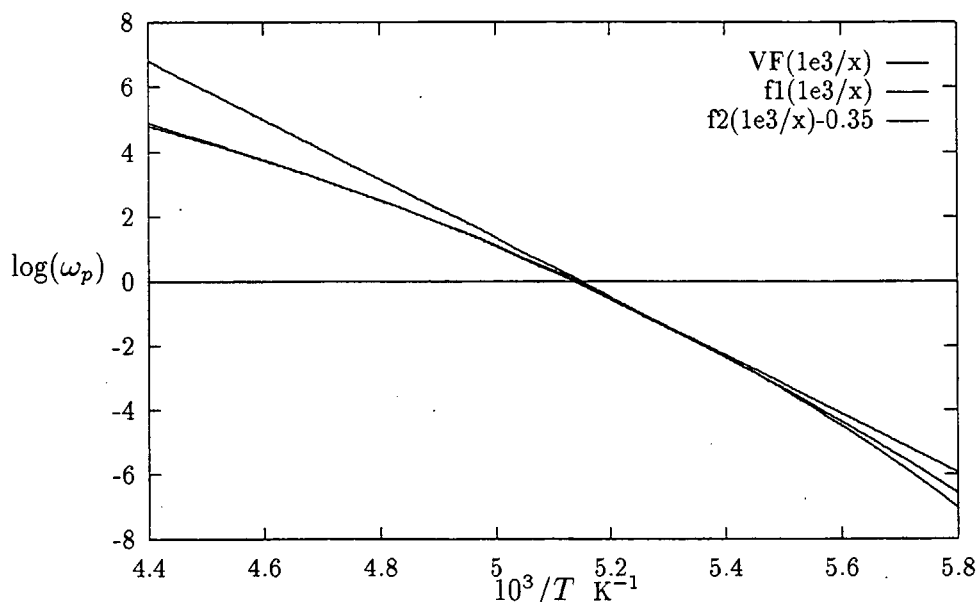
$$\omega_p(T) = \omega_0 \exp \left\{ -\frac{A}{T - T_0} \right\} \quad (3.36)$$

hvor parametrene opgives som $\omega_0 = 8\pi \times 10^{14}$ Hz (omregnet til vinkelfrekvens, deraf π -faktoren), $A = 2500$ K og $T_0 = 128 \pm 5$ K.

Denne VFT-lov giver imidlertid en $\log(\omega_p)$, der aftager for hurtigt ved lave temperaturer, og således rammer en del under "vores" aflæste værdi ved 186.8K. Man kunne fristes til at tage dette til indtægt for den ind imellem fremførte påstand, at VFT-loven kun virker ved høje temperaturer (se f.eks [Göt 92] og [Dyr 94]), men fejlen kan dog også skyldes almindelig usikkerhed

ved ekstrapolation ud af måleområdet. Hvorom alting er, vi har tilpasset udtryk (3.36) til at ramme $\omega_p(186.8\text{K})$ ved at justere T_0 til 124K, altså netop inden for den i [Bir 85] angivne usikkerhedsmargen.

Vi har så fittet udtrykket for $\log(\omega_p)$ (3.34) til (3.36), ved at benytte at *krumningen* på $\log(\omega_p(\beta))$ -kurven er proportional med σ_E^2 , *hældningen* med μ_E mens τ_0 blot parallelforskyder kurven langs $\log(\omega_p)$ -aksen. De herved givne parameterværdier er: $\sigma_E = 2.36 \times 10^3\text{K}$, $\mu_E = 3.81 \times 10^4\text{K}$ og $\tau_0 = 2.2 \times 10^{21}$. På figur 3.6 ses et Arrheniusplot af udtryk (3.34) med disse parametre sammen med VFT-loven (3.36) (med $T_0 = 124\text{K}$). Til sammenligning har vi på samme figur desuden plottet grafen for (3.34) med de i figur 3.3 benyttede parametre. Som det ses, følger den således fittede $\log(\omega_p(T))$ stort set Birge &



Figur 3.6: Arrheniusplot af: 1) Vort approksimerede udtryk for losspeakfrekvensen med $\sigma_E = 2.75 \times 10^2\text{K}$, $\mu_E = -2.02 \times 10^4\text{K}$ og $\tau_0 = 2.20 \times 10^{-47}\text{s}$ (den så godt som retlinede kurve). 2) Det samme udtryk med $\sigma_E = 2.36 \times 10^3\text{K}$, $\mu_E = 3.81 \times 10^4\text{K}$ og $\tau_0 = 2.20 \times 10^{21}\text{s}$ (den kurve som ligger imellem de to andre, både i det øvre og det nedre temperaturinterval). 3) VFT-lov med $A = 2500\text{K}$, $\omega_0 = 8\pi \times 10^{14}\text{s}^{-1}$ og $T_0 = 124\text{K}$ (kurven med den største krumning). På $10^3/T$ -aksen ligger Birge/Nagels målinger i intervallet $[4.5; 5.0]\text{K}^{-1}$ mens den losspeakfrekvens vi har aflæst fra Chr's målinger ligger ved $10^3/T = 5.35\text{K}^{-1}$.

Nagel's VFT-lov, bortset fra en tydelig divergens ved $T^{-1} > T_g^{-1} \approx 5.35\text{K}^{-1}$ hvor den falder knap så hurtigt som VFT-loven.

Sammenfattende kan vi sige, at både hensynet til regionernes størrelse og kravet om en realistisk temperaturafhængighed taler for et meget bredt ener-

gispektrum, hvilket imidlertid introducerer to væsentlige problemer for modellen: For det første bliver dispersionsområdet adskillige dekader for bredt, og for det andet bliver τ_0 helt urealistisk stor (i dette tilfælde altså af størrelsesorden 10^{21} s).

Det er klart at disse problemer er mest udtalte, når man prøver at fitte modellen til måledata for en relativt svag væske, dvs. en væske med en viskositet som ikke følger Arrheniusloven (se afsnit 1.2.1)². For en tilstrækkelig stærk væske, er der ikke noget i vejen for, at en korrekt temperaturafhængighed kan kombineres med en passende bred energifordeling; dette løser dog ikke det nok så fundamentale problem med de alt for små regioner.

Desuden har vi stadig det problem, uanset energispektrets bredde, at modellen er ude af stand til at simulere det asymmetriske forløb af $\tilde{C}(s)$. Og vi må konstatere, at dette problem *ikke* lader sig løse indenfor de hidtil afstukne rammer for modellen, hvilket naturligt rejser spørgsmålet om hvilke korrektioner man eventuelt kunne foretage.

Problemet ved den manglende asymmetri i relaksationsspektret, kunne man i princippet forsøge at løse på to forskellige måder (hvilket ligger uden for rammerne af dette projekt): 1) Man kunne simpelt hen introducere en tilpas asymmetrisk tilstandstæthedtæthed. 2) Den anden mulighed er en korrektion af den teoretiske overgangsintensitet (3.10). Med andre ord: Vi kunne prøve at sætte funktionen $h(E, E')$ i (3.10) til noget andet end nul! Denne funktion skal opfylde $h(E, E') = h(E', E)$ og skal desuden være på en form, så overgangsintensiteten er separabel. Det første krav er nødvendigt, for ikke at komme i modstrid med PODB, mens det andet krav skyldes hensynet til at masterligningen skal kunne løses, idet den generaliserede løsningsmetode, udviklet i afsnit 5.3, forudsætter separable overgangssandsynligheder.

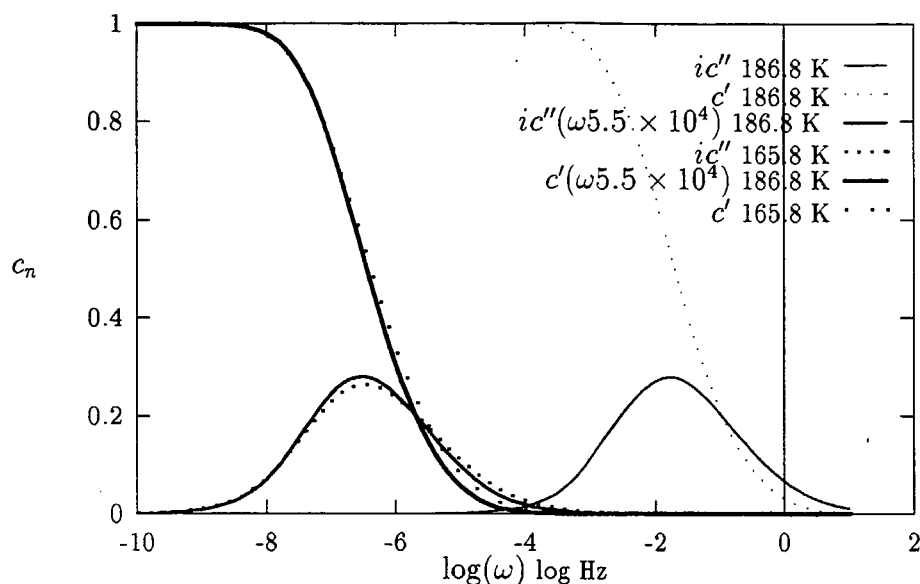
3.3.3 Sammenligning med empiriske love

I afsnit 1.2.1 omtalte vi nogle få empiriske love, som eksperimentalfysikerne er interesserede i. Vi har allerede diskuteret Vogel Fulcher loven, som modellen ikke synes at bekræfte. Nu vil vi se på, hvordan EME modellen udtaler sig om temperatur-tid ækvivalensprincippet og KWW-eksponenten i højfrekvensområdet.

Der er intet i varmekapacitetens form (3.28) som tyder på, at den skulle udvise TtP. Hvis man prøver at indføre kravet analytisk ved at forlange, at

$$c_n(\omega, T + \Delta T) = c_n(\omega\tau(\Delta T), T), \quad (3.37)$$

²Med hensyn til "væskstyrke" ligger glycerol i det bløde mellemområde [Ang 76].



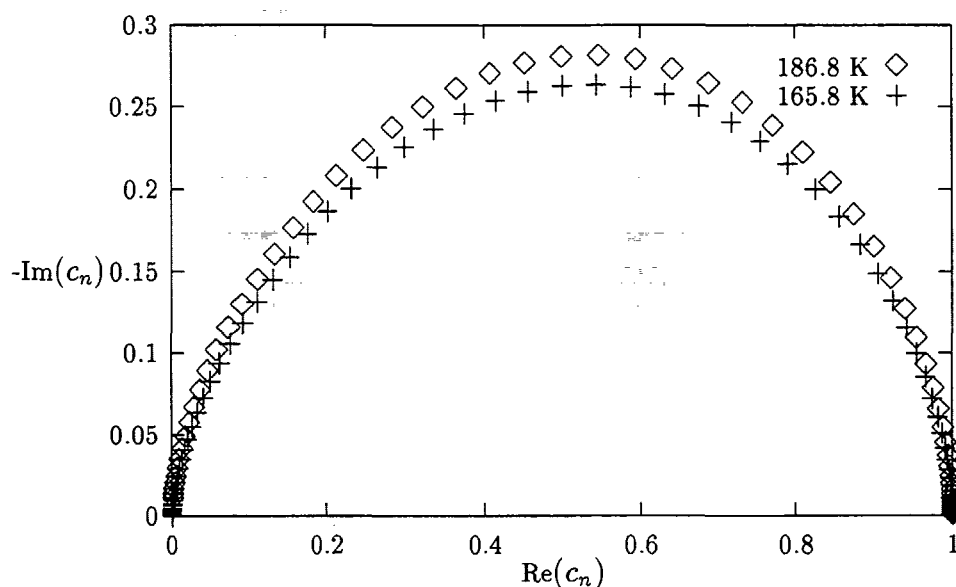
Figur 3.7: Real og (negativ) imaginærdel af c_n plottet ved temperaturerne 186.8 K og 165.8 K, samt kurverne for 186.8 K med frekvensaksen skaleret med en faktor 5.5×10^4 . $\sigma_E = 2.5 \times 10^2$ K, $\mu_E = -1.5 \times 10^4$ K og $\tau_0 = 5 \times 10^{-35}$ s

og herefter undersøge, om man kan finde en tilstandstæthed som får TtP til at gælde, løber man ind i problematiske udregninger.

Man kan også bare undersøge spørgsmålet numerisk. Det har vi forsøgt: Vi har valgt et realistisk parametersæt for modellen, nemlig nogle parametre som fitter data for glycerol nogenlunde. I figur 3.7 har vi plottet den normaliserede responsfunktion for to temperaturer, som ligger forskudt i forhold til hinanden med $\Delta T = 21$ K. Det viser sig her, at EME ikke opfylder TtP eksakt med en gaussisk tilstandstæthed, og med de valgte overgangsintensiteter. Men det er sandelig tæt på! Bredden på imaginærdelen af varmekapaciteten bliver åbenbart en anelse forøget ved aftagende temperaturer, og højden på imaginærdelen af den normaliserede varmekapacitet bliver en smule lavere. (Forskellene kan ikke skyldes numeriske fejl.) 21 K er i denne sammenhæng et stort temperaturinterval; dispersionsområdet flytter sig næsten 5 dekader.

Forskellen på kurveformen træder tydeligere frem i figur 3.8. Der er ikke nogen af de varmekapacitetsmålinger, som vi har kendskab til, som kan siges at opfylde TtP bedre end EME.

Nyquistplottet bringer os videre til det næste punkt: Formen af responsfunktionen i det høje frekvensområde. Vi omtalte i afsnit 1.2.1 den såkaldte KWW-formel, som resulterede i en responsfunktion, der var proportional



Figur 3.8: Imaginærdel af c_n (negativ) mod realdel af c_n . (Nyquist-plot)

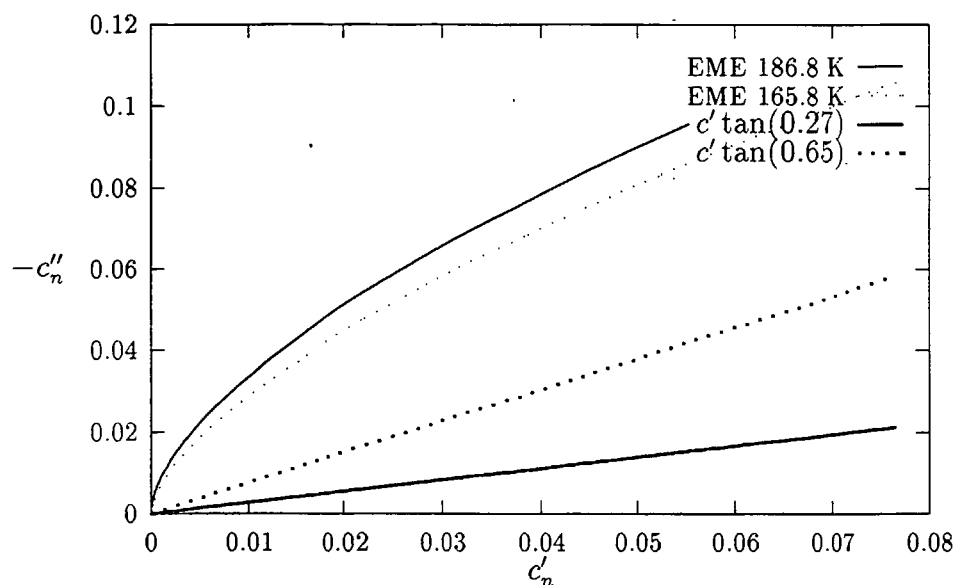
med $(i\omega)^{-\beta}$ i det høje frekvensområde. Denne afhængighed resulterer i, at realdel og imaginærdel af responsfunktionen er proportionale.

$$(i\omega)^{-\beta} = (i)^{-\beta}\omega^{-\beta} = e^{-i\frac{\pi}{2}\beta}\omega^{-\beta} \quad (3.38)$$

Altså: $\text{Im}c = \text{Re}c \tan(-\beta\frac{\pi}{2})$ Dette vil medføre, at Nyquistplottet går asymptotisk mod en ret linie med hældning $\tan(\frac{\pi}{2}\beta)$. Selvom [Chr 87 og 94] og [Bir 85] er uenige, er de dog enige om, at Nyquist-plottet viser en asymptotisk ret linie i højfrekvens-grænsen. Her får EME et problem! I figur 3.9 viser vi højfrekvensdelen af Nyquist-plottet med de to omtalte måleserier og modellen. Modellen kan ikke udvise en ret linie. Man kan som nævnt gøre imaginærdelen relativt mindre ved at øge spredningen på energien. Men nyquistplottet bliver ved med at være krumt. I det lave frekvensområde klarer EME sig bedre, som vi så i forrige afsnit. Man kan resumerende sige, at EME næsten bekræfter TtP (med glycerol-parametre), men er for Debyeagtig i kurveformen. — En Debye-responsfunktion udviser en ren halvcirkel i et Nyquist-plot.

3.3.4 Opsamling på EME

Energimasterligningen er i stand til at reproducere losspeakfrekvensens temperaturafhængighed. EME forudsiger at losspeakfrekvensen tilnærmelsesvis



Figur 3.9: Ret linie? De to krumme kurver er modellen ved hhv 186.8 K og 165.8 K. De to linier er fit til målinger med $\beta = 0.65$ [Bir 85] samt $\beta = 0.28$ [Chr 87].

afhænger af temperaturen på følgende måde:

$$\omega_p \propto e^{\beta\mu_E - \beta^2\sigma_E^2} \quad (3.39)$$

Denne formel kan bringes til at stemme overens med målingerne i det betragtede temperaturinterval. Problemet er blot, at man for at få en tilstrækkelig negativ krumning i arrhenius-plottet $\log \omega_p(\beta)$ bliver tvunget til at gøre σ_E en faktor 10 for stor, og dermed gør bredden på dispersionsområdet for stor. Dette problem vil være mest udtalt for svage væsker som jo er karakteriseret ved et meget krumbt arrheniusplot.

Modellen opfylder ikke princippet om temperatur-tids-ækvivalens eksakt. Men man kan sige, at modellen ikke udelukker at man kan observere tilnærmelsesvis temperatur-tid-ækvivalens.

EME kan ikke udvise Kohlrausch-relaksation i højfrekvensgrænsen.

Superpositionsmodellen viste sig at være et godt redskab til at fastslå parameterestimater for EME med, på trods af at dens evne til at fitte kurveformen på varmekapaciteten ikke er så god som selve EME; Approksimationen giver en symmetrisk losspeak, mens EME producerer en asymmetrisk form som stemmer bedre overens med målinger.

Det skal dog siges, at denne asymmetri er for svag, og at der ikke synes at

være håb om at fitte de foreliggende varmekapacitetsdata med en gaussisk tilstandstæthed³. Man kunne stille sig spørgsmålet: Når superpositionsmodellen fitter til data *næsten* lige så godt som EME, hvorfor dog ikke bare fitte med en superposition af Debye-processer med en asymmetrisk vægtningsfunktion? Problemet med superpositionsmodellen er imidlertid, at den ikke lader sig fortolke fysisk i relation til den type systemer, som vi undersøger. EME er mere end en fitte-model; den indebærer en meningsfuld fysisk fortolkning, idet den hviler på nogle præmisser, som der er mening i at teste. EME producerer for eksempel en naturlig temperaturafhængighed, som udspringer af modellens fysiske præmisser, hvorimod man i superpositionsmodellen er henvist til at antage en temperaturafhængighed af relaksationstidsfordelingen.

EME's præmisser er dels regionsantagelsen, dels koblingen af denne til statistisk fysik. Disse præmisser er imidlertid ikke særlig restriktive for modellen; man kan vælge talrige tilstandstætheder og overgangssandsynligheder, som er i overensstemmelse med præmisserne.

Med gaussisk tilstandstæthed og arrhenius-overgangsintensiteter er der problemer med at fortolke modellen mikroskopisk, idet parameteren τ_0 bliver overraskende lille i forhold til fonontiden, som jo antages at være i størrelsesorden 10^{-12} s.

Fitter vi N til unormerede data, bliver regionsstørrelsen latterligt lille, ja faktisk mindre end et molekyle, hvilket jo er klart inkonsistent med modelantagelserne (mere herom i diskussionen)!

Kontakt med eksperimental-fysikere

Vi har løbende haft kontakt med eksperimentalfysikere under projektforløbet. I forbindelse med et seminar i marts 94 præsenterede vi EME, for blandt andre T. E. Christiansen og N. B. Olsen. På det tidspunkt hæftede de sig ved forudsætningerne for EME. To kritikpunkter blev rejst:

- EME forudsætter, at regionernes størrelse ikke afhænger af temperaturen. N.B. Olsen foreslår, at antallet af molekyler, som indgår i en strukturændring bliver mindre med voksende temperatur. ([Ada 65] mener noget lignende, imens [Bra 84] ligesom vi opererer med en konstant regionsstørrelse.) Det er muligt at regionstørrelsen har en væsentlig temperaturafhængighed, og at modellen burde indrage dette. Vores holdning til det er simpelthen, at vi ikke kan gøre noget ved det

³Det kan ikke udelukkes at modellen fitter bedre til målinger på andre stoffer end glycerol.

inden for rammerne af modellen. Dette problem bliver berørt i afsnit 3.1.2.

- EME tager ikke udgangspunkt i de faktuelle molekylære egenskaber i stoffet. Svaret — at EME er konsistent med statistisk fysik — virkede tilsyneladende lidt lindrende. Men det er rigtigt, at der er et gab imellem den mikroskopiske beskrivelse og den halvmikroskopiske beskrivelse hvor EME tager afsæt. Det ville være ønskeligt, hvis man kunne relatere parametrene i modellen til molekylære egenskaber for en given væske.

Desuden er der en interesse for, hvordan modellen udtaler sig om temperaturtid-ækvivalens, som vi diskuterede i sidste afsnit. Specielt går eksperimentalfysikerne meget op i formen på relaksationsfunktionen. Vi var i diskussionen i sidste afsnit inde på, at EME har vanskeligheder ved at efterligne potensloven i højfrekvensgrænsen. Dette misforhold opgiver vi at gøre noget ved i dette projekt.

Ved en uformel samtale med Tage Christiansen d.8/9 - 94, forklarede Tage sit umiddelbare syn på "denne type modeller". Hermed mente han formentlig modeller hvor man udelukkende ser på en energifordeling, frem for at have for eksempel rumlige koordinater som variable.

- Den første indsigelse var, at modellen ikke kan udtale sig om, hvorvidt det er $c_v(\omega)$ eller $c_p(\omega)$, den forudsiger.
- Et andet problem som blev rejst var, at modellen kun forudsiger resultater af den type eksperimenter, hvor man varierer temperaturen og måler hvordan energifordelingen/energimiddelværdien ændrer sig. Modellen forudsiger kun en responsfunktion. Eksperimentalfysikerne er naturligvis interesserede i en model, som kan sammenfatte flere responsfunktioner.

Der er klart nogle ting, som EME overhovedet ikke inddrager. Det er først og fremmest med udgangspunkt i denne kritik, at vi i det følgende vil forsøge at opstille den mere generelle model EVME. Vi vil undersøge, om vi kan simulere den evidente forskel på losspeakfrekvensen for henholdsvis de mekaniske og termiske responsfunktioner.

Kapitel 4

Termisk-mekanisk relaksation: EVME

I dette afsnit introducerer vi en generalisation af EME-modellen, som ud over energifluktuationer inddrager volumenfluktuationer i beskrivelsen af den underafkølede væske. Vi kalder denne model for EVME¹-modellen. Formålet med at lave denne nye model er først og fremmest, at den har større forudsigelseskraft end EME. Modellen kan udtale sig om flere forskellige målinger af termisk-mekaniske responsfunktioner. Samtidig har modellen teoretisk interesse, fordi den indsætter EME i en mere generel sammenhæng, og dermed præciserer fortolkningen af EME. Det har under arbejdet været vores håb, at vi i og med, at vi indfører flere parametre end i EME, kan fitte den komplekse varmekapacitet bedre med EVME. Dette lader imidlertid ikke til at være tilfældet. Men EVME finder som antyd det sin berettigelse alligevel — EVME er en idé, som må prøves af.

4.1 Opstilling af EVME-modellen

Det er en erfarings sag, at volumenrelaksation og termisk relaksation er knyttet sammen fænomenologisk. De to responsfunktioner, varmekapaciteten c_p og kompressibiliteten κ_s , har begge en losspeak frekvens, som er temperaturafhængig. De to losspeakfrekvenser flytter sig omtrent lige hurtigt, men er parallelforsku dt. For alkoholer er forskydningen typisk en $1/2 - 1 1/2$ dekade på frekvensaksen, således at κ_s har en højere losspeak-frekvens end c_p . Vi vil

¹Energy Volume Master Equation

forsøge at indfange dette træk i den nye model ved at lade energi og volumen fluktuere hver for sig, men med en kobling således, at der er korrelation imellem de to størrelser.

4.1.1 Basale antagelser i EVME

De grundlæggende principper for modellen genbruges fra EME. Vi indfører blot en mere nuanceret beskrivelse af dynamikken i regionen. Vi beholder regionsantagelsen:

- Det antages, at glassen kan betragtes som et system af ikke vekselvirkende regioner.
- Det antages, at regionens mikrotilstand kan karakteriseres udelukkende ved regionens energi E samt dens volumen V .
- Det antages, at tilstandstætheden i E, V -rummet er en to-dimensional gaussfunktion² :

$$n(E, V) = \frac{1}{2\pi(\det \Phi)^{\frac{1}{2}}} \exp\left\{-\frac{1}{2} \sum_{ij} \Phi_{ij}^{-1}(x_i - \mu_i)(x_j - \mu_j)\right\} \quad (4.1)$$

hvor $x_1 = E$ og $x_2 = V$ og hvor

$$\Phi_{ij}^{-1} = \begin{pmatrix} \Phi_E^{-2} & \alpha \\ \alpha & \Phi_V^{-2} \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

og $\det(\Phi^{-1}) > 0$

Den gaussiske tilstandstæthed er lige så vilkårlig, som den er nem at analysere. Den er et levn fra energi-masterligningen, hvor den trods alt havde en vis succes. Man kan ihvertfald sige, at den indeholder et minimalt antal parametre; en spredning på energien σ_E , en spredning på volumenet σ_V , et midtpunkt (forskydningsparameter) for energien μ_E , et midtpunkt for volumenet μ_V samt en koblingsparameter α .

α angiver en korrelation imellem energi og volumen i regionen. Vi vil forvente, at energien og volumen generelt vokser med hinanden, hvilket svarer til at α er negativ. I modellen antager vi så at sige, at volumen og energi essentielt er proportionale, men at der er en stokastisk spredning på volumenet ved en

²Som det fremstår her har elementerne i Φ^{-1} forskellig dimension. Det skaber ikke nogen problemer.

bestemt energi. Grunden til at vi synes, at energi og volumen skal vokse med hinanden er, at lave energitilstande svarer til mere ordnede energitilstande, hvor molekylerne langt nede i dalen i det potentielle energilandskab. Hvis molekylerne er pakket relativt godt, er volumenet relativt lille. Husk at der er tale om potentielle energitilstande i den betydning, vi indførte begrebet under udledningen af masterligningen. At α er negativ stemmer også overens med den erfaring, at den konfigurationelle del af den termiske udvidelseskoefficient α_p er positiv.

Modellen tillader tilstande, hvor volumenet er mindre end nul, hvilket naturligvis ufysisk. Man skal altså ikke "styre" modellens parametre, så en væsentlig del af vægten i sandsynlighedstætheden på $P(E, V)$ ligger i det område, hvor volumenet er negativt. Under analysen af modellen uddyber vi fortolkningen af parametre og variable.

I almindelighed forventer vi, at overgangsintensiteterne, og såmænd også tilstanden, i en region ændres, hvis der sker en overgang i en nærliggende region. Det ser vi bort fra i modellen. Man kan dog næppe tænke sig en proces, hvor en region går fra en tilstand til en tilstand med et andet volumen, uden at den skubber til de omkringliggende regioner, og dermed udveksler energi og volumen med disse. Under en sådan proces må man forestille sig, at de omkringliggende regioner overgår fra en energi-volumentilstand til en anden, uden at gå igennem en overgangstilstand. At betragte alle overgangene som termisk exiterede processer, som kun afhænger af regionens egen øjeblikkelige tilstand, er altså en approximation. På længere sigt kunne dette forhold måske bruges til at introducere en primitiv, men fysisk begrundet vekselvirkning imellem regionerne i modellen.

I det billede, som er opridset ovenfor, vil trykket (eller stress-tensoren) fluktuere lokalt på en lang tidsskala, svarende til den mekaniske relaksationstid i væsken. Samtidig er der en overvejning af hurtige trykfluktuationer, som stammer fra elastiske vibrationer. Vi vil imidlertid se bort fra begge typer fluktuationer.

- Vi antager, at regionen oplever et middeltryk p , som fungerer som ekstern parameter på linie med temperaturen T .

Fra at have en region som oplever et tryk, som varierer på samme tidsskala, som vi har tænkt os at undersøge, går vi over til at betragte en region, som oplever et konstant tryk fra omgivelserne. Dette er en approksimation, vi ikke har forsøgt at understøtte teoretisk. Approksimationen er konsistent med antagelsen om, at regionerne ikke vekselvirker.

Holdningen fra vores side er, at nu gør vi de nævnte antagelser og udregner nogle observerbare størrelser. Antagelserne må derefter diskuteres under sammenligningen med de relevante målinger.

4.1.2 Motivation for overgangsintensiteter

I EME-modellen benyttede vi den kanoniske ligevægtsfordeling til at finde en form på overgangssandsynlighederne. Denne, fremhævede vi, var konsistent med PODB, dermed statistisk fysik.³ Vi vil gøre det samme med EVME modellen. Her forholder det sig blot sådan, at regionen i ligevægt ikke adlyder den almindelige Boltzmann-fordeling, men en lignende generaliseret Boltzmannfordeling:

$$P(E, V) = \frac{1}{Z(\beta, p)} n(E, V) e^{-\beta(E+pV)} \quad (4.3)$$

som er ligevægtsfordelingen for et system i termodynamisk ligevægt med et varme/volumenreservoir. I tillæg C uddyber vi, hvordan man frembringer 4.3, for at holde forbindelsen imellem modellen og statistisk fysik ren.

Bemærkning.

Fordelingen 4.3 hviler på en bestemt definition af tryk i statistisk forstand: Trykket for et system i en bestemt mikrotilstand (i dette tilfælde en mikrotilstand for volumenreservoir) indføres som den konjugerede variabel (generaliseret kraft) til volumenet.

$$p_\mu \equiv - \frac{\partial E_\mu(V)}{\partial V} \quad (4.4)$$

Her betragtes volumenet som ekstern parameter. I modellen bruger vi volumenet som variabel, hvormed vi siger, at trykket i et makroskopisk system i ligevægt er det samme, ligemeget om volumenet får lov til at fluktuere om en middelværdi, eller om vi holder volumenet fast på middelværdien. Trykket i 4.3 er det tryk, som man får, hvis man tager ensemblemiddelværdien af trykket over alle tilstande i reservoiret, og er identisk med det fysiske tryk, som man kan måle med et barometer.

³Et eller andet sted må modellen være inkonsistent med Schrödingerligningen for en klat glycerol, i og med at der er målinger, som ikke kan forklares med modellen. Det vi siger med denne type konsistenskrav er blot, at modellen er *mulig*. Der kan eksistere et fysisk system som svarer til modellen, uden at de fysiske love bliver sat over styr.

Overgangsintensiteter

Energi-volumen masterligningen ser således ud:

$$\frac{\partial P(E, V)}{\partial t} = \int dE' \int dV' \{W(E, V|E', V')P(E', V') - W(E', V'|E, V)P(E, V)\} \quad (4.5)$$

Hvis vi går frem som i afsnit 3.1.4, og benytter princippet om detaljeret balance ($P_{eq}(y')W(y|y') = P_{eq}(y)W(y'|y)$), finder vi simpelthen frem til at overgangsintensiteterne har formen:

$$W(E', V'|E, V) = n(E', V') \frac{1}{\tau_0} e^{\beta(E - E_0 + p(V - V_0)) + h(E, V, E', V')} \quad (4.6)$$

hvor h er symmetrisk i de mærkede og umærkede argumenter. Fortolkningen af denne formel er ikke helt så ligetil som fortolkningen af den tilsvarende formel for overgangsintensiteterne i EME. Vi sætter brutalt h lig med 0. I tilfældet $p = 0$ bliver overgangsintensiteten identisk med overgangsintensiteten i EME, for så vidt at den ikke afhænger af volumenet, og at vi kan fortolke $E - E_0$ som en energibarriere, som en region skal passere, for at overgå til en anden tilstand. I de målinger, som vi har tænkt os at sammenligne med (i første omgang), er trykket 0.

Parameteren V_0 har vi taget med for en sikkerheds skyld, fordi vi ikke kender den fysiske betydning af det andet led i eksponenten. Vi har kaldt den for overgangsvolumenet, fordi vi fortolker den som et relativt stort volumen som regionen skal op på, for at der kan foregå en strukturel ændring. Regionen har højere overgangssandsynligheder hvis den har et stort volumen, eller hvis den har en stor energi. Dette er rimeligt ud fra en fysisk betragtning, fordi et stort volumen betyder mere plads imellem molekylerne. Hvis der er meget plads, kan molekylerne lettere skifte position, og derved overgå til en anden konfigurationel tilstand. Desuden skal regionen ikke udføre så stort arbejde for at skubbe omgivelserne tilside, hvis den i forvejen har et stort volumen, hvilket rimeligvis må øge overgangsintensiteten.

V_0 må være positiv: Hvis V_0 er større end V , falder overgangsintensiteterne med trykket. Hvis en væske befinder sig over glasovergangen, kan man groft sagt gøre relaksationstiden større ved at øge trykket ifølge modellen, og på denne måde passere glasovergangen. Glasovergangen foregår altså ved højere temperatur, hvis vi øger trykket. Det er faktisk, hvad man ser eksperimentelt. (Se [Sim 93]). Derfor må vi forvente at størrelsen V_0 , skal være større end middelvolumenet. Dette vil desuden indebære, at dispersionsområdet flytter sig op ad frekvensaksen, når trykket øges. Modellen virker sund, nok hvad dette angår.

Efter at vi nu har set hvordan det gik med EME, vil vi være tilbageholdende med at fortolke parameteren τ_0 lige nu.

Indledning af EME i EVME

Nu er EVME faktisk opstillet. Modellen er en masterligning 4.5, hvor overgangsintensiteterne 4.6 indeholder en tilstandstæthed med de fem parametre σ_E , σ_V , μ_E , μ_V og α , samt et eksponentialled, som indeholder parametrene τ_0 , E_0 og V_0 . Som i EME kan vi reducere parameterantallet med en parameter, ved at forskyde energiaksen så $E_0 = 0$. Hvis man har fastsat σ_E og σ_V , kan man skalere energiaksen og volumenaksen, så så disse parametre har værdien 1. Men det er ikke ligegyldigt hvad σ_E og σ_V er; de er så at sige specifikke for et givet stof. Så reelt er der 7 parametre i modellen.

Sætter vi trykket lig med nul, og integrerer volumenet ud:

$$P(E) \equiv \int dV P(E, V) \quad (4.7)$$

genfinder vi energimasterligningen med en gaussisk tilstandstæthed. Hvis trykket holdes konstant lig 0, er de to modeller identiske. Det vil for eksempel sige, at hvad den isobare varmekapacitet c_p (ved $p = 0$) angår, kan vi lige så godt bruge EME som EVME til at fitte med. Det vil fremgå mere tydeligt i næste kapitel, hvor vi udleder modellens udsagn eksplicit.

EVME slæber altså EME's (relativt dårlige) evne til at fitte kurveformen, og EME's forholdsvis gode evne til at fitte temperatur-afhængigheden af losspeakfrekvensen med. Vi kan bedre sammenligne modellerne når vi har analyseret EVME i næste næste afsnit.

Den første konklusion, vi kan drage ved hjælp af den nye model er, at den varmekapacitet, som vi udledte i forrige afsnit, må være den isobare varmekapacitet c_p .

EVME's teoretiske placering

EVME er en model, der lige som EME tager udgangspunkt i en kvalitativ model, nemlig regionsantagelsen. Den er kun teoretisk funderet i kraft af POBD og i kraft af, at den adlyder den korrekte ligevægtsfordeling, nemlig 4.3. Valget af den gaussiske tilstandstæthed er ikke teoretisk velbegrunderet, og overgangsintensiteterne er på samme måde som i EME nærmest at betragte som et fornuftigt foreslag, som har de rigtige egenskaber. Som nævnt

i slutningen af kapitel 3, kan man ved hjælp af den såkaldte "hopping model" udlede overgangsintensiteterne. Det er muligt, at denne udledning kan generaliseres til også at virke for EVME.

Der er hverken færre eller flere løse ender end i EME. Lad os se, hvordan det virker!

Kapitel 5

Stokastiske processer B

I afsnittet her fortsættes diskussionen af stokastiske processer med henblik på at kunne behandle EVME. Vi udleder en version af fluktuationsdissipationsteoremet, som er tilstrækkelig generel til at omfatte EVME modellen. Herefter går vi over til at løse EVME. I afsnit 3.2 så vi, hvordan det var muligt at løse masterligningen for EME, ved at benytte Laplacetransformationen. EVME har jo den samme struktur som EME, så løsningsmetoden kan direkte overføres.

5.1 Lineær responsteori - set fra statistisk fysik

FD-teoremet

Hensigten er nu, med udgangspunkt i en "parametriseret" stokastisk proces, at udlede en relation imellem tidsafhængige perturbationer af parametrene og middelværdien af forskellige stokastiske variable, som kan udtrækkes af processen.

Udgangspunktet er en familie¹ af tidshomogene stokastiske Markov processer $Y_\alpha(t)$, med sandsynlighedstæthed $P_\alpha(y)$ og overgangssandsynligheder $P_{T,\alpha}(y_2|y_1)$. Familien er parametriseret med α , som kan være en vektor, der

¹Betegnelsen "familie" er foreslået os af J.Larsen. Noget skal en parametriseret samling af stokastiske processer vel hedde. For at markere, at det er et objekt af en anden type end blot en stokastisk proces, kalder vi det altså en familie.

indeholder flere eksterne parametre for processen. Hvis processen repræsenterer et fysisk system, kan α være kontrolparametre for systemet, for eksempel tryk, elektrisk felt eller temperatur. $Y_\alpha(t)$ kan ligeledes være flerdimensional.

I det øjeblik vi fortolker parametre og variable som fysiske størrelser, har vi en kobling til den fænomenologisk funderede responsteori. Et tidligt forløb af parametrene kan betragtes som en stimulusfunktion, og en ensemble middelværdi af det følgende forløb af de stokastiske variable svarer til responset.

I den fænomenologisk begrundede responsteori benytter man Boltzmanns superpositionsprincip (BSP), som siger at responset er et lineært funktional af stimulusfunktionen. Vi omtalte dette i kapitel 1. Når nu BSP er eksperimentelt begrundet, er det relevant at spørge, om en model som EVME opfylder princippet. Det er næppe sådan, at enhver familie af stokastiske processer opfylder BSP. Det virker dog intuitivt rigtigt, at en familie, som kan karakteriseres ved en masterligning, opfylder princippet, hvis overgangsintensiteterne er differentiable funktioner af parametrene. Man kan håbe på, at lineariteten bliver båret gennem overgangsintensiteterne, til løsningen af masterligningen og gennem middelværdi-“operatoren” til det tidsafhængige forløb af middelværdien af en given størrelse.

I midlertid kan vi ikke finde ud af at bevise BSP generelt ud fra betingelserne. I det følgende er der tale om et begrundet håb om, at BSP holder for de modeller vi kigger på, og ikke en antagelse.

Strategien i det følgende er, at kontrollere parametrene med en stepfunktion, og udregne det tidsafhængige respons af en vilkårlig middelværdi. Den herved udregnede responsfunktion hviler naturligvis ikke på BSP, men den ville miste sin relevans, hvis modellen ikke overholder BSP. Det vil være sygt, hvis modellen ikke efterlever BSP, som efterleves af de processer som modellen skal simulere.

Vi antager, at $P_\alpha(y, t)$ er en differentiabel funktion af parametersættet α .

Man tænker sig nu, at man til tiden $t_0 = 0$ præparerer systemet i en tilstand $P_{\alpha+\delta\alpha}(y)$, som er svagt perturberet fra den stationære tilstand $P_\alpha(y)$. Det er tanken, at vi skal lade $\delta\alpha$ gå mod 0 tilsidst. Nu er det sagt.

Af tekniske årsager perturberer vi med en negativ stepfunktion istedet for en positiv, hvilket jo er lige godt ifølge BSP. Dette gør vi ved at stille spørgsmålet: Hvordan vil systemet opføre sig i tiden efter t_0 , hvis man sætter parametrene til α , og lader overgangssandsynlighederne styre udviklingen? Opførslen er beskrevet ved en ny ikke-stationær markovproces $Y^*(t)$, hvor sandsynlighedstætheden adlyder

$$P^*(y, t) = \int dy' P_{t-t_0, \alpha}(y|y') P_{\alpha+\delta\alpha}(y'), \quad t \geq t_0 \quad (5.1)$$

Matematisk set kan man sige, at man ved at definere $P^*(y, t)$ som ovenfor sikrer sig, at der er tale om en Markov proces. Man kan forestille sig, at man udtager en delmængde af udfaldsrummet for $Y_\alpha(t)$, som adlyder $P_{\alpha+\delta\alpha}$ til tidspunktet t_0 . Man kalder dette for "udtrækning af et delensemble".

Det som vi er interesserede i er, at være istand til at finde tidslige udvikling i middelværdien af en given stokastisk variabel $F(t) = f(Y(t))$ som følge af forskydningen i de eksterne parametre. Vi introducerer derfor forskydningen i $\langle F \rangle$:

$$\delta\langle F \rangle = (\langle F(t) \rangle - \langle F(0) \rangle) \quad (5.2)$$

Denne definition giver kun mening, hvis man gør sig klart, at den hviler på en bestemt type perturbation, nemlig en "step-funktion". $F(0) = f(Y(t_0))$ er en stokastisk variabel som adlyder tætheden $P(f_1) = \int dy \delta(f_1 - f(y)) P_{\alpha+\delta\alpha}(y)$, imens $F(t) = f(Y^*(t))$ og derfor skal evalueres iforhold til tætheden $P^*(f_1, t) = \int dy \delta(f_1 - f(y)) P_\alpha(y, t)$.

Indsætter vi nu 5.1, får vi

$$\begin{aligned} \delta\langle F(t) \rangle &= \int dy \int dy' P_{\alpha,t}(y|y') P_{\alpha+\delta\alpha}(y') f(y) \\ &\quad - \int dy P_{\alpha+\delta\alpha}(y) f(y) \\ &= \int dy \int dy' P_{\alpha,t}(y|y') \left\{ P_\alpha(y') + \frac{\partial P_\alpha}{\partial \alpha}(y') \cdot \delta\alpha \right\} f(y) \\ &\quad - \int dy \left\{ P_\alpha(y) + \frac{\partial P_\alpha}{\partial \alpha}(y) \cdot \delta\alpha \right\} f(y) \\ &= \int dy \int dy' P_{\alpha,t}(y|y') \frac{\partial P_\alpha}{\partial \alpha}(y') \cdot \delta\alpha f(y) \\ &\quad - \int dy \frac{\partial P_\alpha}{\partial \alpha}(y) \cdot \delta\alpha f(y) \end{aligned} \quad (5.3)$$

α er en vektor, så $\frac{\partial P_\alpha}{\partial \alpha}$ er en gradient. Nu introducerer vi en antagelse, nemlig at den stationære tæthed har formen:

$$P_\alpha(y) = \frac{\exp(\xi_{\alpha i} y_i)}{\int dy \exp(\xi_{\alpha i} y_i)} \quad (5.4)$$

Det er underforstået, at man skal summe over i . Endnu en antagelse er hermed indført. Det er her vi vælger at putte fysikken ind. 5.4 er blot en generel form for ligevægtsfordelingen for et kanonisk ensemble, hvor der er åbnet mulighed for, at systemet kan udveksle arbejde gennem et vilkårligt antal energibånd. Ved at lave denne generelle opstilling sidestiller vi temperaturen med de andre eksterne parametre. Vi har ikke brugt POEB endnu.

PODB bliver brugt i selve opstillingen af EVME, men er ikke en forudsætning for FD-teoremet i almindelighed.

Den afledte med hensyn til de eksterne parametre bliver

$$\frac{\partial P_\alpha}{\partial \alpha}(y) = P_\alpha(y) \left(\frac{\partial \xi_{\alpha i}}{\partial \alpha} y_i - \left\langle \frac{\partial \xi_{\alpha i}}{\partial \alpha} y_i \right\rangle \right) \quad (5.5)$$

Indfører vi nu en hjælpe størrelse, nemlig den stokastiske variabel $A(t) = \frac{\partial \xi_{\alpha i}}{\partial \alpha} Y_i(t)$, og indsætter udtrykket for $\frac{\partial P_\alpha}{\partial \alpha}$, bliver forskydningen

$$\begin{aligned} \delta \langle F(t) \rangle &= \int dy \int dy' P_{\alpha,t}(y|y') P_\alpha(y') (a(y') - \langle A \rangle) f(y) \delta \alpha \\ &\quad - \int dy P_\alpha(y) (a(y) - \langle A \rangle) f(y) \delta \alpha \\ &= \langle A(t) F(0) \rangle \delta \alpha - \langle A(0) F(0) \rangle \delta \alpha \end{aligned} \quad (5.6)$$

For at bevare notationsformen, bruger vi små bogstaver for et sample af en stokastisk variabel.

Størrelsen

$$\delta_\alpha f(t) \equiv \frac{-\delta \langle F(t) \rangle}{\delta \alpha_i} = -\langle A(t) F(0) \rangle + \langle A(0) F(0) \rangle \quad (5.7)$$

kalder vi for "den tidsafhængige responsfunktion" hørende til variation i parameteren α_i . Grunden til at der pludselig optræder et fortegn er, at vi gerne vil have at responsfunktionen er "ændringen i middelværdien af F som følger af en perturbation med form som en positiv stepfunktion". Hvis F er en vektorfunktion kan vi tale om en responsmatrix. Det opnåede resultat er *FD-teoremet* i tidsbilledet. Det bliver tydeligere senere, hvorfor teoremet har dette navn.

Vi bemærker, at tidsafhængigheden af responsfunktionen er knyttet til korrelationsfunktionen 2.9 gennem relationen

$$\delta_\alpha f(t) = -\kappa_{AF}(t) + \langle \Delta A \Delta F \rangle \quad (5.8)$$

Det vil iøvrigt sige, at den normaliserede autokorrelationsfunktion er lig med relaksationsfunktionen $\phi(t) = 1 - \delta_\alpha f(t)_n$.

Bemærkning:

I litteraturen er der uenighed om hvordan man definerer responsfunktioner. I [Doi 86] er det den tidsafledte af $\delta_\alpha f(t)$, som får betegnelsen "responsfunktion". Dette har sin charme, idet den komplekse responsefunktion, som alle er enige om hvad er, da blot er den Laplacetransformerede af den tidsafhængige. Ovenfor følger vi traditionen på IMFUFA.

Den komplekse frekvensafhængige responsfunktion indføres i overensstemmelse med den fænomenologiske definition 1.6 som

$$\delta_{\alpha}f(s) = s \int_0^{\infty} dt e^{-st} \delta_{\alpha}f(t) \quad (5.9)$$

hvor s tilhører den positive halvplan $Re(s) > 0$. Hvis vi konsekvent bruger forskellige bogstaver for tid og frekvens, er det ikke nødvendigt med to betegnelser for henholdsvis $\delta_{\alpha}f(t)$ og $\delta_{\alpha}f(s)$.

Ved partiel integration omskrives $\delta_{\alpha}f(s)$ til

$$\delta_{\alpha}f(s) = - \int_0^{\infty} dt e^{-st} \frac{\partial}{\partial t} \kappa_{AF}(t) \quad (5.10)$$

Denne form ser man normalt FD-teoremet på i litteraturen.

Grunden til det flotte navn "fluktuations dissipations teoremet" er, at 5.10 knytter en forbindelse imellem fluktuationerne i ligevægt (autokorrelationsfunktionen) og systemets opførsel ved en svag påført perturbation (responsfunktionen). Responsfunktionen er yderligere knyttet til dissipationen (varmeproduktionen eller entropidannelsen) ved en svag perturbation. I et elektrisk kredsløb foreksempel, er varmeproduktionen knyttet til den komplekse kapacitans gennem relationen

$$W = \frac{1}{2} U^2 \omega (-C''(\omega))$$

U er spændingsamplituden. Varmeproduktionen (tab af elektrisk energi) er størst i det punkt på frekvensaksen, hvor $-\omega C''(\omega)$ er størst. Man kalder den frekvens hvor C'' er størst for losspeak-frekvensen, fordi det essentielt er imaginærdelen af eftergivenhedsfunktionen C , som er bestemmende for, hvor meget elektrisk energi der bliver omdannet til varme. I det termisk tilfælde er det lidt vanskeligere, at fortolke dissipationen. Det viser sig at imaginærdelen af varmekapaciteten på lignende vis er relateret til entropiproduktionen (tidsmidlet) for en given frekvens. Se [Chr 89 s 55]. (Nogle steder i dette projekt har vi af denne grund muligvis fejlagtigt kaldt dispersionsområdet, hvor imaginærdelen af varmekapaciteten blomstrer op, for dissipationsområdet.)

5.2 Løsning af masterligning med seperable W 'er

I afsnit 3.2 så vi, hvordan EME kunne løses for en vilkårlig begyndelsesbetingelse $P_0(E)$. Nu gør vi det samme igen, bare mere generelt.

Konklusionen på 4 var, at masterligningen for EMVE havde følgende udseende:

$$\frac{\partial P(E, V, t)}{\partial t} = \int dE' \int dV' \{ P'(E', V', t) W(E, V | E', V') - P(E, V) W(E', V' | E, V) \} \quad (5.11)$$

Hvor overgangintensiteterne "separerer":

$$W(E', V' | E, V) = n(E', V') \frac{1}{\tau} \exp(\beta(E - E_0 + p(V - V_0))) \quad (5.12)$$

og hvor følgende normaliseringskrav er opfyldt:

$$\int dE \int dV P(E, V, t) = 1 \quad (5.13)$$

$$\int dE \int dV n(E, V) = 1 \quad (5.14)$$

5.14 kan altid etableres ved at skalere parameteren τ på passende vis.

Lad os genoptage notationen fra afsnit 2. Vi har en ligning af typen:

$$\frac{\partial P(y, t)}{\partial t} = \int dy' \{ P'(y) n(y) \gamma(y') - P(y) n(y') \gamma(y) \} \quad (5.15)$$

Eller — masterligningen kort:

$$\dot{P} = n \int' P' \gamma' - P \gamma \quad (5.16)$$

Laplacetransformerer ² vi masterligningen, og dividerer med s , får vi:

$$s\tilde{P} - P(t=0) = sn \int' \gamma' \tilde{P}' - \gamma \tilde{P} \quad (5.17)$$

og dermed:

$$\tilde{P} = \frac{sn \int' \gamma' \tilde{P}'}{s + \gamma} + \frac{P(t=0)}{s + \gamma} \quad (5.18)$$

²I fysiske anvendelser bytter man ofte rundt på integraltegn. Om dette er tilladeligt, er i sidste ende et spørgsmål om, hvorvidt funktionerne i integranten tilhører L^1 . Det er ikke her de virkelige matematiske vanskeligheder er, så vi tager lidt løst på det.

Vi vil holde notationen minimal: $P_0 \equiv P(t=0)$. Ganger man 5.18 med γ og integrerer, kan man isolere størrelsen

$$\int \gamma \tilde{P} = \frac{\int \frac{\gamma P_0}{\gamma+s}}{s \int \frac{n}{\gamma+s}} \quad (5.19)$$

som ved indsættelse i 5.18 giver dette resultat:

$$\tilde{P}(s) = \frac{n}{\gamma+s} \frac{\int' \frac{\gamma' P'_0}{\gamma'+s}}{s \int \frac{n'}{\gamma'+s}} + \frac{P_0}{\gamma+s} \quad (5.20)$$

Formelt kan man finde en løsning $P(t)$ til masterligningen med begyndelsesbetingelsen P_0 til $t=0$, ved at udføre den inverse Laplacetransformation:

$$P(t) = \frac{1}{2\pi i} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{(\epsilon+i\omega)t} \tilde{P}(\epsilon+i\omega) \quad (5.21)$$

[Dyr 94] Denne løsning har vi imidlertid ikke brug for. Vi skal blot bruge den laplacetransformerede løsning \tilde{P} for at udregne responsfunktionerne, som er forbindelsesleddet imellem teorien og laboratoriet.

5.3 Opsamling: relevante responsfunktioner i EVME

Nu har vi, hvad vi skal bruge, for at udregne de relevante responsfunktioner. Vi fandt, at en responsfunktion $\delta_\alpha f(s)$ kunne skrives på formen:

$$\delta_\alpha f(s) = -s \int \int' a \tilde{P} P'_{eq} f + \langle AF \rangle \quad (5.22)$$

— underforstået at $\tilde{P} = L\{P(t)\}$, hvor $P(t)$ er overgangssandsynligheden $P_t(y|y')$, hvilket jo er løsningen til masterligningen med begyndelsesbetingelsen $P_0 = \delta(y-y')$, og underforstået at P_{eq} er ligevægtsløsningen.

Indsætter vi den omtalte løsning til masterligningen på \tilde{P} 's plads, finder vi

$$\delta_\alpha f(s) = -s \int \int' a \left\{ \frac{n}{\gamma+s} \frac{\int'' \frac{\gamma'' \delta(y''-y')}{\gamma+s}}{s \int'' \frac{n''}{\gamma''+s}} + \frac{\delta(y-y')}{\gamma+s} \right\} P'_{eq} f + \langle AF \rangle \quad (5.23)$$

Ved at integrere den første deltafunktion ud med y'' , og den anden med y' (eller y) opnår man et udtryk, hvor der er en vis symmetri:

$$\delta_\alpha f(s) = - \int \int' a \frac{P_{eq} P'_{eq} \gamma \gamma'}{(\gamma+s)(\gamma'+s)} f' - s \int \frac{a P_{eq} f}{\gamma+s} + \int a P_{eq} f \quad (5.24)$$

Det blev brugt at $n(y) \propto \gamma(y)P_{eq}$.³ Udtrykket kan reduceres til

$$\delta_\alpha f(s) = \frac{-\langle \frac{\gamma F}{s+\gamma} \rangle \langle \frac{\gamma A}{s+\gamma} \rangle}{\langle \frac{\gamma}{s+\gamma} \rangle} + \langle \frac{\gamma F A}{s+\gamma} \rangle \quad (5.25)$$

Det er underforstået, at middelværdierne skal evalueres i forhold til ligevægtsfordelingen P_{eq} .

Denne formel for responsfunktionen er et vigtigt resultat i dette projekt! Hvis et fysisk system adlyder en Boltzmannfordeling som 5.4 når det er i termisk ligevægt, og hvis det er karakteriseret ved en masterligning med separable overgangssandsynligheder, vil den frekvensafhængige responsfunktion, for funktionen $f(y)$ svarende til en variation i den eksterne parameter α_i - med den tilhørende "konjugerede variabel"; $A_i = \frac{\partial \xi_{\alpha_i}}{\partial \alpha_i} y_i$, være givet ved formel 5.25.

Bemærkning: Højresiden af 5.25 ligner et generaliseret fluktuationsprodukt. Specielt ser man, at responsfunktionen i grænsen $s \rightarrow 0$ reducerer til middelværien af produktet af fluktuationerne i A og F :

$$\delta_\alpha f(s=0) = \langle (A - \langle A \rangle)(F - \langle F \rangle) \rangle := \langle \Delta A \Delta F \rangle \quad (5.26)$$

Foreksempel ser vi, at den endimensionale model EME hvor vi fortolker Y som E , og α som $-\beta$ giver:

$$A = \frac{\partial \beta}{\partial \beta} E \quad (5.27)$$

og

$$c(s) = \frac{\partial \beta}{\partial T} \left\{ \frac{\langle \frac{\gamma E}{s+\gamma} \rangle \langle \frac{\gamma E}{s+\gamma} \rangle}{\langle \frac{\gamma}{s+\gamma} \rangle} - \langle \frac{\gamma E^2}{s+\gamma} \rangle \right\} \quad (5.28)$$

-et udtryk som er ækvivalent med den beregnede varmekapacitet i afsnit 3.2. Det er jo vidunderligt. Hvad så med EVME? Her er ligevægtssandsynlighedstætheden:

$$P_{eq}(E, V) = \frac{n(E, V) \exp(-\beta(E + pV))}{\int n(E, V) \exp(-\beta(E + pV))} \quad (5.29)$$

Vi kan beregne alle de responsfunktioner vi vil:

³Denne relation holder også, hvis der er indført en symmetrisk funktion $h(y, y') = f(y) + f(y')$ i eksponenten til γ , i overensstemmelse med POEB og antagelsen om at overgangsintensiteten skal være separabel. Man skal i så fald vælge en modificeret tilstandstæthed; $n^*(y) \propto n(y) \exp(f(y))$, som skal normaliseres: $\int n^* = 1$.

Den frekvensafhængige isobare varmekapacitet c_p :

Vi skal variere T , og "undersøge" enthalpien $H = E + pV$. For nemheds skyld gør vi det ved at variere β :

$$A = A_\beta = -(E + pV) \quad (5.30)$$

og

$$\begin{aligned} c_p(s) &= \frac{\partial \beta}{\partial T} \delta_\beta H(s) \\ &= -\beta^2 \left\{ \frac{\langle \frac{\gamma(E+pV)}{s+\gamma} \rangle \langle \frac{\gamma(E+pV)}{s+\gamma} \rangle}{\langle \frac{\gamma}{s+\gamma} \rangle} - \left\langle \frac{\gamma(E+pV)^2}{s+\gamma} \right\rangle \right\} \end{aligned} \quad (5.31)$$

Et umiddelbart resultat af EVME er som nævnt i 4, at, vi kan reproducere EME ved at lade trykket gå imod nul.

Den frekvensafhængige komplekse isoterme kompressibilitet $\kappa_T(s)$:

Vi skal variere trykket p , og undersøge V , så den rigtige identifikation er:

$$A_p = -\beta V \quad (5.32)$$

og

$$\begin{aligned} \kappa_T(s) &= \frac{-1}{\langle V \rangle} \delta_p V(s) \\ &= \frac{\beta}{\langle V \rangle} \left\{ -\frac{\langle \frac{\gamma V}{s+\gamma} \rangle \langle \frac{\gamma V}{s+\gamma} \rangle}{\langle \frac{\gamma}{s+\gamma} \rangle} + \left\langle \frac{\gamma V^2}{s+\gamma} \right\rangle \right\} \end{aligned} \quad (5.33)$$

Kryds-responsfunktioner

De to resterende naturlige responsfunktioner udvidelseskoefficienten og "varmeudviklingskoefficienten" viser sig at være nært forbundne.

$$\begin{aligned} \alpha_p(s) &= \frac{1}{\langle V \rangle} \delta_T V(s) = \frac{1}{T \langle V \rangle} \delta_p H(s) \\ &= -\beta^2 \frac{1}{\langle V \rangle} \left\{ \frac{\langle \frac{\gamma(E+pV)}{s+\gamma} \rangle \langle \frac{\gamma V}{s+\gamma} \rangle}{\langle \frac{\gamma}{s+\gamma} \rangle} - \left\langle \frac{\gamma(E+pV)(V)}{s+\gamma} \right\rangle \right\} \end{aligned} \quad (5.34)$$

Sammenhængen 5.34 er en generaliseret frekvensafhængig version af Maxwellrelationen

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \quad (5.35)$$

som EVME (lykkeligvis) afspejler. I modsætning til de to foregående funktioner kan $\alpha_p(s)$ have negativ realdel i nulfrekvensgrænsen. Dette er en generel termodynamisk egenskab, som afspejler det forhold, at nogle stoffer udvider sig, når man køler dem ned. Det er ikke overraskende, at modellen er i overensstemmelse med termodynamikken, når vi netop har gjort et stort nummer ud af at gøre modellen konsistent med statistisk mekanik. Men det bekræfter os i troen på, at vi har regnet rigtigt. En anden indikation på responsfunktionernes korrekthed, er deres symmetriske udseende. Funktionerne viser sig at være invariante overfor translation af energiaksen (hvis man husker at transformere parametrene korrekt), hvilket er i overensstemmelse med den fysiske betydning af energien: Den faktiske opførsel af systemet kan ikke afhænge af valg af nulpunktet for den potentielle energi.

Som i EME giver det os mulighed for at bortkaste en parameter på energiaksen, hvorved vi siger farvel til parameteren E_0 . Vi kan ikke bortkaste en volumenparameter, fordi middelvolumenet $\langle V \rangle$ i modsætning til middelenegien har fysisk signifikans. Det ser man i responsfunktionerne $\kappa_T(s)$ og $\alpha_p(s)$, hvor $\langle V \rangle$ indgår. For en nærmere fortolkning af de indgående størrelser i modellen: Se afsnit 6.

Sammenfattende kan man sige, at vi nu har opstillet en stokastisk model EVME, som fuldstændigt fastsætter relaksationsdelen af tre (i princippet) målbare størrelser κ_T , c_p og α_p , ved alle temperaturer i et område omkring glasovergangen, ved alle tryk i et område omkring glasovergangen og ikke mindst ved alle frekvenser i området fra 0 til ∞ .

Udledningen af responsfunktionerne er sket fuldstændigt på modellens præmisser, og der er ikke brugt nogen approksimationer i forbindelse hermed. Nu forholder det sig imidlertid sådan, at de termisk-mekaniske responsmålinger som er tilgængelige ud fra de eksperimenter, som er udført til dato, og som vi har kendskab til, er $c_p(\omega)$, $\alpha_p(\omega = 0)$ og den frekvensafhængige adiabatisk kompressibilitet $\kappa_s(\omega)$. Vi skal derfor transformere EVME's forudsigelser. Det følgende lille afsnit har ikke noget med matematik at gøre, og hører som sådan ikke hjemme i kapitlet her. Det tjener kun et praktisk formål; at stille os istand til at fortolke modellen.

5.3.1 Generaliserede termodynamiske relationer

Lad os resummere modellens status: Afsættet i modelbygningen var, at man havde en eksperimentel situation, hvor systemet var i kontakt med et tryk- og varmereservoir. Det statistiske ensemble blev konstrueret, så det svarede til denne situation. Derfor kan vi ikke forvente inden for rammerne af modellen,

som den foreligger indtil nu, at kunne forudsige noget om, hvordan systemet vil opføre sig i en anden eksperimentel situation, hvor det er entropien som er konstant!

Når nu eksperimental-fysikeren kommer og siger, at han/hun har målt kompressibiliteten under konstant entropi, så mener vedkommende at systemet ikke kunne udveksle varme med omgivelserne under forsøget. I vores model vil dette svare til, at enthalpien $H = E + pV$ holdes konstant, og temperaturen varierer frit, vel at mærke i den forstand at summen af enthalpien i alle regionerne var konstant. En sådan restriktion kan slet ikke diskuteres i EVME.

Derfor må der indrages noget generel makroskopisk teori, for at modellen kan fortolkes i forhold til den slags målinger. Denne makroskopiske teori er naturligvis en generalisering af ligevægtstermodynamikken, som kan beskrive relaksationsprocesser nær termodynamisk (metastabil) ligevægt:

Vi forlader nu den matematiske ramme (stokastiske processer og alt det der), for at sætte modellen ind i en fysisk teori, nemlig termodynamikken.

Den sædvanlige ligevægtstermodynamik for vores system kan sammenfattes i definitionen af ligevægts-responsfunktionerne:

$$\delta \begin{pmatrix} S \\ V \end{pmatrix} = V \begin{pmatrix} \frac{c_p}{TV} & -\alpha_p \\ \alpha_p & -\kappa_T \end{pmatrix} \cdot \delta \begin{pmatrix} T \\ p \end{pmatrix} \quad (5.36)$$

og de inverse

$$\delta \begin{pmatrix} T \\ p \end{pmatrix} = \frac{1}{V} \begin{pmatrix} \frac{TV}{c_v} & \frac{1}{\alpha_S} \\ \frac{-1}{\alpha_S} & -\frac{1}{\kappa_S} \end{pmatrix} \cdot \delta \begin{pmatrix} S \\ V \end{pmatrix}, \quad (5.37)$$

samt påstanden om at afbildningen imellem (S, V) og (T, p) er bijektiv, således at de to *Jakobi-matricer* er hinandens inverse:

$$\frac{1}{V} \begin{pmatrix} \frac{c_p}{TV} & -\alpha_p \\ \alpha_p & -\kappa_T \end{pmatrix}^{-1} = \frac{1}{V} \frac{-1}{\frac{c_p}{TV} \kappa_T - \alpha_p^2} \begin{pmatrix} -\kappa_T & \alpha_p \\ -\alpha_p & \frac{c_p}{TV} \end{pmatrix} \equiv \frac{1}{V} \begin{pmatrix} \frac{TV}{c_v} & \frac{1}{\alpha_S} \\ \frac{-1}{\alpha_S} & -\frac{1}{\kappa_S} \end{pmatrix} \quad (5.38)$$

På denne måde er sammenhængen imellem de 8 responsfunktioner givet, hvis blot man kender 3. De resterende 4 ud af 12 mulige kan udledes af de 8 nævnte. Det ville være godt hvis det samme gjaldt for komplekse frekvensafhængige responsfunktioner. Det gør det.

For det første så vi, at EVME viste, at der findes en generaliseret Maxwellrelation for det kanoniske ensemble.

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p (s) = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T (s) \quad (5.39)$$

eller $\delta_T V(s) = -\delta_p S(s)$

J. Jäckle [Jac 86] viser dette generelt ved at antage, at relaksationsprocessen kan forstås som en overlejring af flere forskellige eksponentielle relaksationer.

For at godtgøre at relationerne imellem responsfunktionerne svarende til hhv. konstant tryk og temperatur, og hhv. konstant volumen og entropi kan skrives som en simpel matrix-ligning som ovenfor, tager vi udgangspunkt superpositionsprincippet (BSP) — og et illustrativt eksempel, nemlig beregning af κ_S : Ved en generel tidsafhængig temperatur/tryk-perturbation $\delta P(t)$ er det tidlige entropi/volumenrespons givet ved

$$\delta \begin{pmatrix} S \\ V \end{pmatrix}_t = \int_{-\infty}^t dt' V \begin{pmatrix} \frac{c_p}{TV} & -\alpha_p \\ \alpha_p & -\kappa_T \end{pmatrix}_{t-t'} \cdot \frac{d}{dt} \delta \begin{pmatrix} T \\ p \end{pmatrix}_{t'} \quad (5.40)$$

Lader vi kontrol-variablene variere som komplekse harmoniske funktioner med samme frekvens s men eventuelt med forskellig fase og amplitude, er respons-matricen givet ved s ganget med den Laplacetransformerede at den tidsafhængige responsematrix

$$\delta \begin{pmatrix} S \\ V \end{pmatrix}_t = V \begin{pmatrix} \frac{c_p}{TV} & -\alpha_p \\ \alpha_p & -\kappa_T \end{pmatrix}_s \cdot \delta \begin{pmatrix} T \\ p \end{pmatrix}_t \quad (5.41)$$

i overensstemmelse med introduktionen til lineær responsteori i kapitel 1. Forestiller vi os, at vi holder entropien konstant $\delta S = 0$, lader temperaturen svæve, og styrer trykket med et harmonisk signal, får vi fra 1. række en relation imellem trykamplituden og temperaturamplituden:

$$\delta T = \frac{TV\alpha_p(s)}{c_p(s)} \delta p \quad (5.42)$$

Indsætter vi dette udtryk i matrixligningen, får vi i nederste række et udtryk for, hvordan volumenet responderer på et *harmonisk* trykinput, når entropien holdes konstant:

$$-\frac{1}{V} \delta V(t)_{\delta S=0} = \kappa_S(s) \delta p(t) \quad (5.43)$$

$$= \left\{ \kappa_T(s) - \frac{TV\alpha_p(s)^2}{c_p(s)} \right\} \delta p(t) \quad (5.44)$$

— altså fuldstændigt det samme udtryk som i ligevægtssituationen. Der er ingen grund til at gå mere i detaljer med dette. I lineære responsesituationer er relationerne imellem de komplekse responsfunktioner åbenbart de samme som relationerne imellem de tilsvarende ligevægtsresponsfunktioner ($s = 0$).

Man kan opsummerende sige, at ligevægtstermodynamikken kan generaliseres til at være frekvensafhængig, ved at man sætter et index på alle størrelser, som markerer at de er komplekse og frekvensafhængige...

Nu har vi et klokkerent udtryk, som vi kan sætte de 3 responsfunktioner fra modellen ind i. Der er dog stadigvæk et lille problem i forbindelse med fortolkningen af modellen, og specielt κ_P . Dette består i, at modellen udtaler sig om "den konfigurationelle kompressibilitet målt under konstant konfigurationel entropi", imens den målelige κ_S er "den konfigurationelle kompressibilitet, målt med den totale entropi fastholdt".

Dette problem kan ordnes, men problemet er ikke af teoretisk art, så vi har henlagt det til næste afsnit, hvor vi skal sammenligne resultaterne med nogle målinger.

Kapitel 6

Fortolkning og afprøvning af EVME

6.1 Muligheder i modellen og fortolkning af modellen

Vi vil i dette afsnit afklare, hvilke observerbare størrelser EVME kan udtale sig om. EVME udtaler sig om en række forsøg, som man kunne udføre på en underafkølet væske eller en glas. Dette er bestemt modellens force, og det er udsigten til, at kunne sammenfatte forskellige målinger i samme model, som retfærdiggør, at vi bruger kræfter på en model med så mange parametre som EVME.

- I og med at man kan generalisere de termodynamiske relationer i mellem responsfunktionerne til også at gælde de frekvensafhængige responsfunktioner, kan man ud fra kendskab til 3 uafhængige responsfunktioner udlede alle 12 mulige responsfunktioner (se afsnit 5.3.1, som knytter sig til den termisk-mekaniske responsituation, hvor man kun har en mekanisk kontrolparameter, som enten er volumenet eller trykket. Så modellen udtaler sig om relaksationsdelen af 12 responsfunktioner.
- Disse responsfunktioner udtaler modellen sig om ved alle frekvenser i spekteret, i et stort temperaturinterval omkring glasovergangstemperaturen og i et stort tryk-område omkring glasovergangs-trykket p_G [Sim 94].

- Udover lineær respons kan man også ved hjælp af dynamiske simuleringer af selve masterligningen [Dyr 87,94] udtale sig om diverse termodynamiske variables opførsel under et vilkårligt temperatur-tryk forløb ($P(t), T(t)$).

Vi vil koncentrere os om den simple lineære responsituation. Som sagt er alt information om den termisk-mekaniske lineære responsituation indeholdt i 3 uafhængige responsfunktioner, som man kan vælge frit. Hvis modellen har problemer med at fitte til disse responsfunktioner, er der grund til at reoverveje modellen, inden man går igang med ikke-lineær respons.

Først vil vi afprøve modellen på forsøg udført ved $p = 0$, som iøvrigt udgør den overvejende del af det tilgængelige materiale. Under denne restriktion ryger volumen-bidraget til overgangsintensiteterne $W(E', V' | E, V) = \frac{1}{\tau_0} n(E', V') \exp \beta(E - E_0 + p(V - V_0))$ ud. Parameteren V_0 har ingen indflydelse, og denne forsimpelse giver et godt udgangspunkt for at få overblik.

Et interessant spørgsmål i denne forbindelse er: Hvor meget (og hvilken) eksperimentel information skal der til, før modelparametrene er fuldstændigt fastlagte? Er det muligt at karakterisere modellen udelukkende ved hjælp af kendskab til 3 lineære responsfunktioner eller færre?

6.1.1 Fortolkning af modellen.

EVME beskriver jo kun de konfigurationelle frihedsgraders dynamik. Alle de fysiske størrelser, som modellen kan udtale sig om, skal således kunne opdeles eksperimentelt i en vibrationel og en konfigurationel del.

Det betyder foreksempel, at volumentet " V " i modellen skal fortolkes som det konfigurationelle volumen $V = V_{exp} - \Delta V_{vib}$. V_{exp} er det fysiske (eksperimentelle) volumen, og ΔV_{vib} er det volumenbidrag, som stammer fra vibrationer. V er det volumen som væsken ville have, hvis den blev kølet ned til 0 K så hurtigt, at konfigurationen forblev uændret. Da modellen ikke forholder sig til de vibrationelle frihedsgrader, kan vi ikke forvente at fitte foreksempel densiteten som funktion af temperaturen.

V må formodes at ligge meget tæt på det experimentelle volumen. Ifølge [Chr 89 s.33] er den vibrationelle volumenuddvidelse for glycerol omkring $10^{-4} K^{-1}$. Ved 200 K er det konfigurationelle volumen derfor omkring 2 % mindre end det egentlige "eksperimentelle" volumen. Denne fejl lever vi med når vi skal beregne de termodynamiske afledte;

$$\Delta \alpha_p = \alpha_p - \alpha_{p\infty} = \frac{1}{V_{exp}} \left(\frac{\partial V_{exp}}{\partial T} \right)_p - \frac{1}{V_{exp}} \left(\frac{\partial V_{exp}}{\partial T} \right)_{p\infty}$$

og

$$\Delta\kappa_T = \kappa_T - \kappa_{T\infty} = \frac{1}{V_{exp}} \left(\frac{\partial V_{exp}}{\partial p} \right)_T - \frac{1}{V_{exp}} \left(\frac{\partial V_{exp}}{\partial p} \right)_{T\infty}.$$

Vi sætter simpelthen $V_{exp} = \langle V \rangle$ i nævneren i de to udtryk:

$$\alpha_{p,k} = \frac{1}{\langle V \rangle} \delta_T V \approx \Delta\alpha_p \quad (6.1)$$

$$\kappa_{T,k} = \frac{1}{\langle V \rangle} \delta_p V \approx \Delta\kappa_T \quad (6.2)$$

Vi vælger at kalde den eksperimentelt bestemte konfigurationelle del af responsfunktionen R for ΔR , imens notationen for den tilsvarende teoretisk bestemte størrelse er R_k .

Et lidt mere alvorligt problem er fortolkningen af den konfigurationelle adiabatisk kompressibilitet $\kappa_{s,k}$: Hvad vil det sige at holde entropien konstant? Den størrelse, som vores model kan udtale sig om, er "den (konfigurationelle) kompressibilitet, som man vil måle, hvis den konfigurationelle del af stoffet ikke udveksler varme med nogle andre systemer — heriblandt de vibrationelle frihedsgrader — under målingen". Denne størrelse lader sig ikke bestemme eksperimentelt. Den eksperimentelt tilgængelige adiabatisk konfigurationelle kompressibilitet er "den (konfigurationelle) kompressibilitet man måler, hvis stoffet som helhed ikke for lov til at udveksle varme med omgivelserne under målingen". Måden vi omgås dette problem på er, at medtage en empirisk lov for de vibrationelle frihedsgraders termodynamiske egenskaber:

Vi ekstrapolerer $c_{p\infty}(T)$ og $\alpha_{p\infty}(T)$ ud fra målinger. $c_{p\infty}(T)$ approksimeres med en voksende ret linie $\alpha_{p\infty}$ approksimeres med en konstant i et område omkring glasovergangen.

Lad $\kappa_S = \kappa_{S\infty} + \Delta\kappa_S$ betegne den samlede adiabatisk kompressibilitet. Denne skal naturligvis opfylde den generelle termodynamiske relation (se afsnit 5.3.1).

$$\kappa_S = \kappa_T - TV \frac{\alpha_p^2}{c_p} \quad (6.3)$$

Som udvikles til:

$$\Delta\kappa_S = \Delta\kappa_T + (\kappa_{T\infty} - \kappa_{S\infty}) - TV \frac{(\alpha_{p\infty} + \Delta\alpha_p)^2}{c_p} \quad (6.4)$$

Ved at benytte

$$\kappa_{S\infty} = \kappa_{T\infty} - TV \frac{\alpha_{p\infty}^2}{c_{p\infty}}, \quad (6.5)$$

som kan udledes under antagelse af at den konfigurationelle del af responsfunktionerne går mod 0 i grænsen $\omega \rightarrow \infty$ ¹, får vi

$$\Delta\kappa_s = \Delta\kappa_T - TV \frac{(\alpha_{p\infty} + \Delta\alpha_p)^2}{c_{p\infty} + \Delta c_p} + TV \frac{\alpha_{p\infty}^2}{c_{p\infty}} \quad (6.6)$$

Her kan vi indsætte $\Delta\kappa_T = \kappa_{T,k}$, $\Delta\alpha_p = \alpha_{p,k}$ og $\Delta c_p = c_{p,k}$ fra modellen, og de ekstrapolerede funktioner $\alpha_{p\infty}$ og $c_{p\infty}$ i højresiden, og herved opnå en forudsigtelse af $\Delta\kappa_s$.

$$\Delta\kappa_s = \kappa_{T,k} - TV \frac{(\alpha_{p\infty} + \alpha_{p,k})^2}{c_{p\infty} + c_{p,k}} + TV \frac{\alpha_{p\infty}^2}{c_{p\infty}} \quad (6.7)$$

Denne type ekstrapoleringer er en forudsætning for at måle den konfigurationelle relaksation i det hele taget. Vi bruger blot den samme ekstrapolation, som eksperimentalfysikerne bruger, for at udtrække den konfigurationelle del af c_p og α_p . Det er kun et spørgsmål om at få modellen til at mødes med virkeligheden. Man kunne ligesåvel have transformeret måledata, og sammenlignet κ_T .

På tilsvarende måde kan modellen udtale sig om den konfigurationelle del af alle termodynamiske funktioner. De mest rene udsagn fra modellen får vi dog, hvis vi bruger p og T som kontrolvariable, og E og V som outputvariable.

Man kan foreksempel finde den isocore varmekapacitet

$$c_{V,k} = c_{p,k} - TV \frac{(\alpha_{p\infty} + \alpha_{p,k})^2}{\kappa_{T\infty} + \kappa_{T,k}} + TV \frac{\alpha_{p\infty}^2}{\kappa_{T\infty}},$$

som der ganske vist ikke er nogen som har målt, men som kunne være interessant at undersøge i lyset af EVME. Vi kan iøvrigt meddele, at man får et ganske uoverskueligt udtryk, hvis man forsøger at bearbejde $c_{V,k}$ eller $\kappa_{S,k}$ analytisk.

6.2 Procedure for afprøvning af EVME

Heldigvis har to af de størrelser som er målt (for glycerol) netop p og T som inputvariable; det er nemlig størrelserne $\Delta c_p(\omega)$ og $\Delta\alpha_{p,0}$. Den tredje

¹Ved meget høje frekvenser, $\omega \equiv 10^{13}$, indtræder en anden form for "relaksation", hvor responsituationen kobler til gittervibrationerne. Desuden kan der forekomme såkaldt sekundær relaksation i et frekvensområde lige over dispersionsområdet. Disse typer processer er overhovedet ikke med i modellen, så grænseovergangen $\omega \rightarrow \infty$ skal fysisk fortolkes på den måde, at den primære relaksation, som modellen beskriver, isoleret betragtet skal ophøre med at gøre sig gældende ved høje frekvenser.

størrelse som vi har målinger af, er $\Delta\kappa_s(\omega)$. Frekvens-målingerne indeholder lidt information om ligevægtsegenskaberne i den lave frekvens-grænse. For Δc_p 's vedkommende er måledata normaliseret således at $\Delta c_{p,0} = 1$ for alle temperaturer. Man normaliserer en for os vigtig information ud, nemlig temperaturafhængigheden af $\Delta c_{p,0}$.

Modellen har som nævnt 7 parametre, hvis man benytter en gaussisk tilstandstæthed. Energivariansen σ_E^2 , volumenvariansen σ_V^2 , koblingsparameteren α , middelenergien μ_E , middelvolumenet μ_V , overgangsvolumenet V_0 og den mikroskopiske tid τ_0 .

Strategien for fastsættelsen af parametrene er følgende: Først undersøger vi ligevægtsituationen $\omega = 0$. Vi har tre uafhængige målinger som alle er foretaget ved $p = 0$, så vi kan ihvertfald fastsætte tre parameter-relationer. Herefter er der 4 frihedsgrader tilbage. Vi forsøger herefter at fitte de frekvensafhængige responsfunktioner samtidig med, at vi fastholder de opnåede parameterrelationer. Som i EME er spredningen på energiaksen knyttet til spredningen på frekvensaksen. Ved at fastsætte energispredningen σ_E , så spredningen på dispersionsområdet har en passende bredde, får vi faktisk fastsat $\sigma_E, \alpha, \sigma_V$ og μ_V . Eftersom V_0 er uden betydning når $p = 0$, har vi reelt kun parametrene μ_E og τ_0 tilbage. Disse, kan bruges til at tilrettelægge temperaturafhængigheden med, ligesom i EME.

Herefter kan man bruge de fundne parametre som udgangspunkt for en fittealgoritme. En sådan er lavet i Turbo Pascal (KDJ), men modellen er ret beregningstung (der er to integrationsvariable E og V , som hver skal opløses på omkring 100 diskrete skridt. For hvert temperaturpunkt skal man beregne en ny sandsynlighedstæthed i (E, V) planen.) Erfaringer fra EME viser, at det er vanskeligt at få en fittealgoritme til at virke på denne type problemer. I dette her projekt forsøger vi på at vurdere EVME, ved at lave nogle manuelle fit.

6.2.1 Ligevægt — 0-frekvens

I dette afsnit præsenteres en analytisk behandling af ligevægtssituationen, hvor vi ser på det statiske ensemble for et system i kontakt med et varme-reservoir og et trykreservoir. Fremgangsmåden er standard statistisk fysik [Rie 85]. I EVME med Gaussisk tilstandstæthed, kan ligevægtssandsynlighedsfordelingen skrives på følgende form:

$$\begin{aligned} P_{eq}(x_1, x_2) &= n(x_1, x_2) \exp(-\beta(x_1 + px_2)) \\ &= \frac{1}{Z(\beta, p)} \frac{1}{2\pi(\det \Phi)^{\frac{1}{2}}} \times \end{aligned}$$

$$\exp\left(-\frac{1}{2} \sum_{ij} \Phi_{ij}^{-1} (x_i - \mu_i)(x_j - \mu_j) - \beta(x_1 + px_2)\right) \quad (6.8)$$

hvor $x_1 = E$ og $x_2 = V$. Forfaktoren $\frac{1}{2\pi(\det \Phi)^{\frac{1}{2}}}$ sørger for, at $\int dx n(x) = 1$, og er for så vidt ligegyldig. Den inverse variansmatrix

$$\Phi^{-1} = \begin{pmatrix} \sigma_E^{-2} & \alpha \\ \alpha & \sigma_V^{-2} \end{pmatrix} \quad (6.9)$$

skal have determinant større end nul, for at sikre at tilstandssummen

$$Z(\beta, p) = \int dx \frac{1}{2\pi(\det \Phi)^{\frac{1}{2}}} \times \exp\left(-\frac{1}{2} \sum_{ij} \Phi_{ij}^{-1} (x_i - \mu_i)(x_j - \mu_j) - \beta(x_1 + px_2)\right) \quad (6.10)$$

konvergerer. $\frac{1}{Z}$ kan betragtes som en normeringsfaktor til P_{eq} , men Z har samtidig nogle *virkelig* praktiske egenskaber:

Lad T og p være funktioner af x og y , og lad $f = -\beta(E + pV)$. Da er

$$\frac{\partial \ln(Z)}{\partial x} = \frac{1}{Z} \int dE \int dV n(E, V) \exp(f) \frac{\partial f}{\partial x} = \left\langle \frac{\partial f}{\partial x} \right\rangle \quad (6.11)$$

og på lignende vis:

$$\frac{\partial^2 \ln(Z)}{\partial x \partial y} = \left\langle \Delta \frac{\partial f}{\partial y} \Delta \frac{\partial f}{\partial x} \right\rangle - \left\langle \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \right\rangle \quad (6.12)$$

Derfor vil vi gerne finde et analytisk udtryk for Z : Ved et variabeltskift $\hat{x} = x - \mu$ bringes P_{eq} på formen

$$P_{eq}(\hat{x}_1, \hat{x}_2) = \frac{1}{2\pi(\det \Phi)^{\frac{1}{2}}} \exp\left(-\frac{1}{2} \sum_{ij} \Phi_{ij}^{-1}(\hat{x}_i)(\hat{x}_j) + \sum h_i \hat{x}_i + a\right) \quad (6.13)$$

hvor $h_1 = -\beta$, $h_2 = -\beta p$ og $a = \sum h_i \mu_i$. Tilstandssummen $Z(\beta, p) = \int dE dV P_{eq} = \int d\hat{x}_1 d\hat{x}_2 P_{eq}$ kan da findes ved at diagonalisere Φ^{-1} . Man finder

$$Z = \exp\left(\frac{1}{2} \sum_{ij} \Phi_{ij} h_i h_j + a\right)$$

$$Z = \exp\left\{-\beta(\mu_E + p\mu_V) + \frac{1}{2} \beta^2 \frac{\sigma_E^2 + \sigma_V^2 p^2 - 2p\alpha\sigma_E^2\sigma_V^2}{1 - \alpha^2\sigma_E^2\sigma_V^2}\right\} \quad (6.14)$$

Når tilstandssummen er kendt, finder vi alle interessante størrelser som afledte af logaritmen til denne.

$$\langle \Delta^2 H \rangle = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \frac{\sigma_E^2 + p^2 \sigma_V^2 - 2p\alpha \sigma_E^2 \sigma_V^2}{1 - \alpha^2 \sigma_E^2 \sigma_V^2} \quad (6.15)$$

$$\langle \Delta^2 V \rangle = \frac{\partial \ln Z}{\beta^2 \partial p^2} = \frac{\sigma_V^2}{1 - \alpha^2 \sigma_E^2 \sigma_V^2} \quad (6.16)$$

$$\langle V \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\beta \partial p} = \mu_V - \beta \frac{p \sigma_V^2 - \alpha \sigma_E^2 \sigma_V^2}{1 - \alpha^2 \sigma_E^2 \sigma_V^2} \quad (6.17)$$

$$= \mu_V \left(1 - \frac{1}{AT}\right) \quad (6.18)$$

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \\ &= \mu_E + p \mu_V - \beta \frac{\sigma_E^2 + \sigma_V^2 p^2 - 2p\alpha \sigma_E^2 \sigma_V^2}{1 - \alpha^2 \sigma_E^2 \sigma_V^2} \end{aligned} \quad (6.19)$$

$$\kappa_{T0,k} = \frac{1}{\beta \langle V \rangle} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial p^2} = \frac{\beta \langle \Delta^2 V \rangle}{\langle V \rangle} \quad (6.20)$$

$$= \frac{1}{\sigma_E^2 \mu_V \det \Phi(T - A^{-1})} \quad (6.21)$$

$$c_{p0,k} = \beta^2 \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \beta^2 \langle \Delta^2 H \rangle \quad (6.22)$$

$$= \beta^2 \frac{\sigma_E^2 + p^2 \sigma_V^2 - 2p\alpha \sigma_E^2 \sigma_V^2}{1 - \alpha^2 \sigma_E^2 \sigma_V^2} \quad (6.23)$$

$$\begin{aligned} \alpha_{p0,k} &= \frac{\beta}{\langle V \rangle} \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta \partial p} - \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln(Z)}{\partial p} \right) \\ &= \frac{\beta^2}{\langle V \rangle} \langle \Delta H \Delta V \rangle = \frac{1}{AT^2 - T} \end{aligned} \quad (6.24)$$

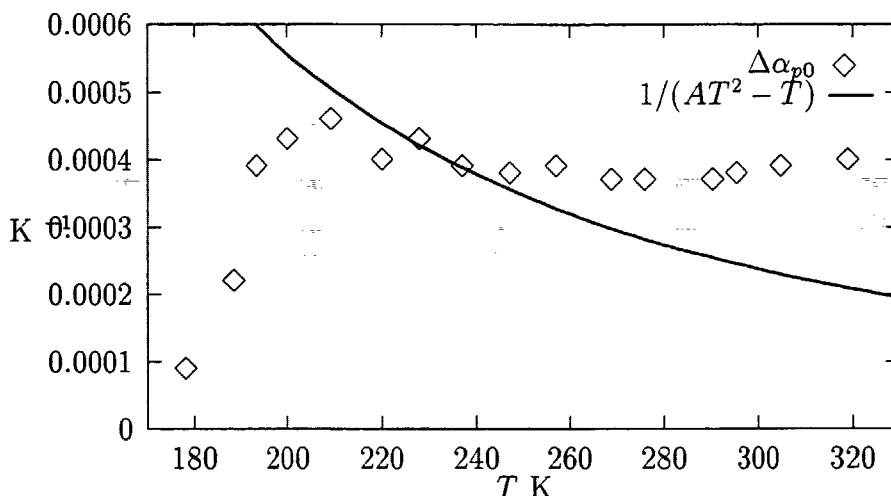
hvor vi har introduceret parameteren

$$A = \frac{\mu_V \det \Phi}{p / \sigma_E^2 - \alpha} \quad (6.25)$$

Naturligvis genfinder vi FD-teoremet i en ikke frekvensafhængig version i udtrykkene for $c_{p0,k}$, $\kappa_{T0,k}$ og $\alpha_{p0,k}$.

Foreløbig fastsættelse af parametre i 0-frekvensgrænsen.

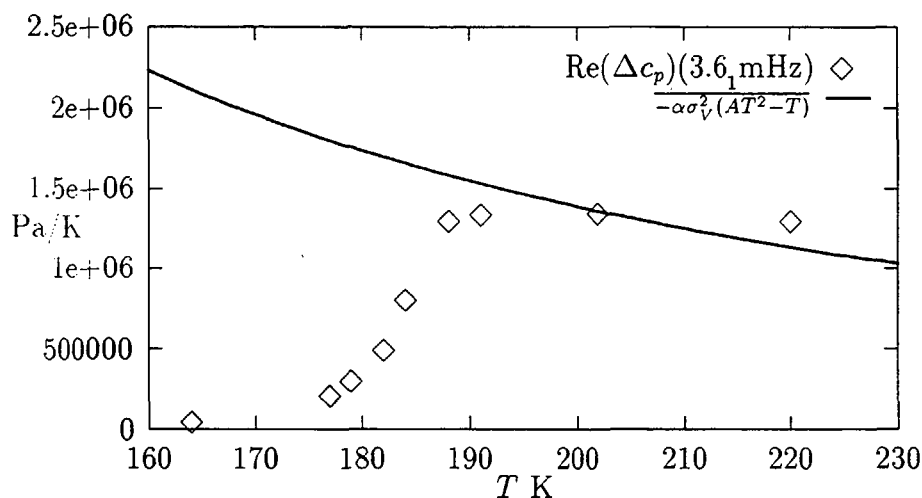
Modellen forudsiger simpelthen, at volumenet bliver mindre end 0, hvis $T < A^{-1}$. Modellen kan derfor kun forventes at gælde for temperaturer et godt



Figur 6.1: Den konfigurationelle del af den isobare termiske udvidelseskoefficient $\Delta\alpha_p$. Kurven er EVME's forudsigtelse ($A^{-1} = 20 \pm 3$ K), og punkterne er målinger taget fra Schulz, Kolloid Zeitschrift 138, 75 (1954). Vi har aflæst punkterne manuelt, og trukket det ekstrapolerede vibrationelle bidrag fra. [Chr 89]

stykke over A^{-1} . Formen på $\alpha_{p0,k}$ indikerer iøvrigt at A må være positiv, hvis $\alpha_{p0,k}$ skal være positiv, som det er tilfældet for de fleste stoffer, heriblandt glycerol. Parameteren A er den eneste parameter i formelen for $\alpha_{p0,k}$, så 6.24 er et uhyggeligt konkret udsagn fra EVME. Det er derfor oplagt, at forsøge at fastlægge A ud fra målinger af $\Delta\alpha_p$. På figur 6.1 ses et manuelt "fit" af $\Delta\alpha_p$. Der ligger naturligvis noget fortolkning her: Knækket omkring 190 K er glasovergangen. Man må forvente, at målingerne i området lige over glasovergangen er lidt for lave, fordi glasovergangen har en vis udstrækning. I det høje temperaturområde over 300 K er vi over smeltepunktet. Vi kan ikke forvente, at EVME holder i dette temperaturområde, og ekstrapoleringen af det vibrationelle bidrag er muligvis ikke så god. Derfor lægger vi mest vægt på temperaturområdet i midten. Hældningen kan vi ikke gøre meget ved med kun en parameter.

Min (Joe's) hustru Stine fik et hysterisk grineanfald, da hun så dette fit... Men det er altså fornuftigt nok: Man kan simpelthen ikke vide hvad $\Delta\alpha_p$ er, når man kommer 20 K væk fra glasovergangstemperaturen, hvis man ikke har anden information end den foreliggende graf. Dette kræver, at man kender $\alpha_{p\infty}$ i et tilsvarende temperaturområde omkring glasovergangen. Under



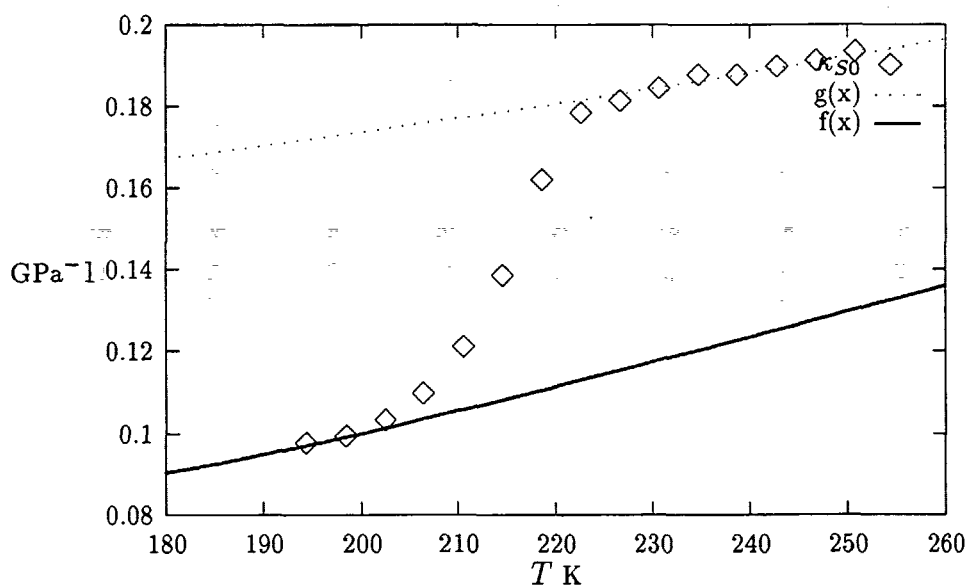
Figur 6.2: Den konfigurationelle del af varmekapaciteten. Fit til eksperimentelle data aflæst fra [Chr 89 s. 139]. $A = 0.05 \text{ 1/K}$ og $\alpha\sigma_V^2 = -4.0 \pm 0.4 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$. Bemærk at der er tale om den volumen-specifikke varmekapacitet.

glasovergangen følges $\alpha_{p\infty}$ parallelt med den tilsvarende størrelse for krystallen. Krystallens udvidelseskoefficient vokser kraftigt når man nærmer sig smeltepunktet nedefra, så der er god grund til at tro at den høje udvidelseskoefficient i temperaturområdet over glasovergangen skyldes, at den lineære ekstrapolering af $\alpha_{p\infty}$ simpelthen er forkert.

Det næste vi gør er at trække noget information ud af ligevægtsvarmekapaciteten Δc_p . Igen må vi nøjes med, at få modellen til at fitte i området nær glasovergangen. Modellen kan jo ikke udtale sig direkte om den masse-specifikke varmekapacitet, da massen af en region ikke indgår i modellen. Vi har derfor transformeret de målte værdier af Δc_p til volumen-specifikke værdier. Til dette har vi benyttet en eksperimentelt bestemt kurve [Chr 89] for densiteten (i ligevægt), og ekstrapoleret denne ind over glasovergangen. (Denne ekstrapolering viser vi ikke, fordi det ikke er her problemerne er.) Resultatet er vist figur 6.2. Igen må vi nøjes med at få modellen til at fitte i området nær glasovergangen. Se figur 6.2. Modellen kan som nævnt kun forudsige den volumen-specifikke varmekapacitet, som ifølge modellen skulle være:

$$c_{p0,k} = \frac{-1}{\sigma_V^2 \alpha (AT^2 - T)} \quad (6.26)$$

Vi har holdt A fast, for at bevare konsistensen med $\Delta\alpha_p$. Den eneste para-



Figur 6.3: Punkterne viser realdelen af den samlede adiabatisk kompressibilitet κ_S ved 1 KHz aflæst fra [Chr 94,2]. Den øverste kurve er et fit af κ_{S0} ($\kappa = 1/(a - bT)$), hvis form ikke bør tillægges betydning. Den nederste kurve er $\kappa_{S,0}$ minus EVME-modellens forslag til $\kappa_{S0,k}$. Vi har tilpasset EVME ved at holde A og $\alpha\sigma_V^2$ konstant, og justere parameteren $\alpha\sigma_E^2$.

meter er størrelsen $\sigma_V^2\alpha$, som vi således får fastlagt. Vi mener ikke, at der er grund til at være bekymrede over, at vi ikke kan fitte i hele temperaturintervallet. $c_{p\infty}$, som man skal kende for at udregne Δc_p , er nemlig ekstrapoleret ud fra et lille temperaturområde over glasovergangen.

Herefter prøver vi, at sammenligne med målinger af $\Delta\kappa_S$. Der eksisterer målinger af $\kappa_{S,0}$ for glycerol i et stort temperaturinterval [Chr 94,2], se figur 6.3, men i disse data kan man ikke uden videre udskille $\Delta\kappa_{S0}$. Men vi kan bruge disse data til at fastlægge endnu en parameter, nemlig $\sigma_E^2\alpha$, ved brug af ligning 6.7. Se figur 6.3. Det viser sig at $\sigma_E^2\alpha = -1.2 \pm 0.1 \times 10^9$ Pa.

Opsamling og diskussion af ligevægtssituationen. EVME viser sig istand til at eftervise et væsentligt kvalitativt træk ved ligevægtssituationen, som en del glasser udviser eksperimentelt: De termisk-mekaniske eftergivenheds funktioner Δc_{p0} , $\Delta\alpha_{p0}$ og $\Delta\kappa_{S0}$ lader til at vokse med aftagende temperatur. Se foreksempel [Ang 72].

Med denne gode egenskab følger en tilsyneladende syg egenskab, nemlig at udvidelseskoefficienten og kompressibiliteten divergerer ved en endelig tem-

peratur A^{-1} , og varmekapaciteten divergerer ved 0 K. Dette skal ses i lyset af afsættet for modelopstillingen, og i lyset af det såkaldte Kauzmans paradoks:

Det er som bekendt et fænomenologisk træk ved glasser, at hvis man ekstrapolerer ligevægts-entropien målt ved høje temperaturer ned over glasovergangen, så for man et forløb som tyder på, at entropien i glassen ved en lav temperatur T_K bliver mindre end entropien i den tilsvarende krystaltilstand ved samme temperatur. Det er spekulativt at diskutere ligevægtsegenskaber ved så lave temperaturer, fordi måletiderne er så store, at det aldrig bliver muligt at observere ligevægtssituationen eksperimentelt. Ifølge Kauzmann selv [Kau 48] skal "paradokset" forklares ved, at relaksationstiderne bliver af samme størrelsesorden som krystallisationstiden inden man når T_K . Om dette er korrekt eller ej skal vi ikke tage stilling til. Men en af EVME-modellens antagelser er, at regionerne kan springe imellem konfigurationelle energitilstande, hvoraf ingen er krystaltilstanden(e). Forudsætningen for dette afsæt er, at vi befinder os på en tidskala, hvor systemet vil bevæge sig mod metastabil ligevægt, når det relaxerer. Derfor er det naturligt, at EMVE ikke kan udtale sig om hvordan systemet vil reagere, hvis vi observerer på en tidsskala der er så stor, at krystallisering må tages i betragtning.

- Vi mener ikke, at temperaturen A^{-1} er en signifikant temperatur for stoffet. Vi kan blot konstatere, at EVME lader til at udvise de rigtige træk i det temperaturområde, hvor det er muligt at måle på glassen i ligevægt, nemlig nær glasovergangen, og at modellen åbenbart bryder sammen ved temperaturen A^{-1} .

Vi har lavet en approksimativ fastsættelse af tre parameterværdier, som vi vil bruge som afsæt for vores forsøg med at fitte EVME til frekvensafhængige responsfunktioner:

$$A^{-1} = 2 \times 10^1 \text{K} \quad (6.27)$$

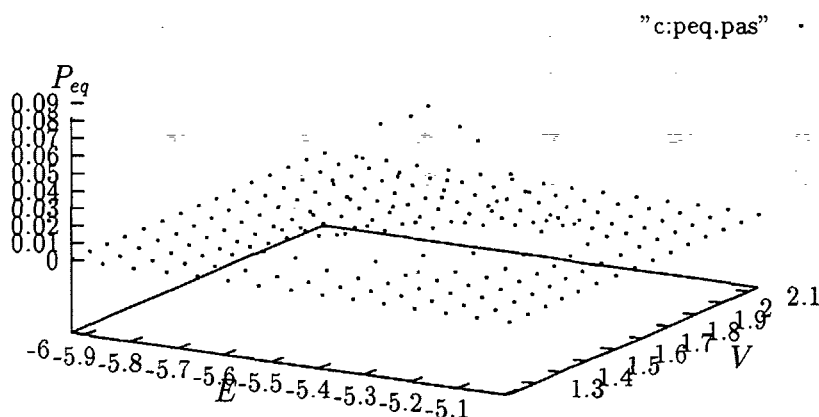
$$\alpha\sigma_V^2 = 4 \times 10^{-10} \text{Pa}^{-1} \quad (6.28)$$

$$\alpha\sigma_E^2 = 1.2 \times 10^9 \text{Pa} \quad (6.29)$$

6.2.2 EVME i frekvensbilledet

Nu går vi over til at se på, hvad EVME siger om de dynamiske målinger. Vi har omtalt, at modelfunktionen for varmekapaciteten c_p

$$c_p(s) = -\beta^2 \left\{ \frac{\langle \frac{\gamma(E+pV)}{s+\gamma} \rangle \langle \frac{\gamma(E+PV)}{s+\gamma} \rangle}{\langle \frac{\gamma}{s+\gamma} \rangle} - \left\langle \frac{\gamma(E+pV)^2}{s+\gamma} \right\rangle \right\} \quad (6.30)$$



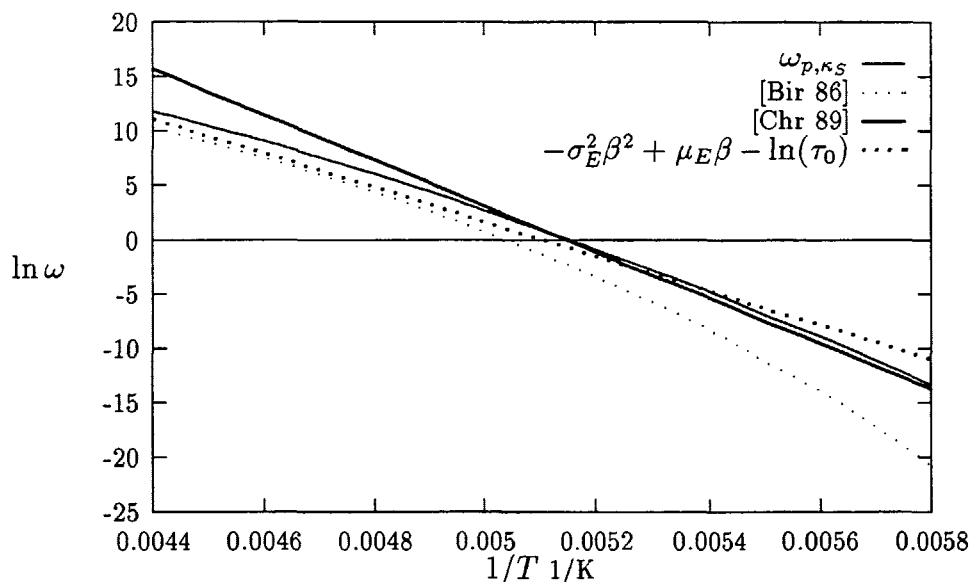
Figur 6.4: Ligevægtssandsynlighedstætheden $P_{eq}(E, V)$ ved 186.8 K. Akserne er dimensionsløse, og skaleret med hhv $1/(17\sigma_E)$ og $1/(17\sigma_V)$. Når temperaturen bliver meget høj, er $P_{eq}(E, V)$ sammenfaldende med $n(E, V)$. Toppunktet (middelværdien) bliver ved $p = 0$ forskudt efter formlerne $\langle E \rangle = \mu_E - \beta \frac{\sigma_E^2}{1 - \alpha^2 \sigma_E^2 \sigma_V^2}$ og $\langle V \rangle = \mu_V + \beta \frac{\alpha \sigma_E^2 \sigma_V^2}{1 - \alpha^2 \sigma_E^2 \sigma_V^2}$

i EVME er ækvivalent med modelfunktionen for varmekapaciteten c i EME, hvis trykket er 0. Hvis trykket er 0, bliver $H = E$, og den eneste forskel på de to modeller er, at vi skal integrere både over energi og volumen for at finde middelværdier i EVME, imens vi kun skal integrere over energien i EME. Man bør notere sig, at den todimensionale gaussfunktion har samme egenskaber som den endimensionale, i den forstand at ligevægtssandsynlighedstætheden for en given temperatur simpelthen er en gaussfordeling med samme variansmatrix Φ som $n(E)$, men hvor middelværdierne blot er forskudt i (E, V) -planen. Se figur 6.4. Hvis vi ser dette billede samtidigt med, at vi tænker på formen af overgangsintensiteterne (ligning 4.6), står det klart, at alle tilstande som ligger på en linie med konstant energi, har samme overgangsintensitet. Da $P_{eq}(E, V)$ er en normaliseret funktion, får vi en normaliseret energifordeling ved at integrere volumenet ud. Vi genfinder på den måde modelfunktionen for c i EME, med spredning $\sigma^2 = \frac{\sigma_E^2}{1 - \alpha^2 \sigma_E^2 \sigma_V^2}$. Når vi fastholder de parameterrelationer som vi udledte fra 0-frekvensgrænsen, er der faktisk kun en parameter i denne formel. Dette giver en mulighed for at overskue modellen. Vi kan genbruge overvejelserne fra EME. Vi ved fra

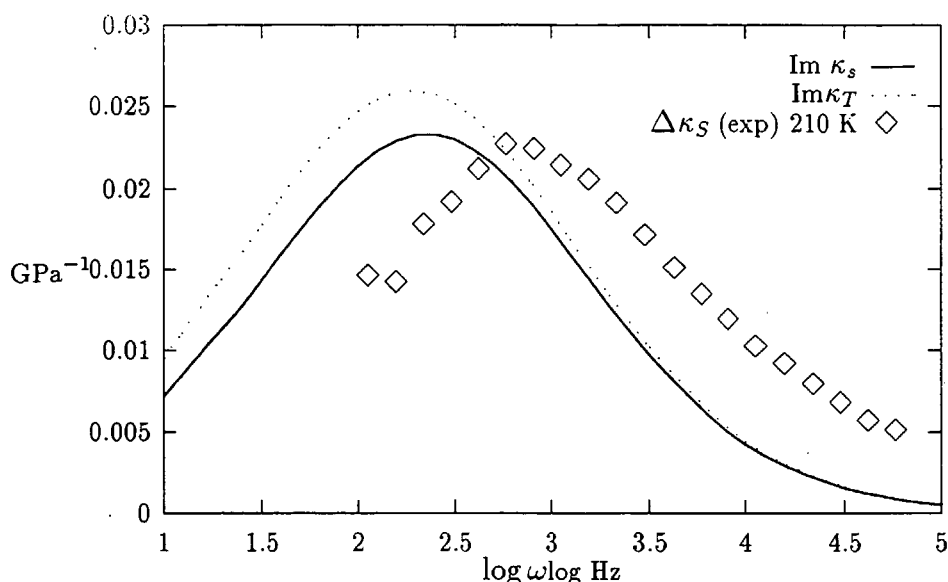
EME, at bredden på dispersionsområdet er knyttet til spredningen på energiaksen. Ved at justere σ_E , så bredden passer med data for c_p ([Chr 87]) er alle parametre bortset fra μ_E og τ_0 fastlagt. Disse har den samme funktion som i EME, nemlig at få temperaturafhængigheden til at stemme overens med data. De kan ikke justeres uafhængigt af hinanden. For at losspeaken for en temperatur skal blive liggende imens man rykker på parametrene, skal τ og $e^{\beta\mu_E}$ variere proportionalt. Man kan gøre temperaturafhængigheden af losspeakfrekvensen stærkere, ved at gøre μ_E større, og man kan parallelforskyde hele billedet langs frekvensaksen ved at flytte τ_0 . Der er derfor reelt kun en parameter at flytte på, og denne skal bruges til at få losspeakfrekvensen til at flytte sig passende med temperaturen.

Nu er spørgsmålet, hvordan temperaturafhængigheden skal vælges. Der er tre sæt målinger at tage i betragtning. De første er dem, som vi behandlede i afsnit 3.3 fra [Chr 89]. Disse lå i frekvensområdet omkring 10^{-2} Hz. Det andet sæt er varmekapacitets målinger fra [Bir 86], ligeledes omtalt. Disse ligger i et frekvensområde (4 dekader) omkring 10^2 Hz. Det tredje sæt er κ_S -målinger fra [Chr 94,2], også i et frekvensområde (3 dekader) omkring 10^2 Hz. Vi fastholder, at dispersionsområdet skal have den rigtige bredde, og dette tvinger os til at indgå et kompromis, hvis vi samtidig skal ramme losspeakfrekvensen i begge varmekapacitetsmålinger. Vi tilpasser μ_E og τ_0 således, at vi rammer losspeakfrekvensen $\omega_p \approx 1 \times 10^{-2}$ ved 186.7 K, og samtidigt rammer losspeakfrekvensen $\omega_p = 1 \times 10^2$ ved 210 K. Hermed opgiver vi, at få hældningen på losspeakfrekvensens temperaturafhængighed til at passe overalt. Se figur 6.5. Efter denne approksimative parameterfastsættelse, har vi finjusteret τ_0 , så losspeakfrekvensen for varmekapaciteten ved 210 K svarer til den af [Bir 86] målte (± 0.1 dekade). Herefter er der ikke flere parametre at flytte på.

Med de fastsatte parametre har vi plottet imaginærdelen af κ_S i figur 6.6. Det viser sig, at vi rammer ved siden af dispersionsområdet med cirka 0.4 dekade. EVME kan ikke udvise tilstrækkelig forskel i losspeakfrekvensen for varmekapaciteten og kompressibiliteten, men modellen har tilsyneladende den rigtige kvalitative egenskab, nemlig at losspeakfrekvensen for κ_S er højere end for c_p . Man ser iøvrigt, at den isoterme varmekapacitet topper ved en lavere frekvens end den adiabatisk. Nu kan det være, at målingerne viser for stor forskel, blandt andet fordi de er lavet i forskellige laboratorier. Men der kan ikke være tilstrækkelig usikkerhed på målingerne, til at bortforklare at EVME ikke kan følge med. Ved at gøre spredningen σ_E større, kan vi godt få den ønskede forskel, men det er der ikke rigtigt nogen pointe ved, fordi modellen da udviser for stor spredning på frekvensaksen. Vi har dog for illustrationens skyld lavet et log-log-plot af $\text{Im } c_p$ og $\text{Re } \kappa_S$, hvor vi har



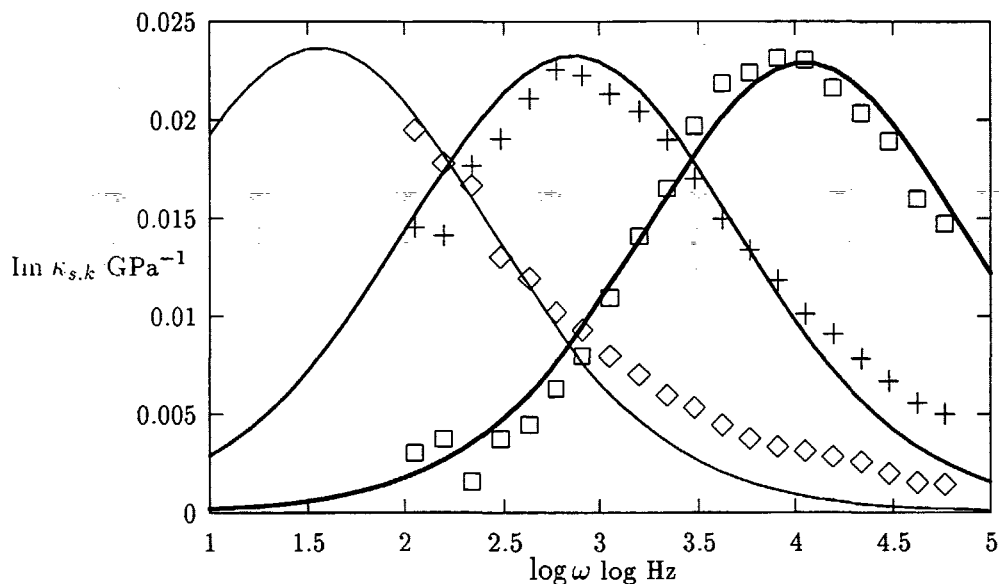
Figur 6.5: Losspeakfrekvensen fra tre forskellige målinger. Varmekapacitetsmålingerne stemmer ikke helt overens. [Bir 86] i det høje temperaturområde til venstre $T^{-1} = 4.4 - 5 \times 10^{-3}$ har fittet deres målinger med VF-loven ($A = 2500, \log(1/\tau) = 15.4, T_0 = 128K$). [Chr 89] i det lave temperaturområde $T^{-1} = 5.2 - 5.8 \times 10^{-3}$ har fittet med en arrheniuslov. EVME (kraftig stiptet linie) kan ikke udvise tilstrækkelig krumning med $\sigma = 2.75 \times 10^2$ K, så vi laver et kompromis, hvor vi sørger for at relaksationstiden rammer rigtigt midt i begge måleområder, men hvor hældningen og krumningen ikke passer helt.



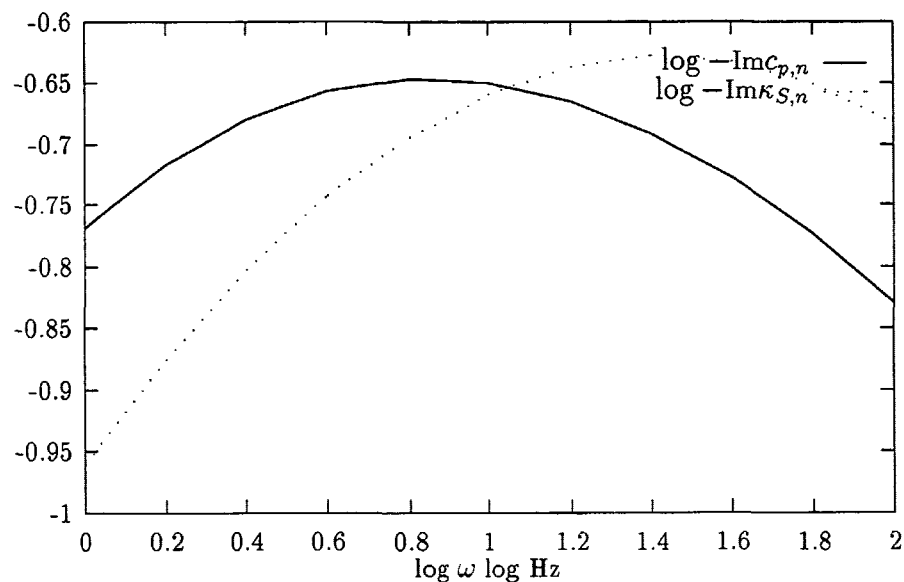
Figur 6.6: EMVE's forudsigelse af $\text{Im}\kappa_T$ og $\text{Im}\kappa_S$ ved 210 K. Varmekapaciteten (som ikke er plottet) har losspeakfrekvens ved 1.0×10^2 Hz. $\sigma_E = 1.97 \times 10^2$ K, $\mu_E = 1.50 \times 10^4$ K, $\sigma_V = 1.14 \times 10^{-7}$ K/Pa, $\mu_V = 1.51 \times 10^{-6}$ K/Pa, $\alpha = 3.1 \times 10^{-4}$ Pa/K² og $\tau_0 = 6.5 \times 10^{-35}$ s.

sat energispredningen til 3.00×10^2 K (figur 6.8). Plottet illustrerer, at man kan øge forskellen på losspeakfrekvenserne betydeligt, ved at ændre σ_E ! Som i EME ser vi, at temperaturforløbet af af losspeakfrekvensen kan bringes til at passe bedre, på bekostning af, at dispersionsområdet bliver for bredt. Her gælder yderligere, at losspeakenes placering kan tilpasses bedre på bekostning af, at dispersionsområdet bliver for bredt. Højden på imaginærdelen passer imidlertid fint. Dette skal ses i lyset af, at vi har fastsat størrelsen af realdelen på alle responsfunktionerne i nulfrekvensgrænsen. For at man bedre kan sammenligne kurveformen med målingerne, har vi lavet et plot af imaginærdelen (med den rigtige spredning), som er forskudt med en halv dekade. Se figur 6.7. Her fremgår det, at det dårligt kan forsvares, at øge spredningen synderligt. Vi har desuden fremstillet et log-log-plot af imaginærdelen af $\kappa_{S,n}$ og $c_{p,n}$ (figur 6.9), og et Nyquistplot (figur 6.10) af de samme funktioner. Man kan aflæse, at forskydningen imellem de to toppe er omkring 0.4 dekade. De to responsfunktioner har ikke samme form; $\kappa_{S,n}$ er mere debye-agtig end $c_{p,n}$. Dette er et kvalitativt træk som bekræftes i [Chr 94.2]. Der er forskellige bemærkelsesværdige egenskaber ved EVME.

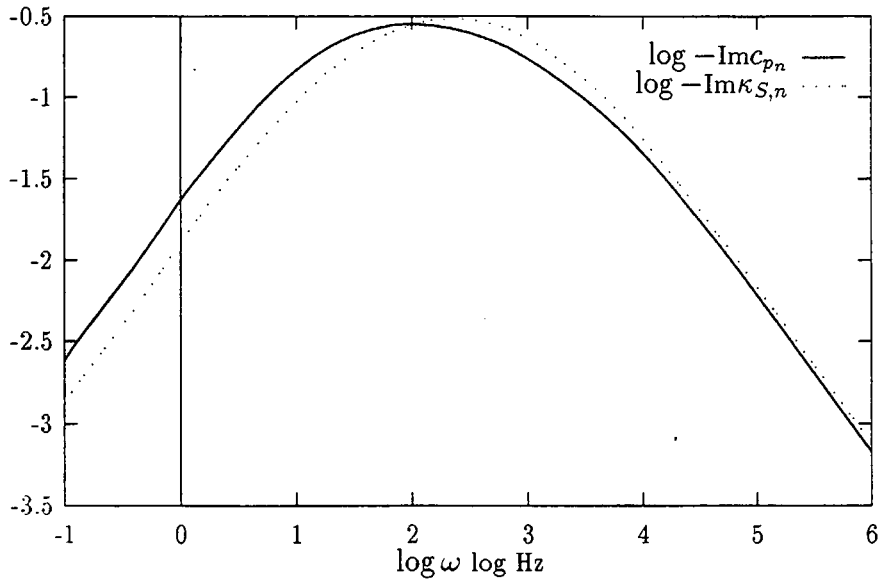
- $c_{p,k} = \alpha_{p,k}$. Dette er et resultat, som vi har opdaget numerisk. Vi har siden undersøgt det analytisk, og det har vist sig, at det gælder for



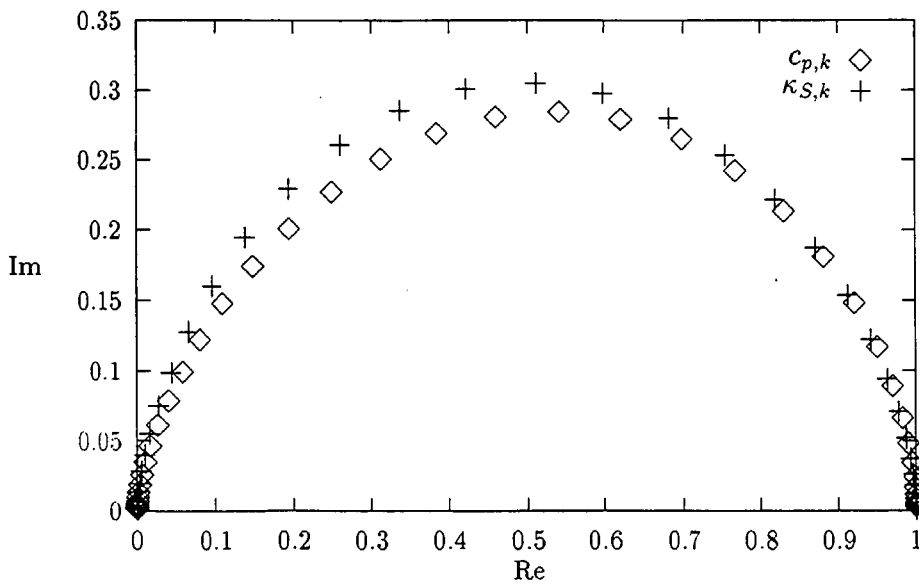
Figur 6.7: Sammenligning af kurveformen med målinger af κ_S foretaget ved temperaturene (fra venstre) \diamond 202 K, $+$ 210 K og \square 218 K.



Figur 6.8: (log-log-plot) af de normaliserede responsfunktioner. Spredningen σ_E er forøget med en faktor 1.5, hvilket giver en væsentligt større afstand imellem c_p og κ_S 's respektive losspeakfrekvenser.



Figur 6.9: log-log-plot af imaginærdelen af $c_{p,n}$ og $\kappa_{S,n}$ med $\sigma_E = 1.9 \times 10^2$ K.



Figur 6.10: Nyquist-plot af $c_{p,k}$ og $\kappa_{S,k}$ med parametrene ovenfor.

en gaussisk tilstandstæthed. Dette er et spændende resultat, fordi det reducerer antallet af fundamentale responsfunktioner til 2!

- Glasovergangen for κ_S ligger ved en højere frekvens, end for c_p . Denne forskydning er et bemærkelsesværdigt kvalitativt træk, fordi den observeres eksperimentelt.
- Formen på kurverne lider stadig af de samme problemer i højfrekvensområdet som EME,— responsfunktionen er for debyeagtig.
- Regionsvolumenet $\langle V \rangle = 1.9 \times 10^{-23} \text{cm}^3$ kan bestemmes ved hjælp af de fastlagte parametre. Dette volumen er konsistent med det volumen, som man finder ved at sammenligne den unormaliserede varmekapacitet for en kendt mængde glycerol med modellen, som vi så i forbindelse med afprøvningen af EME. Tallet er desværre en faktor $10^3 - 10^4$ for småt i forhold til regionsantagelsen.
- Formen på κ_S er mere debye-agtig end formen på c_p .

Det er relativt positive resultater af en foreløbig afprøvning. Tilpasningen af parametrene kan muligvis forbedres lidt, men de kvalitative egenskaber, som er opridset ovenfor, kan formentlig ikke ændres. En nærmere analyse, som indrager flere stoffer er påkrævet. Erfaringsmæssigt følges shear-kompressibiliteten nogenlunde med bulk-kompressibiliteten, og der eksisterer faktisk målinger, som sammenligner shearforskydning med varmekapacitet [Chr 94 ,1]. Desuden kommer der snart nye målinger af bulkkompressibiliteten over et stort frekvensområde. [Ols ps]

Kapitel 7

Diskussion og konklusion

Energi-masterligningen

I afsnit 3.3.4 diskuterede vi EME. Vi fandt at modellen kunne efterligne temperaturafhængigheden af losspeakfrekvensen, og at modellen tilnærmelsesvis bekræftede temperatur-tid ækvivalensprincippet i et temperaturinterval på $\Delta T = 21$ K. EME giver således en korrekt beskrivelse af hvordan glasovergangen flytter sig rundt i frekvensdomænet, når man regulerer temperaturen. Modellen har to væsentlige problemer i forhold til måledata: 1) Hvis den skal fitte non-arrhenius opførslen af losspeakfrekvensen for specielt svage væsker, bliver bredden på imaginærdelen af varmekapaciteten for stor. 2) Modellen kan ikke fitte formen af varmekapaciteten i højfrekvensgrænsen, hvis man tilstræber, at højden og bredden af losspeaken, samt formen af responsfunktionen i lavfrekvensgrænsen skal fitte godt.

EME tager udgangspunkt i regionsantagelsen, og er konstrueret så den ikke bryder med fundamentale fysiske principper. Med disse forudsætninger og med ganske få parametre kan modellen udvise kvalitative dynamiske egenskaber som er karakteristiske for glasovergangen. Vi synes at vi på denne baggrund har opnået en god forståelse og intuition omkring glasovergangen ved at tage udgangspunkt i EME, og dette skal man ikke undervurdere. EME er en model som er så simpel at den kan forstås umiddelbart (hvis man accepterer præmisserne), og er netop i kraft heraf en god introduktion.

Der er andre end os, der har arbejdet med EME, og specielt i forbindelse med forskellige dynamiske simuleringforløb [Dyr 88] har det vist sig, at modellen udviser karakteristiske, kvalitative træk ved glasovergangen. Modellen kan således simulere indefrysning af de konfigurationelle frihedsgrader i en ikke-ligevægtsfordeling ved hurtig nedkøling [Dyr 94], og kan derfor anvendes

til at studere hystereseeffekter. Det kan man for eksempel ikke med den omtalte superposition af Debye-modeller, uden at forudsætte en (umotiveret) temperaturafhængighed af relaksationstidsfordelingen.

Arhipov [Ark 94] analyserer EME- modellen med en alternativ tilstandstæthed, hvor han introducerer en parameter ved at skifte 2-tallet i eksponenten i gaussfunktionen ud med en parameter α . Han kan lave virkelig gode fit af middelrelaksationstidens temperaturafhængighed for en række forskellige typer væsker.

Der var to alvorlige teoretiske problemer i EME:

1) Modellens kobling til den mikroskopiske beskrivelse er svag; regionsantagelsen er kritisabel, og bør hvis den bruges på homogene væsker motiveres. Det har vi forsøgt at gøre (appendix A). Det er stadig et åbent spørgsmål hvorvidt antagelsen kan motiveres i den forstand som der er redegjort for i appendixet. Selv om resonnementet viser sig at være korrekt, er der jo stadig det problem, at regionerne viser sig at være alt for små, når man fortolker modellens parametre (mere herom under diskussionen af EVME nedenfor). Desuden er der problemet med fortolkningen af parameteren τ_0 , som bliver alt for lille til at kunne tolkes som fonontiden.

2) Modellens kobling til den eksperimentelle "virkelighed" er svag i den forstand, at det ikke tydeligt fremgår af modellen hvad det egentlig er for nogle fysiske størrelser den forudsiger; således er det uklart om det egentlig er den isobare eller den isocore varmekapacitet, vi har opstillet en ligning for.

Energi-Volumen Masterligningen

Vi valgte på trods af de problematiske forhold i regionsantagelsen, at arbejde videre med denne, ved at nuancere regionsbegrebet. De tanker som lå til grund for denne beslutning var blandt andet en pragmatisk holdning: Hvis nu det er nemmere at afprøve en mere detaljeret version af modellen, end at tilvejebringe dens fysiske grundlag, er der vel ikke noget i vejen for, at man starter med at prøve modellen af; hvis modellen er helt hen i vejret, er det jo spildt arbejde at argumentere for dens grundlag. Det videre arbejde påbegyndtes dels i håb om, at en udbygning af EME kunne gøre EME's forudsigelser mere korrekte, dels som reaktion på pres fra eksperimentalfysikerne, som blev ved med at håne EME som omtalt i 3.3.4.

Det stod på forhånd klart, at en således udbygget model ville kunne udtale sig om en bred vifte af termisk-mekaniske eksperimenter, hvilket naturligvis også var en væsentlig motivation.

EVME har vist sig at være et godt svar på nogle af de kritikpunkter af EME som har været fremført fra eksperimentalfysisk side:

- EVME er i stand til at sammenknytte forudsigelser af en lang række termisk-mekaniske responsfunktioner.
- Med opstillingen af EVME har vi fået afklaret, at det er den isobare varmekapacitet som EME forudsiger.

Vi frygtede fra begyndelsen at drukne i den overvældende mængde af parametre, da vi skulle i gang med at analysere modellen. De første forsøg med modellen tyder imidlertid på at denne frygt var ubegrundet. Således kunne hele tre parametre fastlægges ud fra sammenligning med ligevægtsresponsfunktioner, imens parameteren V_0 går ud når trykket sættes lig nul. De resterende tre parametre τ_0 , σ_E og μ_E har samme betydning for modelfunktionens opførsel, som de tilsvarende parametre i EME. Vi kan derfor kontrollere modellen, og lave en entydig parameterfastlæggelse ud fra kendskab til 3 ligevægtsresponsfunktioner, losspeakbredden på en responsfunktion, samt kendskab til losspeakfrekvensens temperaturafhængighed. Vi rejste spørgsmålet om hvor meget information der skal til for at fastsætte alle modelparametrene. Dette spørgsmål er ikke veldefineret før man har et mål for mængden af information. Men vi kan ihvertfald sige, at hvis man kender den konfigurationelle del af 3 uafhængige ligevægtsresponsfunktioner (hver af dem blot ved en temperatur), bredden på dispersionsområdet for en responsfunktion, samt ideelt set to punkter i et arrhenius diagram for en eller anden losspeakfrekvens, så er alle parametre fastlagt. (Hvis man vil variere trykket skal man kende en parameter mere.)

Ifølge EVME er $c_{p,n}(\omega) \propto \alpha_{p,n}(\omega)$, hvilket er et interessant foreslag. Bortset fra dette er responsfunktionerne forskellige, og losspeakfrekvenserne er forskudt i forhold til hverandre; $\omega_{c_p} = \omega_{\alpha_p} < \omega_{\kappa_T} < \omega_{\kappa_S}$. Forskydningen imellem $\log \omega_{c_p}$ og $\log \omega_{\kappa_S}$ er nogenlunde konstant lig med 0.4 dekade, hvis man varierer temperaturen 10 K. Det er godt, at forskydningen er nogenlunde konstant, for det ser man eksperimentelt, men størrelsen af forskydningen er for lille for glycerols vedkommende. Et overfladisk kig på andre alkoholer som eksempel 1,3 butandiol eller 1.2-propandiol giver håb om, at modellen kan anvendes på disse.

Vi er stødt på følgende problemer i forbindelse med EVME:

- 1) EVME har de samme problemer med kurveformen som EME.
- 2) Ved behandlingen af EME fandt vi ved sammenligning med en specifikke varmekapacitet frem til det omtrentlige volumen af regionerne, som ifølge

EME er omtrent $2.3 \times 10^{-23} \text{cm}^3$, hvilket svarer til at der er 0.2 molekyler per region! I EVME kan vi direkte udregne et middelvolumen $1.9 \times 10^{-23} \text{cm}^3$. Denne overensstemmelse er selvfølgelig slående, men problemet er bare, at dette volumen ikke er konsistent med regionsantagelsen, som forudsætter at der er et stort antal molekyler i hver region.

Tilsyneladende er der en masse ting som ville blive bedre, hvis man kunne øge σ_E (uden at ændre bredden på dissipationsområdet), men σ_E skulle virkelig øges meget, hvis regionsvolumenet skulle komme til at passe. Man kan også sammenfattende sige, at modellen har de rigtige egenskaber; ikke-debye relaksation, ikke-arrhenius opførsel, forskydning imellem losspeakfrekvenser, men den har ikke nok af nogen af delene!

Der er et enkelt praktisk problem med modellen, nemlig at den er lidt beregningstung. Det tager cirka en time at udregne et spektrum, som dækker hele dispersionsområdet med 60 punkter (Turbo Pascal program på 80486-computer).

Der er stadig mange ting som skal undersøges i EVME. Blandt andet kunne det være virkeligt interessant at se hvordan den virker hvis man sætter trykket op. I udledningen af modellen fandt vi ud af at modellen kvalitativt har de rigtige træk, nemlig at relaksationstiden vokser med trykket, og at man derfor kan forvente, at man kan nå glasovergangen ved at hæve trykket, på samme måde som man kan ved at sænke temperaturen.

Herefter ville det næste problem naturligt være at undersøge det fysiske grundlag for modellen, for at få en brugbar fortolkning af de indgående parametre.

Måske kunne man forsøge med en bedre motiveret tilstandstæthed, eller nogle andre overgangssandsynligheder.

Et andet attraktivt mål er at koble modellen, som kun beskriver den konfigurationelle del af stoffet, til den vibrationelle del. Niels Boye Olsen (ps) har en eksperimentelt begrundet ide om, at overgangsenergien er knyttet til shearstivheden $G_{s\infty}$. Ideen er, at en region under en eksitation presser omgivelserne sammen i et hurtigt ryk, så de ikke når at relaxere, og at den energi der skal til derfor er knyttet til stivheden. Dette kunne måske inddrages i en masterligningsmodel, og derved forbedre EVME. Som modellen foreligger nu, antager vi jo at den konfigurationelle del af væsken "lever" fuldstændigt uafhængigt af den vibrationelle del.

Brugen af matematik i fysik

Nu har vi lavet et projekt som dels indeholder en behandling af en fysisk problemstilling, og dels en kraftigt vægtet gennemgang af den matematiske baggrund for behandlingen. Har det været det værd? Vi mener naturligvis at det har været udbytterigt at lave et kombineret projekt.

Umiddelbart skulle man synes at matematik og fysik er to fag, som passer sammen som hånd i hanske. Men det er ikke givet, at det at der er et fagligt overlap imellem de to felter er ensbetydende med, at det er en god ide at kombinere dem i et projekt, hvor man jo skal tilpasse arbejdet til to forskellige studieordninger. I lige nøjagtigt dette her tilfælde går det imidlertid godt i spænd, fordi det centrale emne i projektet, nemlig opstilling og afprøvning af modeller, kan fungere som kernen i både et teoretisk fysikspeciale, og et modelbyggerprojekt i matematik.

Det udbytte man som fysiker kan få ved at anlægge en matematisk synsvinkel er, at man ved at stille anderledes spørgsmål kan få klarhed over hvordan teorier og modeller er opbygget. En fysiker vil ikke sætte spørgsmålstegn ved foreksempel termodynamiske love, mens en matematiker vil interessere sig for om termodynamiske love er en ekstra antagelse eller ej.

Der er to hjørnестene i en stokastisk model: En vedtægt af an apriori sandsynlighedstæthed $P(y, t)$, og en vedtægt af en fortolkning af de indgående variable og parametre som fysiske størrelser, der refererer til et fysisk system, som befinder sig i en på forhånd fastlagt eksperimentel situation. Sandsynlighedstætheden vedtages ud fra nogle restriktioner, som er fysisk begrundede. Nogle restriktioner på modellerne i projektet stammer fra, generelle forudsætninger (foreksempel PODB som gælder generelt, eller markovbetingelsen som dog kun gælder i nogle bestemt fysiske situationer, hvis man vælger en bestemt beskrivelse). Disse indføres i den matematiske tilgang som afgrænsende definitioner på den type modeller (stokastiske processer), som vi holder os inden for. Andre forudsætninger, som er mere specifikke for en given model, indføres som adhoc-love, som er begrundede i erfaring — gauss-tilstandstæthed¹ —, eller som delvist er funderet i en simpel fysisk model — arrhenius-overgangsentiteter. Når sandsynlighedstætheden er vedtaget er resten ren matematik.

Der er et punkt hvor vi ikke har ført matematikken helt til dørs. I udledningen af FD-teoremet var vi inde på, at Boltzmanns superpositionsprincip

¹Man kunne tænke sig at den centrale grænseværdisætning kunne bruges til at argumentere for den gaussiske tilstandstæthed. Imidlertid er forudsætningerne for brug af teoremet, nemlig at de dele som konstituerer regionen er stokastisk uafhængige variable, ikke tilstede.

burde eftervises for en vilkårlig masterligning, hvor overgangsintensiteterne er differentiable i parametrene. Dette er faktisk en ægte matematisk problemstilling, som ville være oplagt at diskutere i projektet. Det har vi ikke formået at komme til bunds i. Bortset fra det mener vi at vi har etableret den matematiske baggrund i på de punkter, hvor det er relevant.

Udover at vi har haft personligt udbytte af at se hvordan man etablerer fundamentet for den statistiske beskrivelse for fysiske systemer, har det også tjent et praktisk formål at gennemgå matematikken fra bunden; vi har udledt FD-teoremet i en ramme hvor vi har brugt en minimal mængde fysik, og ved hjælp af dette udledt responsfunktionerne over een kam. Det opnåede udtryk for responsfunktionerne gælder generelt for separable masterligninger i den forstand, vi har defineret disse, og i og med vi selv har gennemregnet udtrykket føler vi os trygge ved at bruge det.

Konklusion

Energimasterligningen kan fitte varmekapacitets målinger, bortset fra at formen af responsfunktionen ikke fitter i højfrekvensområdet. Dette sker imidlertid på bekostning af, relaksationstidens temperaturafhængighed bliver for arrheniusagtig. Modellen giver de rigtige kvalitative udsagn, men er ikke konsistent med sit eget grundlag, idet fortolkningen af parametrene leder til for små regioner.

EME forudsiger kun een responsfunktion c , hvis fysiske fortolkning er uklar.

Energi-volumenmasterligningen er mere klar på dette punkt, og kan yderligere sammenknytte forskellige responsfunktioner. Den har iøvrigt de samme problemer som EME. EVME udviser en forskydning imellem losspeakfrekvensen for c_p og κ_S som også observeres eksperimentelt, men størrelsen af forskydningen er for lille.

EVME udviser de rigtige træk i 0-frekvensgrænsen, nemlig at eftergivenhedsfunktionerne vokser med aftagende temperatur. Modellen bliver dog ufysisk ved meget lave temperaturer, hvor volumenet i modellen bliver negativt. Vi mener, at der er god grund til at arbejde videre med modellen. Modellen har et bud på en masse målinger som ikke er udført, og den kan ikke siges at være direkte i modstrid med målinger, som er udført. Det ville være spændende hvis man kunne måle $\Delta\alpha_p(\omega)$, som ifølge modellen er proportional med $\Delta c_p(\omega)$.

Arbejdet på modellen bør rette sig mod en analyse af grundlaget for regionsantagelsen. Det ville være godt hvis man kunne modificere fortolkningen af

parametrene ud fra ud fra fysiske overvejelser, så de indbyggede inkonsisten-
ser forsvandt. Man kunne også arbejde videre, ved at afprøve andre typer
overgangsintensiteter eller andre tilstandstætheder.

Kapitel 8

Kildeliste

1. [Ada 65] G Adam and J H Gibbs "On the Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-forming Liquids" J. Chem. Phys **43**, 1 July (1965) s.139
2. [Ang 72] C A Angell and K.J.Rao "Configurational Excitations in Condensed Matter, and the bond Lattice Model for the Liquid-Glass Transition" J.Chem.Phys. **57**, 1 (1972) s.470
3. [Ang 76] C A Angell and W Sichina "Thermodynamics of the Glass Transition: Empirical Aspects" Ann. NY Acad. Sci. **279** (1976) s.53
4. [Ang 88] C A Angell "Structural Instability and Relaxation in Liquid and Glassy Phases Near the Fragile Liquid Limit" J. Non. Cryst. **102** (1988) s.205
5. [Ark 94] V I Arkhipov "Random -Walk Approach to Dynamic and Thermodynamik Properties of Supercooled Melts. 1. Viscosity and Average Relaxation Times in strong and Fragile Liquids." J. Phys. Chem. **98** (1994) s.662
6. [Atk 90] P W Atkins "Physical Chemistry" Oxford University Press (1990)
7. [Bir 85] N O Birge and S R Nagel "Specific-Heat Spectroscopy of the Glass Transition" Phys. Rev. Let. **54**, 25, June (1985) s.24
8. [Bra 85] S A Brawer "Relaxation in Viscous Liquids and Glasses" The American Ceramic Society, Inc. Columbus, Ohio. (1985)

9. [Bra 84] S A Brawer "Theory of relaxation in viscous liquids and glasses" J. Chem. Phys. **81**, 2 (1984) s.954
10. [Bäs 86] H Bässler "Viscous Flow in Supercooled Liquid Analyzed in Terms of Transport Theory for Random Media with Energetic Disorder" Phy. Rev. Lett. **58**,8 (1987) s.767
11. [Chr 85] T. Christensen "The frequency dependence of the specific heat at the glass transition" J. de Physique n° 12,46 (1985) s.c8-635.
12. [Chr 89] T E Christensen "En metode til bestemmelse af frekvensafhængig varmfylde af en underafkølet væske ved glasovergangen" IMFUFA tekst Nr. 184. (1989)
13. [Chr 94,1] T E Christensen "Description of a method of measuring the shear modulus of supercooled liquids and..." IMFUFA tekst nr. 279 (1994)
14. [Chr 94,2] T E Christensen and N B Olsen "Determination of the frequency-dependent bulk modulus of glycerol using a piezoelectric spherical shell." Phys. Rev. B **49**, (1994) s.15,396
15. [Coh 79] M H Cohen and G S Grest "Liquid-Glass Transition, A Free-volume Approach" Phys. Rev. B **20** (1979) s.1077
16. [Coh 84] M H Cohen and G S Grest "The Nature of the Glass Transition" J. Non-Chryst. Solids **61-62** (1984) s.749
17. [Dav 53] R O Davies and G O Jones "Thermodynamic and Kinetic Properties of Glasses", Adv. Phys. **2**, (1953) s.370
18. [Doi 86] Doi & Edwards "Theory of Polymer Dynamics" (1986)
19. [Don 82] E Donth "The Size of Cooperatively Rearranging Regions at the Glass transition" J. Non-Chryst. Solids **53** (1982).
20. [Dyr 88] J Dyre "Master Equation Approach to Viscous Liquids and the Glass Transition" Tekst Nr. 154 (1988) IMFUFA RUC.
21. [Dyr 87] J Dyre "Master-Equation Approach to the Glass Transition" Physical Review Letters **58**, 8 (1987) s.792
22. [Dyr 94] J Dyre "The energy master equation an approximation to Bässlers random walk model" Tekst nr. 286 (1994). IMFUFA RUC

23. [Dyr ps] J Dyre Privat samtale. (1994)
24. [Fre 84] G H Fredrickson and H C Andersen "Kinetic Ising Model of the Glass Transition" *Phys. rev. Lett.* **53** (1984) s.1244
25. [Fre 86] G H Fredrickson and S A Brawer "Monte Carlo Investigation of a Kinetic Ising Model of the Glass Transition" *J. Chem. Phys.* **84,6** (1986) s.3351
26. [Gei ps] Privat samtale med Kenneth Geishirt Inst. 1.
27. [Gib 58] J H Gibbs and E A DiMarzio "Nature of the Glass Transition and the Glassy State" *J. Chem. Phys.* **28** (1958) s.373, 807
28. [Gre 80] G S Grest and M H Cohen "Liquid-Glass Transition: Dependence of the Glass Transition on Heating and Cooling Rates" *Phys. Rev. B* **21** (1980) s.4113
29. [Gol 63] M Goldstein "Some Thermodynamic Aspects of the Glass Transition: Free Volume, Entropy, and Enthalpy Theories" *J. Chem. Phys.* **39** (1963) s.3369
30. [Gol 64] M Goldstein "Modern Aspects of the Vitreous State", Ed. J. D. Mackenzie, Butterworths Scientific Publications Ltd., London 1964) s.90
31. [Gol 69] M Goldstein "Viscous Liquids and the Glass Transition: A Potential Energy Barrier Picture" *J. Chem. Phys.* **39** (1963) s.3369
32. [Göt 92] Götze & Sjögren "Relaxation processes in supercooled liquids" *Rep. Prog. Phys.* **55**, 3 (1992) s.241
33. [Hak 83] H Haken "Synergetics, An introduction" Springer-Verlag (1983)
34. [Hun 93] A Hunt "Non-Debye Relaxation and the Glass Transition" *J. Non. Chryst.* **160**, 3 (1993) s.183
35. [Jäc 86,1] J Jäckle "Generalized Hydrodynamic Equations and Correlation Functions for Thermoviscoelastic Fluids" *Z. Phys. B - Condensed Matter* **64**, (1986) s.41
36. [Jäc 86,2] J Jäckle "Models of the glass transition" *Rep. Prog. Phys.* **49** (1986) s.171-231

37. [Jäc 87] J Jäckle "Theory of glass transitions. New thoughts about old facts" *Phil. Mag. B* **56** (1987) s.113.
38. [Kam 81] N G Van Kampem "Stochastic Processes in Physics and Chemistry" North Holland (1981)
39. [Kau 48] W Kauzmann "The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures" *Cemical Review* **43**, (1948) s.219
40. [Kre] H.J. Kreuzer "Nonequilibrium Thermodynamics and its Statistical Foundations" Clarendon Press, Oxford. (1985)
41. [Kub 78] R Kubo *et al* "Statistical Physics II" Springer Series in Solid-State Sciences **31** (1978)
42. [Ols ps] Privat samtale med Niels B. Olsen IMFUFA.
43. [PVC 88] P V Christiansen "Mursten og mørtel til en metafysik. Oversatte artikler af filosofen Charles Sanders Pierce" (1988) IMFUFA
44. [Rei 85] Reif "Fundamentals of statistical and thermal physics" McGraw-Hill (1985)
45. [Ric 90] R Richert and H Bässler "Dynamics of Supercooled Melts Treated in Terms of the Random-Walk Concept" *J. Phys. Cond.* **2** (1990) s.2273
46. [Rud 87] W Rudin "Real and Complex Analysis" McGraw-hill (1987)
47. [Sch 90] G W Scherer "Theories of Relaxation" *Journal of Non Crystalline Solids* **123** (1990) s.75
48. [Sim 94] C A Simionescu "Isothermal glass transitions in supercooled and overcompressed liquids" *J. Chem. Phys.* **100** (3) 1 Feb (1994) s.2250
49. [Sti 88] F H Stillinger "Supercooled Liquids, Glass Transitions, and the Kautzmann Paradox" *J. Chem. Phys.* **88**, 12 (1988) s.7818
50. [Wil 70] G Williams and D C Watts "Non-Symmetrical Dielektric Relaxation Behaviour Arising from a Simple Emperical Decay Function" *Trans. Faraday Society* (1970) s.80

51. [Win 94] G Winther "Fast Measurement of Complex Moduli of Linear Viscoelastic Polymers" Materials Department Risø (omdelt note ved seminar)
52. [Zwa 88] R Zwansig "Frequency dependent specific heat" J.Chem.Phys **88** (9) (1988) s.5831

Stikord

- 0-frekvens-grænsen for EVME 105
- Adam-Gibbs model 19
Arrhenius-lov 14
- Brawer 20
BSP 88
- Chapman Kolmogorov ligningen
32
- Debye-relaksation 12
- EME 41, 53
energitilstand — potentiel 47
ensemble 36
entalpi-relaksation 5
- fri-volumen model 17
fundamentale postulat, det 38
- hysterese 7
- Ising spin model 16
- kanonisk ensemble 139
Kauzmannparadokset 2
Kohlrausch-William-Watts ligning
13
konfiguration 43
korrelationsfunktion 29
- lineær responsteori 9
- Markov-proces 30
masterligningen — generel 33
middelværdi 29
- mikrokanonisk ensemble 37
- overgangsintensiteter 52
overgangstilstand 45
- PODB 39, 51
Prigogine-Defay ligning 22
princippet om detaljeret balance
39
- Random walk 20
regionsantagelsen 45
regionsvolumen 118
relaksationstid 4
relaxation 3
relaxationsfunktion 4
responsefunktioner, generelt
udtryk 94
responsfunktion, kompleks 11
responsfunktion, tidsafhængig 10
responsfunktioner 94
- sandsynlighedstransformation 28
simultan sandsynlighedstæthed 29
statistisk beskrivelse af et fysisk sy-
stem 34
stokastisk proces 27
strukturel ændring 42
- Temperatur-tid ækvivalens 15
termisk udvidelse 108
termodynamisk system 49
termodynamiske relationer 96
tilstandstæthed 48
TtP 15

underafkøling 1

Vogel-Fulcher-Tamman ligning 14

Bilag A

Teoretisk argument for regionsantagelsen.

Her argumenteres for at en væske hvor strukturelle ændringer i reglen foregår på grænsen imellem flere regioner kan simplificeres til en væske hvor regionsgrænserne ligger fast. Diskussionen af denne type væsker, som vi kunne kalde for homogene væsker indbefatter egentlig også halvhomogene og ikke-homogene væsker. Vi vil konstruere et abstrakt system som opfylder betingelserne i regionsantagelsen, og argumentere for at man ligesågodt kan regne på dette system, som på den homogene væske, der ikke opfylder betingelserne. Det er vores egen idé, så det står enhver frit for at skyde den i sæk:

Antag at vi har en homogen væske hvor de strukturelle ændringer foregår på en sådan måde, at der altid er K molekyler og kun K molekyler involveret i en strukturel ændring, men hvor ændringen kan indtræffe hvor som helst.

Hvis vi laver en rumlig inddeling af væsken i N regioner har vi et system af regioner A_0 , hvor en strukturel ændring i reglen involverer flere regioner.

Antag nu at vi kender mikroforløbet af hele væsken. Det vil sige at vi kender konfigurationen $q(t)$, — molekyllernes position og orientering til ethvert tidspunkt i et passende langt tidsinterval. Vi kender da de tidspunkter hvor strukturelle ændringer finder sted t_1, t_2, \dots, t_n

Antag at vi flytter regionsgrænserne hver gang der skal til at foregå en strukturel ændring, på en sådan måde at ændringen kommer til at foregå inden for grænserne af en region. Så kan vi konstruere en serie af systemer A_1, \dots, A_n , som hver især opfylder betingelserne 1) og 2) ovenfor i et tidsinterval $[t_i - \delta t_{i1}; t_i + \delta t_{i2}]$ omkring de respektive tidspunkter t_i . Vi kan

opdele hele tidsaksen i intervaller der er så små, at der ikke er mere end en strukturændring i væsken inden for et tidsinterval. Der er naturligvis nogle detaljer her som skal argumenteres på plads: En strukturændring tager tid, og i en makroskopisk mængde væske vi der være en sandsynlighed for, at to strukturændringer indtræffer på samme tid. Vi springer over her. Det kan formentlig ordnes på en måde så alle er tilfredse.

Lad os sige at der er N regioner i hver inddeling, og lad Q være mængden $\{1, \dots, N\}$. Mikroforløbet er som sagt kendt — ingen mystik.

Antag nu at vi overgår til en simplere beskrivelse hvor vi giver afkald på den eksakte mikroskopiske information $q(t)$, til fordel for en halv-mikroskopisk beskrivelse ved en tilstandsvariabel $y_\mu(t) = g(q_\mu(t))$. Her er q_μ konfigurationen af molekylerne i region μ . g er ikke injektiv funktion. En ekstensiv¹ makroskopisk størrelse $\langle F \rangle$ som afhænger af $q(t)$ igennem tilstandsvariablen $y(t)$ bør ikke afhænge af hvordan vi har valgt at inddele væsken i regioner.

$$\langle F(t) \rangle_i \tag{A.1}$$

$$= \sum_{\mu} f(y_{\mu,i}(t)) = \sum_{\mu} f(y_{\mu,j}(t)) \tag{A.2}$$

$$= \langle F(t) \rangle_j \tag{A.3}$$

$y_{\mu,i}(t)$ skal læses som "tilstanden af den μ 'te region i den i 'te inddeling". Middelværdien af F_μ fås ved at summere over alle regioner, og dividere med antallet af regioner (det fysiske ensemble). Men da vi bagefter skal lægge alle middelværdierne sammen for at få den makroskopiske størrelse $\langle F \rangle$, bliver den makroskopiske middelværdi lig med summen af F_μ over alle regionerne. Den relative fluktuation $\delta F / \langle F \rangle$ går mod nul, når N går mod uendelig.

Det er så at sige ligegyldigt om vi midler over regionerne i system A_i eller i A_j . Vi skal i begge tilfælde ende med den samme værdi af $\langle F \rangle$. Vi kan på et vilkårligt tidspunkt skifte til en anden inddeling af glassen, uden at vi ændrer ved nogle makroskopiske størrelser. Lad om ikke andet dette være en forløbig antagelse.

Vi forestiller os at vi stadig kender $q(t)$. Men selvom det mikroskopiske forløb er kendt i detaljer er der jo ikke noget iverjen for på et vilkårligt tidspunkt at lave en mere grovkornet beskrivelse.

Lad os konstruere et abstrakt system A^* med N regioner, som hver indeholder K molekyler ved at forbinde de n systemer med $n-1$ afbildninger $\psi_i : Q \rightarrow Q$,

¹En ekstensiv størrelse $E(y)$ er en additiv størrelse i den forstand, at hvis man sammensætter delsystemer til et større system, vil værdien af $E(y)$ for det sammensatte system være summen af E_i over delsystemerne.

hvor ψ_i afbilder index ν i system A_i over i index $\psi(\mu)$, som er index til en region i samme tilstand som region μ i system A_{i+1} . Formelt:

$$y_{\psi_i(\mu),i+1}(t_i) = y_{\mu,i}(t_i) \quad (\text{A.4})$$

Hvorvidt afbildningerne ψ kan konstrueres diskuteres nedenfor i et eksempel.

System A^* identificeres (region for region) med system A_i et tidsintervallet $[t_i - \delta t_{i1}; t_i + \delta t_{i2}]$, hvorefter A^* identificeres med system A_j i tidsintervallet $[t_j - \delta t_{j1}; t_j + \delta t_{j2}]$.

Da konfigurationen til ethvert tidspunkt er kendt, kan vi gøre rede for det eksakte forløb af tilstandsvariablen for den μ 'te region i A^* . $y_{\mu,*}(t)$ ved hjælp af følgende rekursive formel: Hvis $t \in [t_i - \delta t_{i1}, t_i + \delta t_{i2}]$ gælder

$$y_{\mu,*}(t) = y_{\psi_{i-1}(\psi_{i-2}(\dots\psi_1(\mu))),i}(t) \quad (\text{A.5})$$

På denne knudrede måde har vi således konstrueret et abstrakt system af regioner som ikke kan realiseres fysisk, men som udviser de samme makroskopiske egenskaber som hver af de n systemer svarende til de n inddelinger, i og med at middelværdierne er "invariante" under skift af inddeling. Mikroskopisk set gennemgår regionere i A^* hver især et forløb, hvor alle molekylerne bliver eksiteret op hvergang der sker en strukturel ændring, samtidig med at naboregionerne forbliver uforandrede.

Tag som eksempel den situation, hvor vi har energien som eneste variabel. Lad os analysere den tidsafhængige varmekapacitet.

Til $t = 0$ indfører vi en step-perturbation $\delta T(t)$. I praksis kan man tænke sig at man simulerer hele væsken — det vil sige de enkelte atomers bevægelse — på en computer. Til $t = 0$ giver man partiklerne en hastighed som svarer til hastighedsfordelingen ved temperaturen $T + \delta T$, imens man lader konfigurationen svare til en energifordeling som svarer til temperaturen T . Ifølge ræsonnementet ovenfor, som blev skrevet i ædruelig tilstand, skulle det være sådan, at forløbet af middelenegien i tiden efter t_0 kan findes ved enten at midle over regionerne i et hvilket som helst af de n systemer A_i eller i særdeleshed ved at midle over regionerne i A^* .

$$c(t) = \frac{1}{\delta T} \sum_{\mu} (E_{\mu,*}(t) - E_{\mu,*}(0)) \quad (\text{A.6})$$

Denne for systemet karakteristiske funktion er forbundet med autokorrelationsfunktionen.

$$c(t) = \beta^2 \{ \langle \Delta^2 E \rangle - \langle E(t) \dot{E}(0) \rangle \} \quad (\text{A.7})$$

—hvoraf det fremgår, at autokorrelationsfunktionen for system A^* er den samme som autokorrelationsfunktionen for et af systemerne A_i

$$\kappa(\tau) = \langle E(\tau)E(0) \rangle \quad (\text{A.8})$$

$$= \sum_{\mu} E_{\mu i}(\tau)E_{\mu i}(0) \quad (\text{A.9})$$

$$= \sum_{\mu} E_{\mu*}(\tau)E_{\mu*}(0) \quad (\text{A.10})$$

Det er underforstået at vi har normaliseret energiaksen så middelen energien er 0. Dette er faktisk overraskende. Man skulle tro at man ødelagde korrelationerne ved at skifte inddeling i konfigurationsrummet imellem hver hændelse. Men det gør man tilsyneladende ikke.

Konklusionen på overvejelserne er, at man ligeså godt kan regne på ensemblet for A^* , som på ensemblet A_0 . De to stokastiske processer som man får bliver ens, i den forstand at de giver de samme fysiske forudsigelser. Selvom autokorrelationsfunktionen og diverse middelværdier for to processer er ens, er overgangssandsynlighederne ikke nødvendigvis ens. Det er muligt at vi regner på en forkert stokastisk proces, når vi antager at der ikke foregår strukturelle ændringer som involverer regionsgrænserne, men vi får det rigtige resultat.

Der var nogle antagelser, blandt andet at man fik det samme ved at midle over system A_i som over system A_j .

Lad os kigge på det simple system i eksemplet, og se om vi kan kvalificere denne antagelse: Den konfigurationelle energi kan vel skrives som en sum over alle molekylerne i væsken:

$$E_{conf} = \sum_{i=1}^{10^{23}} E_{conf,i} \quad (\text{A.11})$$

Når vi indeler i regioner omarrangerer vi blot denne sum. Det er da uproblematisk. Der kan eventuelt være noget med regionere nær væskens overflade, men det må kunne ordnes.

Vi antog også at det kunne lade sig gøre at konstruere afbildningerne ψ_i . Det er måske her det springende punkt er? Afbildningerne skulle konstrueres sådan, at regionerne i A_i og A_j korresponderede parvis inden for en tolerance δE . Det må være sådan, at jo flere regioner der er at vælge imellem, jo nemmere er det at få korrespondencen til at stemme, og dermed kan den relative tolerance $\delta E/N$ nedbringes når N bliver gjort større.

Regionsantagelsen er således velbegrundet i både en inhomogen og en homogen væske.

Bilag B

Kanonisk ensemble

Den statistiske beskrivelse af et system som er i ligevægt med et varme-reservoir med temperatur T er et standard problem i statistisk fysik, som behandles på følgende måde [Rie 85]:

Lad A være et system med en tilstandstæthed $n(E)$, som er i termisk ligevægt med et relativt stort system A' med tilstandstæthed $n'(E')$. At system A' er relativt stort betyder, at $n'(E')$ ikke ændrer sig betydeligt når hvis A' overgår til en anden tilstand som følge af en energiudveksling med A . Det samlede system $A_0 = "A + A'"$ tænkes isoleret, sådan at den samlede energi $E_0 = E + E'$ er konstant. A_0 er beskrevet ved det mikrokanoniske ensemble (afsnit 2.4), og tilstandstætheden i A_0 er lig med produktet af tilstandstæthederne i de to delsystemer:

$$n_0(E_0) = n(E)n'(E') = n(E)n'(E_0 - E) \quad (\text{B.1})$$

(Det er et spørgsmål om simpel optælling) Man kalder imidlertid ensemblet af alle tilstande som det kombinerede system kan være i for det kanoniske ensemble, — ensemblet for et system i kontakt med et varmereservoir. (Selvom det ret beset er det mikrokanoniske ensemble for det kombinerede system). Sandsynligheden for at system A_0 er i en tilstand i intervallet $[E; E + \delta E]$ er ifølge det fundamentale postulat proportional med antallet af tilstande i dette interval, idet alle tilstande er lige sandsynlige apriori.

$$P(E)\delta E = Kn(E)n'(E_0 - E)\delta E \quad (\text{B.2})$$

— hvor K er en normeringsfaktor. Da $\ln n'(E')$ varierer relativt langsomt, kan vi rækkeudvikle logaritmen til sandsynlighedstætheden på følgende måde:

$$\ln P(E) = \ln K + \ln n(E) + \ln n'(E_0) - \frac{\partial \ln n'}{\partial E'}(E_0)E \quad (\text{B.3})$$

Det sidste led er per definition $-\beta E$ hvor $\beta = \frac{1}{k_B T}$ er temperaturparameteren for varmereservoiret A' . I dette projekt sætter vi Boltzmanns konstant k_B lig 1 konsekvent. Det næstsidste led er per definition entropien i systemt A . $S(E) = \ln n(E)$. Sætter vi hele ligningen ind i en eksponentialfunktion, har vi udledt sandsynlighedstætheden for et kanonisk ensemble.

$$P(E) = \frac{1}{Z} e^{-\beta(E-S(E)T)} \quad (\text{B.4})$$

Størrelsen $F = E - ST$ kaldes ofte for Helmholtz's fri energi. Men man skal passe på med at bruge dette begreb om mikroskopiske systemer. Entropien $S(E)$ er den entropi der er forbundet med ikke at vide hvilken en af mikrotilstandene i intervallet $[E; E + \delta E]$ system A er i. Hvis A er et to-niveausystem hvor vi ved at $E = E_1$ er entropien 0. Normeringsfaktoren Z kaldes for tilstandssummen, og er defineret ved

$$Z(\beta) = \int dE e^{-\beta(E-S(E)T)} \quad (\text{B.5})$$

hvor det er underforstået at man integrerer over hele energiaksen.

Bilag C

Ligevægtsfordeling for system i ligevægt med et varme/volumen-reservoir.

Udledningen følger udledningen af Boltzmann fordelingen i kapitel B.4. Vi betragter et system A (en region) der har to variable, som kan variere frit; Energien E og volumenet V . Systemet er i termodynamisk ligevægt med et væsentligt større system A' med temperatur T og tryk p . Vi antager at energien E^0 for det samlede system A^0 er konstant, og at volumenet V^0 for det samlede system også er konstant. Det sidste er muligvis lidt svært at tilrettelægge eksperimentelt, men dette er kun en abstrakt øvelse, som skal tjene til at udlede ligevægtsfordelingen for et meget lille system i termisk/mekanisk ligevægt med et meget stort makroskopisk system. Vi antager så at sige, at der er ligegyldigt om det makroskopiske system har konstant volumen, eller om det fluktuerer om et middelvolumen, hvad angår det lille system A s opførsel.

Der er givet en tilstandstæthed $n(E, V)$ for system A , og en tilstandstæthed $n'(E', V')$ for system A' . Tilstandstætheden for det kombinerede system A^0 er

$$n^0(E, V, E', V') = n(E, V)n'(E', V') = n(E, V)n'(E^0 - E, V^0 - V) \equiv n^0(E, V) \quad (\text{C.1})$$

idet systemet A^0 kun kan bevæge sig på den "flade", hvor den samlede energi og de samlede volumen er henholdsvis E^0 og V^0 . A^0 s tilstand er givet hvis man blot kender de to variable E og V . Ifølge det fundamentale postulat er sandsynligheden for at A^0 er i et givet fladeelement $[E; E + dE] \times [V; V + dV]$

142 Ligevægtsfordeling for system i ligevægt med et varme/volumen-reservoir.

proportional med tilstandstætheden $n^0(E, V)$:

$$P(E, V)dEdV = \frac{n^0(E, V)dEdV}{\int dV dE n^0(E, V)} = cn^0(E, V)dEdV \quad (\text{C.2})$$

Her forudsætter man at integralet konvergerer. Tager vi logaritmen til sandsynlighedstætheden

$$\ln P = \ln c + \ln n(E, V) + \ln n'(E^0 - E, V^0 - V) \quad (\text{C.3})$$

og rækkeudvikler det sidste led,

$$\begin{aligned} \ln P = & \ln c + \ln n(E, V) + \ln n^0(E^0, V^0) \\ & - \frac{\partial \ln n'(E', V')}{\partial E'}(E^0, V^0)E - \frac{\partial \ln n'(E', V')}{\partial V'}(E^0, V^0)V, \quad (\text{C.4}) \end{aligned}$$

kan vi muligvis genkende to termer:

Per definition er

$$\frac{\partial \ln n'(E', V')}{\partial E'} = \beta', \quad (\text{C.5})$$

det vil sige temperaturparameteren for det makroskopiske system A' . Dette var vi inde på i afsnit 2.4.

Det fremgår derimod ikke nogen steder i dette projekt at

$$- \frac{\partial \ln n'(E', V')}{\partial V'}(E^0, V^0) \equiv \beta' p' \quad (\text{C.6})$$

hvor p' er middeltrykket. Dette er egentlig ikke en definition, men et resultat fra statistisk mekanik. [Rie 85, s 114]. Dybest set hviler resultatet dog på en definition af trykket i en mikrotilstand. Derfor kan vi ligeså godt bruge C.6 som en definition på trykket i systemet A' .

Kommentar.

Middeltrykket introduceres på følgende måde. Man betragter volumen som en ekstern parameter, for et system B beskrevet ved et mikrokanonisk ensemble: For en givet mikrotilstand μ , vil energien E_μ være en funktion af parameteren V . Trykket $p(E_\mu(V))$ er defineret som den generaliserede konjugerede kraft til den eksterne parameter V .

$$p_\mu \equiv -\frac{\partial E_\mu(V)}{\partial V} \quad (\text{C.7})$$

Middeltrykket er middelværdien af trykket af alle de tilgængelige mikrotilstande for en given værdi af V

$$\langle p \rangle(V) \equiv \frac{\sum_{\mu, E_\mu(V) \in [E; E+dE]} p_\mu}{n_V(E)dE} \quad (\text{C.8})$$

Udledningen af C.6 forudsætter ikke andet end denne definition, og kan læses i [Rie 85].

Således udrustede kan vi nu finde et udtryk for sandsynlighedstætheden:

$$P(E, V) = \frac{1}{Z(\beta, p)} n(E, V) e^{-\beta(E+pV)} \quad (\text{C.9})$$

Dette er ligevægtssandsynlighedstætheden for et mikroskopisk system som er i kontakt med et makroskopisk system hvormed det kan udveksle varme og volumen.

Liste over tidligere udkomne tekster
tilsendes gerne. Henvendelse herom kan
ske til IMFUFA's sekretariat
tlf. 46 75 77 11 lokal 2263

-
- 217/92 "Two papers on APPLICATIONS AND MODELLING
IN THE MATHEMATICS CURRICULUM"
by: Mogens Niss
- 218/92 "A Three-Square Theorem"
by: Lars Kadison
- 219/92 "RUPNOK - stationær strømning i elastiske rør"
af: Anja Boisen, Karen Birkelund, Mette Olufsen
Vejleder: Jesper Larsen
- 220/92 "Automatisk diagnosticering i digitale kredsløb"
af: Bjørn Christensen, Ole Møller Nielsen
Vejleder: Stig Andur Pedersen
- 221/92 "A BUNDLE VALUED RADON TRANSFORM, WITH
APPLICATIONS TO INVARIANT WAVE EQUATIONS"
by: Thomas P. Branson, Gestur Olafsson and
Henrik Schlichtkrull
- 222/92 On the Representations of some Infinite Dimensional
Groups and Algebras Related to Quantum Physics
by: Johnny T. Ottesen
- 223/92 THE FUNCTIONAL DETERMINANT
by: Thomas P. Branson
- 224/92 UNIVERSAL AC CONDUCTIVITY OF NON-METALLIC SOLIDS AT
LOW TEMPERATURES
by: Jeppe C. Dyre
- 225/92 "HATMODELLEN" Impedansspektroskopi i ultrarent
en-krystallinsk silicium
af: Anja Boisen, Anders Gorm Larsen, Jesper Varmer,
Johannes K. Nielsen, Kit R. Hansen, Peter Bøggild
og Thomas Hougaard
Vejleder: Petr Viscor
- 226/92 "METHODS AND MODELS FOR ESTIMATING THE GLOBAL
CIRCULATION OF SELECTED EMISSIONS FROM ENERGY
CONVERSION"
by: Bent Sørensen
- 227/92 "Computersimulering og fysik"
af: Per M.Hansen, Steffen Holm,
Peter Maibom, Mads K. Dall Petersen,
Pernille Postgaard, Thomas B.Schrøder,
Ivar P. Zeck
Vejleder: Peder Voetmann Christiansen
- 228/92 "Teknologi og historie"
Fire artikler af:
Mogens Niss, Jens Høyrup, Ib Thiersen,
Hans Hedal
- 229/92 "Masser af information uden betydning"
En diskussion af informationsteorien
i Tørr Nørretranders' "Mærk Verden" og
en skitse til et alternativ basseret
på andenordens kybernetik og semiotik.
af: Søren Brier
- 230/92 "Vinklens tredeling - et klassisk
problem"
et matematisk projekt af
Karen Birkelund, Bjørn Christensen
Vejleder: Johnny Ottesen
- 231A/92 "Elektrondiffusion i silicium - en
matematisk model"
af: Jesper Voetmann, Karen Birkelund,
Mette Olufsen, Ole Møller Nielsen
Vejledere: Johnny Ottesen, H.B.Hansen
- 231B/92 "Elektrondiffusion i silicium - en
matematisk model" Kildetekster
af: Jesper Voetmann, Karen Birkelund,
Mette Olufsen, Ole Møller Nielsen
Vejledere: Johnny Ottesen, H.B.Hansen
- 232/92 "Undersøgelse om den simultane opdagelse
af energiens bevarelse og isærdeles om
de af Mayer, Colding, Joule og Helmholtz
udførte arbejder"
af: L.Arleth, G.I.Dybkjær, M.T.Østergård
Vejleder: Dorthe Posselt
- 233/92 "The effect of age-dependent host
mortality on the dynamics of an endemic
disease and
Instability in an SIR-model with age-
dependent susceptibility
by: Viggo Andreasen
- 234/92 "THE FUNCTIONAL DETERMINANT OF A FOUR-DIMENSIONAL
BOUNDARY VALUE PROBLEM"
by: Thomas P. Branson and Peter B. Gilkey
- 235/92 OVERFLADESTRUKTUR OG POREUDVIKLING AF KOKS
- Modul 3 fysik projekt -
af: Thomas Jessen
-

- 236a/93 INTRODUKTION TIL KVANTE
HALL EFFEKTEN
af: Anja Boisen, Peter Bøggild
Vejleder: Peder Voetmann Christiansen
Erland Brun Hansen
- 236b/93 STRØMSSAMMENBRUD AF KVANTE
HALL EFFEKTEN
af: Anja Boisen, Peter Bøggild
Vejleder: Peder Voetmann Christiansen
Erland Brun Hansen
- 237/93 The Wedderburn principal theorem and
Shukla cohomology
af: Lars Kadison
- 238/93 SEMIOTIK OG SYSTEMEGENSKABER (2)
Vektorbånd og tensorer
af: Peder Voetmann Christiansen
- 239/93 Valgsystemer - Modelbygning og analyse
Matematik 2. modul
af: Charlotte Gjerrild, Jane Hansen,
Maria Hermannsson, Allan Jørgensen,
Ragna Clauson-Kaas, Poul Lützen
Vejleder: Mogens Niss
- 240/93 Patologiske eksempler.
Om sære matematiske fisks betydning for
den matematiske udvikling
af: Claus Dræby, Jørn Skov Hansen, Runa
Ulsøe Johansen, Peter Meibom, Johannes
Kristoffer Nielsen
Vejleder: Mogens Niss
- 241/93 FOTOVOLTAISK STATUSNOTAT 1
af: Bent Sørensen
- 242/93 Brovedligeholdelse - bevar mig vel
Analyse af Vejdirektoratets model for
optimering af broreparationer
af: Linda Kyndlev, Kare Fundal, Kamma
Tulinus, Ivar Zeck
Vejleder: Jesper Larsen
- 243/93 TANKEEKSPERIMENTER I FYSIKKEN
Et 1.modul fysikprojekt
af: Karen Birkelund, Stine Sofia Korremann
Vejleder: Dorthe Posselt
- 244/93 RADONTRANSFORMATIONEN og dens anvendelse
i CT-scanning
Projektrapport
af: Trine Andreassen, Tine Guldager Christiansen,
Nina Skov Hansen og Christine Iversen
Vejledere: Gestur Olafsson og Jesper Larsen
- 245a+b
/93 Time-Of-Flight målinger på krystallinske
halvledere
Specialerapport
af: Linda Szkotak Jensen og Lise Odgaard Gade
Vejledere: Petr Viscor og Niels Boye Olsen
- 246/93 HVERDAGSVIDEN OG MATEMATIK
- LÆREPROCESSER I SKOLEN
af: Lena Lindenskov, Statens Humanistiske
Forskningsråd, RUC, IMFUFA
- 247/93 UNIVERSAL LOW TEMPERATURE AC CON-
DUCTIVITY OF MACROSCOPICALLY
DISORDERED NON-METALS
by: Jeppe C. Dyre
- 248/93 DIRAC OPERATORS AND MANIFOLDS WITH
BOUNDARY
by: B. Booss-Bavnbek, K.P.Wojciechowski
- 249/93 Perspectives on Teichmüller and the
Jahresbericht Addendum to Schappacher,
Scholz, et al.
by: B. Booss-Bavnbek
With comments by W.Abikoff, L.Ahlfors,
J.Cerf, P.J.Davis, W.Fuchs, F.P.Gardiner,
J.Jost, J.-P.Kahane, R.Lohan, L.Lorch,
J.Radkau and T.Söderqvist
- 250/93 EULER OG BOLZANO - MATEMATISK ANALYSE SET I ET
VIDENSKABSTEORETISK PERSPEKTIV
Projektrapport af: Anja Juul, Lone Michelsen,
Tomas Højgård Jensen
Vejleder: Stig Andur Pedersen
- 251/93 *Genotypic Proportions in Hybrid Zones*
by: Freddy Bugge Christiansen, Viggo Andreassen
and Ebbe Thue Poulsen
- 252/93 MODELLERING AF TILFÆLDIGE FÆNOMENER
Projektrapport af: Birthe Friis, Lisbeth Helmsgaard,
Kristina Charlotte Jakobsen, Marina Mosbæk
Johannessen, Lotte Ludvigsen, Mette Hass Nielsen
- 253/93 Kuglepakning
Teori og model
af: Lise Arleth, Kåre Fundal, Nils Kruse
Vejleder: Mogens Niss
- 254/93 Regressionsanalyse
Materiale til et statistikkursus
af: Jørgen Larsen
- 255/93 TID & BETINGET UAFHÆNGIGHED
af: Peter Harremoës
- 256/93 *Determination of the Frequency Dependent
Bulk Modulus of Liquids Using a Piezo-
electric Spherical Shell (Preprint)*
by: T. Christensen and N.B.Olsen
- 257/93 *Modellering af dispersion i piezoelektriske
keramikker*
af: Pernille Postgaard, Jannik Rasmussen,
Christina Specht, Mikko Østergård
Vejleder: Tage Christensen
- 258/93 *Supplerende kursusmateriale til
"Lineære strukturer fra algebra og analyse"*
af: Mogens Brun Heefelt
- 259/93 *STUDIES OF AC HOPPING CONDUCTION AT LOW
TEMPERATURES*
by: Jeppe C. Dyre
- 260/93 *PARTITIONED MANIFOLDS AND INVARIANTS IN
DIMENSIONS 2, 3, AND 4*
by: B. Booss-Bavnbek, K.P.Wojciechowski

- 261/93 OPGAVESAMLING
Bredde-kursus i Fysik
Eksamensopgaver fra 1976-93
- 262/93 Separability and the Jones
Polynomial
by: Lars Kadison
- 263/93 Supplerende kursusmateriale til
"Lineære strukturer fra algebra
og analyse" II
af: Mogens Brun Heefelt
- 264/93 FOTOVOLTAISK STATUSNOTAT 2
af: Bent Sørensen
-
- 265/94 **SPHERICAL FUNCTIONS ON ORDERED
SYMMETRIC SPACES**
**To Sigurdur Helgason on his
sixtyfifth birthday**
by: Jacques Faraut, Joachim Hilgert
and Gestur Olafsson
- 266/94 Kommensurabilitets-oscillationer i
laterale supergitre
Fysikspeciale af: Anja Boisen,
Peter Bøggild, Karen Birkelund
Vejledere: Rafael Taboryski, Poul Erik
Lindelof, Peder Voetmann Christiansen
- 267/94 Kom til kort med matematik på
Eksperimentarium - Et forslag til en
opstilling
af: Charlotte Gjerrild, Jane Hansen
Vejleder: Bernhelm Booss-Bavnbek
- 268/94 Life is like a sewer ...
Et projekt om modellering af aorta via
en model for strømning i kloakrør
af: Anders Marcussen, Anne C. Nilsson,
Lone Michelsen, Per M. Hansen
Vejleder: Jesper Larsen
- 269/94 Dimensionsanalyse en introduktion
metaprojekt, fysik
af: Tine Guldager Christiansen,
Ken Andersen, Nikolaj Hermann,
Jannik Rasmussen
Vejleder: Jens Højgaard Jensen
- 270/94 THE IMAGE OF THE ENVELOPING ALGEBRA
AND IRREDUCIBILITY OF INDUCED REPRESENTATIONS OF EXPONENTIAL LIE GROUPS
by: Jacob Jacobsen
- 271/94 Matematikken i Fysikken.
Opdaget eller opfundet
NAT-BAS-projekt
vejleder: Jens Højgaard Jensen
- 272/94 Tradition og fornyelse
Det praktiske elevarbejde i gymnasiets
fysikundervisning, 1907-1988
af: Kristian Hoppe og Jeppe Guldager
Vejledning: Karin Beyer og Nils Hybel
- 273/94 Model for kort- og mellemdistanceløb
Verifikation af model
af: Lise Fabricius Christensen, Helle Pilemann,
Bettina Sørensen
Vejleder: Mette Olufsen
- 274/94 MODEL 10 - en matematisk model af intravenøse
anæstetikas farmakokinetik
3. modul matematik, forår 1994
af: Trine Andreasen, Bjørn Christensen, Christine
Green, Anja Skjoldborg Hansen. Lisbeth
Helmggaard
Vejledere: Viggo Andreasen & Jesper Larsen
- 275/94 Perspectives on Teichmüller and the Jahresbericht
2nd Edition
by: Bernhelm Booss-Bavnbek
- 276/94 Dispersionsmodellering
Projektrapport 1. modul
af: Gitte Andersen, Rehannah Borup, Lisbeth Friis,
Per Gregersen, Kristina Vejro
Vejleder: Bernhelm Booss-Bavnbek
- 277/94 PROJEKTARBEJDSPEÐAGOGIK - Om tre tolkninger af
problemorienteret projektarbejde
af: Claus Flensted Behrens, Frederik Voetmann
Christiansen, Jørn Skov Hansen, Thomas
Thingstrup
Vejleder: Jens Højgaard Jensen
- 278/94 The Models Underlying the Anaesthesia
Simulator Sophus
by: Mette Olufsen(Math-Tech), Finn Nielsen
(RISØ National Laboratory), Per Føge Jensen
(Herlev University Hospital), Stig Andur
Pedersen (Roskilde University)
- 279/94 Description of a method of measuring the shear
modulus of supercooled liquids and a comparison
of their thermal and mechanical response
functions.
af: Tage Christensen
- 280/94 A Course in Projective Geometry
by Lars Kadison and Matthias T. Kromann
- 281/94 Modellering af Det Cardiovasculære System med
Neural Puls kontrol
Projektrapport udarbejdet af:
Stefan Frello, Runa Ulsøe Johansen,
Michael Poul Curt Hansen, Klaus Dahl Jensen
Vejleder: Viggo Andreasen
- 282/94 Parallele algoritmer
af: Erwin Dan Nielsen, Jan Danielsen,
Niels Bo Johansen

- 283/94 Grænser for tilfældighed
(en kaotisk talgenerator).
af: Erwin Dan Nielsen og Niels Bo Johansen
- 284/94 Det er ikke til at se det, hvis man ikke
lige ve' det!
Gymnasiematematikens begrundelsesproblem
En specialerapport af Peter Hauge Jensen
og Linda Kyndlev
Vejleder: Mogens Niss
- 285/94 Slow coevolution of a viral pathogen and
its diploid host
by: Viggo Andreasen and
Freddy B. Christiansen
- 286/94 The energy master equation: A low-temperature
approximation to Bässler's random walk model
by: Jeppe C. Dyre
- 287/94 A Statistical Mechanical Approximation for the
Calculation of Time Auto-Correlation Functions
by: Jeppe C. Dyre
- 288/95 PROGRESS IN WIND ENERGY UTILIZATION
by: Bent Sørensen
- 289/95 Universal Time-Dependence of the Mean-Square
Displacement in Extremely Rugged Energy
Landscapes with Equal Minima
by: Jeppe C. Dyre and Jacob Jacobsen
- 290/95 Modelling af uregelmæssige bølger
Et 3.modul matematik projekt
af: Anders Marcussen, Anne Charlotte Nilsson,
Lone Michelsen, Per Mørkegaard Hansen
Vejleder: Jesper Larsen
- 291/95 1st Annual Report from the project
LIFE-CYCLE ANALYSIS OF THE TOTAL DANISH
ENERGY SYSTEM
an example of using methods developed for the
OECD/IEA and the US/EU fuel cycle externality study
by: Bent Sørensen
- 292/95 Fotovoltaisk Statusnotat 3
af: Bent Sørensen
- 293/95 Geometridiskussionen - hvor blev den af?
af: Lotte Ludvigsen & Jens Frandsen
Vejleder: Anders Madsen
- 294/95 Universets udvidelse -
et metaprojekt
Af: Jesper Duelund og Birthe Friis
Vejleder: Ib Lundgaard Rasmussen
- 295/95 A Review of Mathematical Modeling of the
Controlled Cardiovascular System
By: Johnny T. Ottesen
- 296/95 RETIKULER den klassiske mekanik
af: Peder Voetmann Christiansen
- 297/95 A fluid-dynamical model of the aorta with
bifurcations
by: Mette Olufsen and Johnny Ottesen
- 298/95 Mordet på Schrödingers kat - et metaprojekt om
to fortolkninger af kvantemekanikken
af: Maria Hermansson, Sebastian Horst,
Christina Specht
Vejledere: Jeppe Dyre og Peder Voetmann Christiansen
- 299/95 ADAM under figenbladet - et kig på en samfunds-
videnskabelig matematisk model
Et matematisk modelprojekt
af: Claus Dræby, Michael Hansen, Tomas Højgård Jensen
Vejleder: Jørgen Larsen
- 300/95 Scenarios for Greenhouse Warming Mitigation
by: Bent Sørensen
- 301/95 TOK Modelling af træers vækst under påvirkning
af ozon
af: Glenn Møller-Holst, Marina Johannessen, Birthe
Nielsen og Bettina Sørensen
Vejleder: Jesper Larsen