

УДК 536.4

О РАСХОЖДЕНИИ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ЗНАЧЕНИЙ КРИТИЧЕСКОГО ИНДЕКСА СДВИГОВОЙ ВЯЗКОСТИ

Л. В. Вайнштейн, Л. Л. Чайков

Рассмотрены различные формулы, описывающие температурную зависимость вязкости $\eta(T)$ вблизи критической точки расслаивания растворов. Показано, что аппроксимация экспериментальных данных разными формулами дает различные значения критического индекса вязкости X_η . При применении формулы, описывающей $\eta(T)$ в широком интервале температур, полученное значение X_η существенно отличается от предсказанного теоретически.

Поведение сдвиговой вязкости вблизи критических точек фазового перехода жидкость-пар и расслаивания растворов активно изучалось экспериментально и теоретически [1 – 14]. Этот вопрос важен как сам по себе, так и в связи с изучением многих других динамических явлений в критической области.

Выполненные экспериментальные измерения сдвиговой вязкости η в критической области [1 – 3] вместе с найденными асимптотическими эмпирическими и теоретическими формулами [2 – 5] дали возможность определить величину критического индекса вязкости X_η . Полученная экспериментальная величина X_η оказалась близка к рассчитанной теоретически [6 – 8], но при этом, однако, обработка экспериментальных данных проводилась по асимптотическим формулам, а не по более полной теоретической формуле [9], описывающей поведение вязкости во всем температурном диапазоне измерений.

Цель настоящей работы состоит в том, чтобы показать, что значения критического индекса вязкости X_η , получаемые в результате обработки экспериментальных данных, зависят от формул, используемых для такой обработки, а также показать, что при использовании более полной теоретической формулы [9] экспериментальные значения

X_η существенно отличаются от теоретически предсказанного значения $X_\eta \approx 0.063$. Уже к 1980 году по результатам экспериментальных измерений была получена эмпирическая асимптотическая формула, описывающая поведение вязкости вблизи критической точки [1 – 3]:

$$\frac{\eta}{\eta_B} = (Q_0 r_c)^{X_\eta}. \quad (1)$$

Теоретически было выведено аналогичное соотношение [1, 3, 4]

$$\eta \sim \eta_B r_c^{X_\eta}. \quad (1a)$$

Альтернативный вид такой зависимости также был получен сначала как эмпирический [2], а затем из теоретических исследований [5]:

$$\frac{\eta_c}{\eta_B} = X_\eta \ln(Q_0 r_c). \quad (2)$$

В этих соотношениях η – вязкость, η_B – фоновая вязкость, т.е. вязкость, которую имела бы изучаемая жидкость в отсутствие критической точки, $\eta_c = \eta - \eta_B$, r_c – радиус корреляции флуктуаций параметра порядка (плотности или концентрации), Q_0 – постоянная с размерностью см^{-1} , X_η – критический индекс вязкости.

Формулы (1 – 2) описывают лишь асимптотический характер поведения вязкости и становятся явно противоречивы при $r_c \leq Q_0^{-1}$. Более детальный теоретический анализ позволил авторам [9] получить соотношение, описывающее поведение вязкости в широком диапазоне температур:

$$\frac{\eta_c}{\eta_B} = X_\eta H(q_D, q_c, r_c). \quad (3)$$

Здесь

$$H(q_D, q_c, r_c) = \frac{1}{12} \sin 3\varphi_D - \frac{1}{4q_c r_c} \sin 2\varphi_D + \frac{1}{(q_c r_c)^2} \left[1 - \frac{5}{4}(q_c r_c)^2 \right] \sin \varphi_D - \frac{1}{(q_c r_c)^3} \times \\ \times \left\{ \left[1 - \frac{3}{2}(q_c r_c)^2 \right] \varphi_D - |(q_c r_c)^2 - 1|^{3/2} L(\omega) \right\}, \quad (3a)$$

$$\varphi = \arccos(1 + q_D^2 r_c^2)^{-1/2}; \quad (3б)$$

$$L(\omega) = \begin{cases} \ln \frac{1+\omega}{1-\omega} & (q_c r_c > 1) \\ 2 \arctg |\omega| & (q_c r_c < 1) \end{cases}; \quad (3в)$$

$$\omega = \left| \frac{q_c r_c - 1}{q_c r_c + 1} \right|^{1/2} \operatorname{tg} \frac{\varphi_D}{2}. \quad (3e)$$

Соотношение (3) является, по сути дела, обобщением формулы (2) на широкий температурный интервал. Так как формула (2) получается из более общепринятой формулы (1) логарифмированием обеих частей и разложением $\ln\left(\frac{\eta_B + \eta_c}{\eta_B}\right)$ по $\frac{\eta_c}{\eta_B}$, то аналогичное обобщение формулы (1) мы получили из (3) с помощью обратной операции:

$$\frac{\eta}{\eta_B} = \exp(X_\eta H(q_D, q_c, r_c)). \quad (4)$$

Разложение $\ln\left(1 + \frac{\eta_c}{\eta_B}\right)$ по $\frac{\eta_c}{\eta_B}$ при этом проводится с точностью до $O\left(\frac{\eta_c^2}{\eta_B^2}\right)$. Отношение $\frac{\eta_c}{\eta_B}$ в эксперименте обычно оказывается не более 0.25. Поэтому на первый взгляд должно быть безразлично, какими из формул (1 – 4) пользуются экспериментаторы для обработки данных. Однако оказывается, что это не так.

В настоящей работе формулами (1 – 4) аппроксимировались экспериментально полученные температурные зависимости вязкости растворов триметилпентан-нитроэтан с верхней критической точкой расслаивания (ВКТР) [10], 2,6 лутидин-вода с нижней критической точкой расслаивания (НКТР) [11] и исследованных авторами двух растворов гваякол-глицерин с добавкой CCl_4 [12] с областями расслаивания $\Delta T = T_{ВКТР} - T_{НКТР}$ соответственно $3.38^\circ C$ и $8.19^\circ C$.

При обработке результатов, как полученных авторами, так и взятых из работ [10, 11], учитывался эффект взаимодействия градиента скорости жидкости в вискозиметре с развитыми флуктуациями концентрации [12 – 14]. При аппроксимации результатов формулами (3, 4) учитывались все имеющиеся экспериментальные данные, а при использовании формул (1, 2) учитывались лишь точки, для которых $r_c \gtrsim 3Q_0^{-1}$.

Радиус корреляции флуктуаций концентрации для расчетов с одной критической точкой определялся по формуле

$$r_c = r_0 \epsilon^{-\nu}, \quad \epsilon = \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|.$$

Здесь T_c – критическая температура, $r_0 = 2.3 \text{ \AA}$ и 2.0 \AA , а $\nu = 0.625$ и 0.61 для растворов триметилпентан-нитроэтан [15] и 2,6 лутидин-вода [16] соответственно.

Для растворов гваякол-глицерин

$$r_c = r_0 \epsilon^{-\nu}, \quad \epsilon = \frac{T - T_{ВКТР}}{T_{ВКТР}} \frac{T - T_{НКТР}}{T_{НКТР}},$$

и предполагалось, что $r_0 = 2 \text{ \AA}$, $\nu = 0.625$ [12].

Из формул (1) – (4) видно, что при аппроксимации важно знать температурную зависимость $\eta_b(T)$. Для ее описания мы применяли обычную в таких случаях формулу [17]

$$\eta_B(T) = A \exp\left(\frac{B}{T - T_K}\right). \quad (5)$$

Здесь A, B, T_K – постоянные.

Для раствора триметилпентан-нитроэтан температурная зависимость фоновой вязкости была определена авторами [10]. Для раствора лутидин-вода $\eta_B(T)$ была нами определена интерполяцией из данных для $\eta(T)$ при некритических концентрациях, приведенных в [11].

Что же касается растворов гваякол-глицерин, то для них определение $\eta_B(T)$ проводилось нами следующим образом. Ранее были измерены зависимости $\eta(T)$ для "сухого" раствора гваякол-глицерин без добавок [18] и для раствора с добавкой воды и с добавкой спирта, не имеющих критических особенностей и развитых флуктуаций.

Для нулевого приближения задавались произвольные величины q_D и q_c , близкие к получившимся при обработке данных по раствору триметилпентан-нитроэтан. По ним и по экспериментальным значениям η из (4), (3а) – (3г) определялись значения η_B в двух наиболее удаленных от критической области точках – много выше и много ниже области расслаивания. Значение η_B в третьей температурной точке, вблизи середины области расслаивания, определялось из значений вязкости для "сухого" раствора и раствора со спиртом при этой температуре так, чтобы расстояния от третьей точки $\eta_B(T)$ до опорных кривых были пропорциональны расстояниям до опорных кривых в удаленных от критической области точках. Затем по имеющимся трем точкам определялись постоянные формулы (5). Остаточная ошибка аппроксимации минимизировалась по q_D, q_c методом спуска. Константы формулы (5) определялись для каждой пары значений q_D, q_c описанным методом. Полученные таким образом зависимости $\eta_B(T)$, коллинеарные кривым $\eta(T)$ "сухого" раствора и раствора со спиртом, использовались далее для аппроксимации результатов формулами (1) – (3).

Результаты аппроксимации приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Результаты аппроксимации экспериментальных данных формулами (1) – (4): критический индекс вязкости X_η и средний квадрат остаточной ошибки $\langle (\delta y)^2 \rangle$

Раствор		Формула (1) $\frac{\eta}{\eta_B} = (Q_0 r_c)^{X_\eta}$	Формула (4) $\frac{\eta}{\eta_B} = \exp(X_\eta H)$	Формула (2) $\frac{\eta_c}{\eta_B} = X_\eta \ln(Q_0 r_c)$	Формула (3) $\frac{\eta_c}{\eta_B} = X_\eta H$
лутидин – вода	X_η	0.0603 ± 0.0005	0.0602 ± 0.0012	0.0718 ± 0.0003	0.0830 ± 0.0017
	$\langle (\delta y)^2 \rangle$	$1.65 \cdot 10^{-5}$	$2.58 \cdot 10^{-5}$	$6.04 \cdot 10^{-6}$	$3.99 \cdot 10^{-5}$
триметил-пентан – нитроэтан	X_η	0.0657 ± 0.0006	0.0670 ± 0.0006	0.0880 ± 0.0014	0.0885 ± 0.0009
	$\langle (\delta y)^2 \rangle$	$2.64 \cdot 10^{-6}$	$2.35 \cdot 10^{-6}$	$9.09 \cdot 10^{-6}$	$7.64 \cdot 10^{-6}$
глицерин – гваякол $\Delta T = 3.38^\circ C$	X_η	0.0639 ± 0.0005	0.0685 ± 0.0013	0.0756 ± 0.0003	0.0872 ± 0.0018
	$\langle (\delta y)^2 \rangle$	$5.98 \cdot 10^{-6}$	$2.59 \cdot 10^{-5}$	$5.50 \cdot 10^{-6}$	$1.82 \cdot 10^{-5}$
глицерин – гваякол $\Delta T = 8.15^\circ C$	X_η	0.0584 ± 0.0013	0.0659 ± 0.0016	0.0670 ± 0.0014	0.0801 ± 0.0020
	$\langle (\delta y)^2 \rangle$	$7.15 \cdot 10^{-5}$	$1.27 \cdot 10^{-4}$	$7.85 \cdot 10^{-5}$	$1.19 \cdot 10^{-4}$

Из таблицы видно, что значение критического индекса вязкости X_η , полученное в результате аппроксимации, оказывается близким к теоретически рассчитанной величине $X_\eta \approx 0.063$ лишь для формулы (1) и для составленной по аналогии с ней "гибридной" формулы (4). Для более полной формулы (3) экспериментальные значения X_η отличаются от теоретически рассчитанных в среднем на 33%, что лежит далеко за пределами ошибок эксперимента и аппроксимации.

Теоретические значения критического индекса вязкости X_η были рассчитаны с помощью теории взаимодействующих мод с вершинными поправками [6], с применением ϵ -разложения [7], и с помощью теории групп перенормировок [8]. Полученные значения лежат в пределах 0.062 – 0.065. Все эти расчеты были выполнены с использованием соотношений (1) или (1a). Поэтому соответствие теоретического расчета и аппроксимации результатов формулой (1) представляется естественным. Что же касается несоответствия теории и результата обработки экспериментов с применением более полной

формулы (3), то оно, по-видимому, означает необходимость более тщательного теоретического анализа одновременно как самой формулы, так и расчета значения X_η . Заметим также, что попытки прямого определения фоновой вязкости из минимизации остаточной ошибки при варьировании q_D, q_c и параметра T_K без привязки к коллинеарности с вязкостью "сухого" или другого некритического раствора потерпели неудачу: оказалось, что при этом в области $q_D > 0, q_c > 0$ вообще нет минимума остаточной ошибки ни для одного из четырех указанных растворов и некоторых других, что также указывает на неточное описание поведения $\eta(T)$ указанными формулами.

Таким образом, вопрос о теоретическом описании поведения сдвиговой вязкости при приближении к критическим точкам растворов вряд ли можно считать решенным на сегодняшний день. По-видимому, требуется тщательный теоретический анализ и расчета значения X_η , и конкретной формы зависимости $\eta(T)$ или $\eta(r_c)$ в широком диапазоне температур.

Авторы выражают глубокую благодарность И. Л. Фабелинскому и С. В. Кривохижа за пристальное внимание к работе и ряд ценных советов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 96-02-16199).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Calmettes P. Phys. Rev. Lett., **39**, 1151 (1977).
- [2] Lee S. P. Chem. Phys. Lett., **57**, 611 (1978).
- [3] Burstin H. C., Sengees J. V., and Esfandiari P. Phys. Rev., A **22**, 282 (1980).
- [4] Ohta T. J. Phys., **C10**, 791 (1977).
- [5] Perl R. and Ferrell R. A. Phys. Rev. A, **6**, N 6, 2358 (1972).
- [6] Ohta T., Kawasaki K. Progr. Theor. Phys., **55**, 1384 (1976).
- [7] Garisto F. and Kapral R. Phys. Rev., A **14**, 884 (1976).
- [8] Siggia E. D., Halperin B. I., and Hohenberg P. C. Phys. Rev., B **13**, 2110 (1976).
- [9] Bhattacharjee J. K., Ferrell R. A., Basu R. S., and Sengers J. V. Phys. Rev., A **24**, 1469 (1981).
- [10] Tsai B. C. and McIntyre D. J. Chem. Phys., **60**, 937 (1974).
- [11] Stein A., Davidson S. J., Allegra J. C. et al., Chem Phys., **56**, 6164 (1972).

- [12] Вайнштейн Л. А., Кривохижа С. В., Чайков Л. Л. Письма в ЖЭТФ, **66**, 3 (1997).
- [13] Oxtoby D. W. J. Chem. Phys., **62**, 1463 (1975).
- [14] Onuki A. J. Phys.: Condens. Matter, **9**, 6119 (1997).
- [15] Chang R. F., Burstyn H., and Sengers J. V. Phys. Rev., **A19**, 866 (1979).
- [16] Gulari E., Collings A. F., Schmidt R. L. et al., J. Chem. Phys., **56**, 6169 (1972).
- [17] Гатчек Э. Вязкость жидкостей. М.-Л., ОНТИ, Главная редакция общей технич. литературы и номогр., 1935, с. 312.
- [18] Кривохижа С. В., Чайков Л. Л. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 9, 50 (1985).

Поступила в редакцию 15 декабря 1998 г.