

УДК 535.36,532.703

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ДЕПОЛЯРИЗОВАННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В ДВУХ ВЯЗКИХ ЖИДКОСТЯХ

К. В. Коваленко, С. В. Кривохижа

Экспериментально изучена тонкая структура крыла линии Рэлея в широком интервале температур в вязкой жидкости гваякол. По спектрам крыла линии Рэлея в интервале температур от -27 до -85°C определена скорость распространения и коэффициент поглощения поперечного гиперзвука. Показано, что при температуре -34°C поглощение поперечного гиперзвука проходит через максимум. Проведен анализ экспериментальных данных для двух стеклующихся вязких жидкостей: гваякола и салола. Обнаружено, что предельные объемные модули упругости пересекаются при температуре кристаллизации, а предельный модуль сдвига при этой температуре обращается в ноль. Обнаруженные в настоящей и в ранее выполненных нами работах эти и другие особенности поведения гваякола и салола в окрестности температуры кристаллизации, указывают на возможность существования в жидкости двух фаз.

Изучение тонкой структуры крыла линии Рэлея началось с открытия в спектре деполяризованного рассеяния света структуры в виде дублета, представляющей собой две широкие компоненты с минимумом на частоте возбуждающего света. Такая картина в спектре крыла линии Рэлея была обнаружена впервые в нитробензоле, хинолине и других жидкостях с анизотропными молекулами В. С. Старуновым, Е. В. Тигановым, И. Л. Фабелинским [1]. Существование дублета было объяснено тем, что свет, рассеянный вследствие флуктуаций анизотропии, связанных с флуктуациями сдвиговых деформаций, модулируется соответствующей Фурье-компонентой сдвиговой

деформации. Открытое новое явление получило широкую известность и исследовалось многими учеными в различных странах [2, 3]. Было показано, что дублетная структура существует в некотором интервале вязкости [4, 5]. При увеличении вязкости дублетная структура несколько меняется, компоненты спектра сближаются, а при дальнейшем изменении вязкости в сторону ее увеличения дублетная структура становится неразличимой, и появляется спектр с максимумом на возбуждающей частоте света. Наиболее удачно это явление было описано теоретически С. М. Рытовым [6–8]. Формулы его теории неплохо описали температурный ход изменения расстояния между компонентами дублета в исследованном на тот момент интервале температур.

При дальнейшем увеличении вязкости с понижением температуры в спектре депolarизованного рассеяния света в некоторых стеклющихся вязких жидкостях с анизотропными молекулами наблюдался триплет, соответствующий рассеянию света на поперечной гиперзвуковой волне [1]. Первоначально триплет удавалось наблюдать лишь при достаточно низкой температуре исследуемого образца. Расстояние по температуре между дублетной и триплетной структурами спектра было более чем 70° .

Наиболее полно исследования тонкой структуры крыла линии Рэлея были выполнены рядом авторов и нами в салоле в интервале температур от -70 до $+85^\circ\text{C}$ [9, 10]. В салоле нам удалось сократить интервал температур между дублетной и триплетной структурой спектра до 23° и показать, что вблизи температуры кристаллизации дублетная структура спектра становится неразличима. При низких температурах наблюдался триплет, смещение компонент которого определяет скорость распространения поперечного гиперзвука, а ширина – коэффициент поглощения. При приближении к температуре кристаллизации со стороны низких температур компоненты триплета приближаются к центральной компоненте спектра и оказываются на ее крыльях. В этом интервале температур определение скорости и поглощения поперечного гиперзвука становится невозможным. В наших экспериментах в салоле [9] благодаря высокому разрешению и чувствительности установки удалось при исследовании триплетной структуры спектра довольно близко подойти к температуре кристаллизации (за 19°C) и впервые наблюдать максимум коэффициента поглощения поперечного гиперзвука.

Целью настоящей работы явилось исследование тонкой структуры крыла линии Рэлея в стеклющейся вязкой жидкости с анизотропными молекулами – гваяколе, измерение скорости распространения и коэффициента поглощения поперечного гиперзвука в ней, изучение характера температурного изменения дублетной структуры спектра, изучение особенностей поведения жидкости вблизи температуры кристаллизации (T_{cryst}) и сравнение полученных данных с такими же данными для салола.

1. Экспериментальные исследования выполнялись на установке с использованием пятипроходного интерферометра Фабри–Перо производства фирмы “Burleigh” с автоматической записью спектра рассеянного света. Спектр записывался при помощи охлаждаемого ФЭУ, работающего в одноэлектронном режиме. Сигнал с ФЭУ поступал на многоканальный цифровой анализатор DAS-1, связанный с ПК. В качестве источника света использовался лазер ИЛА-120, работающий в одночастотном режиме на длине волны 514.5 нм.

Образец исследуемой жидкости перегонялся под вакуумом после многократной очистки путем перекристаллизации. Обеспыливание образца производилось при помощи фильтрации в кювету через тефлоновые фильтры производства фирмы “Миллипор”, после этого кювета герметизировалась специальными пробками. Работа с гваяколом при низких температурах требовала специальных ухищрений. Так охлаждение до больших отрицательных температур должно было производиться с большой скоростью. В противном случае гваякол кристаллизовался и разрушал кювету.

2. Экспериментально была изучена тонкая структура крыла линии Рэлея (КРЛ) в гваяколе в интервале температур от $+60$ до -80°C . В этих экспериментах с гваяколом тонкая структура в спектре деполяризованного рассеяния в виде дублета наблюдалась в интервале температур от $+15$ до $+60^{\circ}\text{C}$. На рис. 1 представлена полученная температурная зависимость расстояния между компонентами тонкой структуры спектра в виде дублета от температуры. Из рисунка видно, что при понижении температуры расстояние между компонентами дублета немного уменьшалось, и несколько ниже температуры кристаллизации гваякола ($+28^{\circ}\text{C}$) дублет в спектре рассеяния исчезает, и в спектре наблюдается одна линия с максимумом на частоте возбуждающего света. Сопоставление полученных результатов с формулами теории С. М. Рытова [6, 7] показало, что в интервале температур выше температуры кристаллизации, где компоненты дублета достаточно широкие, спектр неплохо описывается формулами теории [6, 7]. В наших опытах дублетная структура спектра наблюдалась и при температурах несколько ниже температуры кристаллизации гваякола вплоть до $+15^{\circ}\text{C}$ и, более того, при этих температурах происходило более быстрое сближение компонент спектра с температурой, чем при температурах выше T_{cryst} . Была сделана попытка описать полученный в этом температурном интервале спектр формулами теории [6, 7]. Оказалось, что ниже T_{cryst} температурный характер поведения дублетного спектра не описывается формулами теории, вплоть до температуры исчезновения дублетной структуры в спектре.

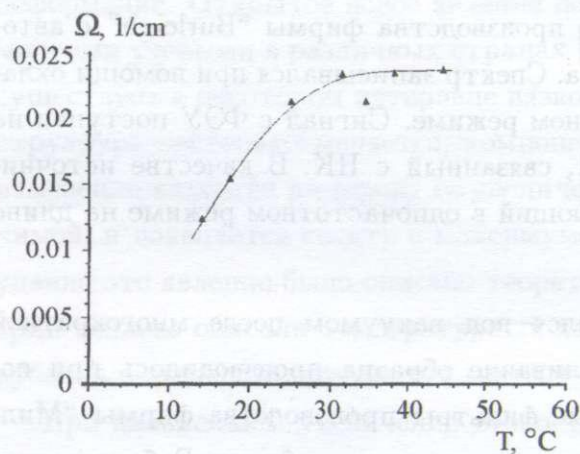


Рис. 1. Температурная зависимость расстояния между компонентами дублета Ω в спектре деполаризованного рассеяния света в гваяколе.

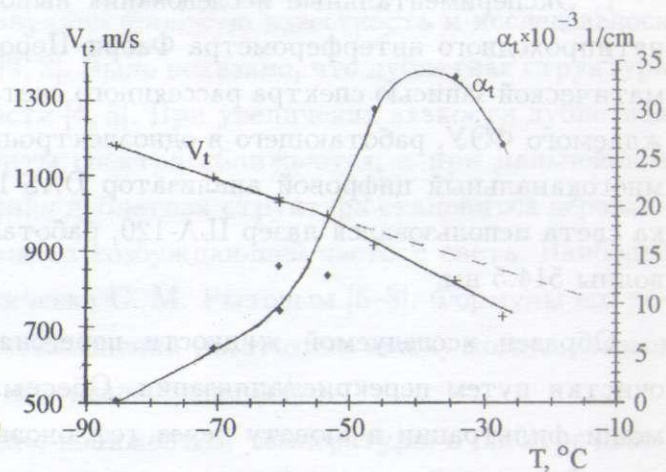


Рис. 2. Температурная зависимость скорости распространения V_t и коэффициента поглощения α_t поперечного гиперзвука в гваяколе.

При низких температурах в спектре деполаризованного рассеяния света наблюдался триплет, смещение боковых компонент которого соответствует рассеянию света на поперечной гиперзвуковой волне. В этих экспериментах с гваяколом удалось наблюдать рассеяние на поперечной гиперзвуковой волне в интервале температур от -27 до -85°C . По смещению компонент спектра была определена скорость распространения поперечного гиперзвука и ее температурный ход, а по ширине компонент – коэффициент поглощения поперечного гиперзвука (рис. 2). Из рисунка видно, что в интервале температур от -27 до -60°C наблюдается более быстрое изменение скорости распространения поперечного гиперзвука (V_t), чем в интервале температур от -60 до -85°C . Интервал температур, где изменение скорости происходит медленнее, соответствует скорости поперечного гиперзвука на бесконечно большой частоте $V_{t\infty}$. Коэффициент поглощения поперечного гиперзвука проходит через максимум при температуре -34.2°C и достигает величины $33.4 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$. Полученные экспериментальные результаты по скорости и поглощению поперечного гиперзвука мы сопоставили с расчетами по формулам теории распространения звука в вязких жидкостях Исаковича и Чабан [5]. Согласно между расчетами и опытными данными получить не удалось. Трудность таких расчетов связана с невозможностью измерить скорость распространения поперечного гиперзвука на бесконечно малой частоте V_{t0} , величина которой входит в формулы теории.

Похожие результаты по скорости распространения и коэффициенту поглощения поперечного гиперзвука в салоле были получены нами ранее [9]. Дублетная структура в спектре деполяризованного рассеяния света в салоле наблюдалась только выше температуры кристаллизации ($+42^\circ\text{C}$) и исчезала за несколько градусов до нее.

3. Имея обширный экспериментальный материал по исследованию скорости распространения продольного [11, 12] и поперечного [9, 10] гиперзвука в двух вязких кристаллизующихся и при некоторых условиях стеклующихся жидкостях – в салоле и гваяколе, мы провели вычисления объемных модулей упругости и модулей сдвига для них.

Вообще температурную зависимость скорости распространения продольного гиперзвука в вязких жидкостях, к каким относятся салол и гваякол, можно разделить на три температурные области: при высоких температурах вязкость мала и произведение частоты на время релаксации также мало. При постоянной частоте гиперзвука эта область линейной температурной зависимости скорости продольного гиперзвука соответствует скорости распространения продольного звука на бесконечно малой частоте (V_0). Здесь скорость распространения продольного гиперзвука совпадает по величине со скоростью ультразвука и даже со скоростью инфразвука в данном веществе. При низких температурах, когда вязкость велика, тоже имеется область линейной температурной зависимости скорости продольного звука (V_∞). Этот участок соответствует скорости распространения продольного звука на бесконечно большой частоте. Величина скорости V_∞ достигает более высоких значений, чем V_0 . Третья область скорости (V) – нелинейный переход между предельными значениями скорости (от V_0 к V_∞). Скорость V на разных частотах наблюдается в разных температурных интервалах. Для гиперзвука переход от V_0 к V_∞ происходит при более высоких температурах, чем для ультразвука. Для всех вязких жидкостей характерно, что $\partial V_0/\partial T < \partial V_\infty/\partial T$. Экспериментально измеренная скорость распространения поперечного гиперзвука в салоле [9, 13] и гваяколе (рис. 1) имеет только области, соответствующие $V_{t\infty}$ и переходному участку V_t , а в области температур, где можно было бы ожидать существования V_{t0} , величины скорости поперечного гиперзвука настолько малы, что триплетная структура спектра рассеяния становится неразличима или, скорее всего, поперечный звук вообще не распространяется.

Из полученных предельных значений скорости распространения продольного гиперзвука V_0 и V_∞ гваякола и салола были рассчитаны предельные объемные модули упругости для $K_0 = \rho V_0^2$, $K_\infty = \rho V_\infty^2$, где ρ – плотность. В результате расчетов обнаружено, что предельные объемные модули упругости K_0 и K_∞ и в случае салола, и в случае

гваякола пересекаются при температуре кристаллизации этих веществ. Температура кристаллизации салолоа $+42^\circ\text{C}$, а гваякола $+28^\circ\text{C}$. Температурная зависимость предельных значений объемных модулей упругости представлена для гваякола на рис. 3(а), для салолоа – на рис. 3(б). Температурные зависимости предельных модулей сдвига G_∞ для гваякола и салолоа, рассчитанные из $V_{t\infty}$, тоже представлены на рис. 3(а) и 3(б), соответственно. Оказалось, что при температурах кристаллизации этих жидкостей их предельные модули сдвига становятся равными нулю.

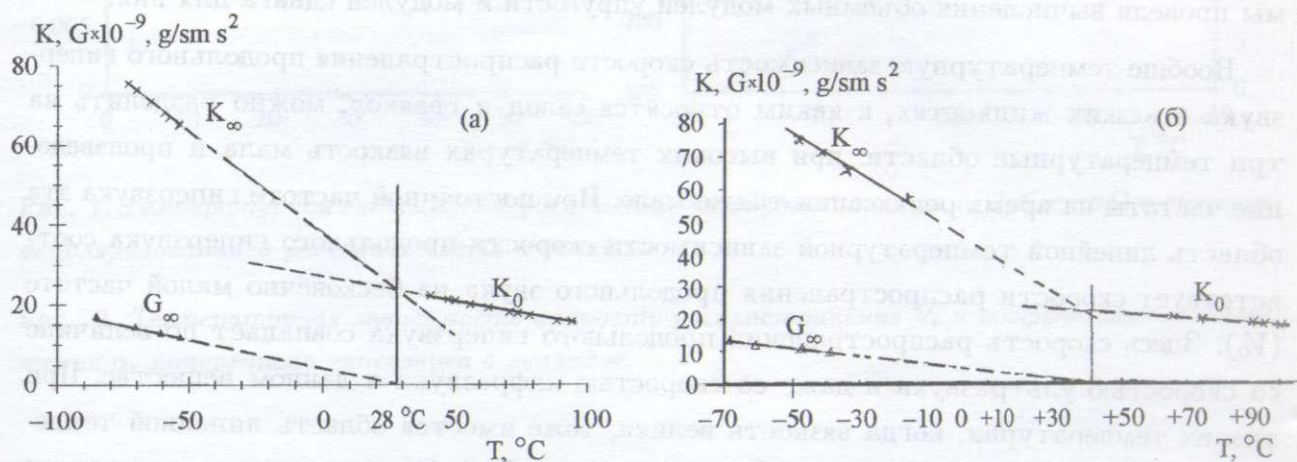


Рис. 3. Температурная зависимость предельных объемных модулей упругости K_0 и K_∞ и модуля сдвига G_∞ в гваяколе (а) и в салолое (б).

Интересен факт, что в окрестности температур кристаллизации, как было показано раньше в наших измерениях [14, 15], в температурном ходе молекулярной вязкости ($\eta_{\text{мол}}$) в обеих жидкостях происходит излом. В обеих жидкостях в области температуры кристаллизации в спектре крыла линии Рэлея также исчезает дублетная структура, что видно из результатов настоящей работы для гваякола и из работы по исследованию тонкой структуры крыла линии Рэлея в салолое [5].

4. Перечисленные особенности температурного поведения предельных объемных модулей упругости K_0 и K_∞ (пересечение их при T_{crist}), модуля сдвига G_∞ (достижение модулем сдвига при T_{crist} нуля), молекулярной вязкости (излом в температурном ходе $\eta_{\text{мол}}$ в окрестности T_{crist}) и исчезновение дублетной структуры спектра при температурах вблизи температуры кристаллизации в салолое и гваяколе, наводят на мысль, что в этих жидкостях существует фазовый переход типа френкелевская жидкость (ниже температуры кристаллизации) – газоподобная жидкость (выше температуры кристаллизации) аналогичный механизму, описанному в работе [16]. Температура такого фазо-

вого перехода, по-видимому, находится в области T_{crist} . В френкелевской фазе молекулы вещества находятся в потенциальных ямах и глубина этих потенциальных ям больше кинетической энергии молекул. В газоподобной фазе потенциальных ям нет, или их глубина меньше kT . Если предположить такую картину явления, то при охлаждении и переходе через температуру фазового перехода в отсутствие процесса кристаллизации в жидкости возникают области среднего порядка, занимающие некоторый объем и при дальнейшем понижении температуры доля объема, занимаемого этими областями, растет. Такая картина согласуется с наблюдаемым на опыте возникновением в тонкой структуре крыла триплета из-за рассеяния света на поперечных гиперзвуковых волнах при температурах ниже T_{crist} . Однако остается совершенно непонятным, почему при некоторых условиях происходит переохлаждение жидкости и ее стеклование¹, а при некоторых та же жидкость кристаллизуется, и в этом случае молекулы при той же температуре оказываются в других потенциальных ямах, чем просто при переохлаждении.

Одновременно возникает вопрос – почему такие вязкие жидкости как глицерин, 1, 2-пропиленгликоль и некоторые другие, состоящие из более изотропных молекул, практически никогда не кристаллизуются и гораздо легче стеклуются, чем такие вязкие жидкости с анизотропными молекулами как салол и гваякол? Эти последние довольно легко кристаллизуются, однако также переохлаждаются и стеклуются, хотя для переохлаждения и стеклования иногда нуждаются в специальных условиях после перехода через температуру кристаллизации. Так салол можно “приучить” к стеклованию путем многократного поочередного переохлаждения и нагревания, что тоже вызывает вопрос. Гваякол легко переохлаждается примерно до температуры -10°C , но для достижения более низких температур при стекловании его надо охлаждать довольно резко, в противном случае он кристаллизуется и разрушает кювету.

Для понимания физической картины процесса переохлаждения жидкости и процесса ее стеклования необходимы дополнительные экспериментальные исследования с расширением числа изученных объектов с различной анизотропией молекул, с различной поляризуемостью молекул, и проведение экспериментов по изучению распространения продольного и поперечного гиперзвука и спектров деполяризованного рассеяния света при воздействии на жидкость электрического и магнитного поля в широком интервале

¹В глицерине K_0 и K_{∞} пересекаются, а G_{∞} становится равным нулю при 140°C . T_{crist} глицерина $\sim +18^{\circ}\text{C}$ [17].

изменения вязкости (температуры). Как нам кажется, такие исследования могут дать новое в теории и в понимании жидкого состояния вещества.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект N 05-02-16381.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] В. С. Старунов, Е. В. Тиганов, И. Л. Фабелинский, Письма в ЖЭТФ **5**(9), 317 (1967).
- [2] G. I. A. Stigman and B. P. Stoicheff, Phys. Rev. **7**, 1160 (1973).
- [3] V. Volterra, Phys. Rev. **180**, 156 (1969).
- [4] Л. М. Сабиров, В. С. Старунов, И. Л. Фабелинский, Письма в ЖЭТФ **6**(8), 399 (1968).
- [5] В. С. Старунов, И. Л. Фабелинский, ЖЭТФ **66**(5), 1740 (1974).
- [6] С. М. Рытов, ЖЭТФ **58**, 2154 (1970).
- [7] С. М. Рытов, ЖЭТФ **59**, 12 (1970).
- [8] В. П. Романов, В. А. Соловьев, Оптика и спектроскопия **29**, 884 (1970).
- [9] К. В. Коваленко, С. В. Кривохижа, И. Л. Фабелинский, ДАН **333**(3), 603 (1993).
- [10] С. В. Кривохижа, И. Л. Фабелинский, Л. Л. Чайков, Акустический Журнал **47**(2), 238 (2001).
- [11] К. В. Коваленко, С. В. Кривохижа, Краткие сообщения по физике ФИАН, No. 4, 3 (2007).
- [12] Г. И. Колесников, В. С. Старунов, И. Л. Фабелинский, Акустический Журнал **22**, 776 (1976).
- [13] К. В. Коваленко, Диссертация на соискание степени канд. физ.-мат. наук (М., ФИАН, 2005).
- [14] С. В. Кривохижа, И. Л. Фабелинский, ДАН **350**(5), 612 (1996).
- [15] И. Л. Фабелинский, УФН **167**(7), 721 (1997).
- [16] К. В. Коваленко, С. В. Кривохижа, И. А. Чабан, Л. Л. Чайков, ЖЭТФ **133**(2), 330 (2008).
- [17] С. В. Кривохижа, Труды ФИАН **72**, 3 (1974).

Поступила в редакцию 20 декабря 2007 г.