

УДК 535.36

ОТНОШЕНИЕ ЛАНДАУ–ПЛАЧЕКА В ВЯЗКИХ ЖИДКОСТЯХ

Г. И. Зайцев¹, К. В. Коваленко², С. В. Кривохижа²

Приведены результаты измерения отношения Ландау–Плачека (ОЛП) в глицерине и триацетине в широком диапазоне температур (вязкости). Сделана попытка объяснить резкое изменение ОЛП, основываясь на теории Исаковича и Чабан [1], в которой предполагается двухкомпонентная структура вязкой жидкости. Показано, что ОЛП сильно зависит от концентрации кластеров, а их размеры остаются неизменными.

Ключевые слова: вязкая жидкость, кластеры, отношение Ландау–Плачека, нелокальная теория, гиперзвук.

Все большее число акустических экспериментов подтверждает представление о сильновязкой жидкости как смеси двух компонент одинакового химического состава [1]. Одна из компонент изотропная, другая – в виде кластеров с упорядоченным расположением молекул. Если нарушается равновесие между компонентами, например, при распространении упругой волны, то молекулы (или дырки) переходят из кластеров в неупорядоченную компоненту и обратно. Восстанавливается же равновесие благодаря диффузии (нелокально). В работе [1] состояние вязкой жидкости описывается не только парой термодинамических величин (давлением и энтропией), но еще и параметром порядка ξ , молекулярный смысл которого – концентрация дырок, различная в разных компонентах. Запаздывание выравнивания ξ относительно распространяющейся волны приводит к аномальному поглощению и дисперсии скорости звука.

Выводы теории многократно подтверждались на жидкостях различной природы, когда изменялась в больших пределах либо их вязкость [2, 3], либо частота звука [4]. Исследовались как химически чистые вещества, так и растворы, простые и сложные. Например, вязкая жидкость смешивалась с маловязкой, и тем самым контролируемым

¹ Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева, 650000 Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28.

² ФИАН, 119991, Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail skrivokh@sci.lebedev.ru.

образом изменялась концентрация кластеров [5]. Авторы этих работ сходились в едином мнении – нелокальная теория достаточно хорошо описывает своеобразные акустические свойства вязких сред.

Особенности вязких жидкостей проявляются и в ряде оптических экспериментов. Замечено, что когда вязкость среды становится значительной, то резко возрастает интенсивность центральной компоненты рассеянного света.

Данная работа посвящена исследованию температурной зависимости отношения Ландау–Плачека (ОЛП) в типичных вязких жидкостях – глицерине и триацетине. Исследования отношения Ландау–Плачека в различных средах актуально в настоящее время [6–8].

Эксперимент проводился на установке со сканируемым интерферометром Фабри–Перо с одночастотным лазером на длине волны 633 нм. Фотоприемником служил охлаждаемый ФЭУ-79, работающий в одноэлектронном режиме. Применение поляризационных призм позволяло регистрировать спектр в условиях, когда векторы электрического поля возбуждающего и рассеянного света ориентировались перпендикулярно плоскости рассеяния ($V-V$ рассеяние), либо когда оба лежали в ней ($H-H$ рассеяние). Это давало возможность исключить из $V-V$ спектра деполяризованный фон крыла линии Рэлея.

Аппаратная функция установки хорошо аппроксимировалась функцией Гаусса, и её влияние учитывалось при определении истинной ширины $\Gamma_{\text{МБ}}$ компонент Мандельштама–Бриллюэна (КМБ).

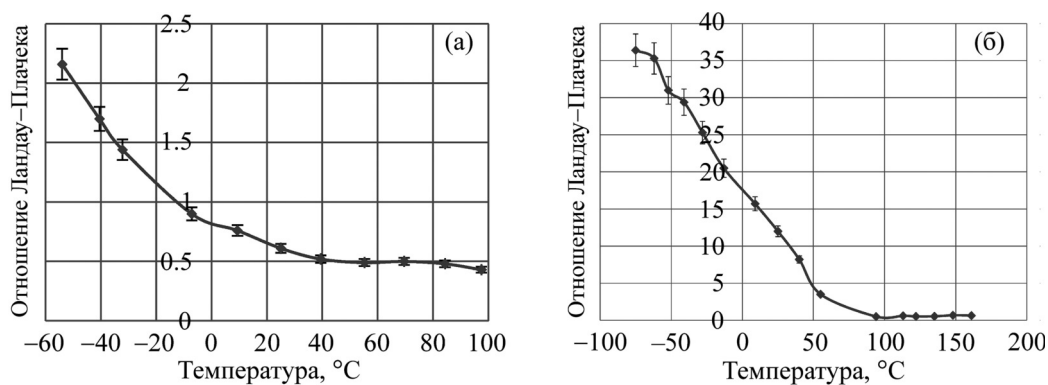


Рис. 1: Температурная зависимость отношения Ландау–Плачека: (а) триацетин; (б) глицерин.

После удаления крыла из $V-V$ спектра интегральная интенсивность любой компоненты рэлеевского триплета определялась как произведение пиковой интенсивности

J^{\max} на её ширину Γ . Следовательно, отношение Ландау–Плачека L находилось как [9]:

$$L = \frac{J_c}{2J_{\text{МБ}}} = \frac{J_c^{\max}\Gamma_c}{2J_{\text{МБ}}^{\max}\Gamma_{\text{МБ}}}. \quad (1)$$

Здесь J_c и $J_{\text{МБ}}$ – интегральные интенсивности центральной компоненты и КМБ соответственно; Γ_c и $\Gamma_{\text{МБ}}$ – их истинные спектральные ширины. Погрешность определения ОЛП составляла не больше 6%.

Для анализа полученных результатов были измерены вспомогательные величины. Рефрактометром ИРФ-23 измерялся показатель преломления n на длине волны 633 нм в интервале температур от 5.3 до 39.2 °С, а вне его n экстраполировался линейной функцией. Вискозиметром Хенслера измерена вязкость при $t = 4.3 - 62.0$ °С в глицерине и при $t = 4.1 - 58.3$ °С в триацетине. При остальных температурах она рассчитывалась по формуле $\eta = A \exp(B/(T - T_\infty))$, где A , B и T_∞ – константы. Плотность измерялась денсиметром. Коэффициент диффузии D триацетина в ацетоне определялся оптическим методом [10].

На рис. 1 приведена зависимость ОЛП от температуры. При высоких температурах величина L в обеих жидкостях практически не изменяется, как и в маловязких средах, оставаясь на уровне 0.5–0.6. При охлаждении она резко возрастает: в триацетине в 5 раз, в глицерине в 60.

Для объяснения результатов опыта использовалось предположение о двухкомпонентном строении вязкой жидкости [1]. Пусть ξ – отклонение параметра порядка от среднего значения, приводящее к изменению показателя преломления n при переходе из кластера n_1 в неупорядоченную область n_2 , на величину $n' = (\partial n / \partial \xi)\xi$.

Интенсивность света, рассеянного на частоте $\omega_s = \omega_0 + \omega$, пропорциональна среднему значению квадрата амплитуды фурье-компоненты флуктуации показателя преломления $\langle |n'(\omega, \vec{k})|^2 \rangle$:

$$J(\omega, \vec{k}) = G \langle |n'(\omega, \vec{k})|^2 \rangle = G \left(\frac{\partial n}{\partial \xi} \right)^2 \langle |\xi(\omega, \vec{k})|^2 \rangle. \quad (2)$$

Здесь G – величина, определяемая условиями опыта. Квадрат фурье-составляющей параметра порядка $\xi(\omega, \vec{k})$ можно записать в следующем виде:

$$\langle |\xi(\omega, \vec{k})|^2 \rangle = \int \varphi(r, t) e^{i(\omega t - \vec{k}\vec{r})} d\vec{r} dt, \quad (3)$$

где $\varphi(r, t) = \langle \xi(r_0 + r, t_0 + t) \xi(r_0, t_0) \rangle$ представляет собой функцию корреляции параметра ξ .

Для простоты рассуждений предположим, что в вязкой жидкости объемная концентрация кластеров равна Φ , и они практически неподвижны. Это приводит к тому, что при рассеянии света они не дают вклад в интенсивность КМБ. Интенсивность центральной компоненты ($\omega = 0$), обусловленная кластерами, будет:

$$J_c = G \left(\frac{\partial n}{\partial \xi} \right)^2 \langle |\xi(\omega = 0, \vec{k})|^2 \rangle, \quad \langle |\xi(\omega = 0, \vec{k})|^2 \rangle = \int \varphi(r) e^{-i\vec{k}\vec{r}} d\vec{r}. \quad (4)$$

Так как кластеры малы по сравнению с длиной волны света, то можно считать, что

$$\int \varphi(r) e^{-i\vec{k}\vec{r}} d\vec{r} \approx \int \varphi(r) d\vec{r} = \text{const}. \quad (5)$$

Предположим также, что $\varphi(r)$ имеет вид ступенчатой функции, а кластеры сферической формы радиуса a . Интеграл, стоящий в правой части (5), можно переписать как

$$\int_0^a \varphi(r) d\vec{r} = \frac{4\pi}{3} \langle \xi^2 \rangle a^3.$$

С учетом этого выражение (4) принимает вид

$$J_c = \frac{4\pi}{3} G \left(\frac{\partial n}{\partial \xi} \right)^3 \langle \xi^2 \rangle a^3. \quad (6)$$

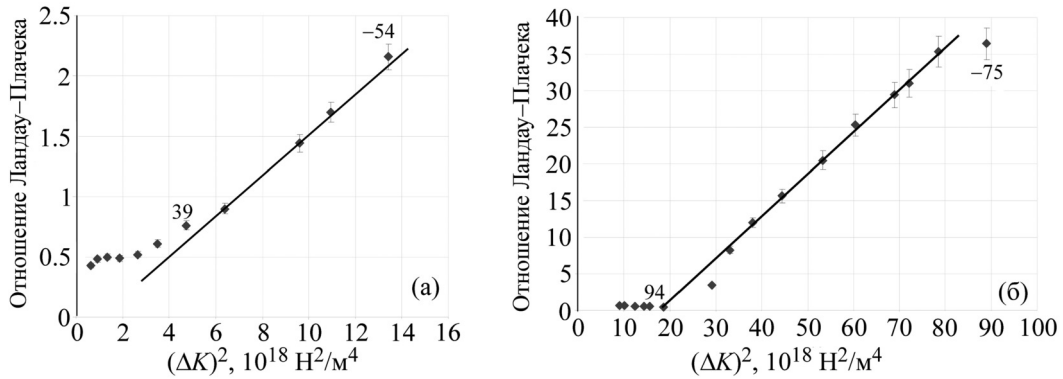


Рис. 2: Зависимость ОЛП от $(\Delta K)^2$: (а) триацетин; (б) глицерин. Числами возле точек отмечена t °С.

Величина $(\partial n / \partial \xi)^2 \langle \xi^2 \rangle$, по-видимому, того же порядка, что и $\left(\frac{\partial n'}{\partial \Phi} \right)^2 \Phi^2$, так как изменение $(n_{ТВ.Т} - n_{ж}) \sim (n_1 - n_2)$. Следовательно,

$$J_c \sim G \left(\frac{\partial n}{\partial \Phi} \right)^2 \Phi^2 a^3. \quad (7)$$

Интенсивность КМБ изменяется с температурой незначительно, поэтому температурная зависимость ОЛП будет определяться, в основном, интенсивностью центральной компоненты рэлеевского триплета, т. е. произведением $\Phi^2 a^3$.

В работе [1] указано, что концентрация кластеров пропорциональна дисперсионному скачку предельных значений модуля упругости жидкости $\Phi \sim \Delta K = K_\infty - K_0$. Эти величины, определяются скоростями упругих волн на низкой частоте ν_0 и высокой ν_∞ : $K_0 = \rho\nu_0^2$ и $K_\infty = \rho\nu_\infty^2$ (ρ – плотность среды). Для определения ν_0 и ν_∞ нами из смещения КМБ получена температурная зависимость скорости гиперзвука $\nu(t)$. Её линейные участки экстраполировались: в низкотемпературную область для определения ν_0 и высокотемпературную – для ν_∞ .

На рис. 2 показано, как отношение Ландау–Плачека зависит от квадрата $\Delta K = \rho(\nu_\infty^2 - \nu_0^2)$, т. е., по сути, от квадрата концентрации кластеров.

Экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую линию в интервале температур от 39 до -54 °С в триацетине и от 94 до -75 °С в глицерине. Это области, которым на рис. 1 соответствует сильное изменение ОЛП. При дальнейшем охлаждении жидкостей рост ОЛП, по-видимому, должен прекратиться, когда Φ станет равной единице, т. е. кластеры начнут соприкасаться друг с другом, и вязкая жидкость перейдет в стеклообразное состояние. Некоторая тенденция к этому видна у глицерина на низкотемпературном “хвосте” графика рис. 2(б). Причем температура стеклования глицерина равна -89 °С, а триацетина – (-67 °С) [11].

О размерах кластеров a можно судить по зависимости времени диффузионного выравнивания τ параметра ξ (со временем релаксации концентрации дырок в кластере): $\tau = a^2/(2D)$ от величины η/T_ξ [1]. Так как коэффициент диффузии дырок зависит от температуры T и вязкости η среды:

$$D = kT/(b\eta), \quad (8)$$

следовательно,

$$\tau = ba^2\eta/(2kT). \quad (9)$$

Здесь b – константа.

В упрощенном варианте теории [1], без учета влияния сдвиговых деформаций на распространение продольного гиперзвука, τ определяется величинами ν_0 и ν_∞ , и когда $\omega\tau \ll 1$

$$\tau = \frac{5}{3}\beta \frac{\eta\nu_\infty^2}{\rho\nu_0^2(\nu_\infty^2 - \nu_0^2)}, \quad (10)$$

где $\beta = (\alpha/\alpha_\eta)$ – отношение коэффициента поглощения звука при $\omega\tau \ll 1$ к стоксовому коэффициенту поглощения. Из работ [2, 3] следует, что величина β практически не зависит от температуры и равна в триацетине и глицерине 1 и 1.9 соответственно.

На высоких частотах, когда $\omega\tau \gg 1$,

$$\tau = \left(\frac{3\nu_\infty}{8} \frac{\nu_\infty^2 - \nu_0^2}{\nu_0^2(\nu_\infty - \nu_0)} \right)^2 \frac{1}{\omega}, \quad (11)$$

где ω – частота гиперзвука, определяемая на опыте из смещения КМБ.

Из температурных зависимостей плотности ρ , вязкости и скоростей ν_0 и ν_∞ было рассчитано по формулам (10) и (11) время τ . На рис. 3 в логарифмическом масштабе показано, как оно зависит от отношения η/T . Как и в прежней нашей работе [5], экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую линию.

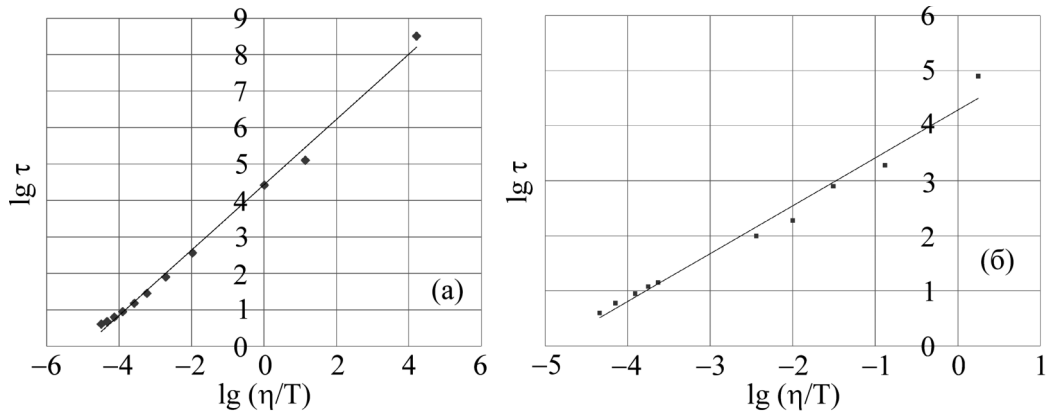


Рис. 3: Зависимость времени выравнивания τ от η/T (Пз/К): (а) триацетин; (б) глицерин.

Сравним эти результаты с выражением

$$\lg \tau = \lg \left(\frac{ba^2}{2k} \right) + \lg \left(\frac{\eta}{T} \right),$$

полученным путем логарифмирования формулы (9). Линейный характер графиков означает, что отношение $ba^2/(2k)$ является постоянным, следовательно, и размер кластеров a глицерина и триацетина не изменяется в пределах указанных выше температур.

Их размеры можно оценить по отрезкам, отсекаемым графиками на оси ординат. На рис. 3(а) $\lg(ba^2/(2k)) = 4.43$ и на 3(б) – 4.28. Постоянная b определяется с помощью формулы (8) из коэффициента диффузии D , взятого при выбранной температуре.

Литературные данные [12] для глицерина с водой при 10 °С дают $0.63 \cdot 10^{-9}$ м²/с, а наши измерения при смешивании триацетина с ацетоном при 18 °С $D = 0.70 \cdot 10^{-9}$ м²/с. Радиус кластеров в глицерине $a = 1.26$ нм, что согласуется с прежними оценками [1, 5], а в триацетине равен 1.19 нм.

Поскольку величина a не изменяется, то понятно, почему на рис. 2 отношение Ландау–Плачека линейно зависит от $(\Delta K)^2$, или что то же самое, от квадрата концентрации кластеров, как того требует выражение (7).

Таким образом, наблюдаемую на опыте температурную зависимость ОЛП можно объяснить с точки зрения предположения о двухкомпонентном строении вязкой жидкости. Однако провести полный расчёт величины $J_c/(2J_{\text{МВ}})$ подобно тому, как это сделано для акустических характеристик, сейчас нет возможности – требуется анализ спектра рассеянного света вязкими средами в зависимости от ряда параметров, включая модуль сдвига, размер кластеров и др.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] М. А. Исакович, И. А. Чабан, ЖЭТФ **50**(5), 1343 (1966).
- [2] С. В. Кривохижа, Труды ФИАН **72**, 3 (1974).
- [3] Л. И. Сабиров, Труды ФИАН **72**, 107 (1974).
- [4] G. S. Knolman and A. S. Hamamoto, J. Chem. Phys. **47**, 12 (1967).
- [5] Г. И. Зайцев, С. В. Кривохижа, Л. Л. Чайков, Краткие сообщения по физике **42**(10), 3 (2015).
- [6] V. A. Popova, N. V. Surovtsev, The Journal of Chem. Phys. Oct. 7; **135**(13):134510 (2011).
- [7] T. Bryk, J. F. Wax, The Journal of Chemical Physics **135**, 154510 (2011).
- [8] T. Bryk, G. Ruocco, and T. Scopigno, The Journal of Chemical Physics **138**, 034502 (2013).
- [9] И. Л. Фабелинский, ДАН СССР **106**(5), 822 (1956). (И. Л. Фабелинский, *Избранные труды*, Т. 1 (М., Физматлит, 2005)).
- [10] Т.С. Величкина и др., Письма в ЖЭТФ **24**(3), 174 (1976).
- [11] Т. С. Величкина, Труды ФИАН **9**, 59 (1958).
- [12] *Физические величины*: Справочник А. П. Баби́чев и др. (М., Энергоатомиздат, 1991).

Поступила в редакцию 25 октября 2017 г.