

РАЗЛИЧИЕ В ПОВЕДЕНИИ ПРЕДЕЛЬНЫХ УПРУГИХ МОДУЛЕЙ В СИЛЬНОВЯЗКИХ ЖИДКОСТЯХ С РАЗНОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ МОЛЕКУЛ

К. В. Коваленко^{a*}, С. В. Кривохижа^{a**}, **И. А. Чабан**^b

^a Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук
119991, Москва, Россия

^b Акустический институт им. Н. Н. Андреева
117036, Москва, Россия

Поступила в редакцию 26 июня 2008 г.

Обсуждается экспериментально обнаруженное различие в поведении высокочастотного и низкочастотного предельных упругих модулей в легко переохлаждающихся и стеклющихся сильновязких жидкостях с практически сферическими (изотропными) и вытянутыми (анизотропными) молекулами. Показано, что это различие связано с флуктуациями тензора анизотропии. Дано объяснение наблюдавшейся характерной температурной зависимости времени релаксации тензора анизотропии, а также объяснение причины линейной зависимости предельных упругих модулей от температуры в таких жидкостях.

PACS: 43.35.+d, 61.20.Gy, 62.10.+s, 43.35.Fj

1. ВВЕДЕНИЕ

Сильновязкие (легко переохлаждающиеся и стеклющиеся) жидкости охватывают широкий круг веществ, интерес к которым не ослабевает год от года. Это связано как со стремлением глубже понять физику жидкого и стеклообразного состояний, так и с бурным развитием в последнее время кластерных представлений, имеющих к ним прямое отношение. Диапазон практического использования этого класса веществ очень широк: от разнообразных материалов для строительных работ до запоминающих устройств, что также стимулирует их изучение. Одним из наиболее информативных методов является исследование особенностей распространения в них волн различных типов.

Распространение звуковых продольных и сдвиговых волн различной частоты и электромагнитных волн в сильновязких жидкостях имеет целый ряд характерных особенностей. Перечислим основные из них [1, 2].

1. Скорость распространения звука v и его коэффициент поглощения δ , отнесенный к частоте, прак-

тически одинаково зависят от частоты звука ω и от вязкости η в случае различных вязких жидкостей, так что эти характеристики можно считать зависящими от $\omega\eta$ или от безразмерного параметра $\omega\tau$, где τ — характерное время релаксации, пропорциональное вязкости.

2. Для каждой температуры имеются предельные низкочастотные и предельные высокочастотные значения скорости звука v_0 и v_∞ и, соответственно, предельные значения упругих модулей $K_0 = \rho v_0^2$ и $K_\infty = \rho v_\infty^2$, где ρ — плотность. Из эксперимента следует, что зависимости $K_0(T)$ и $K_\infty(T)$ имеют вид прямых линий. Разность между v_∞ и значением v скорости звука при некоторой частоте ω асимптотически убывает как $(\omega\tau)^{-1/2}$ с ростом $\omega\tau$, в отличие от результата релаксационной теории [3], которая дает закон убывания $(\omega\tau)^{-2}$ и хорошо описывает распространение звука в маловязких жидкостях типа бензола.

3. На малых частотах коэффициент поглощения, отнесенный к частоте, δ/ω , пропорционален $\omega\tau$, как и для случая применимости релаксационной теории, но при высоких частотах эта величина убывает как $(\omega\tau)^{-1/2}$, в то время как релаксационная теория приводит к убыванию по закону $(\omega\tau)^{-1}$.

*E-mail: koval@sci.lebedev.ru

**E-mail: skrivokh@sci.lebedev.ru

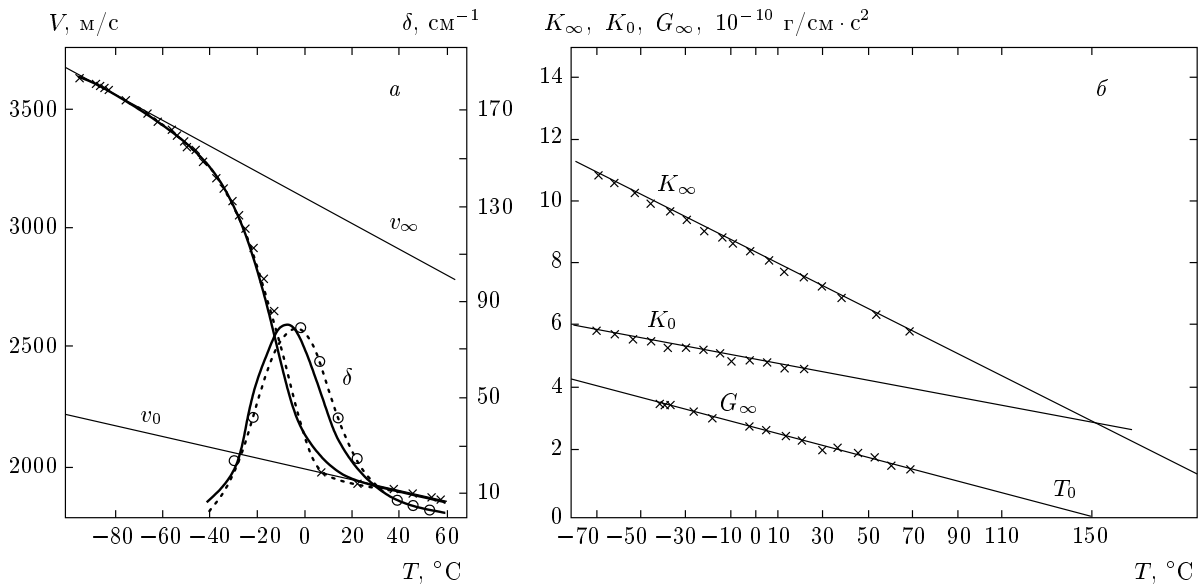


Рис. 1. а) Температурные зависимости скорости v (x) и коэффициента поглощения δ (o) ультразвука частоты 22.3 МГц в глицерине. Расчет по упрощенным формулам — сплошные линии, по уточненным формулам — пунктирные. Рисунок взят из работы [6]. б) Температурные зависимости предельных модулей упругости K_∞ , K_0 и модуля сдвига G_∞ в глицерине

4. Максимальное значение δ лежит на кривой дисперсии в ее начале, а не в середине, как это имеет место для случаев релаксационной теории. График зависимости от $\omega\tau$ коэффициента поглощения звука в сильновязких жидкостях значительно шире, чем в маловязких, таких как бензол (релаксационный случай).

5. Во всей дисперсионной области величина $(v^2 - v_0^2)/(v_\infty^2 - v^2)$ прямо пропорциональна $\omega\tau$, в то время как для релаксационного случая (при малой дисперсии) эта величина пропорциональна $(\omega\tau)^2$.

Типичная картина температурной зависимости скорости распространения и коэффициента поглощения гиперзвука в сильновязкой жидкости может быть рассмотрена на примере глицерина (рис. 1). Все перечисленные экспериментальные особенности, отраженные также на этом рисунке, формулами релаксационной теории не описываются. Для подгонки результатов эксперимента к релаксационной теории вводились спектры времен релаксации [4], причем спектры, используемые для описания распространения продольных и сдвиговых волн, могли быть различными.

Эти особенности удалось описать, используя формулы нелокальной диффузионной теории распространения волн в сильновязких жидкостях [2]. Основное предположение данной теории состоит в следующем. Сильновязкая жидкость является ми-

кронеоднородной двухкомпонентной средой, компоненты которой, помимо давления и температуры, характеризуются еще некоторой величиной ξ . Равновесное значение ξ меняется различным образом при изменении давления в этих компонентах и принимает значение ξ_1 в первой компоненте и ξ_2 — во второй. В первой компоненте ξ_1 является еще одной (помимо температуры и давления) независимой термодинамической переменной. Ее равновесное значение при давлении p_0 равно ξ_1^{00} . При изменении давления на величину p равновесное значение ξ_1^0 будет меняться. Оно будет равно $\xi_1^0 = \xi_1^{00} + p(\partial\xi^{00}/\partial p)$. При быстром изменении давления фактическое значение ξ_1 не будет успевать принимать равновесное значение и будет отличаться от него на величину $\xi_1' = \xi_1 - \xi_1^0$. Во второй компоненте величина ξ_2 независимой термодинамической переменной не является. Отклонение фактического значения ξ_2 от равновесного значения ξ_2^0 обозначим $\xi_2' = \xi_2 - \xi_2^0$. Если значения ξ_1' и ξ_2' между компонентами различны, начинается выравнивание этих величин, происходящее по диффузионному закону. Запаздывание этого выравнивания относительно изменения давления приводит к дисперсии скорости и к аномальному поглощению звука.

Под первой и второй компонентами при молекулярной трактовке понимались упорядоченная (кластеры) и неупорядоченная компоненты, а под ξ — концентрация дырок по Френкелю [5]. Дырка —

это свободный объем, в который может перескочить одна молекула. Характерное время диффузионного выравнивания между компонентами равно $\tau = a^2/2D$ (a — радиус упорядоченной области). Под D надо понимать коэффициент диффузии дырок. Согласно теории [2] разность $K_\infty - K_0$ пропорциональна относительному объему, занятому упорядоченными областями, откуда следует, что температура, при которой пересекаются температурные зависимости предельных упругих модулей, является температурой исчезновения (появления) упорядоченных областей в жидкости (рис. 1б).

При сравнении расчетов, выполненных по формулам нелокальной теории, построенной на основании такой модели, с экспериментальными данными использовались только известные из экспериментов величины. Никаких свободных параметров не вводилось. Согласие расчетов для случая распространения продольных ультра- и гиперзвуковых волн даже с использованием формул упрощенного варианта теории без учета модуля сдвига было неплохое. В результате формулы нелокальной диффузионной теории описали обширный экспериментальный материал по распространению звуковых, сдвиговых и электромагнитных волн в большом числе сильновязких жидкостей [2]. В качестве примера на рис. 1а, взятом из работы [6], показано сравнение результатов теории и эксперимента для глицерина.

Возвращаясь к работам [1, 2] по прошествии многих лет и используя новые данные, полученные при исследовании распространения звука в сильновязких жидкостях, мы поставили целью рассмотреть новые экспериментальные результаты, полученные в последнее время, и а) обсудить экспериментально обнаруженное различие в поведении сильновязких жидкостей с практически изотропными молекулами и с анизотропными молекулами; б) объяснить причины появления наблюдавшейся необычной характерной температурной зависимости времени релаксации флуктуаций тензора анизотропии; в) объяснить причины экспериментально наблюдаемой линейной зависимости предельных упругих модулей от температуры.

2. НОВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И НОВАЯ КАРТИНА ЯВЛЕНИЯ

2.1. Существование двух фаз в сильновязких жидкостях

Первая серия новых результатов была получена при изучении распространения гиперзвука вблизи

малых замкнутых областей расслаивания в критическом растворе гваякол–глицерин [7] с примерно равными концентрациями компонент, представляющем собой сильновязкую жидкость с рядом особенностей, характерных, с одной стороны, для сильновязких жидкостей¹⁾, с другой — для критических растворов²⁾. Варьируя в эксперименте концентрацию малой добавки, удавалось менять размер замкнутых областей расслаивания от 0 до 40 °С. В работе [8] в результате анализа экспериментальных данных по распространению гиперзвука вблизи замкнутых областей расслаивания, вблизи двойной критической точки и вблизи особых точек, было обнаружено, что наблюдающиеся не критические особенности распространения звука удается объяснить существованием двух различных не критических жидких фаз в этом растворе как в сильновязкой жидкости с температурой перехода T_0 (не критический переход первая жидкая фаза — вторая жидкая фаза). В данном растворе оказалось, что температура T_0 совпадает с температурой центров замкнутых областей расслаивания, с двойной критической точкой, с особыми точками и равна 62.5 °С [8].

Физическая картина процессов, протекающих в таком сильновязком растворе, состоит в следующем. В жидкой фазе I ниже температуры T_0 (будем ее называть френкелевской) молекулы находятся в потенциальных ямах с глубиной, превышающей тепловую энергию, в жидкой фазе II выше T_0 (в газоподобной фазе) тепловая энергия оказывается больше глубины потенциальных ям. В нижней критической точке термодинамический потенциал жидкой фазы I равен термодинамическому потенциалу расслоившегося раствора. В верхней критической точке оказываются равными термодинамический потенциал жидкой фазы II и термодинамический потенциал расслоившегося раствора. Только во френкелевской фазе (в жидкой фазе I) может существовать высококачественный модуль сдвига и могут образовываться упорядоченные области (кластеры). Наблюдавшийся в эксперименте широкий купол коэффициента поглощения гиперзвука в окрестности T_0 удалось объяснить вкладом, связанным с флуктуациями параметра порядка [8], соответствующего переходу раствора из жидкой фазы I в жидкую фазу II. При рассмот-

¹⁾ Возвращаясь к уже опубликованным рассуждениям [8], мы хотим провести единую логическую линию в объяснении ряда экспериментальных результатов, полученных ранее и совсем недавно.

²⁾ На обсуждении особенностей, связанных с критическими явлениями в этом растворе, в данной статье мы останавливаться не будем [9].

рении такой картины явления также получили объяснение различия в температурных коэффициентах скорости гиперзвука по разные стороны от T_0 и ряд других эффектов [8]. Для дальнейшего изложения важно подчеркнуть, что эксперимент [7, 10] указывает на существование двух различных жидких фаз, не связанных с критическими явлениями в этом растворе, состоящем из двух сильновязких жидкостей и, как следствие этого, представляющем собой типичную сильновязкую жидкость (см. разд. 1).

Возможность существования нескольких жидких фаз в жидкости оставалось долгое время спорным вопросом. По-видимому, теоретическое описание экспериментальных результатов, приведенное в работе [8] с использованием представления о существовании двух жидких фаз в сильновязкой жидкости, и является в данном случае подтверждением их существования. Подчеркнем во избежание недоразумений, что жидкости, рассматриваемые в данной работе, жидкими кристаллами не являются, а фазовый переход, о котором идет речь, не является критическим фазовым переходом расслаивания раствора, образующим критическую точку, а является другим структурным фазовым переходом в жидкости.

2.2. Поведение предельных упругих модулей в сильновязких жидкостях с различной анизотропией молекул

Вторая серия новых экспериментальных результатов относится к поведению предельных упругих модулей в различных сильновязких жидкостях. График зависимости упругого модуля $K = \rho v^2$ от температуры T в сильновязких жидкостях можно разбить на три области. При низких температурах (при $\omega\tau \gg 1$) имеется область линейной зависимости K от температуры. Эта зависимость и ее экстраполяция на более высокие температуры дает зависимость K_∞ от температуры. При высоких температурах (при $\omega\tau \ll 1$) также имеется область линейной зависимости K от температуры. Эта зависимость K и ее экстраполяция на более низкие температуры дает зависимость K_0 от температуры. Эксперименты по исследованию скорости распространения звука в сильновязких жидкостях, выполненные на различных частотах от инфразвука до гиперзвука, подтверждают правомерность такой экстраполяции K_0 и K_∞ . Между предельными зависимостями упругих модулей K_∞ и K_0 имеется область нелинейных переходов. В каждом конкретном случае такой переход имеет место при температуре, при кото-

рой величина $1/\tau$ равна частоте измерений в данном эксперименте. При разных частотах звука область нелинейного перехода находится в разных температурных интервалах. Для всех сильновязких жидкостей $dK_\infty/dT > dK_0/dT$ и поэтому прямые $K_\infty(T)$ и $K_0(T)$ пересекаются при некоторой температуре.

Такая картина имеет место в описанной выше типичной сильновязкой жидкости глицерине (рис. 1). В ней температура пересечения предельных упругих модулей равна 150°C [2], а температура кипения — 250°C . От температуры пересечения $T_0 = 150^\circ\text{C}$ до 250°C существует жидкая газоподобная фаза II, а от T_0 до температуры, близкой к температуре стеклования, существует другая жидкая фаза I — френкелевская, в которой существуют упорядоченные структуры (кластеры) [2]. Характерным для глицерина является то, что при переходе через температуру плавления (кристаллизации), равную $+18^\circ\text{C}$, при охлаждении особенностей в его поведении не наблюдается³⁾. На рис. 1б, взятом из работы [6], показано, что предельный модуль сдвига G_∞ в глицерине как функция температуры при экстраполяции в сторону высоких температур обращается в нуль тоже при температуре T_0 , равной 150°C .

Исследования распространения ультра- и гиперзвука в таких сильновязких жидкостях как 2-метилпентандиол-2,4 [11], 1,2-пропиленгликоль, триацетин [12] и в ряде других показали, что для них T_0 значительно выше температуры плавления (кристаллизации), как и в глицерине. Обратим внимание на то, что у глицерина и у перечисленных выше жидкостей молекулы близки к сферическим, т. е. изотропны.

С другой стороны, как было показано, в таких сильновязких жидкостях, как салол [13] и гваякол [14], а также в исследованном ранее в ультразвуковой области частот 1,3-бутандиоле [11] температура T_0 совпадает с температурой плавления (кристаллизации). При этом в этих сильновязких жидкостях обычно кристаллизации удается избежать либо увеличивая скорость охлаждения, либо заранее «приучая» образец к переохлаждению путем многократного повторения процесса переохлаждения–нагревания. И такое свойство оставаться в переохлажденном состоянии «приученная» жидкость может сохранять длительное время (годами), многократно проходя через температуру кристаллизации как в сторону нагревания, так и в сторону переохлаждения в процессе эксперимента, и не кри-

³⁾ Глицерин в кристаллическом состоянии существует, но получить его чрезвычайно трудно.

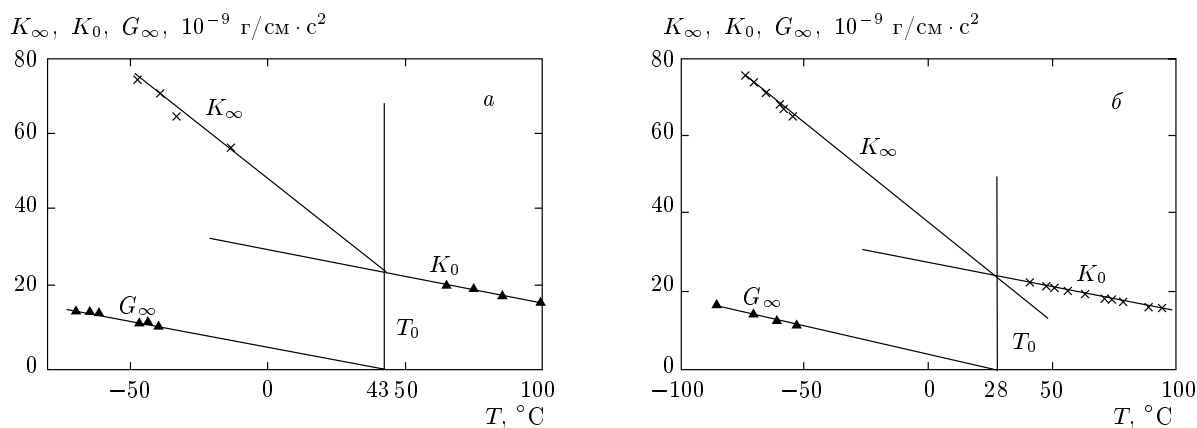


Рис. 2. Температурные зависимости предельных модулей упругости K_∞ , K_0 и модуля сдвига G_∞ в салоле (а) и глицероле (б)

сталлизоваться. Эти сильновязкие жидкости состоят из анизотропных молекул. Характерные температурные зависимости для салола и глицерола их предельных упругих модулей K_∞ и K_0 , а также G_∞ показаны на рис. 2. На рис. 2 видно, что в обоих случаях линии, соответствующие K_∞ и K_0 , пересекаются примерно при температуре плавления (кристаллизации) этих жидкостей, а G_∞ при этой температуре стремится к нулю.

Таким образом, надо признать следующий экспериментальный факт. Сильновязкие жидкости, состоящие из изотропных молекул, имеют температуру пересечения предельных упругих модулей, T_0 , значительно большую температуры плавления, и переходят во френкелевскую жидкую фазу без каких-либо трудностей, в то время как сильновязкие жидкости из анизотропных молекул имеют температуру T_0 , практически совпадающую с температурой кристаллизации (плавления), и требуют специальных ухищрений для переохлаждения без кристаллизации. Данные для T_0 , температур плавления и кипения сильновязких жидкостей представлены в таблице.

Отметим, что как в случае индивидуальных сильновязких жидкостей, так и в случае раствора глицерин-глицерин, состоящего из сильновязких жидкостей, предельные модули сдвига G_∞ , определенные из скорости распространения поперечного гиперзвука, линейно зависят от температуры и, так же как и в случае глицерина, обращаются в нуль вблизи T_0 , т. е. вблизи температуры описанного не критического фазового перехода (рис. 1, 2).

По-видимому, по близости температуры пересечения предельных модулей упругости к температу-

ре кристаллизации (плавления) можно судить о степени анизотропии молекул в данной жидкости.

3. ЛИНЕЙНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПРЕДЕЛЬНЫХ УПРУГИХ МОДУЛЕЙ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Как было отмечено в разд. 1, предельные упругие модули K_∞ и K_0 являются линейными функциями относительного объема, занятого упорядоченными областями φ . Их линейная зависимость от температуры является следствием линейной зависимости от температуры относительного объема, занятого упорядоченными областями. На этом свойстве φ строится, по существу, вся данная работа. Попытаемся объяснить причину такого поведения φ .

Изменение термодинамического потенциала Φ системы при фиксированном давлении равно $\Delta\Phi = -S\Delta T$, где S — энтропия. С другой стороны, изменение $\Delta\Phi$ с изменением температуры можно выразить следующим образом: $\Delta\Phi = (\phi_1 - \phi_2)V\Delta\varphi$, где ϕ_1 и ϕ_2 — термодинамические потенциалы на единицу объема соответственно в упорядоченных областях и в неупорядоченной жидкости, V — объем системы. Приравнявая эти выражения друг другу, находим

$$\Delta\varphi/\Delta T = -S/V(\phi_1 - \phi_2).$$

Энтропия неупорядоченной жидкости (на единицу объема) много больше соответствующей энтропии в упорядоченной области, «плавающей» в неупорядоченной жидкости той же фазы, поэтому можно считать, что S изменяется пропорционально $1 - \varphi$. При сравнительно небольшом φ энтропия S оказы-

Таблица

Вещество	T_0 , °C	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C
Глицерин	150	18	290
Гваякол	28 ± 3	28,5	205
Салол	42 ± 3	40–44	173 при 12 мм рт. ст.
Триацетин	42 ± 4	3–4	288
1,3-бутандиол	56 ± 4	–54	204
2-метилпентандиол-2,4	25 ± 4	–40	196
1,2-пропиленгликоль	$-20 \pm 2,5$	–60	187

вается слабо изменяющейся в зависимости от температуры величиной. Разность $\varphi_1 - \varphi_2$ можно представить в виде

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \mu(\rho_1 - \rho_2)/m,$$

где μ — химический потенциал, m — масса молекулы, ρ_1 и ρ_2 — плотности упорядоченной области и неупорядоченной области жидкости. Разность $\rho_1 - \rho_2$ будет равна постоянной плюс небольшая линейная по температуре добавка, которой можно пренебречь. Таким образом оказывается, что $\Delta\varphi/\Delta T \approx \text{const}$ и, следовательно, φ — линейная функция температуры. Соответственно, линейными функциями являются и предельные упругие модули. Эта линейность может нарушаться только в ближайшей окрестности T_0 .

4. ФЛУКТУАЦИИ АНИЗОТРОПИИ В СИЛЬНОВЯЗКИХ ЖИДКОСТЯХ

Как было отмечено в разд. 2, экспериментально удалось установить следующий факт. Сильновязкие жидкости из изотропных молекул имеют температуру пересечения предельных упругих модулей T_0 , значительно большую температуры кристаллизации (плавления), в то время как сильновязкие жидкости из анизотропных молекул имеют T_0 , практически совпадающую с температурой кристаллизации (плавления). Это различие, как будет показано ниже, связано с флуктуациями тензора анизотропии.

Если молекула анизотропна (имеет вытянутую, эллипсоидообразную) форму, то степень упорядоченности ориентаций молекул удобно характеризовать тензором анизотропии ξ_{ik} ,

$$\xi_{ik} = 1.5 (\langle n_i n_k \rangle - (1/3)\delta_{ik}). \quad (1)$$

Здесь n_i и n_k — проекции на оси декартовой системы координат единичного вектора \mathbf{n} , направленного вдоль «длинной оси» молекулы, δ_{ik} — символ Кронекера, $\langle \rangle$ означает усреднение по ближайшему окружению рассматриваемой молекулы, точнее, по объему $(4/3)\pi r^3$, где r — радиус корреляции ориентаций молекул. Чертой сверху будем далее обозначать усреднение по всему объему рассматриваемой системы. Для изотропных молекул (близких по форме к сферическим), направляя \mathbf{n} по одной из осей молекулы, получаем $\xi_{ik} = 0$ и $\overline{\xi_{im}\xi_{mi}} = 0$, поскольку для них все направления равноправны. Повторяющийся индекс всюду предполагает суммирование по нему.

Для анизотропных (вытянутых) молекул тензор ξ_{ik} также равен нулю. Только в случае жидких кристаллов, которые мы здесь не рассматриваем, тензор ξ_{ik} отличен от нуля. С другой стороны, величина $\overline{\xi_{im}\xi_{mi}}$ в рассматриваемых жидкостях может не быть равной нулю. Это возможно, если есть корреляция в ориентации молекул в объемах радиусом r , хотя для соседних таких объемов корреляция отсутствует. Таким образом, наряду с параметром ξ , характеризующим степень порядка в расположении молекул в упорядоченной области, мы вводим параметр ξ_{im} , характеризующий степень упорядочения в ориентации молекул.

Вблизи T_0 тензор ξ_{im} проявляется как флуктуация. Термодинамический потенциал с учетом флуктуаций тензора анизотропии для жидкостей из анизотропных (вытянутых) молекул будет иметь следующий вид, типичный для фазовых переходов первого рода, близких ко второму:

$$\Phi = \Phi_0 + AL \int_V \xi_{im} \xi_{mi} dV, \quad (2)$$

где Φ_0 — часть термодинамического потенциала, не зависящая от тензора анизотропии, а A и L — некоторые коэффициенты. Поскольку в салоле и гваяколе при приближении температуры T к T_0 со стороны высоких температур наблюдается стремление к кристаллизации, вблизи T_0 флуктуации тензора анизотропии должны усиливаться. Однако эту область приходится проходить быстро, чтобы избежать кристаллизации. Это приводит к тому, что растущие флуктуации анизотропии в газоподобной фазе вблизи T_0 не наблюдаются. При переходе из френкелевской фазы в газоподобную никакие ухищрения не нужны, поскольку времена релаксации велики и эта фаза отделена от кристаллической потенциальным барьером. Система переходит в газоподобную фазу без внешнего вмешательства, и вблизи T_0 должны наблюдаться растущие флуктуации анизотропии. В связи с этим при $T \rightarrow T_0$ со стороны низких температур коэффициент A должен иметь следующий вид, типичный для фазовых переходов первого рода, близких ко второму, аналогичный использованному вблизи T_0 (при переходе френкелевской фазы в газоподобную) в работе [7]:

$$A = A_0(T_0 - T + d), \quad (3)$$

где A_0 и d — не зависящие от температуры положительные коэффициенты, $T < T_0$. Поскольку в правой части (2) второе слагаемое вызвано флуктуациями, оно в среднем порядка $k_B T$, где k_B — постоянная Больцмана. Из этого следует, что

$$\overline{\xi_{im} \xi_{mi}} = k_B T / A_0(T_0 - T + d)V. \quad (4)$$

Взяв диссипативную функцию R в виде

$$R = L \int_V \xi_{im} \dot{\xi}_{mi} dV,$$

где коэффициент L должен быть пропорционален вязкости, и дифференцируя Φ по ξ_{mi} , и R по $\dot{\xi}_{mi}$, получим следующее уравнение движения для ξ_{im} :

$$\dot{\xi}_{im} = -(1/\tau_1)\xi_{im}, \quad (5)$$

где время релаксации τ_1 равно

$$\tau_1 = L/A_0(T_0 - T + d) \sim \eta_1/(T_0 - T + d). \quad (6)$$

Здесь η_1 — вязкость рассматриваемой жидкости. Время релаксации τ_1 увеличивается по мере приближения T к T_0 за счет знаменателя, но уменьшается

за счет числителя. В целом оно должно увеличиваться. Под η_1 в формуле (6) следует понимать величину, учитывающую все потери, связанные с сопротивлением среды.

Если молекула имеет вытянутую форму, такую что ее сечение плоскостью, перпендикулярной «длинной оси» имеет не вид круга, а вид эллипса, то, направляя единичный вектор \mathbf{m} по длинной оси этого второго эллипса, можно ввести второй тензор анизотропии

$$\zeta_{ik} = 1.5 (\langle m_i m_k \rangle - (1/3)\delta_{ik}).$$

Ось вдоль \mathbf{m} , естественно, будем считать короче оси вдоль \mathbf{n} . Поскольку векторы \mathbf{m} и \mathbf{n} взаимно перпендикулярны, то $\mathbf{n} \cdot \mathbf{m} = n_i m_i = 0$, что является дополнительным условием, налагаемым на \mathbf{m} . Заметим, что для рассматриваемых вытянутых молекул существует не более двух тензоров анизотропии. С этим вторым тензором анизотропии связано второе крыло линии Рэлея. Интенсивность света, рассеянного на флуктуациях тензора ζ_{ik} , будет значительно меньше интенсивности света, рассеянного на флуктуациях тензора ξ_{ik} , поскольку с ним будет связано меньшее изменение диэлектрической постоянной. Поэтому второе крыло будет значительно слабее первого. Время релаксации для ζ_{ik} будет определяться выражением, подобным (6), но вязкость η_1 в нем должна быть заменена на меньшую вязкость, так как вклад, связанный с сопротивлением среды, в этом случае меньше, поскольку меньше «длина оси». Соответственно, ширина этого второго крыла будет больше. Именно такая ситуация наблюдается в эксперименте [15]. В дальнейшем мы ограничимся рассмотрением более интенсивного узкого крыла. Заметим, что в работах [16, 17] дано иное объяснение появлению двух контуров: узкий контур объяснялся вращательным движением молекул, а широкий — колебательным движением.

Рассмотрим поведение узкого контура при температуре T , стремящейся к T_0 со стороны низких температур. В работе [15] было измерено время релаксации τ_1 для этого контура в салоле в интервале температур от -10°C до 80°C . На рис. 3 показаны экспериментальные точки для приведенного времени $\tau^* = \tau_1 T / \eta_1$, взятые из работы [15]. При температурах выше $T_0 = 315\text{ K}$ — температуры пересечения предельных упругих модулей, полученной в работе [15], — τ^* практически не зависит от температуры. При температурах ниже T_0 время τ^* быстро уменьшается с понижением температуры. Причина этого до сих пор оставалась невыясненной. Аналогично ведет себя τ^* и в гваяколе [18].

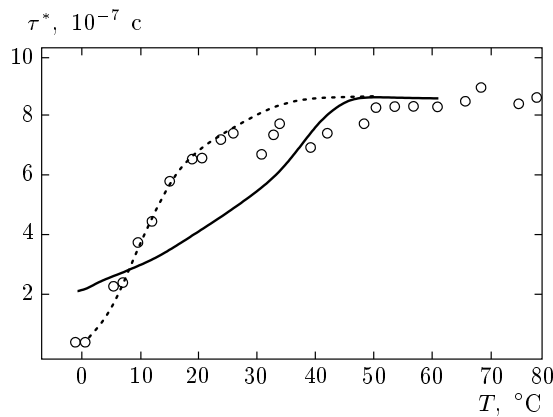


Рис. 3. Температурные зависимости приведенного времени релаксации анизотропии в салоле: \circ — экспериментальные точки, сплошная кривая — расчет по формуле (6) при совмещении расчетного τ^* с экспериментальной величиной при $T = T_0$, $d = 20$

Согласно формуле (6),

$$\tau^* = CT / (T_0 - T + d),$$

где C — некоторая постоянная. Выберем C так, чтобы τ^* совпало с экспериментальным значением, равным 8.5, при T_0 . Значение d выберем равным 20°C . При этом из (6) следует следующая расчетная формула для τ^* :

$$\tau^* = 170 T / T_0 (T_0 - T + 20).$$

На рис. 3 сплошной линией показана эта зависимость τ^* от температуры при $T < T_0$. Она в рамках точности совпадает с экспериментальной зависимостью. При $T > T_0$, в соответствии с формулой Стокса–Эйнштейна–Дебая, не учитывающей корреляцию в ориентации молекул, $\tau_1 = 4\pi b^3 \eta_1 / 3k_B T$, где b — эффективный радиус молекулы, τ^* оказывается не зависящей от температуры. Таким образом, полученная кривая качественно описывает температурную зависимость τ^* . Так удастся объяснить экспериментально наблюдаемое уменьшение τ^* при понижении температуры и проверить справедливость выражения (6) для τ_1 , следующего из выражений (2), (3). Учет гистерезиса в процессе быстрого охлаждения–нагревания приведет к петле, образованной сплошной и пунктирной линиями на рис. 3.

Изменение термодинамического потенциала при фиксированном давлении равно $\Delta\Phi = -S\Delta T$, так что из соотношения (2), дифференцируя по температуре, находим следующее выражение для энтропии:

$$S = S_0 + A_0 L \int_V \xi_{im} \xi_{mi} dV = S_0 + A_0 V \overline{\xi_{im} \xi_{mi}}. \quad (7)$$

Здесь S_0 — часть энтропии, не связанная с флуктуациями тензора анизотропии. Подставляя сюда (4), получаем при $T < T_0$

$$S = S_0 + k_B T / (T_0 - T + d). \quad (8)$$

Поскольку теплоемкость при постоянном давлении C_p равна $T(dS/dT)_p$, из формулы (8) получаем

$$C_p = C_p^0 + [(T_0 - T + d)^{-1} + T(T_0 - T + d)^{-2}] k_B T. \quad (9)$$

Как следует из этого выражения, в жидкостях из анизотропных (вытянутых) молекул должен наблюдаться рост теплоемкости при $T \rightarrow T_0$ со стороны низких температур. Интересно было бы это проверить.

Попробуем теперь качественно ответить на вопрос, почему в салоле температура пересечения предельных упругих модулей T_0 равна температуре кристаллизации T_{cr} , а в глицерине $T_0 \gg T_{cr}$ (имеются в виду жидкости типа салола и типа глицерина, т.е. из анизотропных и близких к изотропным молекулам). Начнем с салола. Энергию взаимодействия между молекулами в расчете на одну молекулу разделим на две части: энергию взаимодействия E_1 при хаотической ориентации молекул и энергию E_2 , связанную с упорядоченностью их ориентаций. При $T > T_{cr}$ энергия $|E_1|$ меньше $k_B T$ и $E_2 = 0$, так что упорядоченные области (кластеры) не возникают. При температуре T , близкой к T_{cr} , возникает достаточно быстро (в течение времени τ_0) упорядоченность в ориентации молекул и $|E_1 + E_2|$ оказывается больше тепловой энергии, что приводит к образованию кристаллического состояния. Если пройти область вблизи T_{cr} за время, меньшее τ_0 , то кристаллическое состояние не успеет образоваться. В этом случае образуется другое равновесное состояние. В неупорядоченной жидкости появляются упорядоченные области. В них молекулы будут ориентированы под небольшими углами друг к другу, что приведет к увеличению энергии взаимодействия между молекулами по сравнению с E_1 и она по модулю станет больше $k_B T$. В этом равновесном состоянии энтропия системы оказывается гораздо больше энтропии кристаллического состояния благодаря большой энтропии неупорядоченной жидкости. В результате термодинамический потенциал этого состояния оказывается близким к термодинамическому потенциалу кристалла. В этом состоянии (френкелевской фазе) существуют упорядоченные области (кластеры), размер которых растет с понижением температуры.

В глицерине ориентационная часть энергии взаимодействия мала, так что все определяется энергией E_1 . Уже при $T > T_0$ в нем флуктуационно возникают ассоциации молекул. С понижением температуры, при $T < T_0$, они превращаются в упорядоченные области. Тепловая энергия при этом оказывается меньше глубины потенциальных ям, в которых они находятся. В таком состоянии глицерин проходит через точку T_{cr} , не замечая. (Чистый индивидуальный глицерин практически невозможно закристаллизовать.)

5. ПОВЕДЕНИЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ МОДУЛЕЙ В ЖИДКОСТЯХ С ВЫТЯНУТЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

Если всю систему подвергнуть всестороннему сжатию — увеличить внешнее давление, то должна измениться величина A в выражении (2). Ее изменение скорее всего будет происходить вследствие изменения T_0 , так что

$$\frac{dA}{dp} = \frac{dA}{dT_0} \frac{dT_0}{dp} = A_0 \frac{dT_0}{dp}.$$

Дифференцируя (2) по давлению, найдем объем системы:

$$V = V_0 + A_0 \frac{dT_0}{dp} L \int_V \xi_{im} \xi_{mi} dV, \quad (10)$$

или, подставляя для $\overline{\xi_{im} \xi_{mi}}$ выражение (4):

$$V = V_0 + \frac{dT_0}{dp} \frac{k_B T V}{T_0 - T + d}. \quad (11)$$

Для сжимаемости β из формулы (11) получаем следующее выражение:

$$\beta = \frac{dV_0}{dp} \frac{1}{V} + \frac{d^2 T_0}{dp^2} \frac{k_B T}{T_0 - T + d} - \left(\frac{dT_0}{dp} \right)^2 \frac{k_B T}{(T_0 - T + d)^2}. \quad (12)$$

Из него находим

$$K_\infty = \left[\beta_\infty + \frac{d^2 T_0}{dp^2} \frac{k_B T}{T_0 - T + d} - \left(\frac{dT_0}{dp} \right)^2 \frac{k_B T}{(T_0 - T + d)^2} \right]^{-1}, \quad (13)$$

$$K_0 = \left[\beta_0 + \frac{d^2 T_0}{dp^2} \frac{k_B T}{T_0 - T + d} - \left(\frac{dT_0}{dp} \right)^2 \frac{k_B T}{(T_0 - T + d)^2} \right]^{-1}. \quad (14)$$

Считая, что добавки к β_∞ и β_0 малы по сравнению с самими этими величинами, находим

$$K_\infty - K_0 = (K'_\infty - K'_0) \left\{ 1 - \left[\frac{d^2 T_0}{dp^2} \frac{k_B T}{T_0 - T + d} - \left(\frac{dT_0}{dp} \right)^2 \frac{k_B T}{(T_0 - T + d)^2} \right] (K'_\infty + K'_0) \right\}. \quad (15)$$

Здесь штрихами обозначены соответствующие модули без учета анизотропии. Разность $K'_\infty - K'_0$ пропорциональна относительному объему, занятому упорядоченными областями φ , поэтому и разность $K'_\infty - K'_0$ остается пропорциональной φ . Присутствие дополнительных слагаемых в квадратных скобках в правой части (15) будет нарушать линейную зависимость от температуры предельных упругих модулей вблизи T_0 , если эти слагаемые не слишком малы.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Жидкости, которые ранее мы называли общим термином сильновязкие (легко переохлаждающиеся), как показано в работе [13] и в настоящей работе, подразделяются на два класса. К первому классу относятся жидкости из почти сферических молекул и растворы, одна из компонент которых состоит из почти сферических молекул. Эти жидкости, как было показано ранее, имеют две жидкие фазы, френкелевскую и газоподобную, переход между которыми при охлаждении происходит автоматически и температура перехода T_0 оказывается значительно выше температуры кристаллизации, которую жидкость проходит, не замечая ее. Переход между этими фазами приводит к изменению температурного коэффициента скорости гиперзвука, к появлению максимума коэффициента поглощения гиперзвука и другим типичным явлениям при фазовых переходах первого рода, близких ко второму. Ко второму классу, на котором мы и акцентируем внимание в данной работе, относятся жидкости из достаточно вытянутых (анизотропных) молекул. В отличие от первого класса, в них переход из газоподобной фазы во френкелевскую происходит лишь при определенных дополнительных усилиях: быстром охлаждении или «приучении» путем многократного повторения про-

цесса переохлаждение–нагрев. Температура пересечения предельных упругих модулей в них оказалась практически совпадающей с температурой плавления (кристаллизации). Это различие, как показано, связано с флуктуациями тензора анизотропии. Рассмотрено поведение времени релаксации этого тензора при изменении температуры в этом классе жидкостей. Удалось объяснить наблюдавшееся резкое уменьшение этого времени при охлаждении в салоле и гваяколе, которое долгое время оставалось непонятым. Получены выражения для предельных упругих модулей в этом классе жидкостей.

В тех и других жидкостях предельные упругие модули во френкелевской фазе являются линейными функциями температуры. Причина такого поведения приведена в статье. Точка пересечения упругих модулей является температурой, при которой исчезают упорядоченные области во френкелевской фазе и жидкость переходит в газоподобную фазу. Сравнение этой температуры с температурой кристаллизации и кипения приведено в таблице для ряда сильновязких жидкостей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 06-02-16196).

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Кривохижа, И. Л. Фабелинский, ЖЭТФ **50**, 3 (1966).
2. М. А. Исакович, И. А. Чабан, ЖЭТФ **50**, 1343 (1966).
3. М. И. Мандельштам, Л. А. Леонтович, ЖЭТФ **7**, 439 (1937).
4. К. I. Herzfeld and T. A. Litovitz, *Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves*, Acad. Press, New York, London (1959).
5. Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей*, Изд-во АН СССР, Москва (1945).
6. T. A. Litovitz and R. Piccerely, J. Acoust. Soc. Amer. **29**, 1009 (1957).
7. К. В. Коваленко, С. В. Кривохижа, И. Л. Фабелинский, Л. Л. Чайков, Письма в ЖЭТФ **58**, 395 (1993).
8. К. В. Коваленко, С. В. Кривохижа, И. А. Чабан, Л. Л. Чайков, ЖЭТФ **133**, 330 (2008).
9. С. В. Кривохижа, И. А. Чабан, Л. Л. Чайков, ЖЭТФ **127**, 623 (2005).
10. С. В. Кривохижа, И. Л. Фабелинский, Л. Л. Чайков, Акуст. ж. **47**, 238 (2001).
11. P. Meister et al., J. Appl. Phys. **31**, 122 (1960).
12. С. В. Кривохижа, Труды ФИАН **72**, 3 (1974).
13. К. В. Коваленко, С. В. Кривохижа, Кратк. сообщ. по физике ФИАН, вып. 3, 3 (2008).
14. К. В. Коваленко, С. В. Кривохижа, Кратк. сообщ. по физике ФИАН, вып. 7, 9 (2006).
15. К. В. Коваленко, С. В. Кривохижа, И. Л. Фабелинский, Письма в ЖЭТФ **60**, 854 (1994).
16. В. С. Старунов, ДАН СССР **153**, 1055 (1963).
17. И. Л. Фабелинский, *Молекулярное рассеяние света*, Наука, Москва (1965).
18. К. В. Коваленко, С. В. Кривохижа, Кратк. сообщ. по физике ФИАН, вып. 4, 3 (2007).