

## ИЗМЕРЕНИЕ ВРЕМЕНИ РЕЛАКСАЦИИ АНИЗОТРОПИИ В ЖИДКОСТЯХ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ИЗМЕНЕНИЯ ВЯЗКОСТИ

*К.В.Коваленко, С.В.Кривохижа, И.Л.Фабелинский*

*Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН*

*117924 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 16 ноября 1994 г.

Экспериментально показано, что выражение описывающее время релаксации анизотропии в жидкостях с малой вязкостью пропорциональное сдвиговой вязкости и обратнопропорциональное абсолютной температуре, не выполняется при больших вязкостях и расхождение может достигнуть нескольких порядков.

1. В первой количественной релаксационной теории спектра деполаризованного света, рассеянного в жидкостях [1], и в последующих теориях (см. обзор [2]) в качестве параметра входит  $\tau$ -время релаксации анизотропии.

Если принять дебаевскую модель, как это сделал Леонтович [1], то время релаксации дипольного момента  $\tau_D = 4\pi r^3 \eta / KT$  оказывается втрое больше времени релаксации анизотропии  $\tau$ :

$$\tau = 4\pi r^3 \eta / 3KT, \quad (1)$$

где  $r$  – радиус шарика<sup>1)</sup>,  $\eta$  – сдвиговая вязкость среды,  $T$  – абсолютная температура. Формула (1) того же происхождения, что и коэффициент поворотной диффузии  $D_r = KT/8\pi\eta r^3$  и, следовательно,  $\tau = 1/6D_r$ . Формулы для времени релаксации анизотропии  $\tau$ , строго говоря, справедливы только для макроскопического шарика, однако Эйнштейн [3] считает возможным сделать следующее замечание:

”Если допустить, что молекулы растворенного вещества приближенно имеют сферическую форму и велики по сравнению с молекулами растворителя, то уравнение  $R = 6\pi\eta r$  может быть применено к отдельным растворенным молекулам”, или что из  $D_r$  можно определять размер молекулы  $r$ .

Написанные выше формулы применялись с успехом и к отдельным молекулам не только для растворов, но и для индивидуальных жидкостей при малых вязкостях [4].

В формулу (1) входит существенная физическая величина – сдвиговая вязкость  $\eta$ . Величина  $\eta$  измеряется вискозиметрами и это именно та величина, которая входит в формулу (1). Она сильно зависит от температуры, но относительно ее роли в формуле (1) ничего не было сказано в работах по броуновскому движению [5]. Прямая пропорциональность времени релаксации анизотропии сдвиговой вязкости следует из релаксационной теории при малых  $\eta$ , из кинетической теории – через коэффициент диффузии  $D$ , из максвелловской схемы вязкость  $\eta = \tau\mu$  ( $\mu$  – модуль сдвига). Остается ли такая закономерность для любых величин вязкости?

<sup>1)</sup> Формула получена для поворотного броуновского движения частицы сферической формы, но она должна обладать оптической анизотропией, иначе в рассеянном свете не будет деполаризованного света.

Экспериментальное исследование спектра деполаризованного света, рассеянного в разных жидкостях, описывается по крайней мере двумя временами релаксации анизотропии  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , причем  $\tau_1 > \tau_2$  [2, 6, 7]. Опытное определение  $\tau_D$  и  $\tau_1$  показало, что для малых вязкостей эти величины хорошо описываются выражениями для  $\tau_D$  и  $\tau_1$  [4, 2, 7]. Для больших вязкостей дебаевская формула для  $\tau_D$  перестает описывать результаты опыта [8].

Цель настоящей работы состоит в том, чтобы экспериментально определить  $\tau = \tau_1$  в широком интервале измерения  $\eta$  в салоле и установить: следуют ли экспериментальные результаты закономерности, вытекающей из (1), а именно

$$\tau^* = \tau_1 \frac{T}{\eta} = \text{const.} \quad (2)$$

Здесь  $\tau_1$ ,  $T$  и  $\eta$  получены в независимых измерениях.

2. Спектры деполаризованного света, рассеянного в салоле в широком интервале изменения вязкости, получены, как уже описано в [9], на установке с пятипроходным интерферометром Фабри–Перо с областями дисперсии (свободная область спектра) 15; 7,5 и 6 Гц. Полуширина аппаратной функции  $\delta\nu = 65$  Мгц. Спектр регистрировался электронной системой DAS-1 фирмы "Burleigh", затем сигналы передавались на компьютер, где по специальной программе спектр обрабатывался так, чтобы извлечь истинное распределение интенсивности в спектре, которое затем использовалось для нахождения полуширины  $\delta\nu$ . Другие условия опыта те же, что и в [9]. Вязкость во всем температурном интервале взята из работы [10].

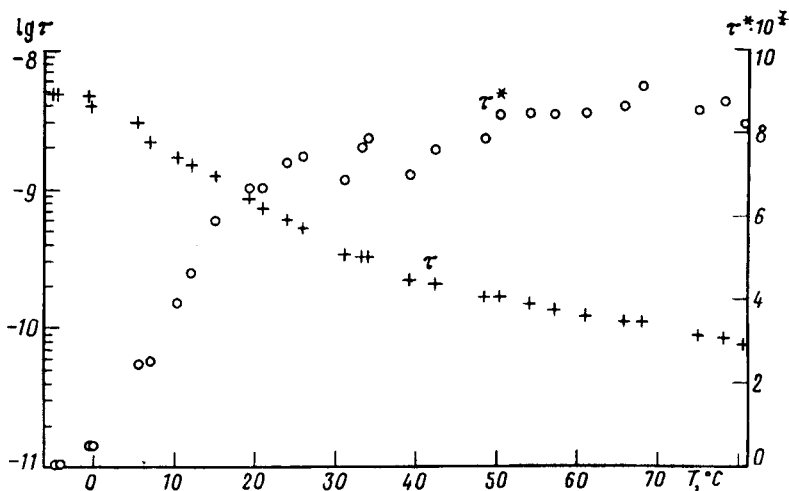
3. Результаты измерения и расчета помещены на рисунке. Непосредственно измеренные величины – температура  $T$ , вязкость  $\eta$  и полуширина центральной компоненты  $\delta\nu$  в спектре деполаризованного света, рассеянного в салоле при различной вязкости. Время релаксации  $\tau_1$  вычислено как обратная величина полуширины  $\delta\nu$  [2]. Приведенное время релаксации  $\tau^*$  вычислено по формуле (2), в которую входят названные выше величины.

На рисунке приведены температурные зависимости  $\tau_1$  и  $\tau^*$ . Отметим, что при больших вязкостях  $\delta\nu$  становится меньше аппаратной полуширины  $\delta\nu_a$  и поэтому определение  $\delta\nu = \tau_1^{-1}$  обременено большой погрешностью. Та же погрешность сказывается на величине  $\tau^*$ .

4. Вычисление времени релаксации определяемое формулой (1), представляет собой формальную процедуру, показывающую, что  $\tau_1$  во всем изучаемом интервале изменения вязкости лежит в пределах от  $10^{-10}$  до  $10^{-7}$  с, что несколько превосходит  $\tau_1$ , полученные для менее вязких жидкостей. Так для нитробензола при  $\eta = 2 \cdot 10^{-2}$  пуаз  $\eta_1 = 5 \cdot 10^{-11}$  с. [11].

Как это следует из рисунка, при малых вязкостях  $\tau^*$  только немного отступает от постоянства, но при больших вязкостях или температурах ниже  $20^\circ\text{C}$  отступление от закона (2) оказывается катастрофическим. До температуры  $-50^\circ\text{C}$   $\tau^*$  отступает от уровня  $\tau^* = \text{const}$  на четыре порядка, а при более низких температурах, когда  $\eta$  превосходит  $10^{10}$  пуаз, отступление будет гораздо большим.

Такое поведение  $\tau^*$  дает основание заключить, что (2) при больших вязкостях не выполняется даже качественно. Это означает, что теории, такие как теория Рытова [12] и другие теории, приводящие к тем же закономерностям  $\delta\nu = \tau_1^{-1}$ , хорошо описывают дублетную структуру спектра при малых вязкостях и совершенно не применимы для спектров деполаризованного рассеянного



Температурная зависимость времени релаксации анизотропии  $\tau$  и приведенного времени  $\tau^*$ . Имеющиеся экспериментальные данные показывают, что отклонения от закономерности, выраженной формулами (1) и (2), составляют четыре порядка, при увеличении вязкости расхождения существенно увеличатся

света в средах с большой вязкостью [13, 14] точно так же, как релаксационные теории с локальными производными не применимы к описанию акустических свойств вязких сред и стекол [2, 13, 15].

Из всей совокупности экспериментальных данных вытекает, что существующие теории с успехом применимы к маловязким средам и не пригодны к описанию сред с большой вязкостью.

Следует также обратить внимание на то, что предположение о возможности заменить макроскопический шарик молекулой при больших вязкостях, по-видимому, перестает оправдываться в действительности. Необходимы адекватные модели и теории аморфного состояния, которые позволили бы создать теории, описывающие оптические и акустические свойства таких сред.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 93-02-14279).

1. М.А.Леонтович, J. Phys. USSR 4, 499 (1941). Избранные труды, М.: Наука, 1985 г., с.271.
2. И.Л. Фабелинский, УФН 164, 897 (1994).
3. А.Еinstein, Zs.f.Electrochemie 14, 235 (1908).
4. П.Дебай. Полярные молекулы, Москва-Ленинград, Гос.НТИ, 1931 г.
5. А.Эйнштейн, М.Смолуховский, Брауновское движение, ОНТ, 1936 г.
6. И.Л.Фабелинский, Известия АН СССР, сер. физ. 9, 186 (1945).
7. И.Л.Фабелинский, Молекулярное рассеяние света, М.: Наука, 1965 г.
8. Д.И.Маш, Л.С.Маянц, И.Л.Фабелинский, ЖТФ 19, 1192 (1949).
9. К.В. Коваленко, С.В.Кривохижа, И.Л.Фабелинский, ДАН СССР 333, 603 (1993).
10. G.D.Enright and B.P.Stoicheff, J. of Chem. Phys. 64, 3658 (1976).
11. М.С.Песин, И.Л.Фабелинский, УФН 120, 273 (1976).
12. С.М.Рыгов, ЖЭТФ 58, 2154 (1970).
13. В.С.Старунов, И.Л.Фабелинский, ЖЭТФ 66, 1740 (1974).
14. С.Н.Wang and J.Zhang, J. Chem. Phys. 85, 794 (1986).
15. М.А.Исакович, И.А.Чабан, ЖЭТФ 50, 1343 (1966).