

## ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

## О макроскопической и молекулярной сдвиговой вязкости

И.Л. Фабелинский

*Приведен краткий обзор влияния макроскопической динамической сдвиговой вязкости, введенной Ньютоном, на вращающиеся в вязкой жидкости цилиндр и шар. Обсуждены некоторые формулы Стокса и их приближенный характер. Приведены формулы элементарной теории вязкости. Введено понятие молекулярной вязкости и показано, что в рамках определенной схемы коэффициент сдвиговой динамической молекулярной вязкости и его температурная зависимость могут быть получены из спектров деполяризованного молекулярного рассеяния света, дисперсии электромагнитных волн в жидкостях, состоящих из молекул с постоянным дипольным моментом, и др. В качестве примера приведены графики температурной зависимости молекулярной вязкости в салоле и о-торфениле. Дано качественное объяснение наблюдающейся картины.*

PACS numbers: 61.20.Gy, 61.25.Er, 66.20.+d

## Содержание

1. Введение (721).
  2. Вращающийся шар в вязкой среде (722).
  3. Обтекание шара вязкой жидкостью (722).
  4. Уравнение движения вязкой жидкости (723).
  5. Броуновское движение маленьких твердых шаров в вязкой жидкости (725).
  6. Элементы теории вязкости (727).
  7. Времена релаксации постоянного дипольного момента и анизотропии (729).
  8. Экспериментальное определение молекулярной вязкости (731).
- Список литературы (732).

## 1. Введение

Внутреннее трение, или вязкость, жидкости проявляется при движении тел внутри такой жидкости или при движении самой жидкости по трубам или каналам. В процессе движения вязкой жидкости происходит перенос количества движения, так же как в процессе теплопроводности происходит перенос энергии, а в процессе диффузии — перенос массы.

Все три явления переноса представляют собой существенные предметы исследования гидродинамики, термодинамики и кинетической теории материи соответственно и описываются однотипными уравнениями — типа уравнения Фурье.

Любые явления, развивающиеся с влиянием на них вязкости, становятся необратимыми.

И.Л. Фабелинский. Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 117924 Москва, Ленинский просп. 53  
Тел. (095) 135-24-11. Факс (095) 938-22-51  
E-mail: fabelins@sci.LPI.msk.su

Статья поступила 18 апреля 1997 г.

Внутреннее трение, или сдвиговая вязкость, впервые было введено в науку, насколько мне известно, Ньютоном в его знаменитой книге "Математические начала натуральной философии", первое издание которой увидело свет в 1686 г. [1]. Правда, Ньютон в "Началах" не пользовался современной терминологией — "внутреннее трение" или "вязкость", но именно это явление он имел в виду, когда говорил "недостаток скользкости".

В книге второй "Начал" в разделе IX "О круговом движении жидкости" в "Предположении" Ньютон пишет: "Спротивление происходит от недостатка скользкости жидкости, при прочих одинаковых условиях предполагается пропорциональным скорости, с которою частицы жидкости разделяются друг от друга". Совершенно очевидно, что "недостаток скользкости" — это и есть то, что мы теперь называем вязкостью. Из сказанного Ньютоном следует, что сила "сопротивления"

$$F = A\eta V, \quad (1)$$

где  $A$  — постоянная, а  $\eta$  — количественная мера "недостатка скользкости", или коэффициент динамической вязкости,  $V$  — линейная скорость.

Далее Ньютон в "Предположении LI теорема XXXIX" пишет следующее:

"Если в однородной и беспределной жидкости вращается равномерно около постоянной своей оси твердый бесконечно длинный цилиндр и жидкость приводится в движение единственно только этим натиском, причем всякая ее частица продолжает сохранять свое равномерное движение, то я утверждаю, что времена обращения частиц жидкости пропорциональны их расстоянию до оси цилиндра".

После этого следует такое рассуждение Ньютона: "Так как жидкость однородна, то взаимодействие слоев друг на друга (по предположению) будет пропорционально их перемещениям друг по другу и величине тех

поверхностей, по которым взаимодействия происходят. Если усилие, приложенное к выпуклой поверхности слоя, будет больше или меньше усилия, приложенного к вогнутой, то большее усилие будет преобладать, и движение слоя ускоряться или замедляться, ибо в каждом месте оно направлено или в сторону движения, или же в сторону противоположную.

Так как всякий слой сохраняет свое равномерное движение, то оба усилия должны быть между собою равны и направлены в противоположные стороны, но так как эти усилия пропорциональны поверхностям соприкосновения и их относительным друг к другу скоростям, то разности этих скоростей должны быть обратно пропорциональны расстояниям соответствующих слоев до оси".

Трудно поверить, но это факт, что Великий Ньютон допустил в этом рассуждении неточность (трудно сказать — ошибку), на которую указал Стокс [2], и он же ее исправил.

Дело в том, что под усилием Ньютон понимал силы трения, а следовало понимать момент силы трения. По Ньютону время оборота  $\tau = \tau_0 a / L$ , в действительности же, как показал Стокс [2],  $\tau = \tau_0 a^2 / L^2$ , где  $\tau_0$  — время оборота твердого цилиндра,  $a$  — его радиус, а  $L$  — расстояние от оси вращения твердого цилиндра до цилиндрического слоя жидкости.

Из рассуждений Ньютона и сформулированных им шести следствий [1] вытекает, что если два слоя жидкости, расположенных на расстоянии  $L$  и  $L + \Delta L$  от оси вращения твердого цилиндра радиуса  $a$  с поверхностью  $S$ , обладают разной скоростью, то в стационарном случае момент касательных сил  $M$ , действующих на цилиндрическую поверхность радиуса  $L$  на единицу длины поверхности, будет

$$M = 2\pi L^2 \eta \frac{dV}{dL}. \quad (2)$$

Если ввести угловую скорость  $\omega = V/L$ , то для  $M$  можно получить выражение

$$M = 2\pi L^2 \eta \frac{d\omega}{dL} L. \quad (3)$$

Жидкость, заключенная между двумя цилиндрическими поверхностями, обладает моментом количества движения, который при установившемся движении остается неизменным, и, следовательно, момент силы (3) не должен зависеть от  $L$ . Отсюда следует, что  $\omega$  должна иметь вид

$$\omega = \frac{C_1}{L^2} + C_2. \quad (4)$$

Здесь  $C_1$  и  $C_2$  — постоянные.

Если жидкость занимает безграничный объем и в бесконечности находится в покое, а твердый цилиндр радиуса  $a$  вращается с угловой скоростью  $\omega_0$ , то из (4) вытекает

$$\frac{\omega}{\omega_0} = \frac{a^2}{L^2}, \quad (5)$$

и, следовательно, момент силы трения, действующий на единицу длины поверхностного слоя, будет

$$M = 4\pi\eta a^2 \omega_0. \quad (6)$$

Весь этот круг вопросов впервые был рассмотрен Стоксом и Сен-Венаном и подробно изложен в работе [3], которой мы отчасти следуем (см. также [4, 5]).

Если вместо бесконечной жидкости рассмотреть два коаксиальных цилиндра: один — внутренний, вращающийся, радиуса  $a$ , а второй — внешний, неподвижный, радиуса  $b$ , то вычисления дают следующий результат:

$$\omega = \frac{a^2 b^2 - L^2}{L^2 b^2 - a^2} \omega_0, \quad (7)$$

а для момента силы трения вместо (6) получим

$$M = 4\pi\eta \frac{a^2 b^2}{b^2 - a^2} \omega_0. \quad (8)$$

При  $b \rightarrow \infty$  формула (8) переходит в формулу (6).

## 2. Вращающийся шар в вязкой среде

Вычислен также вращательный момент  $N$ , который нужно приложить к шару радиуса  $r$ , чтобы он мог вращаться в вязкой среде, ограниченной неподвижной концентрической сферой радиуса  $b$ . Этот момент силы равен

$$N = 8\pi\eta \frac{r^3 b^3}{b^3 - r^3} \omega_0. \quad (9)$$

Для случая, когда  $b \rightarrow \infty$ , выражение (9) переходит в

$$N = 8\pi\eta r^3 \omega_0. \quad (10)$$

Здесь следует отметить, что выражение (9) справедливо с точностью до членов второго порядка малости по отношению к величине

$$\frac{\omega_0 r^2 \rho}{\eta} \quad (11)$$

(здесь  $\rho$  — плотность жидкости). Согласно (11) это означает, что формула (9) справедлива, когда скорость жидкости вблизи экватора вращающегося шара  $\omega_0 r \leq \eta / \rho r$ .

Сделанные оговорки имеют принципиальное значение, поскольку: "Если принять во внимание члены второго порядка, то установившееся движение рассматриваемого рода становится невозможным. Шар действует при этом, как центробежный вентилятор, т.е. движение на некотором расстоянии от шара представляет собой течение наружу от экватора и внутрь по направлению к полюсам, накладываемое на вращательное движение" [3, 6].

## 3. Обтекание шара вязкой жидкостью

Решена также задача о величине силы  $F$ , действующей на неподвижный шар радиуса  $r$  со стороны потока несжимаемой вязкой жидкости, текущей со скоростью  $V$ . Опуская громоздкие расчеты с уравнениями движения вязкой жидкости, приведем только окончательный результат:

$$F = 6\pi\eta r V. \quad (12)$$

Формулы (6), (10) и (12), известные как формулы Стокса, нашли широкое применение в разных областях физики.

Разными авторами рассчитаны многие другие случаи обтекания тел различной формы, но почти всегда при этом делались некоторые упрощения.

Подробное обсуждение многих примеров можно найти в [7].

Подчеркнем здесь, что все эти случаи относятся к движению в вязкой жидкости тел макроскопических размеров, для описания которого применимы уравнения движения вязкой жидкости и граничные условия, адекватные решаемой задаче.

#### 4. Уравнение движения вязкой жидкости

После работ Ньютона [1] многие авторы исследовали общие уравнения движения. Укажем здесь лишь на фундаментальный вклад Навье [8], Пуассона [9] и Стокса [10].

Общее уравнение движения в вязкой сжимаемой жидкости будет [4]

$$\rho \left( \frac{\partial V_i}{\partial t} + V_k \frac{\partial V_i}{\partial x_k} \right) = - \frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_k} \left[ \eta \left( \frac{\partial V_i}{\partial x_k} + \frac{\partial V_k}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ik} \frac{\partial V_e}{\partial x_e} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \eta' \frac{\partial V_e}{\partial x_e} \right). \quad (13)$$

Это и есть уравнение движения Навье–Стокса. Здесь  $P$  — давление,  $\eta'$  — объемная вязкость, определяющая потери энергии при всестороннем сжатии и разряжении (распространение звука).

Если  $\eta$  и  $\eta'$  не зависят от координат, то (13) можно записать в векторной форме следующим образом:

$$\rho \left[ \frac{\partial V}{\partial t} + (V \nabla) V \right] = - \text{grad } P + \eta \Delta V + \left( \eta' + \frac{1}{3} \eta \right) \text{grad div } V. \quad (13a)$$

Уравнение движения для вязкой сжимаемой жидкости — уравнение Стокса [2] для распространения звукового возмущения вдоль оси  $x$  и  $U(x, t)$  по Рэлею [7, 11] можно написать в следующей форме:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial t^2} - v^2 \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} - G \frac{\partial^3 U}{\partial x^2 \partial t} = 0, \quad (13б)$$

где  $v$  — фазовая скорость звука, а  $U$  — компонента скорости элементов жидкости и

$$G = \frac{1}{\rho} \left[ \frac{4}{3} \eta + \eta' + \frac{\kappa}{C_p} (\gamma - 1) \right]. \quad (14)$$

Здесь  $\kappa$  — коэффициент теплопроводности,  $C_p$  — удельная теплоемкость при постоянном давлении.  $G$  определяет поглощение звука и полуширину компонент Мандельштама–Бриллюэна [11, 12].

В работе Рэлея так же, как в первоначальной работе Стокса,  $\eta'$  опущено, но вовсе не потому, что Стокс не придавал объемной вязкости должного значения.

В работе Мандельштама и Леонтовича [13] строится релаксационная теория распространения звука в жидкостях и приводится цитата из работы Стокса [2], где он говорит (цитируется по [13]): "Можно, конечно, без дальнейшего положить  $\eta' = 0$ , если предположить, что в

случае равномерного расширения давление в каждый момент времени зависит только от величины плотности и температуры в этот момент, а не от скорости расширения. Для большинства случаев, для которых применение теории вязкой жидкости представляет интерес, плотность или остается постоянной, или может считаться без заметной погрешности постоянной, или, наконец, медленно меняться со временем. В первых двух случаях результат будет одинаков, в третьем почти одинаков, будем ли мы считать  $\eta' = 0$  или нет. Следовательно, если теория и эксперимент в этих случаях совпадают, то это не может рассматриваться как подтверждение правильности предположения, что  $\eta' = 0$ ".

Поэтому Стокс хорошо представлял себе существенное значение  $\eta'$ , но только в тех явлениях, где эта величина должна отчетливо себя проявлять.

Дальнейшее развитие этой области отчетливо показало, что поглощение звука в жидкостях, обусловленное объемной вязкостью  $\eta'$ , например, для таких жидкостей, как сероуглерод, на частотах звука 1–10 МГц в 1200 раз больше, чем поглощение, обусловленное сдвиговой вязкостью  $\eta$ . Соответственно для бензола поглощение, обусловленное  $\eta'$ , в 280 раз больше, чем связанное с  $\eta$  на частотах 1–165 МГц, а для уксусной кислоты в 5300 раз больше на частоте 0,5 МГц и т.д.

Вообще, не будет ошибкой сказать, что для многих органических жидкостей при поглощении звука в ультразвуковой области  $\eta'$  играет большую роль, чем  $\eta$ .

При измерении вязкости вискозиметром определяется сдвиговая вязкость, а  $\eta'$  в таких опытах никакой роли не играет, если используемый вискозиметр основан на медленном движении (падении) шарика в вязкой жидкости или течении вязкой жидкости в трубке (капилляре) или если применяется какой-нибудь другой вискозиметр, в принципе работы которого всестороннее расширение не играет роли.

В настоящей статье речь пойдет о таких движениях макроскопических тел или слоев жидкости и анизотропных молекул, при которых объемная вязкость роли не играет.

На основании решения уравнения движения в различных случаях получены связи между измеряемыми и известными величинами, позволяющие определить величину коэффициента вязкости  $\eta$  с помощью вискозиметров, разнообразие которых огромно [14].

Принципиально наиболее простым кажется способ, обычно называемый методом Стокса, который основан на измерении установившейся скорости падения шарика в вязкой жидкости.

В этом способе приравниваются силы вязкого сопротивления, определяемые формулой (12), и силы тяжести, заставляющие шарик радиуса  $r$  падать. При установившемся движении

$$6\pi\eta r V = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho')g,$$

где  $\rho$ ,  $\rho'$  и  $g$  — плотности материала шарика, вязкой жидкости и ускорение силы тяжести соответственно. Из написанного равенства следует

$$\eta = \frac{2}{9} r^2 (\rho - \rho') \frac{g}{V}. \quad (15)$$

Если известны плотности материала шарика и жидкости, то определение  $\eta$  сводится к измерению радиуса

шарика и скорости его установившегося движения вверх или вниз, в зависимости от знака разности плотностей. Однако все это правильно, если выполнены следующие условия:

а) скорость движения шарика  $V$  так мала, что ее квадратом и высшими степенями можно пренебречь;

б) нет скольжения между поверхностью шара и жидкостью;

в) пространство, заполненное жидкостью, безгранично. Выполнить все эти условия в реальном опыте невозможно, поэтому задача измерения коэффициента вязкости не так проста, и требуется ввести поправки к простой формуле (15).

Вопрос о критерии малости скорости рассмотрел Рейлей [6] и нашел, что  $V$  можно считать малой, если число Рейнольдса

$$\text{Re} = \frac{r\rho V}{\eta} < 1. \quad (16)$$

Если положить в (16)  $r\rho V/\eta = 1$ , то можно ввести понятие критического радиуса

$$r_c = \frac{\eta}{\rho V}, \quad (17)$$

Арнольд экспериментально [15] установил, что для разных материалов шарика и разных его размеров закон Стокса выполняется с точностью до погрешностей опыта ( $\sim 1\%$ ), если

$$r < 0,6r_c. \quad (18)$$

Из (15)–(17) следует, что закон Стокса выполняется для воды при  $V = 1 \text{ см с}^{-1}$ , если  $r < 10^{-3} \text{ см}$ .

Условия а) и б), как показали опыты [15], выполняются (что представляется естественным), если жидкость смачивает материал шарика.

Что касается последнего условия в), требующего безграничной жидкой среды, то оно неосуществимо. Первые опыты показали, что формула Стокса (12) не выполняется для сосуда с жидкостью произвольной формы.

Точный учет влияния стенок возможен для сосуда цилиндрической формы, по оси которого падает шарик. Такой учет был выполнен Ладенбургом [16], который установил, что для бесконечно длинного цилиндра в знаменателе формулы (15) нужно добавить множитель, равный  $(1 + 2,4r/R_1)$ . Здесь  $R_1$  — радиус цилиндра.

В дальнейших опытах Ладенбурга выяснилось, что и на конечные размеры цилиндра также нужна поправка в виде множителя в знаменателе, равного  $(1 + 3,1r/l)$ , где  $l$  — длина цилиндра.

Таким образом, окончательно формула (15) записывается в виде

$$\eta = \frac{2r^2(\rho - \rho')g}{9V(1 + 2,4r/R_1)(1 + 3,1r/l)}. \quad (19)$$

Ладенбург [12] провел испытания (19) для вязкой среды, а Арнольд [15] показал, что ее можно применять и для менее вязких жидкостей при условии, что  $r/R_1 < 0,1$ .

Отметим, что все приведенные выше рассуждения и написанные соотношения относятся к недеформируемому шарiku. Движение пузырьков воздуха и других деформируемых шариков в вязкой среде в литературе рассмотрены, но здесь этот случай не обсуждается.

Приведенный здесь пример показывает, что измерение коэффициента сдвиговой динамической вязкости  $\eta$  не так просто, как казалось бы, глядя на формулы (12) и (15).

Приборов, предназначенных для измерения вязкости, как сказано, множество [14]. Разработана их теория, позволяющая на основании измерений найти величину  $\eta$  в широком диапазоне ее значений: от ничтожно малых — в газах, до гигантских — в переохлажденных жидкостях или всевозможных композициях в области, близкой к стеклованию.

Подчеркнем здесь, что во всех случаях вискозиметрических определений коэффициента вязкости  $\eta$  речь идет о характеристике трения между макроскопическими слоями жидкости или жидкости и макроскопическими телами — стенками трубок или шариками или другими телами, к которым прилипла жидкость. Определяемая вискозиметрами сдвиговая вязкость  $\eta$  — это как раз та величина, которая входит в уравнение движения Навье – Стокса и характеризует движение тел или распространение возмущения в вязкой среде, описываемое формулами Стокса (13).

Уравнение движения в вязкой жидкости или движение вязкой жидкости описывается уравнением Навье – Стокса, которое является приближенным в том смысле, что не для любых вязкостей или не для любых потерь при движении или распространении звука им можно пользоваться [17].

Если в вязкой среде распространяется возмущение с длиной волны  $\lambda$ , а амплитудный коэффициент поглощения равен  $\alpha$ , то уравнением Стокса можно пользоваться для решения задач, пока  $\alpha\lambda \ll 1$ . Таков критерий применимости уравнения Стокса (13). В случаях, доступных экспериментатору, результаты всегда приближенные, что подтверждают приведенные выше примеры.

Сдвиговая вязкость для разных веществ в разных состояниях может изменяться в огромных пределах.

Так, например, для стеклообразующих веществ, органических и неорганических, вязкость  $\eta$  может изменяться в зависимости от температуры на 20 порядков: от долей сантипуаза в области температур, при которых вещество находится в жидком состоянии, до  $10^{16}$ – $10^{18}$  пуаз для стеклообразного состояния. Здесь и выше речь идет о статической вязкости, измеренной вискозиметрами разного устройства.

Такая вязкость может проявляться только в весьма медленных процессах. Вещества, обладающие такой вязкостью с точки зрения их механических свойств, могут описываться известным уравнением Максвелла, соединяющим в себе гуковскую упругость твердого тела и ньютоновскую текучесть жидкости:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{G} \frac{dS_{sh}}{dt} + \frac{S_{sh}}{\eta} \quad \text{или} \quad \frac{dS_{sh}}{dt} = \left( \frac{d\theta}{dt} - \frac{S_{sh}}{\eta} \right) G. \quad (20)$$

Здесь  $\theta$  — деформация,  $S_{sh}$  — напряжение сдвига,  $G$  — модуль сдвига.

Если деформация остается постоянной ( $\theta = \text{const}$ ), то из уравнения Максвелла (20) следует, что

$$S_{sh} = S_{sh}^0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_M}\right),$$

где максвелловское время релаксации  $\tau_M$  связано с вязкостью  $\eta$  и модулем сдвига  $G$  соотношением

$$\eta = \tau_M G.$$

Здесь время релаксации  $\tau_M$  есть время, за которое  $S_{sh}^0$  уменьшается в  $e = 2,7$  раз.

Величина статической вязкости, измеренной одним из многочисленных вискозиметров, для сред, обладающих огромными значениями сдвиговой вязкости, практически почти никогда не сказывается на явлениях, постоянно наблюдаемых не только в науке, но и в жизни.

Для примера выберем поглощение звука в обыкновенном оконном стекле.

Амплитудное поглощение  $\alpha$  на длину волны  $\lambda$  для обычных жидкостей и стекол на низких частотах ( $\Omega\tau \rightarrow 0$ ) есть

$$\alpha\lambda = \frac{\pi\Omega}{\rho V^2} \left( \frac{4}{3}\eta + \eta' \right). \quad (21)$$

Учитывая, что основные звуковые частоты мужского голоса лежат в интервале  $f \approx 100 - 150$  Гц [18], и полагая  $\Omega = 2\pi f$ ,  $V = 3 \times 10^5$  см  $s^{-1}$  и  $\rho \approx 1,22$  г  $см^{-3}$ , получаем

$$\alpha\lambda \approx 2,5 \times 10^{-8} \left( \frac{4}{3}\eta + \eta' \right). \quad (22)$$

Даже если не принимать в расчет объемную вязкость  $\eta'$ , которая, скорее всего, такого же порядка, как и сдвиговая, и если для стекла  $\eta \approx 10^{16}$  пуаз, то  $\alpha\lambda \approx 10^8$ . Но так как даже для  $\alpha\lambda = 2\pi$  уже нельзя говорить о распространении волны, то  $\alpha\lambda \approx 10^8$ , если бы оно могло осуществиться, означало бы, что стекло — идеальный звукоизолятор.

Но все это применительно к стеклу не осуществляется: стекло хорошо проводит звук — звенит и разбивается, чего, разумеется, не было бы, если сдвиговая вязкость  $10^{16}$  пуаз проявляла бы себя в действительности.

Наблюдающееся явление объясняется релаксацией вязкости. В рассматриваемом случае дело сводится к тому, что вязкость перестает быть величиной постоянной, но становится зависящей от частоты, в данном случае — от частоты звука.

Релаксационная теория, развитая Мандельштамом и Леонтовичем [13] для объемной вязкости, была распространена Исаковичем [19] на случай объемной и сдвиговой вязкости.

Для сдвиговой вязкости на определенной частоте  $\Omega$  можно написать [11]

$$\eta_\Omega = \frac{\eta_0}{1 + \Omega^2 \tau_s^2}, \quad (23)$$

где  $\eta_0 = G\tau_s$ ,  $\tau_s$  — время релаксации. Величина  $\eta_0$  остается равной статической вязкости, когда  $\Omega\tau_s \ll 1$ . Тогда в формуле (23) величиной  $\Omega^2 \tau_s^2$  можно пренебречь по сравнению с единицей. Напротив, когда  $\Omega\tau_s \gg 1$ , можно пренебречь единицей и  $\eta_\Omega$  становится меньше  $\eta_0$  или даже ничтожно малой величиной. Тогда акустические свойства вязкоупругих сред становятся понятными, так же как акустические свойства органических и неорганических стекол. Здесь рассматривается только сдвиговая вязкость, характеризующаяся временем релаксации  $\tau_s$ .

Очевидно, что в формуле (23) при расчете  $\eta_\Omega$  необходимо к уже написанному добавить член такой же структуры, как (23), учитывающий релаксацию объемной вязкости с характерным временем  $\tau_v$  релаксации объемной вязкости.

Аморфные вещества (жидкости с большой вязкостью и стекла) плохо описываются формулами вида (23) или не описываются вовсе, и тогда вводится целый спектр времен релаксации, или, точнее, непрерывная, произвольная функция времен релаксации [20]. Такой набор времен релаксации не имеет физического смысла, а это означает, что кинетические уравнения с локальными производными не описывают явления, разыгрывающиеся в аморфных средах, и нужны другие не локальные теории, такие, например, как теория Исаковича и Чабан [21].

## 5. Броуновское движение маленьких твердых шаров в вязкой жидкости

В предыдущем разделе рассматривалось движение тел в вязких жидкостях или движение жидкости (обтекание) в среде, где размещены твердые тела, причем в таких условиях, когда движение жидкости достаточно медленное ( $Re \ll 1$ ), а размеры тел так велики, что жидкость, состоящую из отдельных молекул, можно рассматривать как сплошную среду. Такой случай движения в точности соответствует броуновскому движению.

В 1827 г. ботаник Броун заметил, что мелкие частицы, взвешенные в жидкости, совершают хаотическое не прекращающееся движение. Частицы перемещаются, причем оказалось, что это движение никак не связано с внешними воздействиями, поскольку соседние частицы совершают не зависящие друг от друга движения. Изоляция препарата от возможной тряски и освещения совершенно не изменяет характера движения. Однако величина перемещений частичек уменьшается при увеличении их размеров и вязкости среды, в которой частицы находятся.

Только через 36 лет после наблюдений Броуна Винер [22] первым высказал мысль, что движение малых частиц происходит под действием ударов молекул жидкости, совершающих хаотическое движение.

Количественная теория броуновских движений развита Эйнштейном [23, 24] и Смолуховским [23]. Передавать весь ход выводов основных соотношений для коэффициентов поступательной  $D_L$  и вращательной  $D_r$  диффузии маленьких шаров в вязкой жидкости нет никакого смысла; все это имеется в многочисленных учебниках и монографиях. Здесь лишь приведем результаты расчета: формулу Эйнштейна для коэффициента поступательной диффузии  $D_L$ :

$$D_L = \frac{kT}{6\pi r \eta}, \quad (24)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана, и выражение для коэффициента поворотной диффузии:

$$D_r = \frac{kT}{8\pi r^3 \eta}. \quad (25)$$

В обе формулы по смыслу их вывода входит сдвиговая вязкость, измеряемая вискозиметром. Следует под-

черкнуть, что Эйнштейн [23, 24] получил приведенные выше формулы для случая, когда макроскопических твердых шаров так много, что их распределение по координате и времени может характеризоваться функцией  $f(x, t)$  при движении по оси  $x$  (проекция на ось  $x$  хаотического движения частицы):

$$f(x, t) dx = n (4\pi Dt)^{-1/2} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) dx. \quad (26)$$

Здесь  $n$  — общее число частиц.

Корень квадратный из арифметического среднего квадратов перемещений вдоль оси  $x$  есть

$$\lambda_x = \sqrt{\langle x^2 \rangle} = \sqrt{2D_L t}, \quad (27)$$

т.е. среднее перемещение малого шара вдоль оси  $x$  пропорционально корню квадратному из времени.

Аналогично для поворотного движения

$$\lambda_r = \sqrt{\langle \Delta_r^2 \rangle} = \sqrt{2D_r t}, \quad (28)$$

где  $D_L$  и  $D_r$  определяются формулами (24) и (25) соответственно.

Основные соотношения кинетической теории подверглись опытной проверке особенно детально и тщательно Перреном [25] и другими — и теория оказалась в полном согласии с опытом.

Далее в своей докторской диссертации "Новое определение размеров молекул" Эйнштейн [26] делает новый и смелый шаг — он применил формулы теории броуновского движения к определению размеров молекул.

Смелость Эйнштейна состоит в том, что он рассматривал раствор сахара в воде как взвесь малых шаров в сплошной среде. Разумеется, такая модель и такое предположение могли разойтись с результатами опыта самым радикальным образом уже только потому, что движение отдельной молекулы мало напоминает движение микроскопической частицы, и, конечно, Эйнштейн это хорошо понимал, но полагал, что попробовать стоит.

В уже упомянутой работе Эйнштейн [23, 26] получил формулу для вязкости растворителя  $\eta$  и раствора  $\eta^*$  и их связи в пренебрежении бесконечно малыми высшего порядка:

$$\eta^* = \eta(1 + 2,5\varphi) \quad (29)$$

(здесь  $\varphi$  — доля объема, занимаемая шарами:  $\varphi = (4/3)\pi r^3 n$ , где  $n$  — число шаров в единице объема), или

$$\eta^* = \eta \left( 1 + \frac{10}{3} \pi r^3 n \right), \quad (30)$$

и, следовательно,

$$\Delta\eta = \eta^* - \eta = \eta \frac{10}{3} \pi r^3 n. \quad (30a)$$

Пользуясь формулами (29)–(30a), Эйнштейн [26] установил для 1%-ного раствора сахара в воде, что плотности обоих веществ складываются аддитивно, а вязкости не аддитивно (для 1%-ного раствора сахара вязкость в 1,5 раза больше, чем по аддитивному закону).

По этому поводу Эйнштейн [26] пишет: "Мне кажется, что с точки зрения молекулярной теории результат нельзя объяснить иначе, как только допустив, что находящаяся в растворе молекула сахара уменьшает подвижность непосредственно окружающей ее воды, так что количество воды в объеме, примерно равном половине объема молекул сахара, связано с этой молекулой".

Учитывая, что  $n/N = \rho/M$ , где  $N$  — число молекул в грамм-молекуле,  $\rho$  — масса растворенного вещества в единице объема и  $M$  — молекулярная масса, из формул (24) и (30) находим

$$Nr^3 = \frac{3}{10\pi} \frac{M}{\rho} \left( \frac{\eta^*}{\eta} - 1 \right), \quad Nr = \frac{RT}{6\pi\eta} \frac{1}{D_L}. \quad (31)$$

В примере Эйнштейна с раствором сахара получилось  $Nr^3 = 80$  и  $Nr = 2,08 \times 10^{16}$ . Из найденных значений следует, что

$$r = 6,2 \times 10^{-8} \text{ см}, \quad N = 3,3 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}. \quad (32)$$

Современное значение  $N = 6,02 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$  хорошо согласуется с рассчитанным Эйнштейном, а об  $r$  можно говорить о согласии по порядку величины. Эйнштейн сделал смелый и решительный шаг, применив феноменологические формулы (30), (31) для расчета радиуса молекулы и числа Авогадро  $N = N_A$ . Представляется удивительным, что расчет по названным формулам дает правильный порядок величины для размера молекулы и для числа молекул  $N_A$ . Особенно удивительно, что феноменологическая вязкость  $\eta$ , измеренная вискозиметром, оказывается близкой к молекулярной вязкости, которая должна была бы входить в соответствующие формулы. Да и формулы "вязкости" для молекулы и ее характеристики должны быть иными, но какими именно они должны быть, пока не известно и, по-видимому, не будет известно, пока не появится микроскопическая теория жидкости или ее эквивалент.

Попытка Эйнштейна заменить молекулярную вязкость макроскопической и успех этой попытки удивительны и естественно вызвали критические замечания. Здесь не предполагается обсудить все, что по этому поводу было написано, но коснемся только работы Вавилова [27], в которой содержится не только критика эйнштейновского способа определения размеров молекул, но и попытка предложить способ определения размеров молекул более близким к реальности и определить значение молекулярной вязкости, отличной от макроскопической вязкости.

В работе [27] Вавилов, в частности, пишет: "По своему определению коэффициент вязкости — макроскопический коэффициент, имеющий смысл только для внутреннего трения слоев жидкости. Однако Сэзерланд [28] и Эйнштейн [24, 26] распространили понятие вязкости на случай движения в жидкости отдельных молекул, когда о неподвижной пленке, движущейся вместе с молекулой, приходится говорить в очень условном и неопределенном смысле".

Оправданием такой экстраполяции мог служить только практический успех, по крайней мере, в отношении порядка определяемых величин. Физическую причину такого совпадения можно искать лишь в статистическом усреднении огромных отдельных отклонений, автоматически осуществляемом в каждом реальном опыте".

Формулы (24), (25) и (29), полученные статистическим гидродинамическим путем, не могут дать для молекулы размер  $r$ , равный ее газокинетическому размеру  $a$ . Для приближения к гидродинамической модели Вавилов [27] приводит примерную схему расположения молекулы растворенного вещества (сахара) среди молекул растворителя радиуса  $\sigma$  (рис. 1). На рисунке 1 виден временный, мономолекулярный слой толщиной  $2\sigma$ . Далее Вавилов полагает, что

$$a + 2\sigma > r > a, \quad (33)$$

и отмечает, что "в качестве правдоподобного значения для приближенных расчетов можно принять

$$r \approx a + \sigma. \quad (34)$$

Указанная поправка в общем случае не эквивалентна учету сольватных оболочек, постоянно связанных с растворенной молекулой, она должна быть принята во внимание для любых растворов. Насколько известно, поправка (34) никогда не учитывалась".

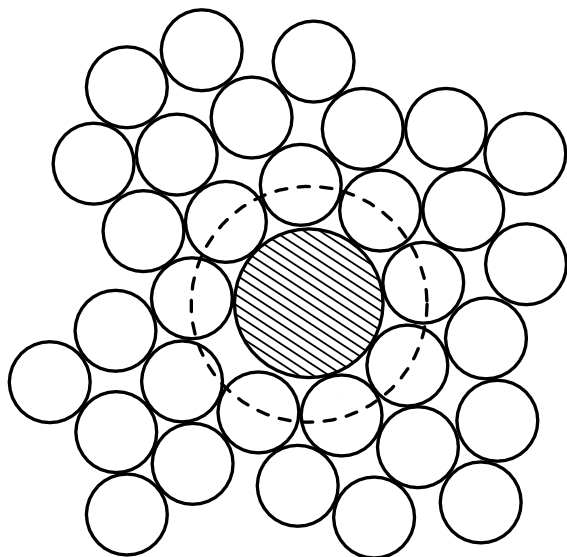


Рис. 1. Минимальная толщина прилегающего к молекуле растворенного вещества слоя жидкости (---), равная диаметру молекулы растворителя (Вавилов [27]).

Переходя к обсуждению коэффициента внутреннего трения, Вавилов [27] пишет следующее:

"Далее, в формулах (24), (45) и (35) фигурирует вязкость  $\eta$ , которую для частиц молекулярных размеров нет оснований отождествлять с макроскопической вязкостью, имеющей значение для трения больших поверхностей".

Ниже показано, как Вавилов вводит понятие молекулярной вязкости  $\eta_m$ , а пока приведем его мнение на рассматриваемую проблему в целом, а именно,

"При переходе к чрезвычайно малым частицам (например, нейтронам) гидродинамические формулы вообще теряют смысл.

Несмотря на теоретическую неопределенность и даже произвол формул (24), (45) и (указывается формула для

времени релаксации дипольного момента ( $\tau_D$ ) (см. ниже — И.Ф.)) в применении к молекулам, они до сих пор составляют единственную опору для понимания и количественного расчета кинетики процессов, протекающих в жидкости".

Насколько известно, сделанное выше утверждение и теперь, 60 лет спустя, полностью остается в силе.

Для введения количественного выражения для молекулярной вязкости  $\eta_m$  Вавилов [27] принимает формулу Эйнштейна [24, 26] для раствора (30), когда  $r$  — величина линейных молекулярных размеров, а  $n = 1$ , и тогда

$$\Delta\eta = \eta^* - \eta = \eta_m \times \frac{10}{3} \pi r^3, \quad \eta_m = \frac{3}{10} \frac{1}{\pi r^3} \Delta\eta. \quad (35)$$

Так, в [27] определена молекулярная вязкость  $\eta_m$  (35), которая посредством формул (24) и (25) находится через измеряемые величины.

Отметим, что в обсуждаемой работе [27] отношение макроскопической вязкости  $\eta$  и микроскопической  $\eta_m$ :  $\eta/\eta_m = \text{const}$  таково, что оно меняется для разных веществ в пределах от 1,5 до 2.

Однако здесь следует подчеркнуть, что в [27] во всех случаях растворы обладали  $\eta$ , лежащей в пределах от  $1,25 \times 10^{-2}$  до  $6,2 \times 10^{-3}$  пуаз, и, следовательно, это были среды с малой макроскопической вязкостью.

## 6. Элементы теории вязкости

Прошло более 200 лет с тех пор, как Ньютон ввел понятие "недостаток скользкости" — вязкости, прежде чем была сделана попытка, неправильная, но первая [29], выразить  $\eta$  через молекулярные и другие физические величины. Первые формулы для  $\eta$  давали зависимость от температуры, обратную тому, что требовал опыт.

Поскольку не существует молекулярной теории жидкости, предложено большое количество самых разнообразных микроскопических теорий вязкости жидкости. Только в книге Панченкова [30] приведены теории 15 авторов, включая его самого. Это далеко не все авторы, которые внесли тот или иной вклад в теорию вязкости жидкости (см. также [14]).

Особенно много исследований посвящено неорганическим веществам, способным к стеклообразованию. В монографиях, посвященных изучению аморфного состояния (см., например, Кобеко [31], Фельц [32]), излагаются теории различных авторов, но в конечном счете дело сводится к тому, что в полученных формулах остаются три или даже четыре произвольные постоянные, которые подгоняются так, чтобы формула хорошо описывала результат опыта.

Иногда формулы получаются не из теории, а просто пишутся с тем, чтобы они наилучшим образом описывали результаты опыта и имели поменьше произвольных постоянных.

Пожалуй, одна из наиболее распространенных формул такого рода, называемая формулой Фогеля – Фольчера – Тамманна [33–35], может быть записана следующим образом:

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T - T^*}, \quad (36)$$

где  $\eta$  — как и выше, макроскопическая вязкость,  $A$ ,  $B$  и  $T^*$  — подгоночные постоянные.

Формула (36) с одинаковым успехом применяется для органических и неорганических жидких вязких сред в широком интервале изменения температур, вплоть до температур стеклования  $T_g$ .

Однако следует отметить, что (36) не единственная формула, используемая для описания температурной зависимости сдвиговой вязкости в вязких средах. Постоянные  $A$ ,  $B$  и  $T^*$  в формуле (36) определяются по температурной зависимости вязкости, измеренной экспериментально, — обычно не для самых больших вязкостей. После того, как постоянные определены, формулу (36) можно использовать и для больших вязкостей, измерить которые затруднительно или даже невозможно, когда в лаборатории нет надлежащих вискозиметров. Существенно подчеркнуть, что определенные описанным способом параметры не универсальны. Для каждого вещества их следует находить заново.

Разработка микроскопической теории макроскопической сдвиговой вязкости, когда величина вязкости  $\eta$  велика, пока даже не начиналась.

Немногом лучше обстоит дело и для малых величин сдвиговой вязкости.

Накопленный обширный экспериментальный материал по температурной зависимости сдвиговой вязкости позволил Бачинскому [36] установить связь между текучестью жидкости  $\varphi = \eta^{-1}$  и ее удельным объемом  $v$ , а именно,

$$v = b + c\varphi, \quad (37)$$

где  $b$  и  $c$  — постоянные. Причем  $b$  может быть отождествлена с объемом, занимаемым молекулами жидкости и с точностью до цифрового коэффициента с величиной  $b$ , входящей в уравнение Ван-дер-Ваальса. Поэтому (37) можно записать следующим образом:

$$\eta = \frac{c}{v - b}. \quad (38)$$

В формуле (38), называемой формулой Бачинского,  $v - b$  — свободный объем. Как упомянуто выше, отсутствует теория жидкости и нет молекулярной теории вязкости, но качественная микроскопическая картина явления чисто интуитивно может быть описана.

Так, совершенно очевидно, что наличие вязкости есть прямое следствие межмолекулярных взаимодействий. Чем сильнее межмолекулярное взаимодействие, тем меньше свободный объем  $v - b$  и тем больше вязкость  $\eta$ . Чем слабее взаимодействуют молекулы, тем больше свободный объем  $v - b$  и тем меньше вязкость. Формула Бачинского (38) очень хорошо отвечает этой качественной схеме — сдвиговая вязкость жидкости обратно пропорциональна свободному объему.

Точно так же, чем выше температура, тем больше свободный объем и тем меньше вязкость. Изложенная качественная картина соответствует результатам опыта. Многочисленные работы были посвящены физическому истолкованию формулы Бачинского и входящих в нее величин [14, 30].

Трудность построения теории вязкости жидкости состоит в том, что жидкость отличается от газа и от твердого кристаллического тела. В газе при обычных давлениях длина свободного пробега молекул гораздо больше размеров молекул, и в газовой среде царит полный хаос в направлениях движения молекул. В твердом кристаллическом теле молекулы или атомы

расположены в определенных положениях равновесия (узлах кристаллической решетки), и такой порядок распространяется на любое расстояние.

В жидкостях отсутствуют обе эти основные характеристики газов и кристаллов. Поэтому больше всего жидкость склонна рассматривать как сжатые реальные газы. Возможно, что такой подход к жидкости оправдан при температурах, близких к температуре парообразования.

Френкель [37–39], по-видимому, первый разобрал также тот случай, когда жидкость может рассматриваться как твердое тело при температуре, близкой к температуре плавления.

Если принять, что молекулы жидкости находятся в положениях равновесия и там под влиянием теплового движения колеблются с периодом  $\tau_0$ , то такая модель войдет в противоречие с действительностью, лишив жидкость ее существенного свойства — текучести. Френкель [37–39] обращает внимание на это противоречие и находит выход из него, постулируя, что в жидкости положение равновесия, в котором колеблется частица, не постоянное, не сохраняется сколь угодно долго, как в кристалле, а временное. Молекула, поколебавшись в течение времени  $\tau$  около некоторого положения равновесия (Френкель называет это время "временем временной оседлости"), переходит или перескакивает в соседнее положение временной оседлости и т.д. В такой модели теплового движения молекул жидкости естественно свойство текучести.

Временные положения равновесия расположены самым произвольным образом в противоположность узлам кристаллической решетки, где они четко фиксированы, а их положение не зависит от времени.

Время пребывания частицы в положении равновесия мало, но оно гораздо больше периода ее колебания  $\tau_0$ .

Согласно схеме Френкеля [39]

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U}{kT}, \quad (39)$$

где  $U$  — энергия активации молекулы в окружении своих соседей. Частота колебаний молекулы  $\omega_0 = \tau_0^{-1}$ .

Температурные зависимости вязкости газа и жидкости радикально различаются между собой. Если вязкость в газе растет пропорционально корню квадратному из абсолютной температуры, то в жидкости она всегда уменьшается с ростом температуры, а закон изменения вязкости зависит от свойств вещества и от интервала температуры (см., например, формулу (36)).

Хорошая иллюстрация температурной зависимости вязкости жидкости и газа приведена в работе Кобеко [31] и воспроизведена на рис. 2.

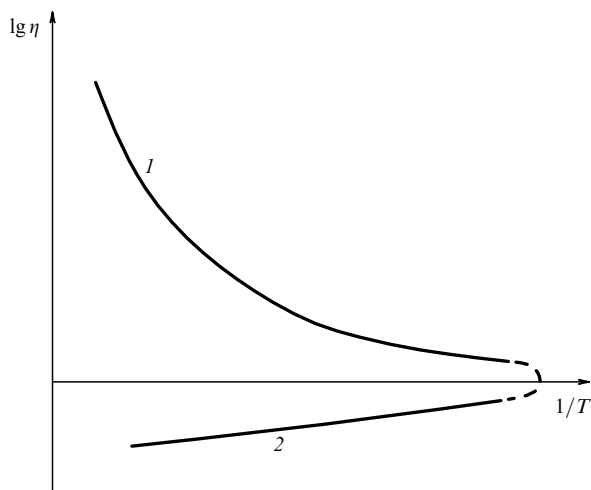
Согласно теории Френкеля [39] вязкость простой жидкости следующим образом зависит от температуры:

$$\eta_m = A \exp \frac{U}{kT}. \quad (40)$$

Здесь  $A = kT\tau_0/\pi r\sigma^2$ , где  $r$  — радиус молекулы, а  $\sigma$  — межчастичное расстояние. Эти параметры характеризуют отдельную молекулу или даже атом простой жидкости. Поэтому в принятых обозначениях (40) есть формула для молекулярной вязкости.

По данным Френкеля [39] формула (40) пригодна для описания не только простых жидкостей, но величина  $A$ , полученная в опыте, расходится с предсказанием теории,





**Рис. 2.** Общая кривая зависимости  $\lg \eta$  от температуры для жидкостей (кривая 1) и газов (кривая 2). Пунктиром отмечено место "стыки" обоих состояний, по обе стороны которого происходят качественные изменения механизма подвижности молекул, отвечающего газовому (2) и жидкому (1) состояниям (Кобеко [41]).

если сопоставление производить с данными макроскопической вязкости.

После работ Френкеля [37–39] неоднократно предпринимались попытки построить теорию вязкости простых жидкостей.

Здесь ограничимся указанием на работы Борна и Грина [40, 41] (см. также [42]), в которых получены выражения для сдвиговой вязкости

$$\eta_m = 0,48 \frac{r}{v} [m\varphi_a(r)]^{1/2} \exp \frac{\varphi(r)}{kT}, \quad (41)$$

где  $m$  — масса молекулы,  $v$  — молекулярный объем,  $\varphi_a(r)$  — компонента потенциала пары молекул, отвечающая притяжению ( $cr^{-6}$ ), которую можно найти из формул Лондона [43] для дисперсионных сил,  $r$  — расстояние между центрами двух соседних молекул.

Приблизительно к тому же времени относятся исследования Эйринга [44–45] (см. также [46]), который создал теорию "абсолютных скоростей и реакции", позволившей получить общее выражение для сдвиговой вязкости неньютоновской жидкости — жидкости, сдвиговая вязкость которой зависит от внешней силы или градиента скорости:

$$\eta = \frac{F\delta}{2ak'_0 \sinh(aF/2\delta nkT)}. \quad (42)$$

Здесь  $F$  — внешняя сила, действующая на единичную площадку слоя молекул,  $\delta$  — расстояние между молекулярными слоями,  $a$  — расстояние между положениями равновесия молекул в жидкости,  $n$  — число молекул в единице объема,  $k'_0$  — постоянная скорости реакции Эйринга [45]:

$$k'_0 = \chi \left( \frac{kT}{h} \right) \exp \left( -\frac{\Delta G}{kT} \right),$$

где  $\chi \sim 1$ ,  $h$  — постоянная Планка,  $\Delta G$  — свободная энергия активации.

Формула Эйринга (42) — пока единственное молекулярное представление неньютоновской сдвиговой вязкости.

Для обычных жидкостей и малых значений внешней силы  $F$  в (42) величина  $aF/2\delta nkT$  (с учетом, что  $\delta/a \cong 1$ ) мала по сравнению с единицей, и  $\sinh(aF/2\delta nkT)$  может быть заменен первым членом разложения в ряд Тейлора, равным  $aF/2\delta nkT$ . Тогда вместо (42) можно записать

$$\eta = \left( \frac{\delta}{a} \right)^2 \frac{nkT}{k'_0} = \left( \frac{\delta}{a} \right)^2 nh \exp \left( -\frac{\Delta G}{kT} \right). \quad (43)$$

Все формулы для  $\eta$ , полученные из молекулярных теорий, аналогичны формуле Френкеля [39], они сходны и по существу входящих в них величин. Фактически во всех случаях в показателе экспоненты стоит отношение энергии активации к  $kT$ . Все отличия заключены в предэкспоненциальном множителе, который для рассматриваемой задачи не играет принципиальной роли.

Все полученные количественные выражения для сдвиговой вязкости справедливы для молекулы, а применять их приходится для результатов макроскопического характера.

Согласия теории с опытом можно было ожидать для простых жидкостей, таких как аргон и метан, и такое согласие действительно, по крайней мере для величин  $\eta$ , было получено [47, 48]. В очень ограниченном интервале температур приведенная выше формула удовлетворительно описывает результаты опыта.

## 7. Времена релаксации постоянного дипольного момента и анизотропии

Для примера рассмотрим еще два случая, когда формулы выводятся для отдельных молекул, а для определения характерных величин используется феноменологическая вязкость.

В качестве первого такого примера приведем задачу о поведении в постоянном внешнем электрическом поле  $E$  молекул, обладающих постоянным электрическим моментом.

Естественно, что в отсутствие внешнего электрического поля молекулы совершают хаотическое движение, в том числе и поворотное движение. Разумеется, что сопротивление поворотному движению будет определяться взаимодействием избранной молекулы с ее окружением. Закон этого взаимодействия как раз не известен, и поэтому предполагается, что момент силы трения такой же, как для шарика, и выражается формулой (10).

Дебай [49], следуя Эйнштейну, нашел функцию распределения дипольных молекул при наложении на жидкость, состоящую из таких молекул, постоянного электрического поля  $E$  следующего вида:

$$f(T, \eta, \vartheta, E) = A \left[ 1 + \frac{\mu E}{kT} \exp \left( \frac{kT}{4\pi r^3 \eta} t \right) \right] \cos \vartheta, \quad (44)$$

где  $\mu$ ,  $t$  и  $\vartheta$  — постоянный дипольный момент, время и угол между направлением электрического поля и направлением постоянного момента соответственно.

Из (44) следует, что при мгновенном выключении внешнего электрического поля функция распределения в  $e$  раз приблизится к хаотическому распределению за

время

$$\tau_D = \frac{4\pi r^3 \eta}{kT}, \quad (45)$$

где  $r$  — радиус молекулы, а  $\eta$  — макроскопическая вязкость, хотя по существу физической задачи здесь должна бы быть молекулярная вязкость.

Формула Дебая (45) для малых вязкостей  $\eta$  согласуется с результатами опыта для случая, когда используется  $\eta$ , измеренная вискозиметром.

Время релаксации дипольного момента молекулы выражается формулой (45), в которую входят величины  $r$  и  $\eta$ , являющиеся характеристиками поведения одной молекулы, — ее размером и ее потерями (сопротивлением) при движении соответственно.

При экспериментальном и теоретическом исследовании спектров молекулярного рассеяния света, обусловленных временным изменением флуктуации анизотропии, существенным параметром является время релаксации анизотропии.

Если время релаксации дипольного момента  $\tau_D$  определяет время, за которое распределения отчасти ориентированных внешним полем молекул практически становятся хаотическими при выключении внешнего поля, то время релаксации анизотропии  $\tau_a$  — это время, за которое возникшая флуктуация анизотропии (например, преимущественная ориентация оси наибольшей поляризуемости) в результате хаотического движения молекул будет рассасываться и превратится в хаотическое. Чисто интуитивно представляется, что эти времена ( $\tau_D$  и  $\tau_a$ ) будут не так сильно отличаться друг от друга.

В первоначальной теории спектров молекулярного рассеяния света вследствие флуктуации анизотропии Леонтович [50] получил следующее выражение для распределения интенсивности рассеянного света в функции частоты  $\omega$ , отсчитываемой от частоты возбуждающего света:

$$I^{-1}(\omega) = C^{-1} + C^{-1} \omega^2 \tau_a^2. \quad (46)$$

Здесь  $C$  — постоянная, а  $\tau_a$  — время релаксации анизотропии. Из (46) следует

$$\tau_a = \left[ C \frac{dI^{-1}(\omega)}{d\omega^2} \right]^{1/2}. \quad (47)$$

Для времени релаксации флуктуации анизотропии Леонтович [50] находит следующее выражение:

$$\tau_a = \frac{4\pi r^3 \eta}{3kT} = \frac{1}{3} \tau_D. \quad (48)$$

Величины (46)–(48) были определены экспериментально [11, 12] и подробно обсуждены [51, 12].

В действительности оказалось, что распределение интенсивности в спектре деполаризованного рассеяния света, или, иначе, в крыле линии Рэлея, не описывается единственным временем релаксации  $\tau_a$ , и необходимо иметь теорию, оперирующую, по крайней мере, двумя временами релаксации  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , причем для разных веществ  $\tau_1$  и  $\tau_2$  лежат в разных пределах. Например, для сероуглерода  $\tau_1 = 2,4 \times 10^{-12}$  с;  $\tau_2 = 2 \times 10^{-13}$  с, а для такой жидкости, как салол,  $\tau_1$  приблизительно в 100 раз больше  $\tau_2$ . Существенно также, что  $\tau_1$  и  $\tau_2$  имеют разную температурную зависимость, причем  $\tau_1$  следует изменению  $\eta/T$  при малых  $\eta$ , а  $\tau_2$  меняется гораздо медленнее.

Теория, описывающая весь спектр молекулярного рассеяния света, допускающая любое число параметров, была развита Рытовым [52, 53] и Романовым и Соловьевым [54].

Весь спектр молекулярного рассеянного света в настоящей работе обсуждаться не будет. Здесь ограничимся только указанием на то, что в опыте могут быть определены величина  $\tau_1 = \tau_a$  и ее температурная зависимость.

Из лоренциана (46) следует, что половина полуширины крыла линии Рэлея на полувысоте по интенсивности  $\delta\omega$  равна обратной величине  $\tau_a$ . Следовательно,  $\tau_a = \delta\omega^{-1}$  может быть измерена экспериментально.

Следует также отметить, что величина  $r$ , входящая в (48) и определяемая размером молекулы, относится к одной молекуле. Это утверждение основано на опытных данных. Действительно, если бы рассеяние исходило от конгломерата молекул сферической формы с радиусом  $2r$ , то  $\delta\omega$  была бы почти на порядок больше, чем следует из опыта, и, следовательно, в формуле (48)  $r$  — радиус одной молекулы сферической формы, а  $(4/3)\pi r^3$  — объем одной молекулы.

Как уже отмечалось выше, во всех написанных формулах, относящихся к молекуле, использовались для расчетов макроскопические значения вязкости, измеренной вискозиметром. Почти всегда полученный результат расчета по порядку величины был приемлем, и во всех случаях вязкость была невелика — она измерялась несколькими сантипуазами. До каких значений макроскопической вязкости формулы (45), (48) и им подобные будут давать величины, удовлетворительно согласующиеся с результатами опыта, следует выяснить. Если остановиться на формуле (48), то можно записать величину

$$\tau^* = \tau_a \frac{kT}{\eta} = \frac{4}{3} \pi r^3 \equiv \text{const}. \quad (49)$$

Следовательно,  $\tau^*$  не должна зависеть от температуры и вязкости, если формула (49) справедлива, и  $\tau^*$  не будет постоянной, если формула (49) справедлива не для любых  $\eta$  и  $T$ . В нашей работе [55] формула (49) была подвергнута опытной проверке для случая салола. Салол представляет собой удобный для экспериментальной работы объект, потому что допускает переохлаждение и в нем в зависимости от температуры можно изменять вязкость от малых долей сантипуаза до вязкости стеклообразного состояния  $\eta \cong 10^{16} - 10^{18}$  пуаз. Кроме того, молекулы салола характеризуются большой оптической анизотропией, что дает отчетливые дублет и триплет в спектре деполаризованного молекулярного рассеяния [12].

На рисунке 3 в логарифмическом масштабе даны зависимости времени релаксации анизотропии  $\tau_a$  и приведенного  $\tau^*$  от температуры в интервале от  $-5$  до  $80^\circ\text{C}$ . Отчетливо видно, что даже в этих небольших пределах отступление от предсказанного формулой (49) достигает четырех порядков. Ясно, что для больших вязкостей оно будет гораздо существеннее.

Качественно такую же ситуацию мы отметили для времени релаксации дипольного момента при измерении температурной зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь в поле сантиметровых волн для глицерина [56]. Оказалось, что по измерению тан-

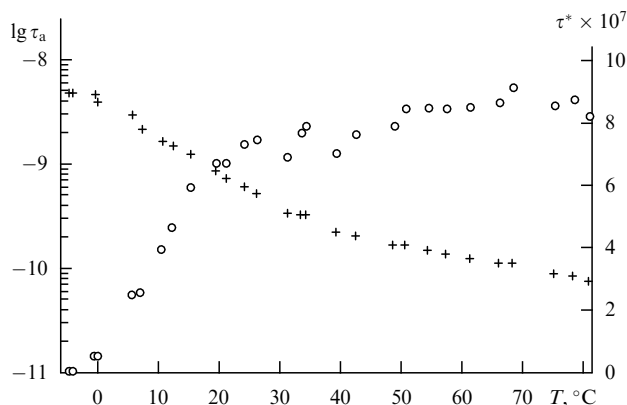


Рис. 3. Зависимость времени релаксации анизотропии  $\tau_a$  (+) и приведенного времени  $\tau^*$  (o) в салоле от температуры. Экспериментальные данные показывают, что отклонения от предсказанного формулой (49) постоянства составляют четыре порядка. При увеличении вязкости расхождения существенно увеличатся.

генса угла потерь  $\tan \varphi = \Omega \tau_D$  ( $\Omega$  — частота электромагнитных волн) величина  $\tau_D = 5 \times 10^{-12}$  с, между тем как вычисления по (48) дают  $\tau_D = 1,3 \times 10^{-8}$  с. Эти вопросы также обсуждаются в [57].

В правой части формулы (49), по существу, константа есть объем молекулы изучаемой жидкости. Такой объем — некоторая эффективная величина, которая в зависимости от внешних условий может несколько изменяться, но эти изменения не могут быть очень велики. В любом случае они не могут изменяться на порядки.

Из рисунка 3 отчетливо видно, что при малых величинах сдвиговой вязкости  $\tau^*$  — действительно константа. Это не значит, что сдвиговая вязкость  $\eta$ , измеренная вискозиметром, совпадает с молекулярной вязкостью при тех же условиях, но это означает, что температурные зависимости  $\eta$  и  $\eta_m$  приблизительно одинаковы до некоторой величины  $\eta$ . Когда  $\eta$  становится большой, пропорциональность между  $\eta$  и  $\eta_m$  исчезает и эти две величины по-разному зависят от температуры. То, что констатирует опыт, чисто интуитивно казалось естественным и раньше.

Что означает отступление  $\tau^*$  (см. рис. 3) от постоянства в таких огромных размерах?

Во-первых, как неоднократно подчеркивалось выше, макроскопическая вязкость, измеренная вискозиметром типа вискозиметра Стокса или Освальда [14], не должна совпадать с молекулярной. Совершенно очевидно, что потери энергии или перенос количества движения макроскопического тела и молекулы будут разные и, скорее всего, разными будут и их температурные зависимости.

Во-вторых, формулы (45), (48) и некоторые другие, написанные выше, получены из уравнений с локальными производными. Между тем было показано, что целый ряд свойств вязких и стеклообразных сред не может быть описан теориями, основанными на уравнениях с локальными производными [58, 59, 12].

## 8. Экспериментальное определение молекулярной вязкости

Первые теоретические работы, основанные на небесспорной нелокальной модели, развитые Исаковичем и Чабан [59], удовлетворительно описывают распространение

звука в средах с большой вязкостью. Однако пока модель [59] не удалось распространить на описание спектров света молекулярного рассеяния в вязких средах и стеклах.

Здесь следует отметить, что физика аморфного состояния вообще остается недостаточно развитой, хотя некоторые попытки описания спектров рассеянного света в вязких средах предпринимались, но ими трудно воспользоваться. Однако есть надежда, что теория будет доведена до состояния, при котором ею можно будет воспользоваться для описания спектров.

Но пока теории, адекватной объекту, нет, ограничимся моделью, которую использовали Эйнштейн [23, 24], Дебай [49], Леонтович [50], Рытов [52] и которая до некоторых значений сдвиговой вязкости остается приемлемой. Критерием справедливости принятой модели может служить постоянство (независимость от температуры) величины  $\tau^*$ , выраженной формулой (49).

В рамках указанной модели для экспериментального определения молекулярной вязкости  $\eta_m$  в одинаковой степени пригодны формулы, написанные выше, в которые входит молекулярная вязкость  $\eta_m$ , поскольку

$$\tau_a = \frac{1}{3} \tau_D = \frac{1}{6} D_r^{-1} = \delta \omega^{-1}. \quad (50)$$

Выбор формулы для определения  $\eta_m$  диктуется только тем, какую из величин, входящих в (50), проще и точнее экспериментатор может измерить. Автор и его сотрудники предпочли определять  $\eta_m$  из соотношения (48) с использованием спектра света молекулярного рассеяния.

Выше уже было показано, как из распределения интенсивности в крыле линии Рэля определить  $\tau_1 = \tau_a = \delta \omega^{-1}$ .

Из формулы (48) для молекулярной вязкости  $\eta_m$  получается следующее выражение:

$$\eta_m = 3,3 \times 10^{-17} \frac{T}{\delta \omega r^3}, \quad (51)$$

где численный коэффициент и степень линейных размеров молекулы  $r$  получены в предположении, что молекула представляет собой сферу радиуса  $r$ .

Разумеется, в действительности молекула имеет другую форму, что, как предполагается, скажется только на значении численного коэффициента, причем несущественно.

Из формулы (51) следует, что молекулярная вязкость  $\eta_m$  определяется величинами  $T$ ,  $\delta \omega$  и  $r$ , которые находятся из независимых опытов.

Ошибки в измерении величин прямо скажутся на абсолютном значении  $\eta_m$  и гораздо меньше повлияют на температурную зависимость молекулярной вязкости.

Для примера на рис. 4 и 5 приведены температурные зависимости  $\eta_m$  в салоле [55] и *o*-торфениле [60].

На рисунках 4 и 5 отложена молекулярная вязкость  $\eta_m$ , полученная из формулы (51) на основании спектральных измерений  $\delta \omega$  и простых измерений температуры, в предположении, что  $r^3$  — некоторая постоянная величина.

Несколько неожиданно вместо одной ожидавшейся экспоненты в рассматриваемом интервале температур, как показывает опыт, наблюдаются две экспоненты.

Следуя Френкелю (формула (40)) и Борну и Грину (формулы (41), (43)), можно написать формулу следую-

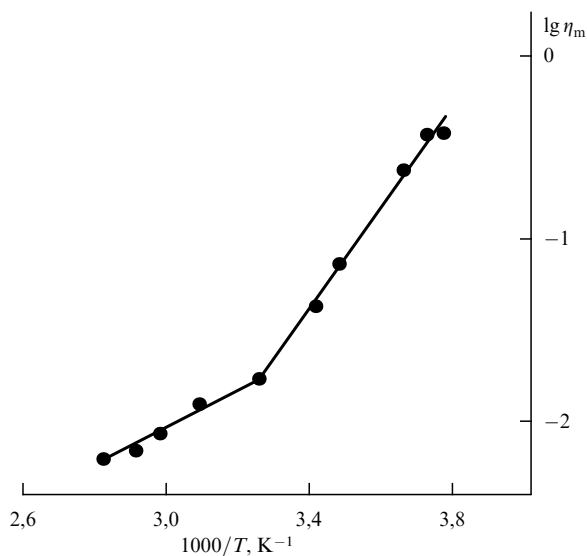


Рис. 4. Температурная зависимость молекулярной вязкости  $\eta_m$  в салоле, рассчитанной по формуле (51).

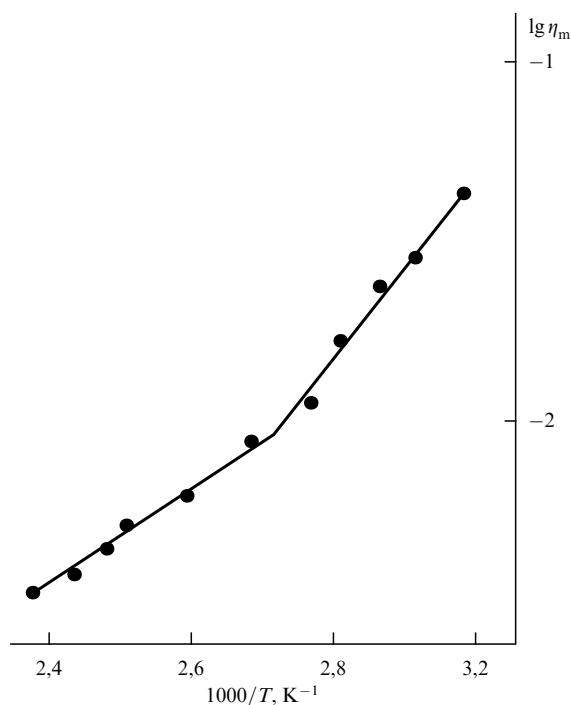


Рис. 5. Температурная зависимость молекулярной вязкости  $\eta_m$  в о-торфениле, рассчитанной по формуле (51).

шего вида:

$$\eta_m = \eta_{m0} \exp \frac{U(T)}{kT}. \quad (52)$$

Здесь  $U(T)$  — "глубина" потенциальной ямы, в которой находится молекула, окруженная своими "соседями". Почему даже в ограниченном интервале температур возникает для описания  $\eta_m$  две экспоненты вместо предсказанной теорией одной, требует объяснения, а главное, выяснить, как будет вести себя  $\eta_m$  при очень

больших вязкостях. Это, в свою очередь, повлечет за собой трудности спектрального определения  $\delta\omega$ .

В этом случае интерферометрические спектральные измерения уже окажутся невозможными (аппаратная "ширина линии" окажется гораздо больше истинной ширины, определяемой  $\eta_m$ ) и необходимо перейти к опытам со спектральной корреляционной техникой.

Однако требуется однозначная связь между полушириной спектральной линии, полученной из интерференционного и корреляционного спектров. По-видимому, такую связь установить можно, но пока это не сделано и, вероятно, не так просто сделать, когда речь идет о численных результатах.

Эти трудности предстоит преодолеть так же, как и объяснить наличие двух экспонент для описания  $\eta_m$ .

Наше предварительное объяснение двух экспонент состоит в следующем.

При малых  $\eta_m$ , когда  $U/kT \ll 1$ , молекула может свободно изменять свое положение или свободно поворачиваться в своей потенциальной яме. Однако если  $\eta_m$  велико, а это означает, что молекула находится в "глубокой" потенциальной яме или  $U/kT \gg 1$ , то в такой модели следует еще потребовать, чтобы между рассматриваемой молекулой и ее окружением существовало взаимодействие, иначе молекула никогда не сможет перескочить в другую такую же яму или повернуться, тем самым лишая жидкость ее существенного свойства — текучести.

Более детальное описание наблюдавшихся особенностей — дело будущего, и возможно, что более строгое описание опытных данных будет отличаться от предложенного здесь.

Из рисунков 4 и 5 видно, что опыт дает возможность определить  $U_1$  и  $U_2$  — величины, аналогичные энергии активации. Найти эту энергию можно из соотношения

$$k \frac{d \ln(\eta_m/\eta_{0m})}{dT^{-1}} = U(T), \quad (53)$$

что и было сделано в [58].

В заключение отметим, что, хотя микроскопической теории вязкости не существует, определение молекулярной вязкости  $\eta_m$  из спектральных исследований в рамках модели Эйнштейна, Дебая, Френкеля — вполне реальная задача, и здесь показано, как такая задача может быть решена.

Автор выражает благодарность Т.С. Величкиной и И.А. Яковлеву за существенные замечания.

## Список литературы

1. Ньютон И *Математические начала натуральной философии. Классики науки* (М.: Наука, 1989)
2. Stokes G G *Mathematical and Physical Papers* (Cambridge: AT. The University Press, 1880)
3. Ламб Г *Гидродинамика* (М.—Л.: ОГИЗ, 1947)
4. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Гидродинамика* (М.: Наука, 1986)
5. Шлихтинг Г *Теория пограничного слоя* (М.: Наука, 1974)
6. Lord Rayleigh *Philos. Mag.* **36** (5) 354 (1893)
7. Лорд Рэлей *Теория звука* Т. 2 (М.—Л.: ОГИЗ, 1944) с. 308
8. Navier C L *Mem. De Acad. Des Sciences* **VI** 389 (1822)
9. Poisson S A *Jn. de l'Ecole Polytechn.* **XIII** 1 (1829)
10. Stokes G G *Camb. Trans.* **VIII** 287 (1845)
11. Фабелинский И Л *Молекулярное рассеяние света* (М.: Наука, 1965)
12. Фабелинский И Л *УФН* **164** 897 (1994)
13. Мандельштам Л И, Леонтович М А *ЖЭТФ* **7** 438 (1937)

14. Гатчек Э *Вязкость жидкостей* (М.–Л.: ОНТИ, 1935)
15. Arnold L *Philos. Mag.* **21** (6) 102 (1911)
16. Ladenburg R *Ann. Phys.* **22** 287 (1907)
17. Леонтович М А *Изв. АН СССР ОМЕИ* (5) 633 (1936)
18. Исакович М А *Общая акустика* (М.: Наука, 1973)
19. Исакович М А *ДАН СССР* **23** 782 (1939)
20. Herzfeld K F, Litovitz T A *Absorption and Dispersions. Ultrasonic Waves* (New York – London: Academic Press, 1959)
21. Исакович М А, Чабан И А *ЖЭТФ* **50** 1933 (1966)
22. Wiener Ch *Progg. Ann.* **118** 79 (1863)
23. Эйнштейн А, Смолуховский М *Брауновское движение* Сборник статей (Л.: ОНТИ, 1936)
24. Эйнштейн А *Собрание научных трудов* Т. 3 (М.: Наука, 1966)
25. Перрен Ж *Атомы* (ГНЗ 1924); *Les Atomes* (Paris: Paris Univ., 1948)
26. Einstein A *Ann. Phys.* **19** 289 (1906); Исакович М А, Чабан И А *ЖЭТФ* **50** 1943 (1966)
27. Вавилов С И *Изв. АН СССР. Сер. физ.* (3) (1937)
28. Sutherland W *Philos. Mag.* **16** 497 (1908)
29. Jager G *Wien. Ber.* **105** 15 (1896); *Akad. Wiss. Wien, Sitz. Ber.* **111** 697 (1902)
30. Панченков Г М *Теория вязкости жидкостей* (М.–Л.: Гостоптехиздат, 1947)
31. Кобеко П П *Аморфные вещества* (М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1952)
32. Фельц А *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела* (М.: Мир, 1986)
33. Vogel H *Phys. Z.* **22** 645 (1921)
34. Tammann G, Hesse W *ZS. f. anorg. Chem.* **156** 245 (1926)
35. Fulcher G J. *Am. Ceram. Soc.* **8** 339 (1925)
36. Batschinski A Z. *Phys. Chem.* **84** 643 (1913); *Phys. ZS* **13** 1157 (1912); Бачинский А *Временник общества им. Леденцова*. Приложение № 3 (1913)
37. Frenkel J Z. *Phys.* **35** 652 (1926)
38. Френкель Я И *Изв. АН СССР. Сер. физ.* (3) 287 (1937)
39. Френкель Я И *Кинетическая теория жидкостей: Собрание избранных трудов* Т. 3 (М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1959)
40. Born M, Green H S *Proc. Roy. Soc. London* **A190** 455 (1947)
41. Green H S *The Molecular Theory of Fluids* (Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1952)
42. Гетце В *Фазовые переходы жидкость – стекло* (М.: Наука, 1992)
43. London F *Trans. Faraday Soc.* **33** 8 (1937)
44. Eyring H J. *Chem. Phys.* **4** 283 (1936)
45. Гиршфельдер Дж, Кертисс Ч, Берд Р *Молекулярная теория газов и жидкостей* (М.: ИЛ, 1961)
46. Астарита Дж, Марруччи Дж *Основы гидромеханики не-newтоновских жидкостей* (М.: Мир, 1978)
47. Бонди А *Теория вязкости*, в кн. *Реология* (М.: ИЛ, 1962)
48. Коваленко К В, Кривохижа С В, Фабелинский И Л *Письма в ЖЭТФ* **60** 854 (1994)
49. Дебай П *Полярные молекулы* (М.–Л.: ГНТИ, 1931)
50. Leontovich M A *Phys. USSR* **4** 499 (1941)
51. Песин М С, Фабелинский И Л *УФН* **120** 273 (1976)
52. Рытов С М *ЖЭТФ* **58** 2154 (1970)
53. Рытов С М *ЖЭТФ* **59** 2130 (1970)
54. Романов В П, Соловьев В А *Опт. и спектр.* **29** 884 (1970)
55. Коваленко К В, Кривохижа С В, Фабелинский И Л *Письма в ЖЭТФ* **60** 854 (1994)
56. Маш Д И, Маянц Л С, Фабелинский И Л *ЖЭТФ* **19** 1192 (1949)
57. Фабелинский И Л *Опт. и спектр.* **2** 510 (1957)
58. Кривохижа С В, Фабелинский И Л *ЖЭТФ* **50** 3 (1966)
59. Исакович М А, Чабан И А *ЖЭТФ* **50** 1343 (1966)
60. Fytas G et al. *J. Chem. Phys.* **75** 4247 (1981)

## Macroscopic and molecular shear viscosity

I.L. Fabelinskii

*P.N. Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences  
Leninskii prosp. 53, 117924 Moscow, Russia  
Tel. (7-095) 135-24 11. Fax (7-095) 938 22 51  
E-mail: fabelins@sci.LPI.msk.su*

A review on the effect of Newton's macroscopic dynamic shear viscosity on the rotation of a cylinder and a ball in a viscous liquid is presented. The approximate nature of some of Stokes' formulas is discussed, and formulas from elementary viscosity theory are given. The concept of molecular viscosity is introduced, and it is shown that, among other information sources, spectra of depolarised molecular light scattering and electromagnetic wave dispersion in liquids of constant-dipole-moment molecules may, within a certain scheme, be used to derive the value and temperature dependence of the coefficient of shear dynamic molecular viscosity. As an example, the temperature behaviour of molecular viscosity in o-terphenyl and o-fluorophenyl is presented and qualitatively discussed.

PACS numbers: 61.20.Gy, 61.25.Em, **66.20. + d**

Bibliography — 60 references

*Received 18 April 1997*