

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ  
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМ. І. І. МЕЧНИКОВА

На правах рукопису

ЛИЩУК СЕРГІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ

*C. Sh*

РІВНОВАЖНІ ТА НЕРІВНОВАЖНІ ВЛАСТИВОСТІ  
СИЛЬНОВ'ЯЗКИХ РІДИН ТИПА ГЛІЦЕРИНУ

Спеціальність 01.04.02 – Теоретична фізика

**Автореферат**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Одеса – 1996



В 37. 131

Робота виконана на кафедрі теоретичної фізики Одеського державного університету ім. І. І. Мечникова.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук  
професор Маломуж М. П.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук  
професор Пінкевич Ігор Павлович

доктор фізико-математичних наук  
зав. лаб. НДІ фізики  
Бондарев Віктор Миколайович

Провідна установа: Інститут фізики Національної академії  
наук України, м. Київ.

Захист дисертації відбудеться "21" березня 1997 р. о  
\_\_\_ год. \_\_\_ хв. На засіданні Спеціалізованої ради К 05.01.10 в  
Одеському державному університеті ім. І. І. Мечникова (270100, Оде-  
са-100, вул. Щепкіна, 14).

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці  
Одеського університету (вул. Преображенська, 24).

Автореферат розісланий "17" лютого 1997 р.

Вчений секретар Спеціалізованої вченої ради  
д-р фіз.-мат. наук, професор

О. В. Затівський

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Сильнов'язкі рідини різноманітних типів (сілікатні стекла, масла, гліцерири і гліцериноподібні рідини, полімерні розчини, пластмаси, клеї, продукти харчування, тощо) знаходять численне використання в техніці, технології, медицині, наукових дослідженнях. Фізичні властивості таких рідин дуже нетривіальні. Це проявляється в температурній залежності термодинамічних величин: густини, теплоємності, діелектричної проникності, коефіцієнту теплового розширення; в поведінці в'язко-пружних властивостей, ЯМР тощо. За нашого часу накопичено величезний емпіричний матеріал. Проте теоретичні підходи до опису різних властивостей мало пов'язані як між собою, так і з картиною теплового руху у системі. Так, для опису в'язко-пружних властивостей притягуються тривіальні узагальнення лінійної релаксаційної теорії, зокрема теорії з неперервним розподілом часів релаксації, різні варіанти теорії взаємодіючих мод, нелокальна теорія Ісаковича-Чабан і т. п. Концептуально ці підходи не взаємопов'язані. В них не враховується специфіка структури сильнов'язких рідин різних типів. В рамках цих теорій не знаходять пояснення аномальні властивості поведінки термодинамічних величин, значний рост в'язкості при зниженні температури, стійкість таких рідин відносно кристалізації. Не вдається навіть самоузгодженно описати в'язко-пружні властивості. Важкою проблемою для цих теорій виявляється проблема склування. Додамо, що молекулярно-динамічні експерименти також не приводять до формування певної молекулярної картини.

В цій ситуації вкрай необхідним є створення і розвиток чіткої картини теплового руху молекул у сильнов'язких рідинах. У зв'язку з широким різноманіттям типів молекулярної взаємодії здається доцільним зосередити увагу на природі сильнов'язкого стану у таких рідинах, властивості яких найбільш вивчені. До їх числа в першу чергу належать гліцерин і гліцериноподібні рідини.

ДНБ Іш. В. Стефанів  
АН України

Мета роботи.

1. Розвиток кластерних уявлень про мікроструктуру переходних станів сильнов'язких рідин типа гліцерину.
2. Ретельний аналіз термодинамічних властивостей таких рідин на основі кластерних уявлень.
3. Всебічний аналіз частотної дисперсії і температурної залежності в'язко-пружних модулів, діелектричної проникності, теплємності та ін.
4. Побудова системи гідродинамічних рівнянь, що описують еволюцію слабонерівноважних станів рідин.
5. Аналіз особливостей поширювання та згасання довгохвильових мод теплового руху молекул і опис спектрів молекулярного розсіювання світла.
6. Дослідження залежності значень спостерігаємих величин від тривалості експерименту і часу виготовлення сильнов'язкого стану.
7. Дослідження коливальної релаксації в малов'язкому та сильнов'язкому станах.
8. Розробка нового ефективного методу обробки експериментальних результатів для визначення параметрів релаксаційних процесів.

Наукова новизна.

1. Самоузгодженням шляхом описано особливості термодинамічних, кінетичних, діелектричних властивостей сильнов'язких рідин типа гліцерину.
2. Надана несуперечна інтерпретація поляризованої і неполяризованої складових спектрів молекулярного розсіювання світла, вимушеного імпульсного розсіювання світла, діелектричної релаксації та ін.
3. На прикладі теплємності вивчена залежність спостерігаємих значень термодинамічних величин від співвідношення часів спостерігання, виготовлення сильнов'язкого стану та релаксації.

4. Розроблено новий метод визначення часу коливальної релаксації рідин за допомогою співвідношення Ландау-Плачека.

5. Розроблено новий метод визначення параметрів релаксаційних процесів за допомогою регуляризованих частотних моментів.

Практична значимість роботи. Розвивається внутрішньо узгоджений підхід до опису різних термодинамічних і кінетичних властивостей сильнов'язких рідин типа гліцерину. В рамках такого підходу знаходять послідовне тлумачення основні властивості таких рідин. Обґрунтовується кластерна модель їх структури, надано чисельну оцінку розміру кластерів. На основі цього підходу можуть бути суттєво уточнені набір і численні значення параметрів, які характеризують сильнов'язкі рідини, що має важливе значення для довідкової літератури. Таку саму роль відіграють і розроблені методи обробки експериментальних даних та визначення часу коливальної релаксації рідин. Результати роботи можуть бути використані для прогнозування властивостей рідин типа гліцерину в специфічних зовнішніх умовах. Використаний підхід допускає подальше розширення і узагальнення.

Основні положення, які виносяться на захист:

1. Всебічний аналіз температурних залежностей найважливіших термодинамічних величин на основі кластерних уявлень.

2. Теоретичний аналіз частотної залежності теплоємності системи, їх значень, вимірених термодинамічними методами, від тривалості експерименту та способу виготовлення сильнов'язкого стану.

3. Структура рівнянь гідродинаміки в сильнов'язкій області.

4. Дослідження особливостей температурної поведінки параметрів спектрів молекулярного розсіювання світла, вимушеного імпульсного розсіювання світла, діелектричної релаксації, ЯМР.

5. Особливості поширювання та згасання звука в сильнов'язких рідинах та ретельне порівняння з даними акустичної спектроскопії та вимушеного імпульсного розсіювання світла.

6. Числові значення часу релаксації найважливішого релаксаційного процесу в сильнов'язкій області в широкому температурному інтервалі.

7. Методи визначення часу коливальної релаксації рідин та параметрів спектральних ліній.

Апробація роботи. Основні результати дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на:

– XI Українській школі-семінарі "Спектроскопія молекул та кристалів" (Харків, 1993);

– XXII Європейському симпозиумі по молекулярній спектроскопії (Ессен, 1994);

– XII Міжнародному семінарі по міжмолекулярній взаємодії та конформаціям молекул (Харків, 1994);

– II Всеукраїнській конференції молодих вчених (Київ, 1995); – Міжнародній школі-семінару по сучасному ЯМР (Брашов, 1995);

– XII Українській школі-семінарі "Спектроскопія молекул та кристалів" (Ніжин, 1995).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано шість робіт, список яких приведено в кінці автореферату.

Об'єм і структура роботи. Дисертація складається із вступу, чотирьох глав, додатка, висновків, списку літератури (125 назв). Робота викладена на 131 сторінках, включає 21 рисунок і 2 таблиці.

## ЗМІСТ РОБОТИ

Дисертація починається з розширеного вступу. В ньому подано обґрунтування напрямку подальших досліджень, подано короткий огляд літератури по порушеній тематиці. Сформульована мета дисертаційної роботи і викладено основні результати, які виносяться на захист.

В огляді літератури наведено короткі коментарі та зауваження до найбільш поширених підходів до теорії термодинамічних та кінетичних властивостей сильнов'язких рідин. В першу чергу це сто-

сується узагальненої локальної теорії релаксаційних процесів, підходів з неперервним розподілом часу релаксації, теорії взаємодіючих мод, нелокальної теорії Ісаковича-Чабан та їх варіантів. Відмічено, що основною слабкістю усіх підходів є їх односторонність, тобто їх здатність більш-менш вдало описувати тільки певну кількість властивостей переохолоджених рідин. Наведено аргументи, які обґрунтовують переваги кластерного підходу до аналізу структури та термодинамічних і кінетичних властивостей переохолоджених станів сильнов'язких рідин. Виходячи з цього мета дисертації формулюється як подальший розвиток кластерних уявлень про властивості сильнов'язких рідин.

Перша глава дисертації присвячена дослідженню особливостей поведінки термодинамічних величин, в першу чергу теплоємності та діелектричної проникності. Відправним пунктом для побудови теплоємності є співвідношення для густини  $\rho$  і ентропії  $S$ , які витікають з кластерної будови. У згоді з результатами робіт [1-3]  $\rho$  і  $S$  можуть бути представлені у вигляді:

$$\rho = \rho_g \varphi + \rho_l (1 - \varphi), \quad (1)$$

$$s = s_g \varphi + s_l (1 - \varphi), \quad s = \frac{S}{V}, \quad (2)$$

де  $\varphi$  – питомий об'єм, який займають сильнов'язані кластери,  $V$  – об'єм системи, символи  $g$  і  $l$  позначають стан речовини:  $g$  – склоподібний,  $l$  – рідиноподібний. Виходячи з цього показано, що питомі теплоємності системи при постійних тиску і об'ємі мають структуру:

$$h_p = h_{p_g} \varphi + h_{p_l} (1 - \varphi) + T(S_g - S_l) \left( \frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_p, \quad (3)$$

$$\begin{aligned} h_v = & \left\{ h_{v_g} + T \alpha_g \left[ \rho_g \alpha_g c_g^2 + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_g \right] \right\} \varphi + \\ & + \left\{ h_{v_l} + T \alpha_l \left[ \rho_l \alpha_l c_l^2 + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_l \right] \right\} (1 - \varphi) + \\ & + T(s_g - s_l) \left[ \left( \frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_p + \left( \frac{\partial \varphi}{\partial P} \right)_T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_p \right] \end{aligned} \quad (4)$$

де  $\alpha$  позначає коефіцієнт теплового розширення,  $c$  – швидкість по-  
вздожнього звуку. Формули (3), (4), як показано в дисертації, пра-  
вильно описують температурну поведінку теплосмностей.

Для опису частотної дисперсії теплосмності використано флук-  
туаційно-дисипативну теорему, яка пов'язує уявну частину  $h''$  теп-  
лосмності з флуктуаціями енергії або ентальпії. У згоді з цим:

$$h_v''(\omega) = \frac{\pi}{2k_B T^2} \omega \operatorname{Re} \varphi_v(\omega), \quad (5)$$

де  $\varphi_v(\omega)$  – корелятор енергії системи. Показано, що частотна по-  
ведінка корелятора  $\varphi_v(\omega)$  обумовлена в першу чергу еволюцією  
розмірів слабозв'язаних кластерів і має вигляд:

$$h_v'(\omega) = \frac{\pi C \operatorname{sh} 2x + \sin 2x}{4x \operatorname{sh}^2 x + \sin^2 x}, \quad (6)$$

$$h_v''(\omega) = -\frac{3C}{4x} \left( \frac{2}{x} \frac{\operatorname{sh} 2x + \sin 2x}{\operatorname{sh}^2 x + \sin^2 x} \right),$$

де  $x = \pi \sqrt{\omega \tau / 2}$ ,  $\tau$  – час релаксації нерівноважної функції розподілу  
слабозв'язаних кластерів по розмірам до її рівноважної форми,

$$C = \frac{\pi A}{2k_B T^2} \langle \delta g^2 \rangle (1 - \phi)^2.$$

Тут  $\langle \delta g^2 \rangle$  – дисперсія рівноважного розподілу мас кластерів,  $A$  –  
відома константа, яка залежить від структури останніх.

В дисертації виконано ретельне порівняння частотної дисперсії  
температурної поведінки дійсної та уявної частин теплосмності з  
експериментальними даними. Аналіз показує дуже добре узгодження  
результатів теорії та експерименту. Зазначено, що хоча частотна  
дисперсія теплосмності обумовлена часовою еволюцією сла-  
бозв'язаних кластерів, гранично низько- та височастотні власти-  
вості виявляються певними функціями  $\varphi(T, P)$ , яка відповідає існу-  
ванню сильновз'язаних кластерів.

Обговорюється залежність "статичних" значень теплоемності,  
які вимірюються в експерименті, від тривалості спостереження і спо-  
собу виготовлення сильновз'язкого стану. Показано, що процес  
вимірювання теплоемності приводить до ефективного зниження теп-

лоємності в області, в якій відбувається основний релаксаційний процес.

Для перевірки самоузгодженості теорії уявлення про мікронеоднорідну будову сильнов'язкого стану рідини розглядається також незалежна від теплосмності поведінка діелектричної проникненості системи. Використано апарат, який розвинуто для опису діелектричної проникненості мікронеоднорідних середовищ, та ідею про те, що дисперсія найбільш важливої частини діелектричної проникненості обумовлена релаксацією слабозв'язаних кластерів. Показано, що частотна дисперсія діелектричної проникненості описується формулою

$$\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_1(\omega)}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_1(\omega)} = \frac{\varepsilon_2(\omega) - \varepsilon_1(\omega)}{\varepsilon_2(\omega) + 2\varepsilon_1(\omega)} \varphi + \dots, \quad (7)$$

яка добре описує діаграму Коула-Коула для глицерина.

Глава завершується коротким обговоренням отриманих результатів.

В другій главі дисертації досліджується релаксаційна поведінка в'язко-пружних модулів. На початку глави розглянута частотна дисперсія зсувного та об'ємного коефіцієнтів в'язкості. Останні визначаються за допомогою формул теорії лінійної реакції Кубо, в яких вказані величини є пропорційними кореляторам зсувних та поздовжніх компонент тензора напружень. Для сильно анізотропних молекул гліцериноподібних рідин тензор напружень з доброю точністю є пропорційним тензору анізотропії. Використано дуже важливе співвідношення між кореляторами флуктуацій тензора анізотропії та маси сильнозв'язаних кластерів, яке є визначальним для специфіки сильнов'язкого стану. Згідно з [3]:

$$\langle \xi^i(t) \xi^j(\omega) \rangle_{\omega} \sim \langle \delta g^i(t) \delta g^j(0) \rangle_{\omega} \sim \tau F(i\omega\tau), \quad (8)$$

де  $F$  – неаналітична функція частоти. Показано, що зсувна і об'ємна в'язкості, як функції температури, змінюються пропорційно часу релаксації. Враховано також більш швидкі механізми релаксації, які відповідають несуттєвим для сильнов'язкого стану ступіням свободи, зокрема, коливальним.

Запропонована система гідродинамічних рівнянь. Структурно вона має той же характер, що і рівняння гідродинамики в малов'язкій області, але, на відміну від останніх, включає частотно залежні коефіцієнти зсувної та об'ємної в'язкостей та теплоємності системи. Слід підкреслити, що частотна залежність перелічених величин визначається однією і тією ж релаксаційною функцією  $F$ . Наведено загальні вирази для кореляторів основних гідродинамічних змінних.

Побудовано дисперсійні рівняння для зсувних і повздовжних мод поля швидкостей. Показано, що в інтервалі частот  $\omega\tau_0, \omega\tau, \ll 1$ ,  $\omega\tau \sim 1$ , де  $\tau_0$  - час релаксації несуттєвих для сильнов'язкого стану складових тензора анізотропії,  $\tau$  - час коливальної релаксації, повздовжній та зсувний модулі пружності мають структуру:

$$L_i(\omega) = \rho \left[ c_0^2 + (c_\infty^2 - c_0^2) i\omega\tau F(i\omega\tau) \right], \quad (9)$$

$$L_r(\omega) = \rho c_{\infty}^2 i\omega\tau F(i\omega\tau), \quad (10)$$

де

$$c_{\infty}^2 = \frac{6\eta_{cl}(0)}{\pi^2 \rho \tau}, \quad (11)$$

$$c_0^2 = c_{g0}^2 + \frac{4}{3} c_m^2 + \frac{6\zeta_{cl}(0)}{\pi^2 \rho \tau}. \quad (12)$$

Тут символ  $cl$  позначає кластерні внески у відповідні величини. Показано, що множина температурних залежностей швидкості продольного звуку  $c_i(T, \omega_1), \dots < \omega_2 < \dots < \omega_2 < \omega_1$ , обмежена граничною кривою  $c_i(T, 0) = c_0(T)$ , де  $c_0(T)$  визначається рівнянням:

$$\frac{1}{c_0^2} = \left[ \frac{1}{c_{g0}^2} - \varphi \left( \frac{1}{c_{g0}^2} - \frac{1}{c_{r0}^2} \right) - (\rho_x - \rho_l) \left( \frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_T \right]. \quad (13)$$

Тут  $c_{g0}$  і  $c_{r0}$  - значення повздовжньої швидкості звуку при  $\omega \rightarrow 0$  у склі та рідині без сильнов'язаних кластерів відповідно.

Вивчена температурна поведінка процесу ядерної магнітної релаксації.

Проведено ретельне співставлення з експериментальними даними, яке показує як внутрішню самоузгодженість теорії, так і

можливість дуже точного відтворення експериментальних залежностей. Фактично, увесь масив експериментальних даних по теплоємності, діелектричній релаксації, швидкостям і коефіцієнтам поглинання продольного і повздовжнього звуків відтворюється за допомогою тільки одного підгоночного параметра – часу релаксації розмірів слабозв'язаних кластерів. У зв'язку з цим побудовано температурну залежність часу релаксації, яка оптимізує найкраще узгодження по всім вказаним вище експериментам.

Третя глава дисертації присвячена дослідженню спектрів молекулярного та вимушеного імпульсного розсіювання світла. Проведено симетрійний аналіз перерізу розсіювання, розглянуто загальні вирази для перерізу розсіювання світла у найбільш характерних випадках. Досліджено залежність оптико-механічних коефіцієнтів від температури. Зокрема показано, що похідна діелектричної проникності по густині має структуру:

$$c_i = \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T \approx \frac{1}{1 - \varphi} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \varepsilon_i} \left( \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial \rho_i} \right)_T \quad (14)$$

Інтегральна інтенсивність поляризованого світла  $I^{VV}$  пропорційна зокрема  $c_i^2(T)$ . Тому при  $\varphi \ll 1$ :

$$I^{VV} \sim \left( \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial \rho_i} \right)_T^2 [1 + A\varphi + \dots], \quad (15)$$

де  $A$  є певною комбінацією діелектричних проникностей і густин ріднини та скла. Вказана температурна залежність знаходиться у згоді з експериментальними даними.

Описана структура спектру деполаризованого  $VH$ -розсіювання. Показано, що поведінка спектральної інтенсивності формується двома релаксаційними процесами, один з яких пов'язаний з релаксацією розмірів слабозв'язаних кластерів, а другий – з релаксацією компонент тензора анізотропії, які змінюються незалежно від розмірів слабозв'язаних кластерів. В спектрі домінує центральна компонента

$$I^m(k, \omega) \sim \tau \operatorname{Re} F(i\omega\tau), \quad (16)$$

висота якої змінюється пропорційно часу релаксації  $\tau$ . Важливою рисою центральної компоненти є її нелоренцівський характер. На частотах  $c_{\text{тв}}k$ , які відповідають розповсюдженню поперечного звуку, у спектрі деполаризованого розсіювання світла формуються бокові піки, інтенсивність яких змінюється за законом:

$$I^{\text{н}}(\mathbf{k}, \omega \sim c_{\text{тв}}k) \sim \sum_{\pm} \frac{1/\tau_a}{(\omega \pm c_{\text{тв}}k)^2 + 1/\tau_a^2}. \quad (17)$$

Важливо відзначити, що інтегральна інтенсивність центральної компоненти і бокових піків мають один і той же порядок величини. Проте, на відміну від центральної компоненти, яка швидко згасується, висота та напівширина бокових піків змінюються несуттєво. Висоти центрального та бокових піків характеризуються співвідношенням

$$\frac{I^{\text{н}}(\mathbf{k}, 0)}{I^{\text{н}}(\mathbf{k}, c_{\text{тв}}k)} \sim \frac{\tau}{\tau_a}. \quad (18)$$

Обговорюється також поведінка деполаризованого розсіювання типу  $I^{\text{н}}(\vartheta = 90^\circ)$ , яке має певну специфіку. Розглянуто вплив апаратних ефектів. Через відсутність належної інформації про температурну поведінку параметрів виконано тільки якісне порівняння з експериментальними даними.

Досліджено структуру та температурну залежність спектрів поларизованого VV-розсіювання. Показано, що крім компонент, пов'язаних з тепловими та звуковими модами, в спектрі формується ще одна слабка центральна компонента з напівшириною  $\sim 1/\tau$ , висота якої швидко зменшується при зниженні температури. Досліджено температурну залежність напівширини компонент Мандельштама-Бріллоуна:

$$\Gamma(T) = \left[ \frac{4}{3} \left( \nu_0 + \frac{c_{\text{тв}}^2 \tau_a}{1 + c_{\text{тв}}^2 \tau_a^2 k^2} \right) + \left( \zeta_0 + \frac{c_{\text{тв}}^2 \tau_v}{1 + c_{\text{тв}}^2 \tau_v^2 k^2} \right) + \frac{\kappa}{\rho_0 C_{\text{тв}}} (\gamma_\infty - 1) \right] k^2, \quad (19)$$

де  $\nu_0$  і  $\zeta_0$  – затравочні значення зсувної та об'ємної в'язкостей,  $\kappa$  – коефіцієнт теплопровідності,  $\gamma_0$  і  $\gamma_\infty$  – відношення теплоємностей при постійних тиску та об'ємі на гранично низьких та високих час-

татах відповідно. Показано, що при певній температурі  $T$ , вона приймає максимальне значення. Досліджено температурну залежність співвідношення Ландау-Плачека  $r$ . Показано, що

$$r = \begin{cases} \gamma_\infty(\gamma_0 - 1), & \text{(a)} \\ \gamma_0 - 1, & \text{(b)} \end{cases}, \quad (20)$$

де випадок (a) відповідає інтервалу температур  $D_T k^2 \ll 1/\tau \ll c_0 k$ , а (b) -  $1/\tau \ll D_T k^2 \ll c_0 k$ ,  $D_T$  - коефіцієнт теплопроводності. Розглянуто особливості температурної поведінки інтегральної інтенсивності розсіяного світла. Показано, що існування сильно зв'язаних кластерів приводить до відхилення температурної залежності інтегральної інтенсивності від лінійної.

Розглянуто особливості поведінки перерізу вимушеного імпульсного розсіювання світла. Часові осциляції розсіяного сигналу визначаються швидкістю звуку, яка дорівнює

$$c_i^{-1}(\omega) = \sqrt{\frac{\rho}{2}} \frac{\sqrt{|L_i| + \operatorname{Re} L_i}}{|L_i|}, \quad i = l, t. \quad (21)$$

Згасання сигналу пов'язане з в'язко-пружними модулями  $L_i$  формулою

$$A = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} (|L_i| - \operatorname{Re} L_i). \quad (22)$$

Детальне порівняння отриманих формул з експериментальними даними демонструє їх добру узгодженість між собою та з поведінкою інших нерівноважних характеристик системи.

У четвертій главі викладено новий підхід до визначення часу коливальної релаксації  $\tau_r$ . Пропонується  $\tau_r$  визначати по співвідношенню Ландау-Плачека  $r$ . Останнє має просту структуру у простих рідинах, де  $r = r_0$ ,  $r_0 = \gamma - 1$ ,  $\gamma = h_p/h_v$ . Тут  $h_p$  і  $h_v$  - теплосмності системи при постійних тиску та об'ємі. Але в рідинах, молекули яких мають внутрішні коливальні ступені свободи, співвідношення Ландау-Плачека суттєво ускладнюється і при  $(c_0 k \tau_r)^2 \ll 1$  може бути записаним у вигляді:

$$r - r_0 = c_0^2 k^4 \tau_v^4 \left( \frac{\gamma \Delta c^2}{c_0^2} \right) \left[ 1 + \frac{\gamma \Delta c^2}{c_0^2} \right], \quad \Delta c^2 = c_\infty^2 - c_0^2, \quad (23)$$

де  $c_\infty$  і  $c_0$  — адиабатична і ізотермічна швидкості звуку. Співвідношення (23) є дуже вдалим для визначення  $\tau_v$ . Подано узагальнення відповідних формул на рідини, молекули яких анізотропні. В цьому випадку

$$r - r_0 = \gamma^2 \beta^2 + \gamma \beta \left[ \frac{\lambda}{\gamma} \omega_{MB}^2 \tau_v \tau_a - \frac{4}{3} \nu k^2 \tau_a \right] + \gamma \beta \omega_{MB}^2 (\tau_v^2 - \tau_v \tau_a + \tau_a^2) + 2 \omega_{MB}^2 \tau_v \tau_a \beta, \quad (24)$$

де  $\beta = \frac{\lambda}{\gamma} \omega_{MB}^2 \tau_v^2 + \frac{4}{3} \nu k^2 \tau_a$ ,  $\omega_{MB}$  — частота компонент Мандельштама-

Бріллоена.

За допомогою запропонованого методу уточнено значення часу коливальної релаксації заміщених бензолу, деякі з яких можуть існувати в сильнов'язкому стані.

У додатку викладається новий підхід до проблеми відокремлення апаратних ефектів. Підхід спирається на регуляризовані значення частотних моментів спектральної інтенсивності. Останні визначаються як коефіцієнти асимптотичного розкладу твірної функції частотних моментів:

$$F(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{I(\omega)}{\omega - z} d\omega = -\frac{1}{z} \left\{ m_0 + \frac{m_1}{z} + \frac{m_2}{z^2} + \dots \right\}, \quad \text{Im} z < 0. \quad (25)$$

На відміну від частотних моментів  $m_n^{(i)} = \int_{-\infty}^{\infty} I(\omega) \omega^n d\omega$ , визначених стандартним чином, регуляризовані моменти є добре визначеними навіть для повільно спадаючих спектральних функцій, зокрема, лоренцівських. Метод спирається на інтегральні характеристики досліджуваного сигналу, тому він є менш чутливим до випадкових похибок.

Так, якщо спектральний контур наближувати суперпозицією двох лоренціанів, то їх напівширини  $\gamma_1$  і  $\gamma_2$  можуть бути отримані за формулою:

$$\gamma_{1,2} = \frac{\mu \pm \sqrt{\mu^2 - (m_1^2 - m_0 m_2)(m_1 m_2 - m_2^2)}}{m_1^2 - m_0 m_2}, \quad (26)$$

де  $\mu = \frac{i}{2}(m_0 m_2 - m_1 m_2)$ . Проведено розрахунки часів релаксації деяких заміщених бензолу.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Досліджена структура та температурна залежність питомих теплоємностей  $h_p$  і  $h_v$  сильнов'язких рідин. Показано, що кластерна модель сильнов'язкого стану добре відбиває усі характерні риси поведінки відповідних експериментально отриманих величин.

2. Детально вивчена природа частотної дисперсії питомих теплоємностей, діелектричної релаксації та в'язко-пружних модулів. Встановлено, що моделювання структури та характеру теплового руху молекул у сильнов'язких рідинах за допомогою кластерних уявлень дозволяє самоузгоджено описати усю множину експериментальних даних.

3. З'ясована залежність значень термодинамічних величин від тривалості експерименту і умов виготовлення сильнов'язкого стану.

4. Запропоновано систему гідродинамічних рівнянь у сильнов'язкій області. На цій основі розглянуто властивості колективних мод теплового руху молекул.

5. Ретельно досліджена структура спектрів молекулярного розсіювання світла, розглянута температурна залежність найбільш суттєвих експериментальних параметрів. Показано, що центральна компонента деполаризованого розсіювання світла має нелоренцівський характер. Встановлено закон, згідно з яким змінюється відносна висота центрального та бокових піків із зміною температури.

6. Описано поведінку інтегральної інтенсивності поляризованого розсіювання, напівширин компонент Мандельштама-Бріллона та співвідношення Ландау-Плачека. Показано, що існування сильнов'язаних кластерів приводить до специфічних внесків у

температурну залежність інтегральної інтенсивності, що якісно узгоджується з експериментальними спостереженнями.

7. Відтворено найбільш сприйнятливі значення часу релаксації найбільш суттєвого релаксаційного процесу у широкому інтервалі температур.

8. Запропоновано новий метод визначення часу коливальної релаксації за допомогою співвідношення Ландау-Плачека. Для ряду заміщених бензолу отримані уточнені значення  $\tau_v$ .

9. Розроблено новий підхід до проблеми відокремлення апаратних ефектів, який спирається на регуляризовані певним чином частотні моменти спектральних ліній. За його допомогою знайдено уточнені значення часів релаксації деяких заміщених бензолу.

### ПУБЛІКАЦІЇ

Основний зміст дисертаційної роботи викладено у чотирьох тезах доповідей міжнародних і національних конференцій та наступних роботах:

1. Лишук С. В., Маломуж Н. П. Особенности импульсного вынужденного рассеяния света в переохлажденном глицерине. // Журн. физ. химии, 1995, т. 69, № 1, с. 110–117.

2. Lishchuk S. V., Malomuzh N. P. The peculiarities of molecular and stimulated impulsive light scattering in supercooled states of glycerol-like liquids. // J. Mol. Structure, 1995, vol. 348, p. 205–208.

3. Лишук С. В., Маломуж Н. П. Температурная зависимость релаксирующих параметров жидкостей типа глицерина в их переохлажденных состояниях. // Журн. физ. химии, 1995, т. 69, № 9, с. 1675–1682.

4. Лишук С. В., Маломуж Н. П. Особенности спектров молекулярного рассеяния света в сильновязких жидкостях типа глицерина. // Журн. физ. химии, 1996, т. 70, № 3, с. 404–410.

5. Lishchuk S. V., Malomuzh N. P. Clusterization in supercooled states of glycerol-like liquids and its manifestations in different phenomena. // J. Chem. Phys. Express, 1996, October.

6. Лишук С. В. Релаксационные процессы в переохлаждённом глицерине и их проявление в оптических экспериментах. // Труды 2<sup>ої</sup> Всеукраїнської конференції молодих вчених, сер. Фізика, Київ, 1995: с. 47-56. – Деп. В ГНТБ України 04.09.1995 № 2035-Ук95. – 10 с.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Маломуж Н. П., Пелишенко С. Б. Особенности теплового движения молекул в переохлаждённых сильновязких состояниях жидкостей типа глицерина. // УФЖ, 1990, т. 35, № 3, с. 388-394.

2. Маломуж Н. П., Пелишенко С. Б. Релаксационные процессы в сильновязких жидкостях типа глицерина. // УФЖ, 1990, т. 35, № 4, с. 577-584.

3. Malomuzh N. P., Pelishenko S. B. Structure of supercooled states of highly-viscous glycerol-like liquids. // Phys. Lett. A, 1991, vol. 154, No. 5-6, p. 269-274.

Лишук С. В. Равновесные и неравновесные свойства сильновязких жидкостей типа глицерина. Диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.02 – Теоретическая физика. Одесский государственный университет им. И. И. Мечникова, Одесса, 1996.

Диссертация содержит результаты: 5 работ, опубликованных в реферированных журналах, 1 работы, опубликованной в сборнике "Труды 2<sup>ой</sup> Всеукраинской конференции молодых учёных" и 4 работ, опубликованных в тезисах национальных и международных конференций. В диссертации исследуется природа равновесных и неравновесных свойств сильновязких жидкостей типа глицерина. Детально изучаются температурная и частотная зависимости теплоёмкости, диэлектрической проницаемости, вязко-упругих модулей. Рассмотрение основывается на предположении о микронеоднородном строении переохлаждённых состояний сильновязких жидкостей. Предложены новые методы определения времени колебательной релаксации и отделения аппаратных эффектов. Проведено всестороннее сравнение с экспериментальными данными.

Ключові слова: сильов'язкі рідини, кластери, релаксаційні процеси, склування, частотна дисперсія в'язко-пружних модулів, комплексна теплоємність, спектри молекулярного розсіювання світла, співвідношення Ландау-Плачека, регуляризовані частотні моменти.

#### ANNOTATION

The thesis contains the results of: 5 papers published in refereed journals, one paper published in Proceedings of 2<sup>nd</sup> Ukrainian Conference of Young Scientists, and 4 abstracts of national and international conferences. The nature of equilibrium and non-equilibrium properties of highly viscous glycerol-like liquids is investigated. The temperature and frequency dependencies of heat capacity, dielectric permeability, visco-elastic moduli are studied. The consideration is based on the assumption about microinhomogeneous structure of supercooled states for highly-viscous liquids. The new methods for determination of vibrational relaxation time and the separation of instrumental effects are proposed. The comprehensive comparison with experimental data is made.

Key words: highly viscous liquids, clusters, relaxation processes, glassification, frequency dispersion of visco-elastic moduli, complex heat capacity, molecular light scattering spectra, Landau-Placzek ratio, regularized frequency moments.

Підписано до друку 13.XI.1996 р. Обсяг 1,0 друк. арк.  
Формат 60x84<sup>1</sup>/16. Зам. 287. Тираж 100.  
Друк. УДАЗ Ім. О.С.Попова. Зам.287. Тираж 100.  
Одеса, старопортофранківська, 61

435744

AB 37.131