

В. ЦВЕТКОВ и Э. ФРИСМАН

ДИНАМИЧЕСКОЕ ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ И ВРЕМЯ РЕЛАКСАЦИИ НОРМАЛЬНЫХ СПИРТОВ

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 9 V 1949)

Измерение двойного лучепреломления в ламинарном потоке жидкости является одним из наиболее надежных и непосредственных методов определения константы вращательной диффузии и времени ориентационной релаксации ее молекул. Последние величины существенным образом определяются геометрическими размерами и формой молекул, однако при интерпретации получаемых экспериментальных данных и при сопоставлении их для различных жидкостей следует соблюдать осторожность, учитывая влияние структурных особенностей и специфики межмолекулярного взаимодействия в различных объектах.

Влияние этих осложняющих факторов можно в значительной мере уменьшить, производя изучение динамо-оптического эффекта и сопоставляя результаты в гомологических рядах простых углеводов (парафины, нормальные спирты и т. п.). В настоящей работе в качестве объекта исследования был избран ряд нормальных спиртов.

Измерения двойного лучепреломления производились с помощью хромированного латунного цилиндрического аппарата с внутренним ротором и зазором между статором и ротором 0,1 мм ⁽¹⁾.

Мерой двойного лучепреломления в потоке жидкости является динамо-оптическая постоянная $M = \Delta n / g\eta$, где η — вязкость жидкости, Δn — разность двух главных показателей преломления при градиенте скорости g .

Значения η , полученные нами с помощью обычного капиллярного вискозиметра, для всех исследованных спиртов помещены в 3-м столбце табл. 1. Во 2-м столбце даны соответствующие температуры T (по абсолютной шкале). 4-й и 5-й столбцы содержат, соответственно, найденные значения $\Delta n / g$ и M .

Как показали наши измерения электрического двойного лучепреломления ⁽²⁾, оптические свойства молекул нормальных спиртов можно охарактеризовать тремя главными поляризуемостями $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$, равными:

$$\gamma_i = b_i (Z + \alpha). \quad (1)$$

Здесь b_i — соответствующие главные поляризуемости одной группы CH_2 , α — постоянная для всех спиртов, Z — число атомов углерода. При этом $b_1 = 24 \cdot 10^{-25}$; $b_2 = 19 \cdot 10^{-25}$; $b_3 = 14 \cdot 10^{-25}$.

Из тех же опытов следует, что молекула нормального спирта имеет углеродный скелет в виде плоской зигзагообразной цепи. Поэтому ее форму можно представить в виде вытянутого эллипсоида вращения с осями $a_1 > a_2 = a_3$.

С учетом сказанного теоретические значения M могут быть представлены уравнениями (2) (теория Рамана — Кришнана ⁽³⁾) или (3) (теория Петерлина — Штуарта ⁽⁴⁾)

$$M = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{n} \frac{b_1 - \frac{1}{2}(b_2 + b_3)}{b_1 + b_2 + b_3} \frac{\omega}{kT} \left[\frac{1}{5} \frac{p-1}{p+2} \right], \quad (2)$$

$$M = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{n} \frac{b_1 - \frac{1}{2}(b_2 + b_3)}{b_1 + b_2 + b_3} \frac{\omega}{kT} \left[\frac{1}{30} \frac{p^2 - 1}{p^2 + 1} f \right], \quad (3)$$

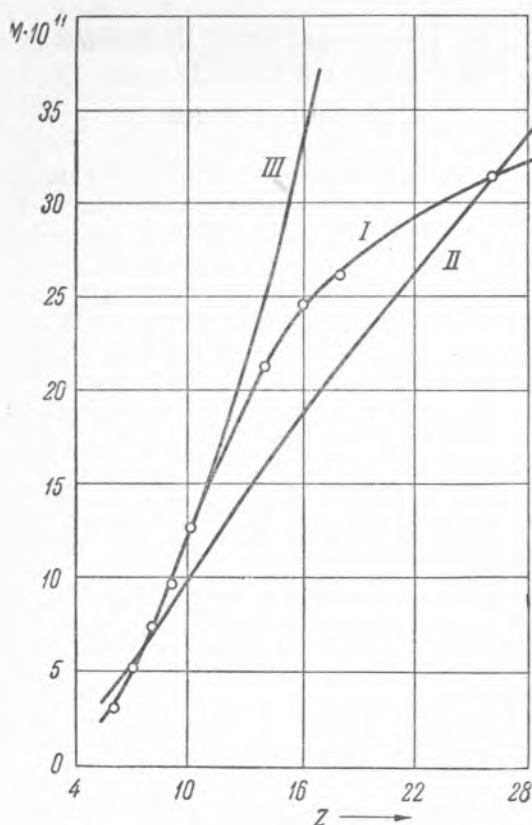


Рис. 1. Теоретический и экспериментальный ход динамического двойного лучепреломления в зависимости от длины цепи нормальных спиртов. I — экспериментальная кривая; II — по уравнению (2); III — по уравнению (3)

где $p = a_1/a_2$, а f — фактор формы, зависящий только от p и определяемый известным соотношением (см., например, ⁽⁵⁾). Поперечник молекулы можно принять равным $a_2 = 4,6 \cdot 10^{-8}$ см (см., например, ⁽⁶⁾). Длину цепи мы вычисляли, принимая для октилового спирта $a_1 = 12,6 \cdot 10^{-8}$ см и считая, что на каждую группу CH_2 длина цепи меняется на $1,55 \cdot 10^{-8} \cos 35^\circ$ см. Найденные таким образом значения p приведены в 6-м столбце табл. 1. Объем молекулы ω определялся по молекулярному весу жидкости μ и плотности ρ (измерено пикнометром, см. столбец 7-й): $\omega = \mu / \rho N$. Показатели преломления n , определенные обычным рефрактометром, даны в 8-м столбце табл. 1.

Значения M , вычисленные по уравнениям (2) и (3), приведены, соответственно, в 9-м и 10-м столбцах табл. 1. Обе формулы дают значения M больше экспериментальных, хотя по уравнению (2) это отличие значительно меньше, нежели по уравнению (3). Впрочем,

при сравнении вычисленных значений с экспериментальными (5-й столбец табл. 1), разумеется, не следует ожидать их численного совпадения более чем по порядку величины, если принять во внимание грубость применяемой теоретической модели.

Интереснее сопоставление общего хода зависимости M от длины молекулярной цепи.

Иллюстрацией служит рис. 1, где, кроме экспериментальной кривой I зависимости $M = M(Z)$, приведены соответствующие кривые по уравнению (2) в масштабе, уменьшенном в 2,64 раза (кривая II) и по уравнению (3) в масштабе, уменьшенном в 9,8 раз (кривая III).

Для низших членов гомологического ряда (до $Z = 10$) форма экспериментальной кривой I соответствует уравнению (3), однако с возрастанием длины цепочки кривая I терпит перегиб, и дальнейший ее подъем резко отличается от кривой III , крутизна которой монотонно растет.

Общий характер кривой II (уравнение (2)) несколько больше соответствует экспериментальной зависимости I , однако и в этом случае для больших Z теория приводит к возрастанию M более быстрому, нежели это обнаруживает эксперимент. Возможно, что последнее обстоятельство связано с некоторой изогнутостью наиболее длинных молекулярных цепей.

Как показал в своей теории рассеяния света М. А. Леонтович (7), экспериментальные данные по двойному лучепреломлению в потоке могут служить для вычисления времени релаксации анизотропии в жидкости τ , если, кроме того, известна степень деполяризации рассеянного света Δ и сжимаемость жидкости β . Согласно М. А. Леонтовичу, без привлечения какой-либо молекулярной модели устанавливается чисто феноменологическое соотношение:

$$M = \frac{\Delta n}{g\eta} = \frac{D_0}{4n} \sqrt{\frac{\tau\beta}{\eta}} \sqrt{\frac{12\Delta}{6-7\Delta}}, \quad (4)$$

где $D_0 = 2n \frac{\partial n}{\partial \rho}$. При выполнении для жидкости соотношения Лоренц-Лорентца $D_0 = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{3}$.

Следует заметить, что из уравнения (4) можно получить соотношение, отличающееся от (2) и (3) только выражением в прямых скобках: $\left[\frac{1}{19} V \bar{f}\right]$, если перейти к молекулярным величинам, выразив сжимаемость и степень деполяризации через поляризуемости молекул и заменить

$$\tau = \frac{\eta \omega f}{6kT}. \quad (5)$$

Чтобы иметь возможность воспользоваться уравнением (4), мы произвели измерения степени деполяризации света Δ , рассеянного изучаемыми спиртами, воспользовавшись

Таблица 1

Название спирта	T в °K	η в пуаз.	$\frac{\Delta n}{g}$ 10 ¹⁰	$M = \frac{\Delta n}{g} \eta$ 10 ¹¹	ρ	n	$M \cdot 10^{11}$ вычисл. по (2)	$M \cdot 10^{11}$ вычисл. по (3)	Δ	$\beta \cdot 10^{11}$	$\tau \cdot 10^{13}$ по ур-ню (4)	$\tau \cdot 10^{16}$ по ур-ню (5)	
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Гексиловый C ₆ H ₁₃ OH	293	0,0426	1,20	2,82	2,19	0,828	1,418	10,7	34,8	0,17	8,28	4,24	3,53
Гептиловый C ₇ H ₁₅ OH	293	0,0664	3,35	5,04	2,46	0,823	1,422	14,3	51,3	0,19	8,17	18,2	7,11
Октиловый C ₈ H ₁₇ OH	293	0,0900	6,50	7,22	2,74	0,827	1,428	18,0	70,0	0,21	7,97	44,3	11,9
Нонилловый C ₉ H ₁₉ OH	293	0,1115	10,7	9,60	3,01	0,827	1,432	22,1	95,5	0,23	7,88	84,6	18,7
Дециловый C ₁₀ H ₂₁ OH	293	0,1300	17,4	12,5	3,28	0,828	1,434	26,3	123	0,24	7,85	167	28,4
Тетрадециловый C ₁₄ H ₂₉ OH	312	0,1300	21,5	21,1	3,83	0,824	1,439	41,7	260	0,28	7,88	346	49,4
Цетиловый C ₁₆ H ₃₃ OH	324	0,1145	28,0	24,5	4,93	0,815	1,438	49,1	346	0,29	8,52	364	56,1
Октодециловый C ₁₈ H ₃₇ OH	338	0,0968	25,2	26,0	5,48	0,812	1,436	56,2	447	0,30	8,74	324	60,3
Цериловый C ₂₀ H ₄₁ OH	365	0,0792	24,8	31,3	7,67	0,810	1,436	82,5	990	0,35	8,79	298	105

установкой, описанной ранее (8). Полученные результаты представлены в 11-м столбце табл. 1.

Для оценки изотермической сжимаемости β мы воспользовались значениями скорости ультразвука, определенными для спиртов В. Марининым. Изотермическая сжимаемость принималась на 20% больше адиабатической.

Подстановка экспериментальных значений M , n , η , Δ и β в уравнение (4) позволяет вычислить время релаксации вынужденной анизотропии жидкости τ . Результаты приведены в 13-м столбце табл. 1. Как показывают полученные данные, для низших спиртов τ имеет порядок величины 10^{-12} сек., что хорошо согласуется с результатами, полученными для жидкостей по методу диэлектрических потерь (9).

При удлинении молекулярной цепи время релаксации быстро возрастает с последующим замедлением этого роста (некоторое уменьшение τ для цепей $Z=18$ и $Z=26$ связано с меньшей вязкостью высших спиртов). Значения τ , полученные для высших спиртов, уместно сравнить с временем релаксации, найденным из дисперсии акустического двойного лучепреломления для цепных молекул триглицерида. По данным Цветкова и Эскина, для касторового масла при $t=50^\circ$ и $\eta=1,27$ пуаз $\tau=1,5 \cdot 10^{-8}$, что дает $\tau/\eta=1,02 \cdot 10^{-8}$. Для церилового спирта ($\mu=382$) $\tau/\eta=3,77 \cdot 10^{-9}$, что в 2,7 раз меньше соответствующего отношения для касторового масла. Этот результат следует считать хорошим соответствием двух сравниваемых методов, если принять во внимание, что молекулярный вес церилового спирта в $1000/382=2,6$ раза меньше среднего молекулярного веса касторового масла и что для длинных углеводородных молекул при неизменной вязкости среды время релаксации должно расти пропорционально μ .

В последнем столбце табл. 1 приведены значения τ , вычисленные по уравнению (5). Сравнение столбцов 13 и 14 показывает, что величины τ , полученные для гидродинамической эллипсоидальной модели (5), более чем на порядок превышают найденные экспериментальные значения.

Физический институт
Ленинградского государственного университета
им. А. А. Жданова

Поступило
25 IV 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Цветков и Х. Кибардина, ДАН, **62**, 223 (1948). ² В. Цветков и В. Маринин, ДАН, **62**, 67 (1948). ³ C. V. Raman and K. S. Krishnan, Phil. Mag., **5**, № 30, 769 (1928). ⁴ A. Peterlin и H. Stuart, Z. f. Phys., **112**, 1 (1939). ⁵ В. Цветков и Э. Фрисман, ЖЭТФ, **15**, 276 (1945). ⁶ Н. К. Адам, Физика и химия поверхностей, М.-Л., 1947, стр. 72. ⁷ М. А. Леонтович, Journ. of Physics URSS, **4**, 499 (1941). ⁸ Э. Фрисман и В. Цветков, ЖЭТФ, **18**, 126 (1948). ⁹ П. Дебай и Г. Закк, Теория электрических свойств молекул, 1936.