

ФИЗИКА

Б. Г. ШПАКОВСКИЙ

РАСПРОСТРАНЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН В ЖИДКОСТЯХ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 4 XII 1937)

I. Дисперсия в некоторых чистых жидкостях и водных растворах

Проблема дисперсии ультразвуковых волн является одной из наиболее важных в молекулярной акустике, так как ее решение дает возможность на основании характера установленной зависимости между скоростью распространения упругих волн и частотой дополнить наши представления о структуре жидкости в термодинамическом и молекулярно-кинетическом отношениях. Установление дисперсии ультразвуковых волн в жидкостях должно послужить, подобно тому, как это имело место в учении о газах, добавочным материалом для лучшего выяснения природы этого сложного агрегатного состояния, к выяснению деталей строения которого физика подходит с самых разнообразных сторон. Многочисленные попытки установить наличие дисперсии ультразвуковых волн в жидкостях пока еще не привели к вполне достоверному положительному результату, если не считать кратких сообщений Гидемана, Зейфена и Шрейера⁽¹⁾ и Раджавендра Рао⁽²⁾.

В настоящей заметке публикуются в качестве предварительного сообщения полученные экспериментальные результаты измерения скорости распространения ультразвуковых волн в некоторых чистых жидкостях и растворах в широком диапазоне частот.

Экспериментальная установка, примененная для измерений и основанная на методе ультраакустического интерферометра, была уже в главных своих чертах описана автором⁽³⁾. С помощью некоторых введенных усовершенствований она давала возможность получать устойчиво повторяющиеся значения скорости распространения ультразвука, отличающиеся друг от друга в пределах $1-2\%$. Число стоячих полуволн, получающихся в жидкости при передвижении рефлектора ультраакустического интерферометра, изменялось от нескольких десятков при низких частотах до нескольких сотен при высоких частотах, а потому длина ультразвуковой волны могла быть определена с весьма большой степенью точности. Частота генерируемых колебаний определялась с помощью двух прецизионных волномеров (для каждого диапазона) с поправками, внесенными в их градуировочные таблицы на основании сравнения с несколькими кварцевыми эталонами частоты. Зачительным источником погрешности могло оказаться непостоянство температуры, так как процедура каждого измерения занимала довольно продолжительное время, в течение которого происходило изменение температуры исследуемой жидкости иногда на

несколько десятых градуса. Так как величина температурного коэффициента скорости распространения ультразвука является довольно значительной, то было необходимо вводить в окончательные результаты поправки на температуру. Величина температурных поправок определялась графически путем представления результатов измерений в функции температуры и проведения линии температурной зависимости. Для генерации ультразвуковых волн в жидкости применялись в основном три пластины пьезокварца со срезом, перпендикулярным к электрической оси (срез Кюри), следующих размеров в миллиметрах: $40 \times 40 \times 8.0$, $40 \times 40 \times 0.7$ и пластина толщиной 1.0 мм, вырезанная по Штраубелю. Вследствие малой остроты резонансной кривой приведенной в колебания по толщине пластины пьезокварца, смоченной вазелиновым маслом для улучшения акустического контакта и генерирующей ультразвуковые волны в жидкости, каждую из указанных пластин можно было возбуждать не только на резонансной частоте, но в некоторой относительно широкой области частот, и создавать в жидкости ультразвуковые волны мощности, вполне достаточной для действия ультраакустического интерферометра. Существенным методическим усовершенствованием явилось измерение скорости распространения ультразвуковых волн в пределах каждого диапазона на нескольких близких частотах для устранения возможной систематической ошибки, обусловленной как явлениями диффракции, так и неоднородностью ультразвукового поля. После ориентировочного подсчета оказалось вполне возможным пренебречь поправкой на скорость распространения вследствие внутреннего трения, даже если рассматривать структуру ультразвукового поля, как состоящую из отдельных сравнительно узких пучков ультразвуковых волн, распространяющихся в невозмущенной жидкости. Влияние материала и стенок сосуда, содержащего исследуемую жидкость, на величину скорости распространения в ней ультразвуковых волн не принималось во внимание, так как согласно подробным исследованиям Губбарда и Лумиса⁽⁴⁾ этим влиянием можно было пренебречь при имевших место соотношениях между длинами ультразвуковых волн и размерами излучающей пьезокварцевой пластины и сосуда. Возможная погрешность вследствие систематической несправильности в резьбе микрометрического винта могла оказать влияние только на абсолютные значения полученных величин скорости распространения, но не изменить относительные соотношения между длинами ультразвуковых волн различного диапазона, а следовательно и вычисляемые с помощью последних относительные величины скорости распространения при различных частотах, которые только и необходимы для решения вопроса о наличии дисперсии. Случайные погрешности вследствие неравномерности в ходе микрометрического винта отчасти компенсировались при производстве большого количества измерений, а их влияние на окончательный результат учитывалось вместе с другими случайными погрешностями по методу наименьших квадратов.

При ориентировочных измерениях скорости распространения ультразвуковых волн в широком диапазоне частот было констатировано в ряде жидкостей отсутствие заметной дисперсии, а именно: в уксуснокислом амиле, уксуснокислом этиле, бромистом этиле и некоторых других.

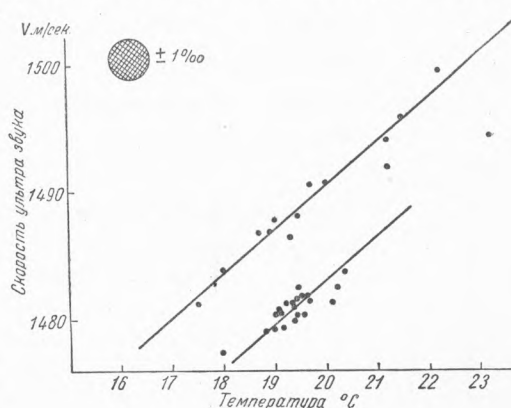
Весьма тщательно были произведены измерения скорости распространения ультразвуковых волн в иодистом этиле, в котором на основании ранее приведенных автором⁽³⁾ соображений можно было ожидать заметную дисперсию, обусловленную тем же механизмом, что и установленная Кнезером в многоатомных газах. Так как величина колебательного кванта молекулы иодистого этила является относительно малой, то выпадение колебательных степеней свободы при очень быстрых по сравнению с вре-

менем релаксации процессах должно заметно понизить эффективное значение теплоемкости, а следовательно заметно повысить скорость распространения ультразвука. В диапазоне частот от 200 до 300 кГц было сделано 14 измерений скорости распространения ультразвука, на основании которых после обработки методом наименьших квадратов было получено среднее значение 889.7 ± 1.4 м/сек., приведенное к 16° . В диапазоне от 3800 до 4000 кГц было сделано 11 измерений, на основании которых тем же методом наименьших квадратов было получено среднее значение 888.6 ± 0.5 м/сек. Из сопоставления полученных значений скорости распространения, отличающихся друг от друга в пределах ошибок измерений, следует заключить об отсутствии заметной дисперсии в пределах исследованного диапазона.

Результаты измерения скорости распространения ультразвуковых волн в дистиллированной воде представлены на фиг. 1, на которой верхняя линия проходит через точки, полученные в низком диапазоне от 240 до 270 кГц при 14 различных частотах, а нижняя линия проходит через точки, полученные в высоком диапазоне от 2200 до 2700 кГц при 18 различных частотах. Частота высокого диапазона была определена по прецизионному волномеру и по сравнению с обертонами пьезокварцевого осциллятора Пирса, стабилизированного тремя различными кварцевыми эталонами частоты, а частота низкого диапазона была измерена прецизионным волномером с гарантированной точностью $10/1000$, и как до измерений, так и после, проверенного по сравнению с обертонами пьезокварцевого осциллятора Пирса.

Из рассмотрения приведенных на фиг. 1 данных можно констатировать наличие небольшой дисперсии порядка $50/1000$, лежащей за пределами ошибок измерений и имеющей знак, противоположный дисперсии, установленной Кнезером в многоатомных газах. Для сравнения на фиг. 2 сопоставлены результаты измерений скорости ультразвуковых волн в дистиллированной воде, выполненных различными авторами при разных частотах и температурах и с помощью различных методов (4). Из рассмотрения приведенных на фиг. 2 данных прежде всего следует, что измерения, выполненные различными исследователями даже с помощью номинально тождественных методов, не дают идентичных результатов, и потому из совместного рассмотрения этих данных трудно заключить об определенной закономерности между скоростью распространения и частотой. Кроме того измерения скорости распространения звуковых волн не могут рассматриваться как имеющие такой же вес, как измерения скорости распространения ультразвуковых волн, вследствие той неопределенности, которая возникает при точном определении величины поправки, обусловленной упругостью стенок сосуда и делающейся заметной при сравнимости длины распространяющейся волны и размеров сосуда.

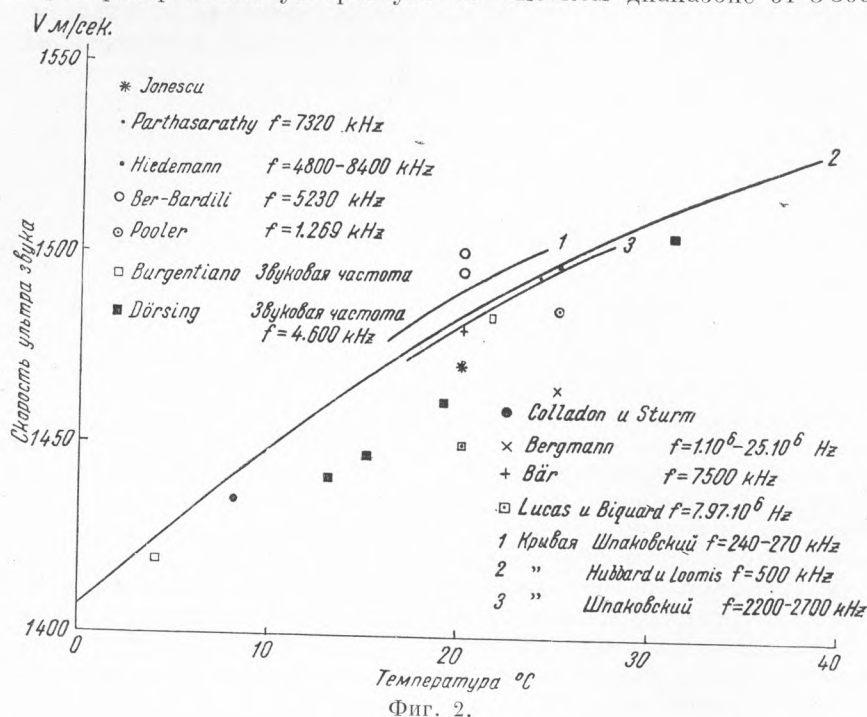
Большой интерес для теории электролитов и некоторых проблем сольватации представляет изучение частотной зависимости скорости распространения упругих волн в электролитах. С этой целью были выполнены некоторые предварительные измерения скорости распространения ультра-



Фиг. 1.

звуковых волн в насыщенных водных растворах бромистого и иодистого калия. В насыщенном водном растворе бромистого калия была измерена скорость распространения ультразвука в высоком диапазоне от 2800 до 3900 кГц при 3 различных частотах, и после применения к результатам измерений метода наименьших квадратов было получено значение $1568.0 \text{ м/сек.} \pm 1.5 \text{ м/сек.}$ для скорости распространения при 18° . На низком диапазоне от 270 до 290 кГц была измерена скорость распространения ультразвука при 3 различных частотах, и после применения метода наименьших квадратов было получено значение скорости распространения $1578.3 \pm 1.7 \text{ м/сек.}$, приведенное тоже к 18° .

В насыщенном водном растворе иодистого калия была измерена скорость распространения ультразвука на высоком диапазоне от 3860 до



3910 кГц при 4 различных частотах и на низком диапазоне от 269 до 275 кГц при 3 различных частотах. Результаты измерений были обработаны методом наименьших квадратов и получены следующие значения для скорости распространения, приведенные к температуре 16° : для высокого диапазона $1491.3 \text{ м/сек.} \pm 2.0 \text{ м/сек.}$ и для низкого диапазона $1501.2 \text{ м/сек.} \pm 1.0 \text{ м/сек.}$

Из рассмотрения приведенных цифр следует заключить, что в насыщенных водных растворах бромистого и иодистого калия так же, как и в дистиллированной воде, скорость распространения ультразвуковых волн уменьшается при увеличении частоты.

Физический институт им. П. Н. Лебедева.
Академия Наук СССР.
Москва.

Поступило
3 XII 1937.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Hiedemann, Seifen, Schreuer, Naturwissensch., **94**, 681 (1936).
² Raghavendra Rao, Nature, **139**, № 3525, 885 (1937). ³ Шнаковс-

ский, ДАН, 588 (1934). ⁴ Hubbard, Loomis, Phil. Mag., 5, 1177 (1928); Lucas et Biquard, Journ. de Phys., 3 (1932); L. Bergmann, Phys. ZS., 34, 761—764 (1933); R. Bär, Helv. Phys. Acta, 8, 500 (1935); Parthasarathy, Ind. Inst. Sciences, 11, 497 (1935); Ber-Bardili, Phys. ZS., 36, 20—24 (1935); Pooler, Phys. Rev., 35, 832—847 (1930); Burgentiano, Int. Crit. Tables; Dörsing, ibidem; Colladon u. Sturm, ibidem.

II.

Дисперсия в уксусной кислоте

Во время ориентировочных измерений скорости распространения ультразвуковых волн в различных жидкостях, выполненных методом ультразвукового интерферометра, автором было замечено, что в уксусной кислоте наблюдается весьма заметное ослабление величины обратной реакции на колеблющуюся пластину пьезокварца при удалении рефлектора даже при сравнительно невысоких частотах порядка 300 kHz; при частотах же в 10 раз больших вообще не наблюдается обратной реакции. Это свойство уксусной кислоты, так резко отличающее ее от других жидкостей, сходных с ней в других отношениях, в частности по величине вязкости, следовало приписать аномально большому в ней поглощению ультразвука. Впоследствии это предположение было экспериментально подтверждено Бажулиным⁽¹⁾.

В настоящей заметке публикуются результаты измерений скорости распространения ультразвуковых волн, выполненных в уксусной кислоте в широком диапазоне частот методом ультразвукового интерферометра. Взятая для измерений уксусная кислота носила название технической, имела небольшую примесь воды и обладала довольно заметной желтой окраской. В экспериментальную методику, уже описанную автором⁽²⁾, были внесены некоторые изменения, сводившиеся в основном к следующему. Для устранения возможной неуверенности в правильном определении с помощью прецизионных волномеров частоты генерируемых колебаний вследствие возможной систематической ошибки в их градуировке, был применен стабилизированный пьезокварцевый осциллятор Пирса, слабо связанный с генератором колебаний высокой частоты, возбуждающим посредством индуктивной связи упругие колебания в пластине пьезокварца. С помощью телефона, включенного в анодную цепь пьезокварцевого осциллятора Пирса, можно было прослушать весьма большое количество биений, возникающих при медленном изменении емкости колебательного контура генератора колебаний высокой частоты вследствие совпадения какого-либо его n -го обертона с m -обертоном пьезокварцевого осциллятора Пирса. Измеряя с помощью волномера частоту колебаний, при которой прослушиваются так называемые «нулевые» биения, можно было точно установить порядок совпадающих обертонов n и m (где n и m — целые числа) и следовательно определить частоту колебаний относительно стабилизирующего пьезокварца. Пользуясь одним и тем же стабилизатором (на 749.7 kHz) при работе как на низком (240—270 kHz), так и на высоком (2400—3400 kHz) диапазонах, можно было быть уверенным в правильно определенных относительных соотношениях частот, измеренных с абсолютной точностью до частоты стабилизирующего пьезокварца. Измерения скорости распространения при помощи каждого кварца производились в пределах одного диапазона на нескольких близких частотах для устранения возможных погрешностей вследствие неоднородности ультразвукового поля, обусловленной сложной формой колебаний пьезокварцевой пластины, так как наличия подобной неоднородности можно было опа-

саться на основании исследований Ржевкина (3) и Бэра (4). Описанные методические усовершенствования значительно повысили надежность и точность измерений.

На низком диапазоне с помощью пластины пьезокварца размером $40.0 \times 40.0 \times 8.0$ мм³, вырезанной перпендикулярно электрической оси (срез Кюри), было измерено значение скорости при 25 различных частотах в интервале от 220 до 270 кГц. На высоком диапазоне с помощью пластины пьезокварца толщиной в 1.0 мм, вырезанной по способу Штраубеля, была измерена скорость распространения при 16 различных частотах в интервале от 2400 до 3400 кГц. Результаты измерений представлены на фигуре в функции температуры. Через точки, относящиеся соответственно к нижнему и верхнему диапазонам, проведены графически прямые, представляющие ход температурной зависимости и дающие возможность вносить температурные поправки и приводить измерения к одной температуре. Из приведенных данных следует, что скорость распространения ультразвуковых волн при высокой частоте больше, чем на низкой, на 1%, причем это возрастание значительно превышает величину разброса точек вследствие ошибок измерений в пределах 1–2%. Полученная дисперсия как по знаку, так и по порядку величины, напоминает дисперсию, установленную Кнезером (5) при измерении скорости распространения ультразвуковых волн в многоатомных газах. Вследствие большого сходства, имеющего место во многих отношениях между жидкостью и газом, представляется довольно правдоподобным предположить, что причина наблюдаемой дисперсии ультразвуковых волн в жидкости должна вызываться тем же механизмом, что и в газах. Теоретические соображения, развитые в очень общей форме Мандельштамом и Леонтовичем (6) относительно поглощения звука в жидкостях, приводят к заключению о наличии дисперсии, наступающей при сравнимости периода распространяющихся ультразвуковых волн с величиной, пропорциональной времени установления равновесия $\tau' = \tau \frac{C}{c}$, где τ —время установления равновесия, а C и c —соответствующие значения теплоемкости при неравновесных и равновесных процессах. Пользуясь формулами (12) и (13) упомянутой работы (6), получаем следующее выражение, связывающее величину τ' с величинами, доступными непосредственному измерению, а именно:

$$\tau' = \frac{1}{\alpha V_0} \cdot \frac{V_\omega - V_0}{V_\omega}.$$

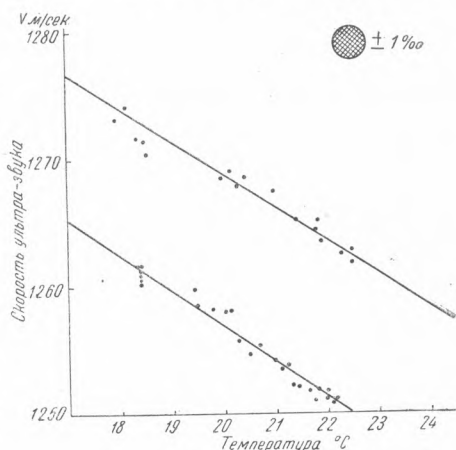
Здесь v_0 и v_ω означают соответственно скорость распространения ультразвуковых волн при бесконечно малых круговых частотах и при круговой частоте ω , а α означает коэффициент поглощения ультразвука при круговой частоте ω . Полученная формула может быть применена для ориентировочного определения величины τ' , если воспользоваться полученными значениями скорости распространения ультразвуковых волн на низком и высоком диапазонах. Входящее в полученную формулу значение коэффициента поглощения ультразвука при круговой частоте ω , т. е. соответствующее средней круговой частоте высокого диапазона, а именно $2\pi \cdot 2800$ сек.⁻¹, точно неизвестно и может быть получено на основании косвенных соображений путем экстраполяции экспериментальных данных Бажулина (1), производившего измерения коэффициента поглощения ультразвука при различных частотах в чистой уксусной кислоте. Выполняя упомянутую экстраполяцию, получаем для коэффициента поглощения при частоте 2800 кГц значение 0.37. Хотя небольшие примеси воды и других ингредиентов могут заметно повлиять на величину коэффициента поглощения в уксусной кислоте, но на порядок величины времени установления равновесия

это может и не оказать очень большого влияния. Рассматривая экспериментальные данные Бажулина⁽¹⁾ относительно изменения коэффициента поглощения в зависимости от частоты в рамках теории Мандельштама и Леонтовича⁽⁶⁾, можно заключить, что линейный ход коэффициента поглощения, наблюдающийся при частотах порядка 10^7 Hz, указывает на достижение при этих частотах области, в которой должна уже наблюдаться дисперсия. Поэтому полученные экспериментально значения скорости распространения на высоком диапазоне можно рассматривать как величину V_{∞} , а на низком диапазоне как величину V_0 . Подставляя определенные таким образом числа в вышеприведенную формулу, получаем для времени установления равновесия ориентировочное значение 10^{-7} сек. Определенному таким способом времени установления равновесия не представляется воз-

можным дать однозначное физическое толкование вследствие отсутствия достаточно подробной молекулярной теории строения жидкостей. Можно предположить, что величина τ и пропорциональная ей τ' определяющая продолжительность жизни возбужденной молекулы уксусной кислоты, подобно тому, как это было принято Кнезером⁽⁵⁾ для объяснения установленной им дисперсии ультразвука в углекислом газе. Однако такое объяснение дисперсии ультразвука в уксусной кислоте представляется мало правдоподобным, так как величины колебательных квантов сложной молекулы уксусной кислоты являются сравнительно большими согласно определениям Дора⁽⁷⁾, и потому их возможное выпадение при высоких частотах не должно, как это было показано автором⁽²⁾, заметно повлиять на значение скорости распространения. Значительно более правдоподобно искать причину дисперсии в рамках теории молекулярных комплексов. Смайс и Роджерс на основании как собственных работ, так и работ других авторов, приходят к заключению о существовании простых и двойных молекул уксусной кислоты, находящихся в химическом равновесии в растворах уксусной кислоты, и утверждают, принимая во внимание всю совокупность известных им фактов, что общий характер поведения уксусной кислоты обуславливается сложным взаимодействием между простыми и двойными молекулами. С точки зрения этой гипотезы величину τ' , ориентировочное определение которой приведено выше, можно рассматривать как определяющую время установления равновесия между простыми и двойными молекулами уксусной кислоты.

Физический институт им. П. Н. Лебедева.
Академия Наук СССР.
Москва.

Поступило
3 XII 1937.



Скорость распространения ультразвука в уксусной кислоте на низком диапазоне (нижняя прямая) и на высоком диапазоне (верхняя прямая).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. А. Бажулин, ДАН, III, № 6 (1936). ² Б. Г. Шпаковский, ДАН, III, № 8—9 (1934). ³ С. Н. Ржевкин, ДАН, XVI, № 3 (1937). ⁴ R. Vög, Helv. Phys. Acta, 9, 617 (1936). ⁵ Kneser, Ann. d. Phys., 11, 761, 777 (1931). ⁶ Л. И. Мандельштам и М. А. Леонтович, ЖТЭФ. ⁷ Daure, Ann. d. Phys., 12, 375 (1929).