

В. Н. ЦВЕТКОВ и В. Е. ЭСКИН

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ЖИДКОСТЯХ В УЛЬТРАЗВУКОВОМ ПОЛЕ

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 24 XII 1947)

Кинетическая теория акустического дупреломления жидкостей^(1,2), наблюдавшегося впервые Люка⁽³⁾, учитывающая возможность релаксационных явлений на высоких частотах, приводит к следующей зависимости его от круговой частоты ω ультразвуковых колебаний:

$$\sqrt{\Delta n^2} = \frac{M\eta}{c} \sqrt{\frac{J}{\rho c} \frac{\omega}{\sqrt{1 + \omega^2\tau^2}}}, \quad (1)$$

где $M = \Delta n/g\eta$ — динамооптическая константа жидкости, η — ее вязкость, c — скорость звука в ней, ρ — плотность, J — интенсивность звука, τ — время ориентационной релаксации молекул, g — градиент скорости потока.

Мы уже указывали⁽⁴⁾, что наблюдаемое уклонение хода частотной зависимости эффекта от линейной для весьма вязких жидкостей может объясняться наличием релаксации.

В настоящей работе мы развили и усовершенствовали применявшуюся ранее методику, что позволило наблюдать эффект в фенилэтиловом и бензиловом спиртах и измерять эффект в этиловом эфире коричной кислоты (этилциннамат; вязкость в 130 раз, эффект в 75 раз меньше, чем в касторовом масле).

В результате работы показана линейная зависимость акустического дупреломления в льняном масле от корня квадратного из интенсивности ультразвука (по измерению давления) при неизменной частоте — во всем интервале применявшихся частот.

Сравнение величины наблюдавшегося дупреломления с теорией дает хорошее количественное согласие (например для этилциннамата: наблюдаемое $\Delta n = 3 \cdot 10^{-8}$, теоретическое $\Delta n < 4,5 \cdot 10^{-8}$).

Изучение частотной зависимости акустического дупреломления было основано на сравнении величины эффектов в исследуемых жидкостях с одной стандартной (у нас — льняное масло) при равной интенсивности ультразвука.

Нами изучено акустическое дупреломление 8 жидкостей: этилциннамата, олеиновой кислоты, льняного, подсолнечного и касторового масел, вязкого минерального вакуумного масла и двух образцов частично полимеризованного подсолнечного масла в интервале частот $0,9 \cdot 10^6$ — $11,1 \cdot 10^6$ сек.⁻¹. В табл. 1 представлен результат измерений отношения m_{ω} эффекта в данной жидкости и в льняном масле для всех образцов и частот ω . Значения m_0 во второй графе табл. 1 (отношение эффектов на „нулевой частоте“) есть отношение динамооптических эффектов ($\Delta n/g = M\eta$).

Акустическое двойное лучепреломление жидкостей на различных частотах

Объект	$M\eta = \Delta n/g \cdot 10^{11}$	$\nu \cdot 10^{-6}$ τ в пузах	$m_\omega = \Delta n_{об} \cdot \Delta n_\lambda$						
			0	0,9	1,4	1,9	2,8	5,7	11,1
Льняное масло	12,0	0,49	1	1	1	1	1	1	1
Олеиновая кислота	11,5	0,34	0,96	—	0,94	—	—	0,92	0,93
Этилциннамат	3,45	0,07	0,28	—	—	0,28	0,28	0,27	0,29
Подсолнечное масло	14,5	0,57	1,2	1,1	1,2	1,1	1,2	1,2	1,1
Вакуумное масло	64,0	5,2	5,3	5,2	5,0	4,5	3,7	2,9	1,7
Касторовое масло	223	9,1	18,6	13,0	12,2	8,6	6,4	3,6	2,3
Полимериз. подсолнечное масло	21,5	0,89	1,8	1,7	1,9	1,8	1,8	1,4	1,3
Полимериз. подсолнечное масло	120	4,7	10,0	5,3	4,2	3,6	3,6	2,6	2,3

Факт постоянства отношения акустического двупреломления m_ω в первых четырех из наших образцов и равенства его отношению динамического двупреломления m_0 убедительно показывает, что молекулярный механизм акустического (эффект Люка) и динамического (эффект Максвелла) двупреломления одинаков. Так как в ультразвуковом поле заданной интенсивности J градиент скорости пропорционален частоте, то естественно считать для первых четырех жидкостей акустическое двупреломление линейно зависящим от частоты. Пользуясь значениями m_ω из табл. 1, можно построить кривые хода акустического двупреломления и для остальных четырех жидкостей, обнаруживших релаксацию. На рис. 1 зависимость акустического двупреломления всех образцов от частоты представлена графически. Масштаб по оси ординат произвольный. Отношение угловых коэффициентов всех прямых графика равно отношению динамического двупреломления соответствующих жидкостей.

Пользуясь формулой (1), можно вычислить времена релаксации с помощью соотношений:

$$\frac{m_0}{m_\omega} = \sqrt{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \text{и} \quad \tau = \frac{\sqrt{(m_0/m_\omega)^2 - 1}}{\omega}. \quad (2)$$

Результаты такого вычисления даны в табл. 2. Так, получено для касторового масла $\tau_{ср} = 1,5 \cdot 10^{-7}$ сек. и для вакуумного масла $\tau_{ср} = 4,5 \cdot 10^{-8}$ сек.

Для полимеризованного подсолнечного масла ($\eta = 4,7$) среднее значение τ не приводится, так как резкое убывание вычисленных значений τ с частотой указывает на наличие в системе нескольких времен релаксации. Последнее обстоятельство, повидимому, связано с полидисперсностью этой жидкости (смесь мономера с полимерами различных молекулярных весов).

Некоторое убывание вычисленных значений τ для касторового масла с частотой также может быть объяснено наличием в образце незначительного количества заполимеризованной части.

Таблица 2
Время ориентационной релаксации жидкостей

Объект	η в пуа- зах		$\omega \cdot 10^{-6}$							$\tau_{ср}$
			0	5.7	8.8	11.9	17.3	35.7	63.0	
Касторовое масло	9,1	m_0/m_ω	1	1,43	1,52	2,16	2,90	5,17	8,10	1,5 · 10 ⁻⁷
		$\omega\tau$	—	1,02	1,14	1,91	2,72	5,08	8,05	
		$\tau \cdot 10^7$	—	1,77	1,30	1,60	1,56	1,45	1,15	
Вакуумное масло	5,2	m_0/m_ω	1	1,02	1,06	1,18	1,43	1,82	3,12	4,5 · 10 ⁻⁸
		$\omega\tau$	—	0,20	0,36	0,63	1,02	1,52	2,95	
		$\tau \cdot 10^8$	—	3,48	4,10	5,30	5,82	4,19	4,34	
Полимериз. подсолнеч- ное масло	4,7	m_0/m_ω	1	1,89	2,38	2,78	2,78	3,85	4,35	—
		$\omega\tau$	—	1,60	2,16	2,59	2,59	3,72	4,24	
		$\tau \cdot 10^7$	—	2,78	2,46	2,18	1,51	1,06	0,62	

Из 4 кривых рис. 1 лишь кривые, описывающие ход акустического двупреломления касторового и вакуумного масел, подобны теоретической кривой, определяемой формулой (1). Кривые для обоих образцов частично полимеризованного подсолнечного масла, хотя и лежат ниже прямых, соответствующих их динамическому двупреломлению, обнаруживают тенденцию дать на высоких частотах линейную зависимость. Это, возможно, связано с тем, что образующиеся на ранних стадиях полимеризации высокополимерные молекулы (5) с увеличением частоты скоро оказываются не в состоянии следовать за ультразвуковыми колебаниями и выпадают из наблюдаемого эффекта, а растворитель не обнаруживает релаксации в нашем интервале частоты.

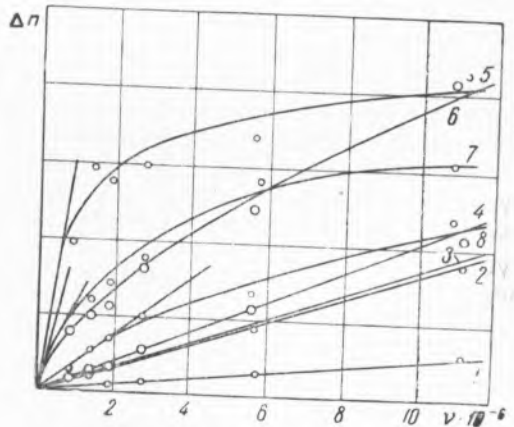


Рис. 1. Зависимость акустического двупреломления жидкостей от частоты: 1 — этилинат, 2 — олеиновая кислота, 3 — льняное масло, 4 — подсолнечное масло, 5 — касторовое масло, 6 — полимеризованное подсолнечное масло ($\eta=4,7$), 7 — вакуумное масло, 8 — полимеризованное подсолнечное масло ($\eta=0,89$)

Заметим, что время релаксации касторового масла, полученное Китчиным и Мюллером (6) методом поглощения радиоволн, весьма близко к значению, полученному нашим методом. Релаксационные явления в касторовом масле были обнаружены также П. Бажулиным (7) при изучении им частотной зависимости поглощения ультразвука. Опираясь на полученные им экспериментальные данные, Бажулин оценивает время релаксации для касторового масла $\tau \approx 10^{-8}$ сек. Некоторое отличие от значения, полученного нами, возможно, связано с тем, что теоретические формулы, которыми он пользуется, не могут претендовать на большую количественную точность, на что указывает и сам автор.

Таким образом, изучение акустического двупреломления жидкостей в соответствующем интервале частоты ультразвуковых колебаний

может служить достаточно надежным методом определения времени ориентационной релаксации молекул низкомолекулярных жидкостей, по своей точности во всяком случае не уступающим другим существующим методам.

Поступило
20 XII 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Peterlin, Zbornik Prirodoslovnega društva, Ljubiana, 2, 24 (1941).
² Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, 1945, стр. 280. ³ R. Lucas, J. de Phys. et le Radium, 10, 151 (1939); C. R., 206, 827 (1938). ⁴ V. Zvetkov, A. Mindlina and G. Makarov, Acta Physicochimica URSS, 21, 135 (1946).
⁵ В. Цветков и Э. Фрисман, ЖФХ, 21, 26 (1947). ⁶ D. Kitchin and H. Müller, Phys. Rev., 32, 979 (1928). ⁷ П. Бажулиц, ДАН, 31, 114 (1941).