

В. ЦВЕТКОВ и В. ЭСКИН

О РЕЛАКСАЦИИ ВЫНУЖДЕННОЙ АНИЗОТРОПИИ В ЖИДКОСТЯХ

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 16 V 1949)

Изучение релаксационных процессов в жидкости, связанных с изменением молекулярной ориентации, имеет существенное значение, поскольку скорость протекания таких процессов непосредственно зависит от важнейших молекулярных констант — величины и формы молекул жидкости.

Если степень молекулярной ориентации, вызванной внешним полем, характеризуется величиною P , то, по выключении поля, P убывает со временем t по экспоненциальному закону:

$$P = P_0 e^{-t/\tau}. \quad (1)$$

Как известно, время ориентационной релаксации τ связано с коэффициентом вращательной диффузии молекул D :

$$\tau = \frac{1}{6D}, \quad (2)$$

$$D = \frac{kT}{\eta W}, \quad (3)$$

где k — константа Больцмана; T — абсолютная температура; η — вязкость среды, окружающей молекулу; W — коэффициент вращательного трения молекулы.

Если для молекулы используется модель в виде эллипсоида вращения, то

$$W = \nu f\left(\frac{a}{b}\right), \quad (4)$$

где ν — объем эллипсоида, а f — функция от отношения его длины a к поперечнику b .

Для дипольных жидкостей время релаксации τ может быть определено изучением диэлектрических свойств вещества в электрическом поле высокой частоты. Этот метод, широко применявшийся школой Дебая, дает для жидкостей с малой вязкостью и небольшими молекулами (вода, нитробензол, хлороформ и др.) величины τ порядка 10^{-12} сек., что приводит (уравнения (2), (3), (4)) к разумным значениям молекулярных радиусов.

Другим методом определения τ может служить изучение релаксации электрического двойного лучепреломления (эффекта Керра). Однако экспериментальные результаты, полученные этим методом для тех же маловязких жидкостей, дают значения τ порядка 10^{-9} сек.

Таблица I

Акустическое двойное лучепреломление и время релаксации касторового масла при различных температурах

Т в °С	η в пуаз.	ω · 10 ⁻⁴												τ _{ср} · 10 ⁸	W · 10 ¹¹		
		0		6,0		9,0		11,6		17,5		38,0				70,0	
		m ₀	m _ω	τ · 10 ⁸	m _ω	τ · 10 ⁸	m _ω	τ · 10 ⁸	m _ω	τ · 10 ⁸	m _ω	τ · 10 ⁸	m _ω			τ · 10 ⁸	
15	17,10	21,3	12,4	23,3	9,0	23,7	6,5	27,0	4,6	25,6	2,9	20,2	2,1	14,6	18,4	23,0	3,2
20	9,40	17,0	11,3	18,7	8,9	18,0	7,6	17,3	4,6	20,2	3,0	15,5	2,2	11,0	13,1	17,1	4,4
25	6,27	12,9	10,4	12,0	8,9	11,6	7,3	12,7	5,0	13,5	3,0	11,0	2,3	7,9	9,2	11,7	4,6
30	4,50	9,5	9,3	—	8,2	6,5	6,8	8,5	5,6	7,8	3,5	6,6	2,8	4,6	5,1	6,9	3,9
40	2,41	7,3	7,3	—	7,7	—	6,7	3,7	5,2	5,7	4,0	4,0	3,0	3,2	3,4	4,2	4,5
50	1,27	5,3	—	—	—	—	5,3	—	5,6	—	4,5	1,7	4,0	1,2	1,3	1,5	3,2

(1). В связи с этим в литературе обсуждается вопрос о возможных причинах столь большой длительности процесса релаксации оптической анизотропии сравнительно с временем диэлектрической релаксации жидкостей (2-4).

В предыдущих работах (5, 6) мы показали, что исследование частотной зависимости акустического двойного лучепреломления жидкости может служить надежным методом измерения времени ее ориентационной релаксации.

Акустическое двойное лучепреломление удается обнаружить и измерить в достаточно вязких жидкостях (дающих значительный динамо-оптический эффект). Поэтому, чтобы выяснить, в какой мере наши результаты могут быть сопоставляемы с данными, полученными для мало вязких жидкостей, мы произвели исследование влияния вязкости на время релаксации. С этой целью методом, описанным ранее (6), в исследуемом объекте измерялось акустическое двойное лучепреломление на различных частотах (в интервале круговых частот от 6 · 10⁶ до 70 · 10⁶ сек.⁻¹), а также динамическое двойное лучепреломление (ω = 0). Измерения велись по методу сравнения со стандартной жидкостью, которой служило льняное масло.

Время релаксации τ определялось из соотношения

$$\tau = \frac{1}{\varepsilon} \sqrt{\left(\frac{m_0}{m_\omega}\right)^2 (1 + \omega^2 \tau_1^2) - 1}, \quad (5)$$

где m_ω — отношение акустического двойного лучепреломления объекта и стандартной жидкости при частоте ω; m₀ — то же при частоте ω = 0 (динамо-оптический эффект); τ₁ — время релаксации стандартной жидкости.

В тех случаях, когда τ₁ достаточно мало (ω²τ₁² ≪ 1), уравнение (5) упрощается:

$$\tau = \frac{1}{\varepsilon} \sqrt{\left(\frac{m_0}{m_\omega}\right)^2 - 1}. \quad (6)$$

В качестве исследуемого объекта было выбрано касторовое масло, вязкость которого изменялась двумя способами: повышением температуры и примешиванием бензина.

Результаты измерений представлены в табл. 1 (температурные данные) и табл. 2 (концентрационные данные).

Вязкость η , соответствующая различным температурам T или объемным концентрациям масла в бензине C , измерялась обычным вискозиметром Оствальда. Измеренная величина m_ω при каждой частоте ω дает возможность вычислить время релаксации τ . Опыт показал, что для всех частот, кроме наибольшей, при вычислениях можно пользоваться формулой (6), пренебрегая конечностью времени релаксации стандартной жидкости (льняное масло). Однако при частоте $\omega = 70 \cdot 10^6$ значения τ по уравнению (6) оказываются несколько меньшими, нежели для более низких частот. Это обстоятельство заставляет при $\omega = 70 \cdot 10^6$ пользоваться уравнением (5) (см. столбец, содержащий τ' в табл. 1 и 2), учитывая конечность τ_1 ($0,9 \cdot 10^{-8}$ сек.).

Как показывают табл. 1 и 2, при неизменной вязкости времена τ , полученные на различных частотах, совпадают в пределах погрешности наблюдений. Это значит, что процесс ориентационной релаксации в исследуемых жидкостях хорошо описывается теорией, учитывающей одно время релаксации (монодисперсная система). Это обстоятельство представляется естественным, ибо, хотя касторовое масло в химическом смысле не является индивидуальным веществом, однако геометрические размеры молекул глицеридов, составляющих его, следует считать мало различающимися.

Сравнение средних значений времени релаксации $\tau_{ср}$, полученных при различных температурах (табл. 1), показывает, что $\tau_{ср}$ изме-

Таблица 2

Акустическое двойное лучепреломление и время релаксации касторового масла в смеси с бензином

С в %	$\eta_{в\text{оз}}$ в пуаз.	$\omega \cdot 10^{-6}$												$\tau_{ср} \cdot 10^8$	$W \cdot 10^{11}$		
		0		6,0		9,0		12,3		17,7		33,0				70,0	
		m_ω	m_ω	m_ω	$\tau \cdot 10^8$	m_ω	$\tau \cdot 10^8$	m_ω	$\tau \cdot 10^8$	m_ω	$\tau \cdot 10^8$	m_ω	$\tau \cdot 10^8$			m_ω	$\tau \cdot 10^8$
100	9,45	18,9	13,0	17,9	10,1	17,6	7,9	17,6	5,5	18,6	3,0	17,3	1,7	15,5	18,4	17,9	4,6
95,8	6,72	11,0	8,4	14,1	7,9	10,7	7,1	9,6	4,9	11,2	3,2	9,3	1,5	9,9	11,9	11,1	4,0
93,2	5,43	7,9	7,2	7,5	6,7	6,9	5,2	9,3	5,0	6,9	3,3	6,1	1,6	6,6	7,9	7,4	3,3
89,1	3,87	5,3	5,6	—	5,3	—	4,3	5,8	4,2	4,4	2,6	4,9	1,5	4,8	5,8	5,2	3,3
86,1	2,81	5,0	5,3	—	4,9	—	3,4	6,1	3,4	4,1	2,8	4,1	1,5	4,4	5,3	5,5	4,7
83,7	2,17	3,7	—	—	3,5	—	3,8	2,8	2,0	5,0	2,0	4,4	1,2	4,1	4,9	4,8	5,4
80,1	1,69	3,0	—	—	3,0	—	3,0	2,6	2,6	3,3	2,0	3,1	1,3	2,9	3,6	3,3	4,7
75,6	1,26	1,6	—	—	—	—	1,9	1,8	1,8	—	1,4	1,5	1,2	1,3	1,8	1,7	3,3

няется в соответствии с изменением вязкости. Это иллюстрирует последний столбец табл. 1, где приведены значения коэффициента вращательного трения молекулы, вычисленные по уравнению (3). Значения W показывают некоторый разброс, соответствующий погрешностям измерений, однако никакой тенденции к систематическому изменению с повышением температуры не обнаруживают. Это значит, что температурные изменения „микроскопической“ вязкости (входящей в уравнение (3)) касторового масла совпадают с соответствующими изменениями его „макроскопической“ вязкости (определяемой вискозиметрически).

При концентрационных изменениях вязкости (табл. 2) величина W обнаруживает несколько больший разброс (выходящий за пределы погрешности измерений), что следует приписать непропорциональному изменению микро- и макровязкости при изменении концентрации двухкомпонентной системы.

Из приводимых данных видно, что при температуре $T = 50^\circ$ и вязкости $\eta = 1,27$ пуаз время ориентационной релаксации для молекулы касторового масла равно $15 \cdot 10^{-9}$, т. е. лишь в 4 раза превосходит значение τ , полученное для хлороформа ($\tau = 3,8 \cdot 10^{-9}$, $\eta = 0,005$ пуаз) из измерений инерционности эффекта Керра ⁽¹⁾. Экстраполируя полученные нами значения τ на область вязкости $\eta \approx 0,005$ пуаз, мы должны ожидать для молекул касторового масла величину τ порядка $6 \cdot 10^{-11}$, что в 60 раз менее значений для хлороформа ⁽¹⁾.

С другой стороны, значение коэффициента вращательного трения W для молекулы хлороформа, которое можно получить из измерений диэлектрических потерь, составляет $5 \cdot 10^{-23}$. Эта величина хорошо согласуется со значением $W \approx 4 \cdot 10^{-21}$, полученным нами для касторового масла, если принять во внимание, что молекула триглицерида рацинолевой кислоты ($C_{57}H_{104}O_2$) имеет удлинненную форму и объем, в несколько десятков раз превышающий объем молекулы $CHCl_3$.

Таким образом, время релаксации оптической анизотропии жидкостей, получаемое из ультразвуковых измерений, вполне соответствует временам релаксации, находимым из измерений диэлектрических потерь. В связи с этим представляется вероятным, что величины τ , найденные из инерционности эффекта Керра ⁽¹⁾, определялись в большей степени условиями эксперимента, нежели истинной длительностью исчезновения оптической анизотропии жидкости.

Физический институт
Государственного ленинградского университета
им. А. А. Жданова

Поступило
6 V 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ W. Naple и O. Maercks, Z. f. Phys., 114, 407 (1939). ² И. Л. Фабелинский, Изв. АН СССР, сер. физ., 9, 186 (1945). ³ В. Л. Гинзбург, там же, 9, 174 (1945). ⁴ Л. А. Тумерман, Усп. физ. наук, 33, 218 (1947). ⁵ В. Цветков, А. Миндлина и Г. Макаров, ЖЭТФ, 16, 891 (1946). ⁶ В. Цветков и И. В. Эскин, ЖЭТФ, 18, 614 (1948); ДАН, 59, 1089 (1948).