

ВРЕМЯ РЕЛАКСАЦИИ ЭФФЕКТА МАКСВЕЛЛА И УШИРЕНИЕ ЛИНИИ РАССЕЯНИЯ СВЕТА В ЖИДКОСТЯХ

М. Ф. Вукс

Обращается внимание на то, что время релаксации эффекта Максвелла не может равняться времени релаксации эффекта Керра. Из сравнения двух формул для постоянной Максвелла находится простое выражение для времени релаксации эффекта Максвелла. Показывается, что вычисленные времена релаксации находятся в удовлетворительном согласии с имеющимися опытными данными по релаксации акустического двойного лучепреломления. Уширение линии деполаризованного рассеяния света в жидкостях объясняется модуляцией рассеянного света двумя процессами: релаксацией эффекта Максвелла и вращательным броуновским движением молекул.

Почему-то принято считать, что время релаксации эффекта Максвелла такое же, как время релаксации эффекта Керра, или в три раза меньше, чем время релаксации дипольной поляризации. Однако никаких доказательств, подтверждающих это утверждение, не существует. Наоборот, есть основания считать такое утверждение ошибочным. В самом деле, если мы обратим внимание на механизм ориентации молекул в явлении Максвелла, с одной стороны, и в явлениях Керра и диэлектрической поляризации, с другой стороны, то обнаруживаем существенное различие. Электрическое поле действует на каждую молекулу в отдельности: каждая молекула ориентируется индивидуально как бы независимо от других. В явлении Максвелла дело обстоит иначе. Здесь каждая молекула ориентируется с помощью других молекул за счет сил трения. Ориентация осуществляется коллективно и происходит она в результате деформации среды, чего нет ни в явлении Керра ни в явлении диэлектрической поляризации. Трудно поверить, чтобы процесс коллективной ориентации под действием сил трения происходил с такой же скоростью, как процесс индивидуальной ориентации в электрическом поле.

Чтобы найти время релаксации эффекта Максвелла, обратимся к теории явления Максвелла в растворах, развитой в работах Куна [1] и других авторов [2]. В этой теории рассматривается ориентация растворенных частиц вытянутой формы в растворителе с малыми изотропными молекулами. Нас будет интересовать случай, когда размеры растворенных молекул сравнительно невелики и направлением ориентации является ось p , проведенная под углом 45° к потоку [3]. Если при этом учитывать действующее поле световой волны подобно тому, как это было предложено в работе [4], то теория приводит к следующему выражению для постоянной Максвелла:

$$M = \frac{n_p - n_s}{g} = \frac{2\pi(n^2 + 2)}{15} \left(\frac{l_{\parallel}/l_{\perp}}{n} \right)^2 \frac{1}{(l_{\parallel}/l_{\perp})^2 + 1} (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) 2N\tau_M, \quad (1)$$

где $n_p - n_s$ — величина двойного лучепреломления; g — градиент скорости потока; n — показатель преломления раствора; l_{\parallel} , l_{\perp} — длина и диаметр сечения растворенных молекул; α_{\parallel} , α_{\perp} — поляризуемости молекул параллельно и перпендикулярно длинной оси; N — число молекул в единице объема; τ_M — время релаксации эффекта Максвелла, которое введено

вместо коэффициента вращательной диффузии D с помощью соотношения $D=1/\tau_M$.

Распространим приведенную формулу на жидкости и сравним ее с аналогичной формулой Рамана и Кришнана, выведенной для чистых жидкостей [5, 6], которая в случае аксиально симметричных молекул принимает следующий вид:

$$M = \frac{2\pi}{15kT} \left(\frac{n^2 + 2}{n} \right) \frac{2(l_{\parallel} - l_{\perp})}{l_{\parallel} + 2l_{\perp}} (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \eta, \quad (2)$$

где η — вязкость.

Сравнивая формулы (1) и (2), мы замечаем, что они во многом схожи между собой, несмотря на то что в основе вывода этих двух формул лежат существенно различные предпосылки. Бросается в глаза неодинаковая зависимость от формы молекул. В формуле (1) она выражена множителем $[(l_{\parallel}/l_{\perp})^2 - 1]/[(l_{\parallel}/l_{\perp})^2 + 1]$, а в формуле (2) множителем $2(l_{\parallel} - l_{\perp})/(l_{\parallel} + 2l_{\perp})$.

Посмотрим насколько эти две величины в действительности отличаются друг от друга. Возьмем для сравнения н.-алканы. В табл. 1 приведены величины l_{\parallel} и l_{\perp} молекул [7] и значения упомянутых выше двух множителей. Как видно, эти множители мало отличаются друг от друга. У нонана и декана они почти одинаковы. Для более низких членов ряда первая величина немного больше второй, для более высоких наоборот. Отсюда следует, что если в формуле Куна заменить множитель $[(l_{\parallel}/l_{\perp})^2 - 1]/[(l_{\parallel}/l_{\perp})^2 + 1]$ на $2(l_{\parallel} - l_{\perp})/(l_{\parallel} + 2l_{\perp})$, то это не вызовет заметного изменения величины τ_M . Таким образом, вместо формулы (1) можно написать

$$M = \frac{2\pi}{15} \left(\frac{n^2 + 2}{n} \right) \frac{2(l_{\parallel} - l_{\perp})}{l_{\parallel} + 2l_{\perp}} (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) 2N\tau_M. \quad (3)$$

Т а б л и ц а 1

Сравнение двух выражений для зависимости постоянной Максвелла от формы молекул

Жидкость	$l_{\parallel}, \text{Å}$	$l_{\perp}, \text{Å}$	$\frac{(l_{\parallel}/l_{\perp})^2 - 1}{(l_{\parallel}/l_{\perp})^2 + 1}$	$\frac{2(l_{\parallel} - l_{\perp})}{l_{\parallel} + 2l_{\perp}}$
Гексан	10.5	4.9	0.642	0.521
Гептан	11.7	4.9	0.702	0.633
Октан	12.9	4.9	0.747	0.705
Нонан	14.1	4.9	0.785	0.770
Декан	15.3	4.9	0.814	0.829
Ундекан	16.6	4.9	0.840	0.886
Додекан	17.8	4.9	0.859	0.935
Тетрадекан	20.3	4.9	0.890	1.023

Формула (3), так же как и формула (1), может быть использована для определения времени релаксации эффекта Максвелла. Чтобы получить более простое выражение, сравним формулы (2) и (3). Из сравнения получаем

$$\tau_M = \frac{1}{2N} \frac{\eta}{kT}. \quad (4)$$

Последней формуле можно придать более привычный вид, если учесть, что $1/N$ представляет собой объем, приходящий на одну молекулу, а сама молекула занимает приблизительно половину этого объема, тогда $\frac{1}{2N} \frac{\eta}{kT} \approx \frac{4}{3} \pi a^3 \frac{\eta}{kT}$ (a — радиус молекулы). Все же расчет по формуле (4) приводит к более высоким значениям, чем время релаксации эффекта Керра τ_K или равное ему время релаксации Дебая τ_D , деленное на три.

Чтобы распространить теорию Куна также на жидкости с неаксиально-симметричными молекулами, необходимо в формуле (1) заменить множи-

тель $\frac{(l_1/l_2)^2 - 1}{(l_1/l_2)^2 + 1} (\alpha_1 - \alpha_2)$ на соответствующий множитель в формуле Рамана—Кришнана

$$\frac{(l_1 - l_2)(\alpha_1 - \alpha_2) + (l_1 - l_3)(\alpha_1 - \alpha_3) + (l_2 - l_3)(\alpha_2 - \alpha_3)}{l_1 + l_2 + l_3}$$

и тогда сравнение двух формул приводит к выводу, что выражение (4) для максвелловского времени релаксации справедливо также для жидкостей с неаксиально симметричными молекулами.

Таблица 2

Времена релаксации эффекта Максвелла по формуле (4), 20° С

Жидкость	$N \cdot 10^{-20}$	$\eta \cdot 10^2, \text{ П}$	$\tau_M \cdot 10^{12}, \text{ с}$	$\tau_K \cdot 10^{12}, \text{ с}$
Бензол	67.8	0.65	12	(1.8)
Толуол	56.7	0.60	13	2.1
Пиридин	74.9	0.97	16	2.5
Этилбензол	49.2	0.68	17	4.2
Параксилол	48.9	0.69	17	(4.2)
Хлорбензол	59.2	0.80	17	3.7
Бромбензол	57.4	1.15	25	6.0
Бензонитрил	58.7	1.32	28	13
Ацетофенон	51.5	1.90	45	13
Хинолин	51.0	3.70	89	15
α -Бромнафталин	43.1	5.2	149	27

В табл. 2 приводятся рассчитанные по формуле (4) времена релаксации эффекта Максвелла τ_M для ряда жидкостей, которые сравниваются со значениями τ_K . Как показывают приведенные в таблице данные, время релаксации эффекта Максвелла на много больше, чем эффекта Керра. Первое время приблизительно в три—пять раз больше второго.

Формула (3) приводит к тем же значениям времени релаксации τ_M , что и формула (4), если в ней заменить числовой множитель $2\pi/15$ на $3\pi/15$ подобно тому, как это было сделано в формуле Рамана и Кришнана [6].

Для проверки формулы (4) необходимы прямые измерения времени релаксации эффекта Максвелла. Это можно сделать по релаксации акустического двойного лучепреломления. К сожалению, таких измерений очень мало. Эскин и Барановская изучали релаксацию в фенилэтиловом спирте [8]. При температуре 233.5 К, когда $\eta=36.8$ П, они получили $\tau_M=(0.5-1.7) \cdot 10^{-7}$ с. Расчет по формуле (4) дает $\tau_M=1.1 \cdot 10^{-7}$ с, что находится в хорошем согласии с результатами эксперимента. Цветков и Эскин изучали релаксацию в касторовом масле [9], вязкость которого при комнатной температуре равна 9.1 П. Они нашли $\tau_M=(1.15-1.75) \cdot 10^{-7}$ с. Расчет по формуле (4) затруднен из-за отсутствия точных данных о молекулярном весе изученного масла. Расчет по приближенным данным дает $\tau_M=0.65 \cdot 10^{-7}$ с. Согласие можно считать удовлетворительным, если принять во внимание, что между молекулами жирных кислот, входящих в состав масла, существует специфическое взаимодействие, которое может привести к повышению времени релаксации против рассчитанной величины.

Таким образом, мы приходим к выводу, что у жидкостей существует два времени ориентационной релаксации: τ_K — время индивидуальной релаксации (время ориентации молекул в электрическом поле) и τ_M — время коллективной релаксации (время ориентации молекул в механическом поле под действием сил трения). Время релаксации τ_K отражает одновременно быстроту вращательного броуновского движения молекул.

Теперь можно поставить вопрос, каким образом эти релаксационные процессы проявляются в рассеянии света. Очевидно, в уширении линии анизотропного рассеяния света проявляются оба процесса. Этим и объясняется сложная структура крыла линии рассеяния в жидкостях. В жидко-

сти распространяются ультразвуковые и гиперзвуковые волны, порождаемые тепловым движением молекул. Эти волны вызывают ориентацию молекул: в зонах растяжения они ориентируются вдоль направления распространения волны, а в зонах сжатия перпендикулярно этому направлению. Периодические ориентационные движения молекул вызывают модуляцию рассеянного света и тем самым изменяют длину волны. Но ориентационное движение молекул следует за периодическим трансляционным движением только до определенной частоты, после чего с возрастанием частоты периодическое ориентационное движение молекул затормаживается и, наконец, совсем прекращается. Таким образом, протяженность узкого крыла определяется релаксацией акустического двойного лучепреломления с временем релаксации τ_M . Полуширина узкого крыла может быть найдена из соотношения $\Delta\nu_M = \frac{1}{2\pi\tau_M}$.

Помимо коллективных вращательных движений под действием термоупругих волн молекулы жидкости совершают индивидуальные броуновские вращательные движения, которые можно отождествить с релаксацией эффекта Керра с временем релаксации τ_K . Это движение приводит к возникновению второго, более широкого крыла около линии Релея. Наблюдаемое на опыте крыло представляет собой наложение двух контуров — узкого, связанного с явлением Максвелла, и широкого, связанного с явлением Керра. У разных жидкостей вклад двух релаксационных процессов в анизотропное рассеяние света может быть различен. Ко всему этому необходимо добавить рассеянное излучение, связанное с вращательными колебаниями молекул, которое проявляется на периферии крыла.

Аналогичная интерпретация узкого крыла была высказана еще Гроссом [10], но тогда она не связывалась с эффектом Максвелла. Френкель, хотя и поддерживал идею Гросса, указывал на то, что рассеяние света на колебаниях анизотропии жидкости, вызванными продольными звуковыми волнами, должно было бы иметь некогерентный характер, однако теоретически обосновать эту некогерентность трудно [11].

На самом деле ее можно обосновать полной хаотичностью ориентации и вращательного теплового движения молекул. Она сбивает когерентность. Недавно стало известно [12, 13], что у ряда жидкостей в центре I_{xx} - и I_{yz} -компонент рассеянного света имеются провалы. Эти провалы можно объяснить сохранением некоторой когерентности в указанных компонентах.

У нашей интерпретации есть много общего с молекулярными теориями Кейса и Кивельсона [14-16] и других авторов [17, 18], в которых узкое крыло так или иначе связывается с коллективными вращениями молекул, возникающими в результате сдвиговых деформаций внутри жидкости.

Литература

- [1] W. Kuhn. *Kolloid. Z.*, **62**, 269, 1933.
- [2] A. Peterlin, H. A. Stuart. *Z. Phys.*, **112**, 1, 1939.
- [3] В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель. Структура макромолекул в растворе. М., 1964.
- [4] М. Ф. Вукс. *Опт. и спектр.*, **21**, 697, 1966.
- [5] C. V. Raman, K. S. Krishnan. *Phil. Mag.*, **5**, 769, 1928.
- [6] М. Ф. Вукс. *Опт. и спектр.*, **44**, 517, 1978.
- [7] J. V. Champion, C. H. Meeten. *Trans. Far. Soc.*, **64**, 238, 1968.
- [8] В. Е. Эскин, И. А. Барановская. *Опт. и спектр.*, **6**, 616, 1959.
- [9] В. Н. Цветков, В. Е. Эскин. *ЖЭТФ*, **18**, 614, 1948.
- [10] Е. Ф. Гросс. *Избранные труды*, 90. Л., 1976.
- [11] Я. И. Френкель. *Кинетическая теория жидкостей*, М.—Л., 1945.
- [12] В. С. Старунов, Е. В. Тиганов, И. Л. Фабелинский. *Письма ЖЭТФ*, **5**, 317, 1967.
- [13] Л. А. Зубков, Н. Б. Рождественская, В. П. Романов. *ЖЭТФ*, **65**, 1782, 1973.
- [14] T. Keyes, D. Kivelson. *J. Chem. Phys.*, **54**, 1786, 1971; **56**, 1876, 1972.
- [15] T. Keyes. *Molec. Phys.*, **23**, 699, 1972.
- [16] D. Kivelson, T. Keyes, J. Champion. *Molec. Phys.*, **31**, 221, 1976.
- [17] A. Ven-Reuven, N. D. Gershon. *J. Chem. Phys.*, **54**, 1049, 1971.
- [18] H. C. Andersen, R. Pecora. *J. Chem. Phys.*, **54**, 2584, 1971.

Поступило в Редакцию 16 ноября 1978 г.