

УДК 535.324

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ ОТ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ

A. M. Евтушенков и Ю. Ф. Кияченко

Описан интерференционный измеритель производных показателя преломления жидкостей от давления и температуры. Проведены измерения для бензола, толуола, ацетона, четыреххлористого углерода и воды. Типичная погрешность измерения при перепадах давления и температуры 2 кГ/см² и 0.2 К составляет 0.5%.

Отсутствие надежных данных о зависимости показателя преломления жидкостей от термодинамических переменных является одной из проблем, возникающих при сравнении результатов экспериментальных исследований коэффициента рассеяния света жидкостей с теоретическими расчетами [1]. В частности, почти полностью отсутствует информация о производной $(dn/dP)_T$ (здесь и далее обозначения традиционные), которая особенно существенна при расчете отношения Ландау—Плачека [1]. Для решения этой задачи мы изготовили установку и измерили для ряда жидкостей производные $n_P = (dn/dP)_T$ и $n_T = (dn/dT)_P$.

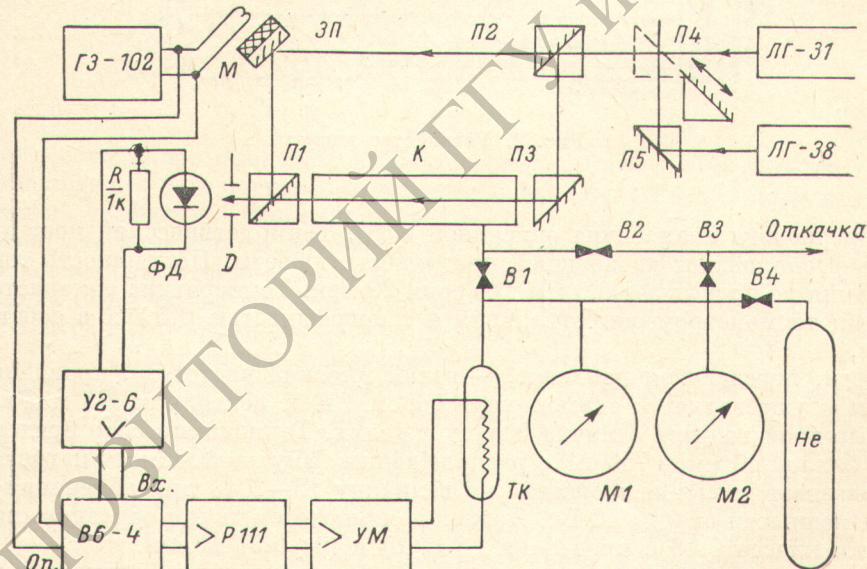


Рис. 1. Схема установки.

M — постоянный магнит, приклейенный к подвижному зеркалу; *ГЗ-102* — звуковой генератор, *R* — сопротивление нагрузки фотодиода, *D* — диафрагма, *У2-6* — избирательный усилитель, *B6-4* — синхронный детектор, *P111* — операционный усилитель, *УМ* — усилитель мощности, *B1* и *B2* — вспомогательные вентили, используемые при заполнении кюветы; *B3* и *B4* — вентили.

Эти производные сводятся к обычно фигурирующим в теории величинам следующими очевидными соотношениями:

$$\left. \begin{aligned} (\partial n / \partial P)_T &= n_P (\partial P / \partial \rho)_T, \\ (\partial n / \partial T)_\rho &= n_T + n_P (\partial P / \partial T)_V. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. В ее основу положен интерферометр Маха—Цендера [2], образованный призмами $P1$, $P2$, $P3$ и подвижным зеркалом ZP . В одном из плеч интерферометра находится кювета K с исследуемой жидкостью. Источники света — лазеры ЛГ-31 ($\lambda=441.6$ нм) и ЛГ-38 ($\lambda=633$ нм). Смена длины волн производится перемещением призмы $P4$. Изменение разности хода лучей в интерферометре, связанное с изменением показателя преломления, равно

$$\Delta l = L\Delta n, \quad (2)$$

где L — длина кюветы, Δn — изменение показателей преломления. Подвижное зеркало модулирует разность хода на величину $\sim \pm \lambda/4$ с частотой 33 Гц, благодаря чему на выходе синхронного детектора выделяется сигнал, пропорциональный малым отклонениям разности хода от величины

$$\Delta l = \lambda(m + 1/2). \quad (3)$$

где m — целое число.

Устройство кюветы изображено на рис. 2. Корпус кюветы 1 изготовлен из нержавеющей стали, окна 2 — из плавленного кварца. Окна уплотнены полиэтиленовыми кольцами 3. Длина кюветы (расстояние между внутренними поверхностями окон) — 100 мм, диаметр канала — 4 мм. Система терmostати-

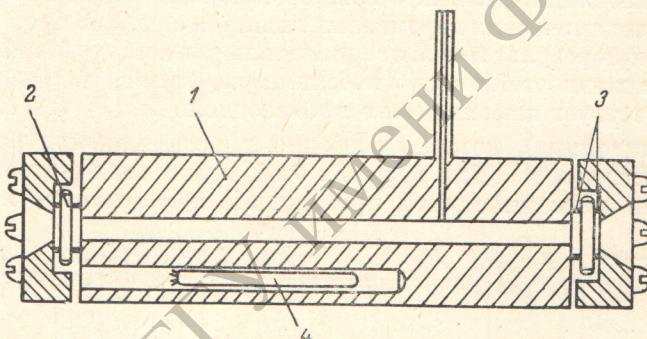


Рис. 2. Устройство кюветы.

рования кюветы аналогична описанной в [3]. Термометрический мост и нагреватель расположены на внешней поверхности кюветы. Погрешность терmostатирования не превышает 0.5 мК за время 20 мин. Температура измеряется платиновым термометром сопротивления 4 с погрешностью 0.5 мК в собственной шкале.

Среда, передающая давление, — гелий высокой чистоты. Управление давлением осуществляется термокомпрессором TK и вентилями $B3$ и $B4$, через которые производится откачка и напуск гелия. Термокомпрессор представляет собой баллон объемом 750 см³ с расположенным внутри 10-омным нагревателем. Он повышает давление в системе на величину 15—20% при изменении подводимой мощности от 0 до 40 Вт. Давление измеряется двумя образцовыми манометрами класса 0.16 с пределами ($-1 \div 0$) и ($0 \div 2.5$) кГ/см².

Измерение величин n_P и n_T осуществляется по принципу, близкому к описанному в [4]. Выход синхронного детектора подключается к регуляторам давления или температуры, благодаря чему интерферометр поддерживается в состоянии, определяемом соотношением (3). При измерении производной n_P (этот случай изображен на рис. 1) напуском или откачкой гелия система из одного такого состояния переводится в другое. При этом интерферометр «проскакивает» несколько порядков интерференции, число которых считается «вручную» по периодическим отклонениям стрелки синхронного детектора. В этом случае измеряемая величина n_P (в предположении линейной зависимости n от P) равняется

$$n_P^- = \frac{\Delta \lambda}{L \Delta P}, \quad (4)$$

где Δm — число порядков интерференции, соответствующее изменению давления на величину ΔP .

Случай измерения n_T отличается тем, что выход синхронного детектора подключается через систему усилителей к нагревателю кюветы, а давление поддерживается на уровне атмосферного. Выражение для n_T (в тех же предположениях) имеет вид

$$n_T = \frac{\Delta m \lambda}{L \Delta T} - (n - n_b) \alpha, \quad (5)$$

где Δm — также число порядков интерференции, соответствующее изменению температуры на величину ΔT , n и n_b — показатели преломления измеряемой жидкости и воздуха соответственно, $\alpha = 1.7 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$ — коэффициент линейного расширения корпуса кюветы. Для уменьшения влияния дрейфов установки

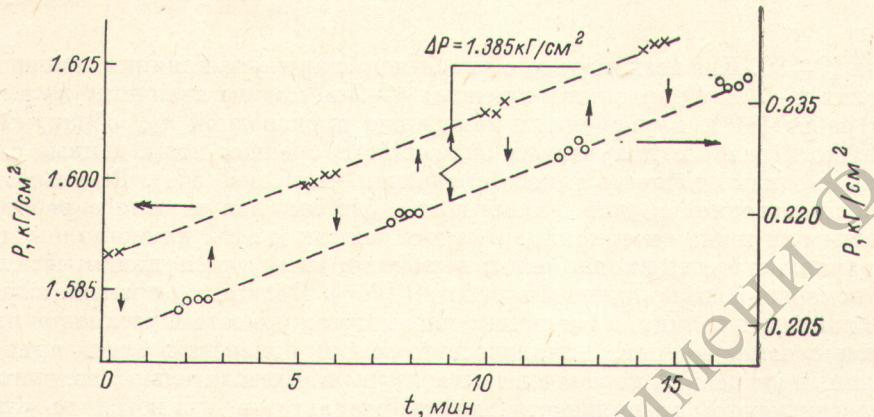


Рис. 3. «Ход» давления в кювете с толуолом.

Стрелки \uparrow и \downarrow обозначают моменты напуска и стравливания давления.

измерения проводились многократно, с чередованием напуска и откачки гелия в случае измерения n_P и нагревания и охлаждения кюветы в случае измерения n_T . Типичный график измерения производной n_P толуола приведен на рис. 3.

Погрешности измерения величин n_T и n_P , связанные с классом измерительных приборов, растяжением кюветы под давлением, неточностью поправки в выражении (5), а также шумами, температурным дрейфом и нестабильностью интерферометра и электронной схемы не превышают соответственно $0.3 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$ и $0.3 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$. При типичных значениях $n_T = 60 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$ и $n_P = 5 \cdot 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$ это приводит к относительной погрешности $\sim 0.5\%$. Измерения, проведенные с интервалом 1 месяц при различных заполнениях одним и тем же образцом, показали, что результат воспроизводится в пределах указанной погрешности. Возможное влияние растворения гелия на результаты измерения не превышает по оценкам $10^{-2}\%$. Это связано как с малым влиянием растворенного газа на показатель преломления, так и с тем, что время установления равновесия газа с жидкостью $\sim 10^7$ с, что в 1000 раз превышает время измерения.

Для проверки работы установки мы измерили показатели преломления гелия и аргона. Приведенные к нормальным условиям эти значения оказались равными: $n_{633\text{nm}} = 1.00003494$, $n_{441.6\text{nm}} = 1.00003504$ для гелия и $n_{633\text{nm}} = 1.0002329$, $n_{441.6\text{nm}} = 1.0002865$ для аргона. Значения $n - 1$ отличаются от табличных [5, 6] не более чем на 0.2% .

Измерения величин n_T и n_P были выполнены для следующих жидкостей: ацетон, бензол, толуол, четыреххlorистый углерод и вода. Вода была двукратной перегонки, остальные жидкости — марки ХЧ. Результаты измерений приведены в таблице. Там же приведены результаты расчета производной $(\partial n / \partial T)_P$ по формуле (1).

Измерения выполнены для температуры 20° С . Перепады температуры и давления составляли 0.2 К и $1 \div 2 \text{ кГ/см}^2$, что соответствовало изменению числа

Вещество	$\lambda, \text{ нм}$	$n_T \cdot 10^5 \text{ К}$	$n_P \cdot 10^{10}, \text{ Па}$	$(\partial n / \partial T)_P \cdot 10^5 \text{ К}$
Ацетон	633.0	-53.0	4.58	-0.6 ± 0.5
	441.6	-54.5	4.71	-0.6 ± 0.5
Бензол	633.0	-63.3	4.92	0.4 ± 0.5
	441.6	-66.3	5.18	1.0 ± 0.5
Толуол	633.0	-55.7	4.62	0.4 ± 0.5
	441.6	-58.4	4.89	1.0 ± 0.5
Четыреххлористый углерод	633.0	-59.6	5.07	0.5 ± 0.5
	441.6	-61.8	5.24	0.3 ± 0.5
Вода	633.0	-8.5 ± 0.3	1.50 ± 0.03	-1.7 ± 0.5
	441.6	-8.5 ± 0.3	1.53 ± 0.03	-1.6 ± 0.5

полос на 10–30. Для всех жидкостей не было обнаружено влияния температуры в пределах 1–2 К и давления в пределах 1–2 кГ/см² на величины n_T и n_P .

Ряд работ [7–9], посвященных измерению производной n_T , обнаруживают значительный разброс полученных значений. В среднем наши данные с ними совпадают, однако точность такого сравнения невысока (5%). Результаты измерения производной n_P для длины волны 546 нм, полученные в работе [7], систематически ниже интерполяции наших данных к этой длине волны на 3–4%. Причины этого не вполне ясны; возможно, играет роль динамический характер измерений, выполненный в работах [8, 9]. Поскольку времена выравнивания в жидкости велики, а различные параметры жидкости и установки плавно меняются с температурой, динамический режим измерений будет приводить к смешанным значениям перепадов температуры и, следовательно, величины n_T .

Подтверждением правильности наших результатов являются результаты калибровки по аргону и гелию, а также прямые измерения производной $(\partial n / \partial T)_P$, выполненные в [10]. В этой работе для воды получено значение $1.93 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$ ($\lambda=530 \text{ нм}$), что хорошо согласуется с нашим результатом. Полученные результаты вместе с термодинамическими данными позволяют рассчитать интенсивность изотропного рассеяния света и отношение Ландау–Плачека (в рамках соответствующих теорий) с точностью, типичной для современных экспериментальных работ [11, 12]. Наши данные позволяют также сделать вывод о роли флуктуаций температуры в рассеянии света. Оценки по формулам из [1, 7] показывают, что относительный вклад рассеяния на флуктуациях температуры для этих жидкостей не превышает 0.03–0.05%, что качественно согласуется с выводами работ [1, 7]. Поправки к отношению Ландау–Плачека для бензола, толуола, четыреххлористого углерода и ацетона составляют соответственно $(-3 \pm 3)\%$, $(-3 \pm 3)\%$, $(-2 \pm 2)\%$ и $(3 \pm 3)\%$. Для воды эта поправка равна $(50 \pm 20)\%$, однако, поскольку для воды $(C_P - C_V)/C_V \approx 0.007$, эта поправка, по-видимому, пренебрежимо мала.

Мы признательны В. А. Медведеву, В. К. Ярунцеву и Е. Е. Городецкому за помощь при разработке установки и полезное обсуждение результатов.

Литература

- [1] И. Л. Фабелинский. Молекулярное рассеяние света. «Наука», М., 1965.
- [2] М. Борн, Э. Вольф. Основы оптики. «Наука», М., 1973.
- [3] М. А. Анисимов, А. М. Евтушенков, Ю. Ф. Кияченко, И. К. Юдин. Письма ЖЭТФ, 20, 378, 1974.
- [4] Я. С. Агранович, В. М. Малышев. Измерительная техника, 5, 93, 1974.
- [5] В. Кесом. Гелий. ИЛ, М., 1949.
- [6] Дж. Кей, Т. Лэби. Таблицы физических и химических постоянных. Физматгиз, М., 1962.
- [7] D. J. Coumo, E. L. Mackor, J. Humans. Trans. Farad. Soc., 60, 1539, 1964.
- [8] G. Abbate, A. Attanasio, U. Bernini, E. Ragozzino, F. Somma. J.Phys. D, 9, 1945, 1976.
- [9] D. Beysens, P. Callmettes. J. Chem. Phys., 66, 766, 1977.
- [10] А. И. Ерохин, Н. В. Морачевский, Ф. С. Файзуллов. ЖЭТФ, 74, 1336, 1978.
- [11] E. R. Pike, W. R. Pomeray, J. M. Vaughan. J. Chem. Phys., 62, 3188, 1975.
- [12] Y. Kato, G. A. Zdasiuk. J. Opt. Soc. Am., 65, 995, 1975.