

ОПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ, СВЯЗАННЫЕ С ОРИЕНТАЦИЕЙ ПРОДОЛГОВАТЫХ ЧАСТИЦ В ПОТОКЕ ЖИДКОСТИ

А. Губанов, Ленинград

ВВЕДЕНИЕ

Пусть частицы коллоидного раствора продолговатой формы взвешены в жидкости, покоящейся или двигающейся со скоростью, одинаковой во всех точках. Тогда вследствие броуновского движения ориентация таких частиц будет совершенно беспорядочной; в этом случае жидкость вполне изотропна и никаких преимущественных в оптическом отношении направлений не имеет.

Если, однако, в жидкости имеется некоторый градиент скорости, то на разные точки длинной частицы будут действовать различные усилия. Из-за этого ориентация частицы относительно поля скоростей жидкости изменится. В частности, если частицы можно рассматривать как очень тонкие стержни, толщиной которых можно пренебречь по сравнению с длиной, то поведение частиц в потоке жидкости может быть определено из чисто кинематических соображений без помощи уравнений гидродинамики. Ниже будет показано, что в этом случае в стационарном состоянии и при отсутствии броуновского движения все частицы будут ориентированы определенным образом по направлению скорости жидкости. Желая учесть толщину частиц, необходимо проводить гидродинамический расчет; ниже будет показано, что в этом случае частицы не остаются в состоянии равновесия, а все время вращаются. Это, впрочем, очевидно, так как даже на частицу, ориентированную по направлению скорости, действует вращающий момент, который заставляет ее уйти из состояния кажущегося равновесия. В этом принципиальное отличие «гидродинамической» ориентации от ориентации частиц в каком-либо потенциальном поле. Поэтому движение частиц в потоке жидкости не может быть описано при помощи потенциальной функции, хотя бы фиктивной.

Итак, с одной стороны, на частицы действуют броуновские силы, стремящиеся сообщить им хаотическую ориентацию, с другой стороны, гидродинамические силы, под действием которых частицы будут двигаться определенным образом. В результате взаимодействия обоих факторов установится некоторая статистическая ориентация частиц, причем каждому интервалу направлений

оси частицы будет соответствовать определенное относительное количество частиц; таким образом вводится функция распределения частиц по углам.

Если имеется преимущественная ориентация частиц, то раствор будет вести себя в оптическом отношении как кристалл; некоторые направления будут играть роль оптических осей. В этом случае раствор будет давать двойное лучепреломление; свет, поляризованный линейно, после прохождения сквозь такой раствор окажется эллиптически поляризованным.

Практический интерес исследования этих явлений несомненен по следующим причинам.

1. Застывший поток коллоидного раствора представляет собою поляроид — искусственную пленку, поляризующую свет, — применяющийся в конструкциях автомобильных фар и стекол, объемном кино и т. д.

2. По двойному лучепреломлению коллоидного раствора, обтекающего гидродинамическую модель, можно изучать распределение скоростей жидкости и характер обтекания.

3. Оптические измерения позволяют определять размеры и форму частиц и изучать различные свойства и процессы в коллоидных растворах и растворах веществ со сложными молекулами, например, старение раствора⁶ и т. п.

1. ОРИЕНТАЦИЯ ЧАСТИЦ

В 1-й части настоящей работы вычисляется функция распределения частиц по углам.

Подобный расчет может быть проведен лишь для некоторых частных случаев. Дифференциальное уравнение функции распределения находится из условия постоянства числа частиц, оси которых попадают в данный элементарный телесный угол (стационарное состояние). Для составления этого условия необходимо, в свою очередь, рассмотрение двух факторов, определяющих движение частицы, — гидродинамических сил и сил броуновского движения.

В § 1 мы рассматриваем движение в потоке жидкости очень тонкой частицы. Это ограничение отбрасывается в § 2. Следующий параграф носит вспомогательный характер: в нем рассчитывается входящее в коэффициент диффузии сопротивление вращению. Дифференциальное уравнение для функции распределения составляется в § 4. В § 5 и 6 рассматривается приближенное интегрирование этого уравнения.

§ 1. Движение тонкой частицы в потоке жидкости

Рассмотрим вопрос ориентации продолговатых частиц в потоке жидкости, а именно в потоке, заданном уравнениями

$$V = W = 0; \quad U = Hy; \quad H = \text{const}, \quad (1.1)$$

т. е. с постоянным градиентом скорости, направленным по оси y , и со скоростью, направленной по оси x (U, V, W — составляющие скорости по осям x, y, z). Начало координат, как это видно из уравнений, совмещено с центром тяжести частицы (в начале координат скорость жидкости равна нулю). Ориентация частицы может быть задана двумя углами Φ и θ (рис. 1); θ — угол между осью частицы и осью OZ , Φ — угол между плоскостью, проходящей через эти две оси, и плоскостью ZOY . Требуется найти функцию распределения $N(\Phi, \theta) d\Omega$. Предположим сначала, что частицы нашего коллоидного раствора настолько удлинены, что можно пренебречь их поперечными размерами и рассматривать частицу как тонкий стержень. Такой стержень будет следовать движению жидкости, так как инерцией его можно пренебречь, а никакие другие силы, кроме гидродинамических, на стержень не действуют. Влияние броуновского движения мы пока не рассматриваем.

Скорость жидкости в некоторой точке M на оси стержня

$$U = Hy = H\xi \sin \theta \cos \Phi,$$

где ξ — расстояние M от центра стержня. Разложим эту скорость на три составляющих. Составляющая, перпендикулярная плоскости ZOM ,

$$U_\Phi = H\xi \sin \theta \cos^2 \Phi,$$

так как нормаль к плоскости OM составляет с направлением V угол Φ . Составляющая, направленная вдоль частицы,

$$U_r = H\xi \sin^2 \theta \sin \Phi \cos \Phi.$$

Аналогично составляющая скорости в плоскости $ZOM \perp OM$

$$U_\theta = H\xi \sin \theta \cos \theta \sin \Phi \cos \Phi.$$

Составляющие U_Φ и U_θ обуславливают собой вращение частицы вокруг ее центра, а именно U_Φ — увеличение угла Φ , или прецессию, U_θ — увеличение угла θ , или нутацию. Действительно, скорости эти все время перпендикулярны стержню и для любой точки его пропорциональны расстоянию до центра ξ .

Угловые скорости стержня получим, если вращательные скорости точки M разделим на соответствующие радиусы вращения. Для прецессии, т. е. вращения вокруг оси OZ , радиус вращения точки M будет $\xi \sin \theta$, следовательно,

$$\dot{\Phi} = \frac{U_\Phi}{\xi \sin \theta} = H \cos^2 \Phi. \quad (1.2)$$

Для нутации, т. е. вращения вокруг оси OX , радиус вращения равен ξ и потому

$$\dot{\theta} = H \sin \theta \cos \theta \sin \Phi \cos \Phi. \quad (1.3)$$

Возмущение движения жидкости будет происходить только за счет составляющей скорости U_r , которая поэтому играет роль

при определении вязкости коллоидного раствора, для нас же она неинтересна.

Интегрирование уравнения (1.2) от t_0 до t дает

$$\operatorname{tg} \Phi = H(t - t_0). \quad (1.4)$$

Разделив (1.3) на (1.2), получим

$$\frac{d\theta}{\sin \theta \cos \theta} = \frac{\sin \Phi}{\cos \Phi} d\Phi,$$

откуда

$$\operatorname{tg} \theta \cos \Phi = \text{const}. \quad (1.5)$$

Для более наглядной иллюстрации полученных результатов введем новые угловые координаты (рис. 1), а именно λ — угол между плоскостями XOY и XOM и β — угол между OM и OX . Из сферического треугольника ZMM имеем

$$\operatorname{ctg} \lambda = \operatorname{tg} \theta \cos \Phi; \quad \operatorname{ctg} \beta = \operatorname{tg} \Phi \cos \lambda.$$

Тогда уравнения движения в новых координатах получаются такие:

$$\text{из (1.5) } \operatorname{ctg} \lambda = \text{const, т. е. } \lambda = \text{const},$$

$$\text{из (1.4) } \operatorname{ctg} \beta = H(t - t_0) \cos \lambda.$$

Таким образом в своем движении частица асимптотически приближается к направлению OX , оставаясь все время в плоскости ZOM ; при $t = \infty$ $\operatorname{ctg} \beta = \infty$, т. е. $\beta = 0$. Следовательно, в стационарном состоянии, которое практически наступает не в бесконечности, а достаточно скоро, все частицы окажутся параллельными оси OX .

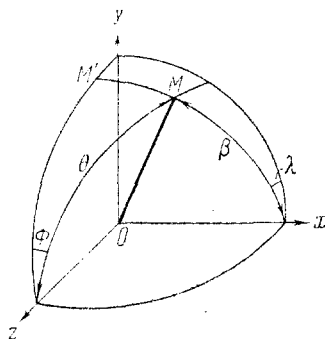


Рис. 1

§ 2. Учет толщины частиц

Для не очень длинных частиц необходим учет их толщины. В этом случае нельзя получить решения из чисто кинематических соображений. Рассмотрим поэтому гидродинамические уравнения движения эллипсоидальной частицы, выведенные Джефффри³. Ввиду громоздкости этого вывода укажем лишь принципы его.

Джефффри использует не интегральные уравнения, полученные при помощи формулы Озена², но обычное дифференциальное уравнение гидродинамики

$$\eta \nabla^2 u - \frac{\partial p}{\partial x} = \rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} - \omega_1 v + \omega_2 w \right),$$

здесь ω_1 , ω_2 и ω_3 — угловые скорости частицы, p — давление, η — вязкость. Аналогичные уравнения можно написать для v и w путем циклической перестановки. Если пренебречь степенями скоростей частицы относительно жидкости выше первой, то получим

$$\eta \nabla^2 u = \frac{\partial p}{\partial x}; \quad \eta \nabla^2 v = \frac{\partial p}{\partial y}; \quad \eta \nabla^2 w = \frac{\partial p}{\partial z}.$$

Величины u , v , w связаны уравнением непрерывности

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0.$$

Граничные условия при решении этих уравнений вытекают из условия обтекания частицы — в любой точке поверхности частицы скорость жидкости равна скорости этой точки.

Так как Джеффри рассматривает частицы как трехосные эллипсоиды с полуосями a , b и c , то граничные условия на поверхности

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1,$$

имеют вид:

$$u = \omega_2 z - \omega_3 y; \quad v = \omega_3 x - \omega_1 z; \quad w = \omega_1 y - \omega_2 x.$$

В удалении же от частицы должно быть невозмущенное заданное движение жидкости.

Решая уравнения, получаем u , v и w для любой точки жидкости в самом общем случае наличия эллипсоидальных частиц и находим выражения моментов сил, действующих на частицу со стороны жидкости. Если предположить, что никакие другие силы на частице не действуют, то в стационарном состоянии и эти гидродинамические моменты должны быть равны нулю. Из этого условия получаются три уравнения для определения составляющих угловой скорости эллипсоида, движущегося под действием гидродинамических сил. Для частного случая, когда: 1) невозмущенное движение задано уравнениями (1.1), и 2) эллипсоиды суть эллипсоиды вращения; из расчета Джеффри в эйлеровых углах получаем уравнения движения частиц:

$$\dot{\Phi} \cos \theta + \dot{\psi} = \frac{1}{2} \cos \theta,$$

$$(a^2 + b^2) \dot{\theta} = H(a^2 - b^2) \sin \theta \cos \theta \sin \Phi \cos \Phi, \quad (1.6)$$

$$(a^2 + b^2) \Phi = H(a^2 \cos^2 \Phi + b^2 \sin^2 \Phi). \quad (1.7)$$

Чистое вращение частицы не влияет на ее ориентацию, поэтому надо рассматривать лишь уравнения (1.6) и (1.7). При $b = 0$ эти уравнения переходят в (1.2) и (1.3).

Интегралы уравнений (1.6) и (1.7) суть:

$$\operatorname{tg} \Phi = \frac{a}{b} \operatorname{tg} \frac{Habt}{a^2 + b^2}, \quad \operatorname{tg} \theta = \frac{ca}{\sqrt{a^2 \cos^2 \Phi + b^2 \sin^2 \Phi}}.$$

Эти уравнения указывают на периодическое движение оси частицы с периодом

$$T = \frac{2\pi(a^2 + b^2)}{Hab}.$$

В стационарном состоянии частицы уже не будут ориентированы определенным образом, а будут вращаться с переменной угловой скоростью, зависящей от положения частицы. Функция распределения частиц, очевидно, обратно пропорциональна угловой скорости при данных значениях углов Φ и θ . Максимум $N(\Phi, \theta)$ совпадает с направлением, при котором угловые скорости минимальны: это положение каждая частица проходит наиболее медленно и, следовательно, дольше в нем задерживается.

§ 3. Расчет сопротивления цилиндра, вращающегося в жидкости вокруг поперечной оси

Если в какой-либо точке жидкости приложена сила F , то возникающее поле скоростей на небольших расстояниях от точки приложения силы может быть вычислено при помощи уравнений Озена

$$u = \frac{F_x}{8\pi\eta} \left(\frac{1}{r} + \frac{x^2}{r^3} \right); \quad v = \frac{F_x}{8\pi\eta}; \quad w = \frac{F_x x z}{8\pi\eta r^3}; \quad (1.8)$$

сила направлена по оси x .

Уравнения Озена могут быть использованы для расчета сопротивления тел, движущихся в жидкости. Для этого, рассматривая движение в системе координат, связанной с телом, надо мысленно заменить тело такой системой сил, приложенной к жидкости, чтобы возмущение движения жидкости, создаваемое этими силами, было бы эквивалентно возмущению, создаваемому телом. Очевидно, результирующая данной системы сил будет равна сопротивлению, испытываемому телом со стороны жидкости, с обратным знаком. Результирующая эта может быть силой, моментом или системой сил в зависимости от формы и характера движения тела.

Для определения эквивалентной системы сил пользуются известным законом обтекания тел жидкостью — на поверхности тела скорость жидкости должна быть равна нулю. Эта скорость складывается из скорости невозмущенного движения и скорости, создаваемой эквивалентной системой сил. Последнюю скорость, считая пока силы известными, мы можем определить по формуле Озена, причем в случае непрерывной системы сил приходится интегрировать по всей области их приложения. Приравняв нулю суммарную скорость жидкости у поверхности тела, получаем уравнение относительно эквивалентных сил. Если к телу приложены отдельные силы, то уравнение будет обыкновенным, если же действует система непрерывных сил, то уравнение будет интегральным. Решая уравнение, находим эквивалентные силы и, интегрируя по всей

области их приложения, получаем сопротивление, испытываемое телом. При решении надо иметь в виду, что возмущение, создаваемое телом, должно стремиться к нулю при достаточном удалении от тела.

При решении конкретных задач приходится лишь приблизительно удовлетворять поставленным выше условиям для эквивалентной системы сил. В частности, приходится требовать равенства нулю результирующей скорости жидкости не в любой точке поверхности тела, но лишь в среднем по определенному сечению или в нескольких сечениях. Интегральные уравнения решаются приближенно, путем представления неизвестной силы в виде многочлена с неопределенными коэффициентами.

Описанным способом может быть получена известная формула Стокса для движения шарика в вязкой среде $F = 6\pi\eta r\eta$, причем для вывода ее достаточно приложить лишь одну силу в центре шарика. Бюргерс¹ выводит также формулы для сопротивления вытянутого эллипсоида вращения, движущегося вдоль своей оси вращения, и для поперечного движения цилиндра.

Перейдем теперь к интересующей нас задаче определения сопротивления цилиндра, вращающегося в жидкости вокруг поперечной оси.

Пусть цилиндр длиной $2a$ и радиусом b вращается с угловой скоростью ω вокруг оси, проходящей через его центр тяжести и перпендикулярной к оси цилиндра. Возьмем систему координат, связанную с движущимся телом с началом в центре цилиндра, ось OX направим вдоль оси цилиндра, а OZ — по оси вращения (рис. 2). Тогда невозмущенная скорость жидкости в точке M на оси цилиндра на расстоянии x от его центра будет $v = \omega x$ и направлена параллельно OY . Приложим эквивалентную систему сил, на-

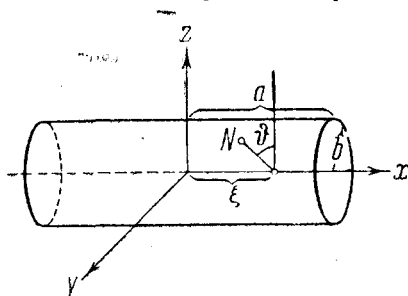


Рис. 2

правленных также параллельно оси OY и непрерывно распределенных по оси цилиндра. Пусть на элемент длины оси $d\xi$ придется сила $g(\xi)d\xi$.

Тогда на основании (1.8) скорость жидкости, создаваемая этой силой в некоторой точке поверхности цилиндра N ,

$$v_{\xi} = \frac{g(\xi)d\xi}{8\pi\eta} \left\{ \frac{1}{[(x-\xi)^2 + b^2]^{\frac{3}{2}}} + \frac{z^2}{[(x-\xi)^2 + b^2]^{\frac{5}{2}}} \right\}. \quad (1.9)$$

Здесь x и z — координаты точки N .

Чтобы получить скорость, создаваемую всей эквивалентной системой сил, нужно выражение (1.9) проинтегрировать по ξ от $-a$ до $+a$.

Здесь нельзя потребовать, чтобы результирующая скорость жидкости была равна нулю в любой точке поверхности цилиндра; ограничимся только тем требованием, чтобы среднее значение скорости по периметру любого поперечного сечения было равно нулю. Это среднее по периметру значение мы и получим, если подставим в (1.9) $z = b \cos \vartheta$, проинтегрируем по ϑ от 0 до 2π и разделим на 2π . Так как

$$\int_0^{2\pi} \cos^2 \vartheta d\vartheta = \pi,$$

то средняя по периметру скорость жидкости, вызванная силой $g(\xi) d\xi$,

$$\bar{v}_z = \frac{g(\xi) d\xi}{8\pi\eta} \left\{ \frac{1}{[(x-\xi)^2 + b^2]^{\frac{1}{2}}} + \frac{b^2}{2[(x-\xi)^2 + b^2]^{\frac{3}{2}}} \right\}.$$

И в силу поставленного условия

$$\frac{1}{8\pi\eta} \int_{-a}^a g(\xi) d\xi \left\{ \frac{1}{[(x-\xi)^2 + b^2]^{\frac{1}{2}}} + \frac{b^2}{2[(x-\xi)^2 + b^2]^{\frac{3}{2}}} \right\} = \omega x, \quad (1.10)$$

Для решения этого интегрального уравнения положим

$$g(\xi) = 8\pi\eta\omega a \left[B_1 \left(\frac{\xi}{a} \right) + B_2 \left(\frac{\xi}{a} \right)^3 \right]. \quad (1.11)$$

Мы берем для $g(\xi)$ члены с нечетными степенями ξ потому, что ввиду центральной симметрии вращательных скоростей должно быть

$$g(-\xi) = -g(\xi).$$

Если подставить (1.11) в (1.10), то интеграл (1.10) легко берется, и мы получим

$$\left[B_1 \left(\frac{x}{a} \right) + B_2 \left(\frac{x}{a} \right)^3 \right] \ln \frac{4(a^2 - x^2)}{b^2} - (B_1 - B_2) \frac{x}{a} - \frac{8}{3} B_2 \left(\frac{x}{a} \right)^3 = \omega x. \quad (1.12)$$

Чтобы определить неопределенные коэффициенты B_1 и B_2 путем приравнивания множителей при одинаковых степенях x , заменим $\ln \frac{4(a^2 - x^2)}{b^2}$ через $\lg \frac{4a^2}{b^2} - \frac{x^2}{a^2} = 2\sigma - \frac{x^2}{a^2}$ и подставим это выражение в (1.12). Пренебрегая степенями $\frac{x}{a}$ выше 4-й, получим

$$2\sigma \left[B_1 \frac{x}{a} + B_2 \left(\frac{x}{a} \right)^2 \right] - (B_1 - B_2) \frac{x}{a} - \left(B_1 + \frac{8}{3} B_2 \right) \left(\frac{x}{a} \right)^3 = \frac{x}{a}.$$

Приравнивая коэффициенты при одинаковых степенях $\frac{x}{a}$, получим два уравнения для B_1 и B_2 , откуда их и определим. Подставляя значения B_1 и B_2 в (1.11), можно найти $g(\xi)$. Момент эквивалентной системы сил определяется из уравнения

$$M = \int_{-a}^{+a} g(\xi) \xi d\xi.$$

Опуская вычисления, приведем конечный результат

$$M = 16\pi\eta\omega a^3 \left(\frac{1}{3} B_1 + \frac{1}{5} B_2 \right) \simeq \frac{8\pi\eta\omega a^3}{3 \left(\ln \frac{2a}{b} - 0,8 \right)},$$

или, разделив на ω , получаем коэффициент сопротивления вращению

$$R_\omega = \frac{8\eta\pi a^3}{3 \left(\ln \frac{2a}{b} - 0,8 \right)}. \quad (1.13)$$

Это выражение нам потребуется в дальнейшем, так как оно входит в коэффициент диффузии.

§ 4. Учет броуновского движения

Выведенные в § 2 уравнения движения частицы справедливы только в качестве первого приближения для случая, когда основное влияние на движение жидкости оказывают гидродинамические силы.

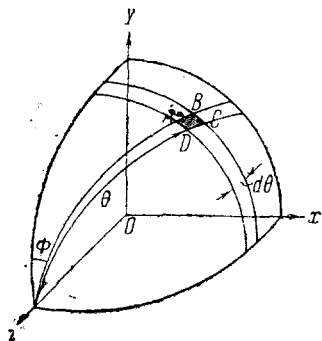


Рис. 3

Для более точного рассмотрения вопроса, однако, следует учесть действие броуновского движения, стремящегося ориентировать частицы хаотически. При вращении частиц их концы двигаются по сфере радиуса a . Если частица ориентирована внутри элементарного телесного угла, ограниченного значением углов θ и $\theta + d\theta$, Φ и $\Phi + d\Phi$, то (рис. 3) ее конец лежит на площадке $ABCD$. Действие броуновского движения на ориентацию частиц можно рассматривать как диффузию концов частиц (точек) по поверхности сферы.

Применим к этому случаю обычное уравнение диффузии. Диффузионный поток через AB будет $D \frac{\partial N}{\partial \theta} d\Phi$. Здесь коэффициент диффузии D зависит от интенсивности броуновского движения, т. е. от температуры раствора и от коэффициента сопротивления

вращению R_w [формула (1.13)]. Из теории броуновского движения $D = \frac{kT}{R_w}$. Таким образом D зависит от вязкости и размеров частицы. С другой стороны, будет совершаться перенос и за счет движения частиц под действием потока жидкости. Суммарный перенос концов частиц через AB

$$t_\theta d\Phi = \left(N\dot{\theta} \sin \theta - D \frac{\partial N}{\partial \theta} \right) \cdot d\Phi. \quad (1.14)$$

Совершенно аналогичными рассуждениями получим для переноса через AD

$$t_\Phi d\theta = \left(N\dot{\Phi} \sin \theta - \frac{D}{\sin \theta} \cdot \frac{\partial N}{\partial \Phi} \right) \cdot d\theta. \quad (1.15)$$

Для стационарного состояния количество частиц, попадающих в любой телесный угол и уходящих из него, будет одинаково, и потому можно для потока t написать уравнение непрерывности

$$\frac{\partial t_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial t_\Phi}{\partial \Phi} = 0,$$

или, подставляя из (1.14) и (1.15) t_θ и t_Φ

$$\frac{\partial}{\partial \theta} \left(N\dot{\theta} \sin \theta - D \frac{\partial N}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial \Phi} \left(N\dot{\Phi} \sin \theta - \frac{D}{\sin \theta} \cdot \frac{\partial N}{\partial \Phi} \right) = 0. \quad (1.16)$$

Подставим сюда выражения $\dot{\theta}$ и $\dot{\Phi}$, определенные из уравнений движения частицы под действием только гидродинамических сил (1.6) и (1.7), причем для сокращения записи введем обозначение $m = \frac{a^2 - b^2}{a^2 + b^2}$.

Тогда

$$\left. \begin{aligned} \dot{\theta} &= \frac{1}{2} mH \sin \theta \cos \theta \sin 2\Phi, \\ \dot{\Phi} &= \frac{1}{2} H (1 + m \cos 2\Phi). \end{aligned} \right\} \quad (1.17)$$

Подставляя эти выражения в (1.16) и перегруппировывая члены, получим дифференциальное уравнение относительно N

$$\begin{aligned} D \left(\frac{\partial^2 N}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \cdot \frac{\partial N}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2 N}{\partial \Phi^2} \right) = \\ = mH \left[\sin \theta \cos \theta \sin 2\Phi \frac{\partial N}{\partial \theta} + \left(\frac{1}{m} + \cos 2\Phi \right) \cdot \frac{\partial N}{\partial \Phi} - \right. \\ \left. - 3N \sin^2 \theta \sin 2\Phi \right]. \end{aligned} \quad (1.18)$$

Требуется решить это уравнение при дополнительных очевидных условиях, что $N > 0$ и, конечно, на всей поверхности сферы; тогда задача об ориентации частиц будет решена. К сожалению, это уравнение решается только в некоторых частных случаях, которые мы сейчас и рассмотрим.

§ 5. Приближенное интегрирование уравнения ориентации

Проинтегрировать уравнение (1.18) возможно в двух крайних случаях: если $D \gg \frac{mH}{2}$ и при $\frac{mH}{2} \gg D$. Если $D \gg \frac{mH}{2}$, что соответствует случаю сильного броуновского движения и малого градиента скорости в потоке жидкости, то можно совсем откинуть в уравнении (1.18) 2-й член и получить

$$\frac{\partial^2 N}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \cdot \frac{\partial N}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2 N}{\partial \varphi^2} = 0.$$

Единственное решение этого уравнения, удовлетворяющее дополнительным условиям, это $N = \text{const}$, т. е. отсутствие какой-либо ориентации частиц. Это решение, очевидное без всяких расчетов, для нас не интересно. Более точное решение можно получить, если искать N в виде ряда

$$N = 1 + \sigma N_1 + \sigma^2 N_2 + \sigma^3 N_3 + \dots, \quad (1.19)$$

$$\text{где } \sigma = \frac{mH}{2D}.$$

Здесь N так нормировано, что 1-й член равен 1. Подставляя (1.19) в (1.18), после довольно долгих и кропотливых вычислений получим

$$N_1 = \frac{1}{2} \sin^2 \theta \sin 2\Phi,$$

$$N_2 = \frac{1}{16} \sin^4 \theta - \frac{8}{3m} \sin^2 \theta \cos 2\Phi - \sin^4 \theta \cos 4\Phi.$$

При малых σ достаточно ограничиться двумя членами

$$N = 1 + \frac{\sigma}{2} \sin^2 \theta \sin 2\Phi. \quad (1.20)$$

Отсюда видно, что преимущественная ориентация частиц независимо от отношения $\frac{b}{a}$ будет в направлении $\theta = 90^\circ$, $\Phi = 45^\circ$. Как увидим далее, это блестяще подтверждается на опыте.

Если $\frac{mH}{2} \gg D$, что соответствует слабому броуновскому движению, то в первом приближении можно воспользоваться расчетом, проведенным в § 2. Случай слабого, но все же не пренебрежимого

броуновского движения не может быть строго разобран. Чтобы получить приближительное решение, предположим, что большинство частиц ориентировано вблизи направления: $\theta = 90^\circ$, $\Phi = 90^\circ$; положим в этом случае для удобства выкладок

$$\Phi = 90^\circ - \varphi = 90 - \xi \cdot (2\sigma)^{-\frac{1}{3}}; \quad \theta = 90^\circ - \vartheta = 90 - \eta \cdot (2\sigma)^{-\frac{1}{3}} \quad (1.21)$$

и

$$\frac{1}{m} - 1 = \frac{2b^2}{a^2 - b^2} = \mu = 2\rho (2\sigma)^{-\frac{2}{3}}.$$

Здесь ξ , η и ρ , очевидно, достаточно малые величины. Теперь подставим в уравнение (1.18) $\sin \theta \cos \theta \sin 2\Phi \cong 2\varphi\vartheta$; $\cos 2\Phi \cong -1 + 2\varphi^2$; $\sin^2 \theta \sin 2\Phi \cong 2\varphi$ и получим, переходя, кроме того, от производных по θ и Φ к производным по ξ и η согласно (1.21),

$$\frac{\partial^2 N}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 N}{\partial \eta^2} + (\xi^2 + \rho) \frac{\partial N}{\partial \xi} + \xi \eta \frac{\partial N}{\partial \eta} + 3\xi N = 0.$$

Весьма грубое приближение дается выражением

$$N = ce^{-\alpha(\xi-\eta)^2 - \beta\eta^2}. \quad (1.22)$$

Здесь c , α , β и γ — постоянные интегрирования. Максимальная ориентация будет в направлении $\theta = 90^\circ$, $\Phi = 90 - \gamma(2\sigma)^{-\frac{1}{3}}$. Подчеркнем еще раз, что (1.19) справедливо при $\sigma \leq 1$, а (1.22) при $\sigma \gg 1$, так что для средних значений σ пространственная задача остается неразрешенной.

Эти два случая рассмотрены нами в основном для того, чтобы обосновать переход к плоскому случаю.

§ 6. Плоский случай

Из предыдущего параграфа видно, что преимущественная ориентация частиц получается всегда при $\theta = 90^\circ$ и при Φ в пределах от 45 до 90° . Поэтому приближенно можно положить, что все частицы ориентированы в плоскости XOY , т. е. $\theta = 90^\circ$. Для этого так называемого плоского случая уравнение (1.16) упрощается так:

$$\frac{\partial}{\partial \Phi} \left(N\dot{\Phi} - D \frac{\partial N}{\partial \Phi} \right) = 0. \quad (1.23)$$

Интегрируя уравнение (1.23) один раз, имеем

$$N\dot{\Phi} - D \frac{\partial N}{\partial \Phi} = \text{const}. \quad (1.24)$$

Подставим сюда $\Phi = 90 - \varphi$ и из (1.17)

$$\Phi = \frac{1}{2} mH (1 + \mu - \cos 2\varphi);$$

получим

$$\frac{\partial N}{\partial \varphi} + \sigma N (1 + \mu - \cos 2\varphi) = \text{const.}$$

Интегрирование дает общее решение

$$N = \frac{c}{\hat{\rho}(\varphi)} \int_{\varphi}^{\varphi + \pi} \Psi(\varphi) d\varphi, \quad \text{где } \Psi(\varphi) = e^{-(1+\mu)\varphi + \frac{1}{2}\sigma \sin 2\varphi}. \quad (1.25)$$

По Бедеру для крайних значений σ уравнение (1.23) может быть проинтегрировано приблизительно, и тогда решение его получается не в виде неберущегося интеграла, а в более удобном виде — ряда.

Для малых σ , подставляя $\Phi = 90 - \varphi$, ищем N в форме ряда $N = 1 + \sum_{\nu=1}^{\infty} \sigma^{\nu} g_{\nu}(\varphi)$. Здесь N нормировано так, что

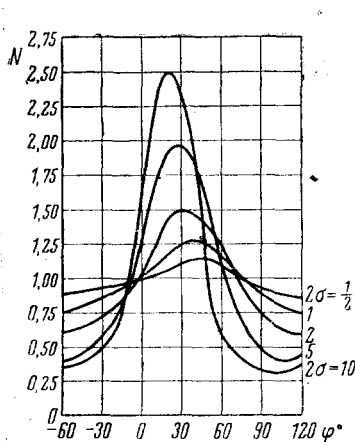


Рис. 4

находим

$$N = \frac{2c}{2\sigma} \left(\frac{1}{\sin^2 \varphi} + \frac{1 \cos \varphi}{2\sigma \sin^5 \varphi} + \frac{1}{4\sigma^2} \frac{5 - 4\sin^2 \varphi}{\sin^2 \varphi} \right). \quad (1.27)$$

Путем численного интегрирования (1.25) Бедер⁴ построил ряд кривых при различных σ (рис. 4). Эти кривые достаточно хорошо иллюстрируют результаты теории гидродинамической ориентации

$\int_0^{\pi} N(\varphi) d\varphi = \pi$, т. е. среднее значение $\bar{N}(\varphi) = 1$. Получаем

$$N = 1 + \frac{\sigma}{2} \sin 2\varphi + \dots \quad (1.26)$$

То же самое дает формула (1.20) для пространственной задачи, если положить в ней $\theta = 90^\circ$.

Для больших σ ищем N в виде ряда

$$N = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{\sigma^{\nu}} f_{\nu}(\varphi),$$

частиц в плоском положении и могут быть использованы для сравнения теории с экспериментом и для практических расчетов.

II. ОПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

Жидкость, в которой создана ориентация каких-либо частиц, обладает оптической анизотропией.

Если ограничиться рассмотрением плоского случая (§ 6.1), то среду можно характеризовать двумя коэффициентами преломления. Для определения этих оптических констант надо вычислить проекции вектора поляризации P (дипольный момент в единице объема) на главные оптические оси. Значение проекций будет, разумеется, зависеть от функции распределения частиц, вид которой был выяснен в первой части работы.

Дипольный момент единицы объема исследуемой среды надо подсчитывать как сумму значений P для растворителя и коллоидных частиц. Зная вектор поляризации, легко составить уравнение для показателей преломления, могущее быть проверенным на опыте.

В § 1 и 2 вычисляются проекции вектора поляризации P_1 и P_2 системы ориентированные частицы — жидкость на главные оптические оси; рассматривается случай, когда электрическое поле направлено по оптической оси. При помощи результата первых двух параграфов в § 3 составляется уравнение двойного лучепреломления. Эти уравнения применяются в § 4 к случаю рассмотренной в 1-й части гидродинамической ориентации частиц в жидкости. В § 5 вводятся некоторые поправки и определяется направление оптических осей системы.

§ 1. Дипольный момент растворителя

В качестве модели молекулы примем эллипсоид вращения. В этом случае поляризационные свойства молекулы описываются двумя коэффициентами: поляризуемостью α_1' ¹⁾ для электрического поля, параллельного оси вращения, и α_2' — для поля, перпендикулярного этой оси.

Пусть электрическое поле E' направлено по 1-й главной оптической оси. В этом случае применима формула для поля, действующего на диполь $E' = E + \frac{4}{3} \pi P$, где P — дипольный момент в единице объема.

Дипольный момент молекулы, расположенной под углом θ' к направлению поля, равен $\alpha_1' E' \cos \theta' + \alpha_2' E' \sin \theta'$. Проекция момента молекулы на направление поля равна $\alpha_1' E \cos^2 \theta' + \alpha_2' E \sin^2 \theta'$.

Для проекций дипольного момента в единице объема α_1' и α_2' (векторы поляризации) на направления оптических осей, в том слу-

¹⁾ Одним штрихом мы будем обозначать величины, соответствующие растворителю; те же величины, соответствующие коллоидным частицам, обозначены той же буквой без штриха.

чае, когда с этими направлениями совпадает электрическое поле, получим: для первого направления

$$\alpha_1' = \left(E + \frac{4}{3} \pi P_1 \right) I_1', \quad (2.1)$$

где

$$I_1' = \int_0^\pi (\alpha_1' \cos^2 \theta' + \alpha_2' \sin^2 \theta') dN' \quad (2.2)$$

для второго направления

$$\alpha_2' = \left(E + \frac{4}{3} \pi P_2 \right) I_2' \quad (2.3)$$

$$I_2' = \int_0^\pi (\alpha_1' \sin^2 \theta' + \alpha_2' \cos^2 \theta') dN' \quad (2.4)$$

§ 2. Дипольный момент коллоидных частиц

Формулы (2.1) — (2.4) могут быть использованы и для коллоидных частиц, если только учесть деполяризующее действие каждой частицы на саму себя. Это приводит, как показывают вычисления, к изменению формулы поля, действующего на диполь.

А именно, вместо $E' = E + \frac{4}{3} \pi P$ получим для 1-го направления

$$E' = E + \frac{4}{3} \pi (1 + \epsilon_1) P$$

и для 2-го направления $E' = E + \frac{4}{3} \pi (1 + \epsilon_2) P$.

При этом величины ϵ_1 и ϵ_2 зависят от отношения полуосей эллипсоида¹⁾ или от его эксцентриситета l .

Таким образом проекция момента диполя, индуцированного полем, параллельным направлению 1, на это направление будет

$$\left(E + \frac{4\pi}{3} P_1 \right) (\alpha_1 \cos^2 \theta + \alpha_2 \sin^2 \theta) + \frac{4\pi}{3} P_1 (\epsilon_a \alpha_1 \cos^2 \theta + \epsilon_b \alpha_2 \sin^2 \theta)$$

и

$$a_1 = \left(E + \frac{4\pi}{3} P_1 \right) I_1 + \frac{4\pi}{3} P_1 H_1,$$

¹⁾ А именно:

$$\begin{aligned} (1 + \epsilon_1) &= 3 \left(\frac{1}{l^2} - 1 \right) \left(\frac{1}{2l} \lg \frac{1+l}{1-l} - 1 \right); \quad (1 + \epsilon_2) = \\ &= \frac{3}{2} \left(\frac{1}{l^2} - \frac{1-l^2}{2l^2} \lg \frac{1+l}{1-l} \right). \end{aligned}$$

Здесь $l = 1 - \frac{b^2}{a^2}$.

где

$$I_1 = \int_0^\pi (\alpha_1 \cos^2 \theta + \alpha_2 \sin^2 \theta) dN \quad (2.5)$$

и

$$H_1 = \int_0^\pi (\alpha_1 \varepsilon_1 \cos^2 \theta + \varepsilon_2 \alpha_2 \sin^2 \theta) dN. \quad (2.6)$$

Для поля, параллельного направлению 2, аналогично имеем

$$\alpha_2 = (E + \frac{4\pi}{3} P_2) I_2 + \frac{4\pi}{3} P_2 H_2,$$

где

$$I_2 = \int_0^\pi (\alpha_1 \sin^2 \theta + \alpha_2 \cos^2 \theta) dN, \quad (2.7)$$

$$H_2 = \int_0^\pi (\varepsilon_1 \alpha_1 \sin^2 \theta + \varepsilon_2 \alpha_2 \cos^2 \theta) dN. \quad (2.8)$$

Действием других коллоидных частиц и среды на данную коллоидную частицу пренебрегается.

§ 3. Основное уравнение двойного лучепреломления

Теперь можно написать выражение проекций суммарного вектора поляризации раствора на главные оси для случая, когда электрическое поле направлено по одной из этих осей

$$P_1 = \alpha_1 + \alpha_1' = (E + \frac{4\pi}{3} P_1) (I_1 + I_1') + \frac{4\pi}{3} P_1 H_1, \quad (2.9)$$

$$P_2 = \alpha_2 + \alpha_2' = (E + \frac{4\pi}{3} P_2) (I_2 + I_2') + \frac{4\pi}{3} P_2 H_2. \quad (2.10)$$

Воспользуемся уравнением Максвелла-Герца, справедливым для случая, когда поле E параллельно одному из главных направлений,

$$(n^2 - 1)E = 4\pi P. \quad (2.11)$$

Исключая P из (2.9) и (2.11), а затем из (2.10) и (2.11), получим

$$\frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 1} = \frac{4\pi}{3} \frac{I_1 + I_1'}{1 - \frac{4\pi}{3} H_1} \quad \text{и} \quad \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{I_2 + I_2'}{1 - \frac{4\pi}{3} H_2}. \quad (2.12)$$

Предположим, что концентрации раствора настолько слабые,

что можно пренебречь членами с N^2 . Но I и H пропорциональны N , и потому уравнения (2.12) могут быть переписаны в форме

$$\begin{aligned} \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} &= \frac{4\pi}{3} \left(I_1 + I_1' + \frac{4\pi}{3} I_1' H_1 \right), \\ \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} &= \frac{4\pi}{3} \left(I_2 + I_2' + \frac{4\pi}{3} I_2' H_2 \right). \end{aligned} \quad (2.13)$$

Предположим, что молекулы растворителя не ориентированы, тогда $I_1' = I_2' = I'$

$$\frac{4\pi}{3} I' = \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2},$$

где n_0 — показатель преломления чистого растворителя. Обозначим $\Delta = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ и, вычитая одно уравнение (2.13) из другого, получим

$$\Delta_1 - \Delta_2 = \frac{4\pi}{3} (I_1 - I_2) + \frac{4\pi}{3} \Delta' (H_1 - H_2). \quad (2.14)$$

Это общее уравнение двойного лучепреломления раствора применимо ко всем случаям ориентации частиц. Таким образом двойное лучепреломление зависит от двух факторов: 1) оптической анизотропии отдельных коллоидных частиц, характеризуемой членами с $I_1 - I_2$ (если частицы изотропны, то $I_1 = I_2$ и этот член пропадает); 2) продолговатой формой коллоидных частиц, характеризуемой членом с $(H_1 - H_2) \Delta'$ (для сферических частиц этот член пропадает).

Если $n_1 - n_2$ мало, то из (2.13) следует

$$\Delta_2 - \Delta_1 = (n_1 - n_2) \frac{n_1 + n_2}{(n_1^2 + 2)(n_2^2 + 2)} = (n_1 - n_2) \frac{2n_0}{(n_0^2 + 2)^2};$$

подставляя в (2.14), получим основное уравнение двойного лучепреломления в форме

$$(n_1 - n_2) \frac{n_0}{(n_0^2 + 2)^2} = \frac{2\pi}{3} (I_1 - I_2) + \frac{2\pi}{3} \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} (H_1 - H_2). \quad (2.15)$$

Зная $n_1 - n_2$, легко находим по общеизвестной формуле

$$G = l (n_1 - n_2)$$

разность хода между обыкновенным и необыкновенным лучом. l — толщина слоя. Величина G измеряется непосредственно на опыте.

Приложим теперь общие формулы двойного лучепреломления к случаю гидродинамической ориентации.

§ 4. Расчет двойного преломления при гидродинамической ориентации частиц при малом σ

Если вторыми степенями σ можно пренебречь, то функция распределения приобретает вид (из 1.26)

$$N = 1 + \frac{\sigma m}{2} \sin 2\varphi.$$

Примем, что одна из главных оптических осей совпадает с направлением преимущественной ориентации частиц. Тогда входящий в основную формулу двулучепреломления угол θ есть угол оси частицы и направления преимущественной ориентации.

В части I мы видели, что преимущественная ориентация наблюдается при $\varphi = 45^\circ$, следовательно,

$$\theta = \varphi - 45^\circ \text{ или } \varphi = \theta + 45^\circ. \quad (2.16)$$

Подставляя dN , определенное из (1.26) с учетом (2.16), в формулы (2.5) — (2.8) и производя интегрирование, получим значения I_1, I_2, H_1 и H_2 . Подставив эти величины в (2.15), устанавливаем формулу двойного лучепреломления для гидродинамической ориентации частиц при малых σ

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} (n_1 - n_2) \frac{D}{N} \frac{n_0}{(n_0^2 + 2)^2} &= \frac{\pi}{3} \frac{a^2 - b^2}{a^2 + b^2} \times \\ &\times \left[\alpha_1 - \alpha_2 + \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} (\epsilon_a \alpha_1 - \epsilon_b \alpha_1) \right]. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Совершенно аналогично можно произвести расчет и для случая больших σ , воспользовавшись выведенной для этого случая приближенной формулой (1.27), а также и для любого σ , если воспользоваться формулой (1.25). Положение главных осей можно определить по преимущественной ориентации частиц, находя $\max N$ из формул (1.26) и (1.27).

§ 5. Более точная теория двойного лучепреломления

В изложенной теории оптических свойств потока раствора были сделаны следующие приближения.

1. Мы предположили, что одна из главных оптических осей раствора совпадает с направлением преимущественной ориентации частиц, что не совсем очевидно.

2. Мы совсем игнорировали 3-е измерение, полагая, что все частицы ориентированы в одной плоскости. Чтобы судить о соответствии двухмерной задачи эксперименту, достаточно рассмотреть формулу (1.20) для разобранным нами в § 4 случая малых σ , т. е. сильного броуновского движения. Если σ очень мало,

то N будет мало отличаться от единицы для всех значений θ ; таким образом скорее можно считать, что частицы равномерно распределены по углу θ , чем полагать их сосредоточенными в плоскости $\theta = 90^\circ$.

Теория, не делающая указанных приближений, разработана Бедером⁴. Расчеты Бедера заключаются в выводе значения тензора диэлектрической постоянной из знания тензора поляризуемости частицы и закона распределения частиц. Мы приведем лишь результаты теории Бедера.

1. Угол между осью OX , т. е. направлением скорости потока и первой осью,

$$\chi = \frac{1}{2} \arctg \frac{B}{A}, \quad (2.18)$$

где

$$A = \int_0^{2\pi} N(\varphi) \cos 2\varphi d\varphi; \quad B = \int_0^{2\pi} N(\varphi) \sin 2\varphi d\varphi.$$

2. Тензор диэлектрической постоянной

$$\epsilon = \begin{vmatrix} a + b\theta & 0 & 0 \\ 0 & a - b\theta & 0 \\ 0 & 0 & a \end{vmatrix}$$

где

$$a = 1 - \frac{4\pi k_1}{3 k_1 - 1}; \quad b = \frac{k_2}{\left(\frac{4\pi}{3} k_1 - 1\right)^2}; \quad \theta = \sqrt{A^2 + B^2},$$

$$k_1 = \frac{4}{3} \pi (2\alpha_1 + \alpha_2); \quad k_2 = \frac{2}{3} (\alpha_1 - \alpha_2).$$

α_1 и α_2 — поляризуемости отдельной частицы.

3. Разность хода:

$$G = l (\sqrt{l_1 - l} - \sqrt{\epsilon_2}) \approx l \frac{b}{\sqrt{a}} \theta.$$

Интересно сравнить с этой теорией результаты, полученные из упрощенных рассуждений Садрона. Например для малых σ , подставляя N из (1.26) в (2.18), получим

$$\chi = \frac{1}{2} \arctg \frac{2m}{\sigma}.$$

По приближенной теории главная оптическая ось совпадала с направлением преимущественной ориентации частиц, т. е. была расположена при малых σ под углом 45° к направлению потока жидкости:

$$\chi' = 45^\circ.$$

Расхождение между обоими значениями составляет:

$$\chi' - \chi = 45^\circ - \frac{1}{2} \arctg \frac{2m}{\sigma} = 45^\circ - \frac{1}{2} \left(90^\circ - \arctg \frac{\sigma}{2m} \right),$$

или, разлагая $\arctg \frac{\sigma}{2m}$ в ряд и удерживая лишь 1-й член, получаем:

$\chi' - \chi = \frac{\sigma}{4m}$, т. е. расхождение тем меньше, чем меньше σ . Например, при $\frac{\sigma}{m} = 0,05$, $\chi' - \chi \approx 0,7^\circ$. Сравнение выражений, полученных для разности хода, более затруднительно ввиду различия способов расчета. Следует отметить, что расчет Бедера уступает расчету Садрона в том отношении, что в первом учитываются показатель преломления растворителя и толщина частиц.

Результаты расчетов и Бедера и Садрона довольно хорошо совпадают с опытом, несмотря на все сделанные приближения. В более тщательном расчете пока что нет нужды, так как мы не знаем точно формы и размера частиц.

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

§ 1. Опыты Фрейндлиха и др.

Первые количественные исследования оптических явлений были произведены Фрейндлихом и др.⁶ с коллоидным раствором пятиоксида ванадия V_2O_5 . Это вещество удоб-

но для исследования, так как дает весьма продолговатые частицы более или менее одинаковой формы и размера, зависящих только от возраста золя. Установка Фрейндлиха изображена на рис. 5. В стеклянном лотке 1 создается поток коллоидного раствора пятиоксида ванадия через трубку 2 из сосуда 3. Давление в сосуде 3, а следовательно, и скорость потока регулируются при помощи сосуда 4. Сосуд 3 помещен в термостат 5, в котором поддерживается та или иная температура. Термостат стоит на трех ножках с установочными винтами 6 и может

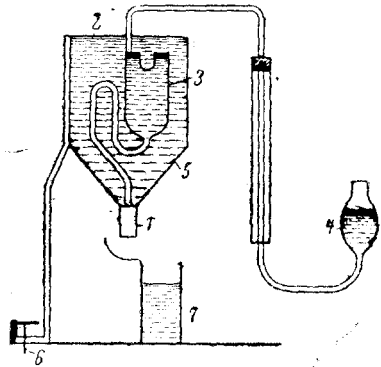


Рис. 5

вращаться вокруг одного из них, так что лоток 1 может быть юстирован относительно оптической оси прибора. Оптическая схема установки изображена на рис. 6. Здесь A — щель, дающая узкий пучок света, L — объектив, P — поляризатор (призма Гланша), C — лоток с потоком жидкости, Z — компенсатор разности хода Солейль Бабинэ, W — полутеневого аппарат Лейзера для точной

наводки компенсатора, N — анализатор для определения угла поворота плоскости поляризации потоком, R — полупризма Липпиха для точной наводки анализатора.

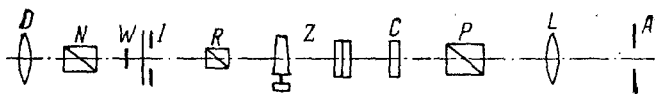


Рис. 6

Эта установка позволила произвести измерения угла поворота плоскости поляризации Γ и разности хода лучей Δ . Абсолютное значение скорости потока не измерялось; относительное значение скорости можно было установить по количеству протекшей жидкости при помощи мензурки 7 (рис. 5).

Приводим результаты работы Фрейндлиха.

1. Открыто явление старения коллоидного раствора. С увеличением возраста раствора Γ и Δ растут. Это может быть объяснено увеличением размеров частиц, так как согласно формуле (1.13) размер частицы входит в кубе в числитель фактора сопротивления вращению R , т. е. в знаменатель коэффициента диффузии D , и частицы больших размеров меньше подвержены дезориентирующему действию броуновского движения. Это старение сильно зависит от загрязненности раствора и от температуры.

2. Предельное значение анизотропии раствора пропорционально содержанию V_2O_5 .

3. Анизотропия потока растет с увеличением его скорости для молодых золей прямолинейно, для старых — по кривой с насыщением.

4. С увеличением температуры анизотропия уменьшается.

Когда производились эти опыты, еще не была разработана теория явления; теперь же все эти результаты могут быть легко объяснены. Например, из теории следует, что анизотропия пропорциональна концентрации коллоида [формула (2.17)], с увеличением температуры вследствие броуновского движения происходит дезориентация частиц, и анизотропия уменьшается. С увеличением размеров частиц коэффициент диффузии D уменьшается, и анизотропия возрастает. Также возрастает анизотропия и при увеличении скорости потока, т. е. градиента скорости H , причем при малом σ , что в данных опытах соответствует молодым золям с малым размером частиц, зависимость эта действительно линейна [формула (2.17)].

Количественного совпадения данных этих опытов и теории ожидать нельзя, так как в опытах имело место пуазейлевское течение жидкости, теория же относится к потоку с постоянным градиентом скорости.

§ 2. Наблюдение вихревого креста

Те же исследователи производили наблюдение так называемого вихревого креста⁷. Установка изображена схематически без конструк-

тивных деталей на рис. 7. Раствор V_2O_5 помещался между двумя стеклянными цилиндрами M и N . Внешний цилиндр N вращается вместе с металлическими цилиндрами E в шарикоподшипниках F от электромотора D через ременную передачу. Число оборотов электродвигателя регулировалось и число оборотов цилиндра N измерялось при помощи счетчика Z . Вдоль оси цилиндров снизу пускался широкий пучок света. Цилиндры помещались между двумя скрещенными николями R и R_1 , из которых R_1 был неподвижен, а R мог вращаться. Цилиндр M был подвешен неподвижно к держалке с кольцом P при помощи более широкой части T и мог быть юстирован. Цилиндр N юстировался при помощи установочных винтов K . Сначала поляризатор R устанавливался на темноту при неподвижном цилиндре N , затем цилиндру сообщалось вращение. Если

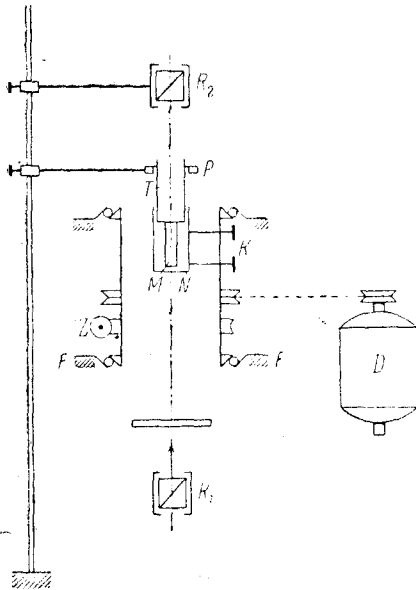


Рис. 7

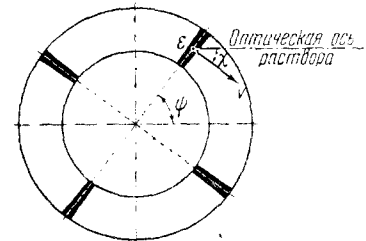


Рис. 8

смотреть на цилиндры сверху, то слой раствора V_2O_5 виден в форме кольца. При неподвижном цилиндре и скрещенных поляризаторах это кольцо будет темное, когда же цилиндр вращается, то наблюдаются четыре темных полосы (рис. 8) на фоне более светлого кольца. Если продолжить эти полосы до центра кольца, то получим прямоугольный крест, поэтому данное явление называется вихревым крестом. Лучи креста составляют некоторый угол с направлением плоскости поляризации обеих призм Николя. Этот угол отсчитывался по лимбу L (рис. 7).

В результате произведенных Фрейндлихом и др. измерений установлено следующее.

1. Крестовый угол ψ — больший из углов между минимумом освещенности и плоскостью поляризации одной из призм Николя — не зависит от толщины слоя жидкости и концентрации золя, растет при возрастании градиента скорости и возраста золя и уменьшается при повышении температуры.

2. С течением времени угол ψ возрастает, значение его колеблется между 45° и 90° .

Все эти закономерности вполне соответствуют данным теории. Действительно, между цилиндрами создается поток жидкости с постоянным градиентом скорости, равным $H = \pi\omega \frac{r_1 + r_2}{r_1 - r_2}$, где r_1 и r_2 — радиусы цилиндров.

Отличие от рассмотренного ранее примера лишь в том, что градиент направлен не по постоянной оси, а по радиусу. Каждый элемент кольца раствора ϵ (рис. 8) представляет собой как бы анизотропный кристалл. Он разлагает поляризованный призмой R луч на обыкновенный и необыкновенный, направление плоскости поляризации каждого из которых уже не перпендикулярно плоскости поляризации призмы R ; поэтому полного уничтожения света не будет. Оно произойдет только в том случае, если главная оптическая ось раствора совпадает с плоскостью поляризации одной из призм. Но оптическая ось раствора, совпадающая с направлением преимущественной ориентации частиц, составляет согласно теории угол φ от 0 до 45° с направлением скорости потока, т. е. в данном случае с касательной к кольцу. Отсюда понятно (рис. 8), что

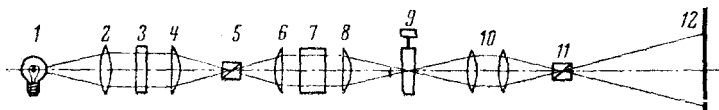


Рис. 9

при некотором значении ψ , колеблющемся между 45° и 90° , оптическая ось данного элемента раствора совпадает с одной из плоскостей поляризации призм, и получается минимум света. Зависимости ψ от градиента скорости, возрастающая и температуры также вполне соответствуют теории.

§ 3. Опыты Бедера

Установка Бедера⁸ в основном аналогична изображенной на рис. 7; разница только в оптической схеме, которая изображена

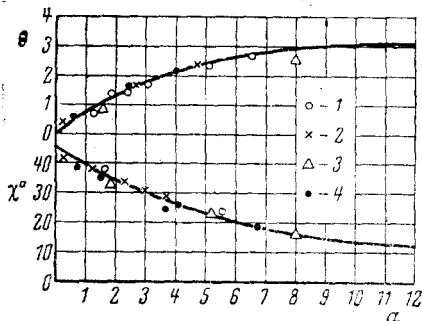


Рис. 10. 1 и 4 — $D = 0,1 \text{ сек}^{-1}$;
2 и 3 — $D = 0,2 \text{ сек}^{-1}$

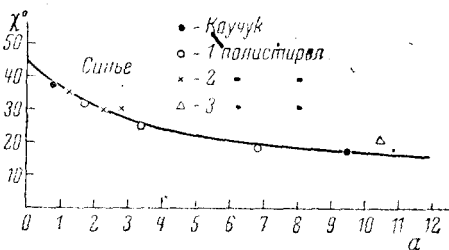


Рис. 11.

на рис. 9. Здесь: 1 — точечная осрамовая лампа, 2 — конденсатор, 3 — кюветка с водой для поглощения тепловых лучей, 4 — линза, 5 — николю (поляризатор), 6 — линза, 7 — цилиндры по рис. 7, 8 — линза, 9 — компенсатор Бабинэ, 10 — линзы, 11 — николю (анализатор), 12 — экран.

Бедер измерил разность хода θ и угол между направлениями главной оптической оси и скорости потока χ при различных значениях α для раствора целлюлозы и нанес полученные экспериментальные точки на график (рис. 10). На этом же графике нанесены и теоретические кривые. Эти кривые были построены с точностью до постоянного параметра и затем чаложены на график так, чтобы получить возможно лучшее совпадение кривой с экспериментальными данными. Это позволило определить этот постоянный параметр и вычислить коэффициент вращательной диффузии D .

Бедер таким же способом обрабатывал результаты опытов Синье по определению χ для коллоидных растворов каучука и различных полистиролей (рис. 11) и описанных нами опытов Фрейндлиха по определению θ для растворов пятиокси ванадия различного возраста (рис. 12).

Как видно из всех трех рисунков, совпадение теоретических кривых с экспериментальными точками, полученными еще до создания теории и для проверки ее, достаточно хорошее, что служит лучшим подтверждением правильности теории.

§ 4. Опыты Садрона

Установка Садрона⁸ принципиально та же, что и у Бедера, но значительно упро-

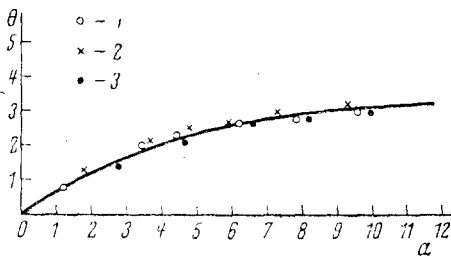


Рис. 12. 1 — V_2O_5 6,99 дней; 2 — V_2O_5 4,03 дня;
3 — V_2O_5 0,97 дня

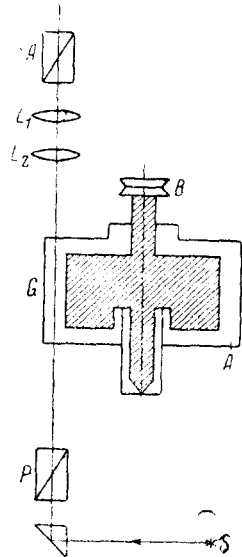


Рис. 13

щены конструкция цилиндров и оптическая схема, благодаря чему на этой установке возможно определить только направление оптических осей раствора, но не разность хода лучей. Рис. 13 показывает схематически установку Садрона. Здесь A и P — призмы Николя, S — источник света, L_1 и L_2 — линзы, A — цилиндры, причем вращается внутренний цилиндр при помощи шкива B .

Регулировка градиента скорости жидкости здесь производилась

как за счет изменения числа оборотов цилиндра в пределах от 0,2 до 60 об/сек, так и применением внутренних цилиндров различных радиусов $R_1 = 24,2; 25; 24,98$ и $25,28$ мм при радиусе внешнего цилиндра $R = 25,5$ мм.

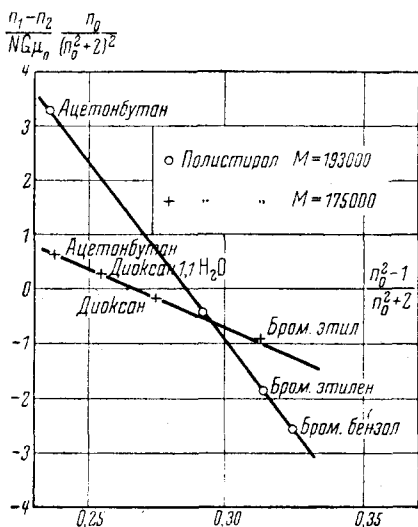


Рис. 14

Опыт проводился в следующем порядке. Сначала при неподвижном роторе прибора призмы A и P устанавливались на темноту, затем пускался ротор и обе призмы вместе поворачивались на некоторый угол до полной темноты. Как уже выше сказано, при этом направление главных оптических осей раствора должно совпадать с плоскостями поляризации обеих призм и таким образом может быть определено. Полученные результаты вполне подтверждают данные расчеты, произведенного Садроном.

Для подтверждения своей теории в части определения разности хода Садрон особым образом обрабатывает результаты последних опытов Синье, ко-

торый исследовал растворы полистиролей и нитроцеллюлозы в различных растворителях. Если брать одно и то же коллоидное вещество и растворять в различных растворителях при прочих равных условиях, то переменными величинами в формуле двойного лучепреломления (2.17) будут только коэффициент диффузии и показатель преломления растворителя n_0 . Допустим, что D можно представить в виде $D = \frac{D_0}{\mu}$, где D_0 зависит только от взвешенных частиц, а μ — только от растворителя. Тогда формула (2.17) может быть переписана в виде

$$\frac{1}{NH} \frac{n_1 - n_2}{\mu} \frac{n_0}{(n_1^2 + 2)^2} = A + B \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2}, \quad (3.1)$$

где

$$A = \frac{\pi}{3} \frac{a^2 - b^2}{a^2 + b^2} \frac{1}{D_0} (\alpha_1 - \alpha_2) \quad (3.2)$$

и

$$B = \frac{\pi}{3} \frac{a^2 - b^2}{a^2 + b^2} \frac{1}{D_0} (\epsilon_a \alpha_1 - \epsilon_b \alpha_2) \quad (3.3)$$

суть при данных условиях эксперимента постоянные коэффициенты. Поэтому, откладывая по оси абсцисс $\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2}$, а по оси ординат

$\frac{1}{NH_{\mu}} (n_1 - n_2) \frac{n_0}{(n_0^2 + 2)^2}$, полученное из эксперимента, мы должны получить прямые линии, если только теория Садрона верна. На рис. 14 для полистиролов с молекулярным весом 193 000 и 175 000, а на рис. 15 для нитроцеллюлозы, растворенных в различных веществах, приведены построенные таким образом графики. Экспериментальные точки, соответствующие одному растворенному веществу, но разным растворителям, действительно хорошо укладываются на прямых, т. е. теория Садрона в достаточной степени правильна.

При подобной обработке результатов экспериментов исключаются как все трудно определяемые параметры, так и все систематические ошибки приборов, а также отпадает необходимость производить какие-либо абсолютные измерения (можно ограничиться только относительными), что сильно упрощает отсчеты.

Заметим, что всегда $B < 0$, поэтому прямые на графиках всегда наклонены вниз. Если при этом $A > 0$, то формула (3.1) может дать положительный, нулевой или отрицательный эффект Максвелла (двойное лучепреломление) в зависимости от n_0 . Это вполне соответствует опытам с различными растворами.

Из графиков, подобных изображенным на рис. 14 и 15, легко могут быть определены A и B , по $\frac{A}{B} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = -\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\epsilon_a \alpha_1 - \epsilon_b \alpha_2}$ из (3.2) и (3.3).

Полученное соотношение позволяет определить n_1, n_2 по известным $\frac{a}{b}$ или форму частиц $\frac{a}{b}$ по известным n_1 и n_2 . Таким образом из относительных оптических измерений можно получить важные характеристики частиц раствора.

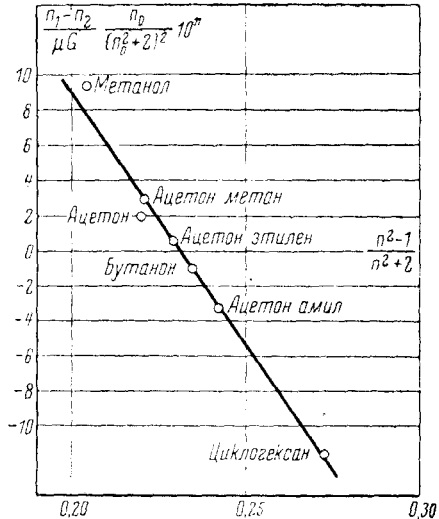


Рис. 15

ЛИТЕРАТУРА

1. Burgers, On the motion of small particles of elongated form, suspended in a viscous liquid.
2. Ozeen, Hydrodinamik, 1927.
3. Jeffry, Proc. Roy. Soc., A **102**, 169, 1922 - 1923.
4. Boeder, Z. Physik, **75**, 258, 1932.
5. Sadron, Journ. Physique, **8**, 481, 1937.
6. Freundlich, Stapelfeld u. Zocher, Z. Physik, **114**, 161, 1925.
7. Freundlich, Stapelfeld u. Zocher, Z. Physik, **114**, 190, 1925.
8. Sadron, Journ. Physique, **7**, 263 1936.