

ВЫНУЖДЕННАЯ ОРИЕНТАЦИЯ МОЛЕКУЛ ВОДЫ В ПОЛЕ
АКУСТИЧЕСКОЙ ВОЛНЫ

В. С. АРАКЕЛЯН, Г. Г. БАХШЯН, М. Г. ГРИГОРЯН, К. Е. КАРАПЕТЯН

Институт радиофизики и электроники НАН Армении

(Поступила в редакцию 21 октября 1993 г.)

Предлагается механизм ориентации молекул воды в акустическом поле вблизи температуры фазового перехода. Проведен расчет поправки к электронной поляризуемости, обусловленной ориентацией полярных молекул воды в акустическом поле. Исследована анизотропия оптических свойств льда, введенная акустическим полем. Проведено сравнение расчетных и экспериментальных данных.

1. Впервые ориентацию коллоидных частиц в золях под действием акустической волны наблюдали Бургер и Зольнер в 1936 году [1]. Затем был опубликован ряд работ по наблюдению ориентирующего действия акустической волны на коллоидные частицы несферической формы [2]. Проблемы ориентации коллоидных частиц были теоретически исследованы Польшманом [3], а акустического двулучепреломления—Окой [4]. Другой вид акустического двулучепреломления, наблюдаемый в вязких жидкостях под действием акустического поля был описан Люкой [5, 6], который на основе чисто гидродинамических представлений получил выражение для акустического двулучепреломления в вязких жидкостях, обусловленного ориентацией в потоке. В этой работе впервые было использовано понятие геометрико-оптической анизотропии молекул жидкости. Петерлин [7—9] предложил кинематическую теорию акустического двулучепреломления и получил выражение для максимального значения двулучепреломления, которое в отличие от выражения, полученного в теории Люка, дает уменьшение величины двулучепреломления с ростом частоты акустического поля. Явление ориентации молекул воды при ускоренном движении в поле сил тяжести рассмотрено в [10], а ориентации молекул в растворителе—в [11, 12].

Целью данной работы являлось рассмотрение ориентации полярных молекул в акустическом поле, устранение противоречий между результатами работ [5, 6] и [7—9], а также объяснение экспериментальных результатов, описанных в [13].

2. Вода вблизи точки фазового перехода I рода имеет тетрагональную структуру льда (ближний порядок). Атомы кислорода закреплены в узлах кристаллической решетки, а атомы водорода совершают колебательно-вращательные движения вокруг атомов кислорода [14]. Молекула воды рассматривается эквивалентной физи-

ческому маятнику. Под действием акустического поля молекулы воды приобретают дополнительную энергию, приводящую к изменению угловой скорости молекул и к изменению их ориентации в пространстве за счет наложения двух колебаний—собственно молекулы воды и точки подвеса (атома кислорода), которая колеблется под действием акустического поля.

В отсутствие внешнего воздействия имеет место сферическая симметрия пространственного распределения дипольных молекул и, как результат, отсутствие анизотропии свойств воды. Воздействие акустического поля на воду приводит к нарушению первоначальной симметрии и, соответственно, к появлению анизотропии свойств, в том числе и оптических.

3. Для определения функции распределения осей молекул воды в пространстве при наличии внешнего воздействия применим методику, изложенную в [15]. Функция распределения может быть определена из уравнения диффузии фигуративных точек на поверхности сферы единичного радиуса, через которую проходит ось молекулы, находящейся в центре сферы.

Обозначим через $f(\theta, \psi)d\Omega$ относительное число молекул, оси которых заключены в угловом интервале $d\Omega$ ($d\Omega = \sin\theta d\theta d\psi$). Тогда

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D\nabla^2 f + \operatorname{div}(\mu f \nabla U), \quad (1)$$

где $\nabla U = I\omega_e \omega_a \sin\theta$ —действующий на фигуративную точку со стороны акустического поля вращательный момент, I —эффективный момент инерции молекулы, ω_e —угловая скорость собственного вращения молекулы как ротатора в среде, $\omega_e = \tau^{-1}$, τ —время ориентационной релаксации в среде, ω_a —угловая скорость молекулы, обусловленная внешним воздействием, μ —ориентационная подвижность молекулы, D —коэффициент ориентационной диффузии, Θ —угол между направлением распространения акустического поля и осью молекулы. При решении уравнения (1) ограничимся приближением слабого поля и случаем, когда f не зависит от азимута ψ . Тогда распределение фигуративных точек незначительно отличается от равновесного значения $1/4\pi$, и с учетом $\mu/D = 1/k_0 T$ в первом приближении

$$f = 1/4\pi \{1 + I\omega_e \omega_a \cos\theta / [k_0 T (1 + i\omega_a \tau)]\}, \quad (2)$$

где ω_a —угловая частота акустического поля, $k_0 T$ —постоянная Больцмана и температура соответственно.

4. В отсутствие внешнего воздействия распределение направлений молекулярных орбиталей имеет сферическую симметрию. Акустическое воздействие приводит к частичной ориентации молекул воды и, соответственно, молекулярных орбиталей, связанных с направлением дипольного момента, что приводит в свою очередь к тензор-

ному характеру диэлектрической проницаемости ϵ_{ik} в оптическом диапазоне частот. Количество ориентированных акустическим полем молекул, создающих эффективную поляризацию в единице объема, можно получить, используя выражение (2) и проводя усреднение по Θ :

$$\Delta N = N_0 J \omega_e \omega_b / [6k_0 T (1 + i\omega_A \tau)]. \quad (3)$$

Здесь N_0 —число молекул в единичном объеме. Электронная поляризуемость невозмущенной среды

$$\alpha = N_0 \frac{e^2}{\epsilon_0 m} \sum_j F_j / (\omega_j^2 - \omega^2 + i\Gamma_j \omega), \quad (4)$$

а поправка к электронной поляризуемости, обусловленная ориентированными акустическим полем полярными молекулами

$$\chi = (N_0 e^2 / \epsilon_0 n) \sum_j F_j J \omega_e \omega_b n_j / [6k_0 T (1 + i\omega_A \tau) (\omega_j^2 - \omega^2 + i\Gamma_j \omega)]. \quad (5)$$

Здесь e , m —заряд и масса электрона соответственно, F_j —сила осциллятора, ω_j —собственная частота электронных переходов, Γ_j —их спектральная ширина, ω —частота зондирующего излучения, ϵ_0 —электрическая постоянная, n_j —квантовое число, принимающее значение 1 для молекулярных орбиталей и ноль для остальных ввиду того, что ориентирующее воздействие акустического поля сказывается на электронной поляризуемости только за счет молекулярных орбитальных электронов.

Изменение диэлектрической проницаемости, обусловленное фотоупругостью, сравнимо по величине с изменением диэлектрической проницаемости, обусловленной ориентацией молекул воды в акустическом поле. Для наблюдения эффекта изменения диэлектрической проницаемости воды, обусловленной ориентацией молекул в акустическом поле, необходимо зафиксировать это изменение с тем, чтобы измерения проводить в отсутствие акустического поля, что можно достигнуть, проводя замораживание воды в акустическом поле. При этом резко возрастает время ориентационной релаксации и, следовательно, время релаксации диэлектрической проницаемости, обусловленной ориентацией. В результате становится возможным наблюдение диэлектрической проницаемости, обусловленной ориентацией молекул, после выключения акустического поля (т. е. в отсутствие фотоупругого эффекта [13]).

5. Образующийся при замораживании воды лед является одноосным кристаллом, направление оси C которого может быть произвольным по отношению к направлению распространения акустической волны. Обозначим через γ угол между направлением распространения акустической волны и осью C . Матрицу тензора ϵ диэлектрической проницаемости среды в этом случае можно записать в виде:

$$\varepsilon_{ik} = \begin{vmatrix} \varepsilon_1 \cos^2 \gamma + \varepsilon_3 \sin^2 \gamma - \chi/2 & 0 & (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \sin \gamma \cos \gamma \\ 0 & \varepsilon_1 - \chi/2 & 0 \\ (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \sin \gamma \cos \gamma & 0 & \varepsilon_1 \sin^2 \gamma + \varepsilon_3 \cos^2 \gamma + \chi \end{vmatrix}, \quad (6)$$

где $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 \neq \varepsilon_3$ — компоненты тензора диэлектрической проницаемости невозмущенного льда.

6. Наряду с тепловыми колебаниями молекулы воды совершают вынужденные колебательные движения под действием акустического поля. Считая молекулу воды эквивалентной физическому маятнику, угловую частоту вынужденных колебаний можно представить в виде

$$\omega_n = \left(\left. \frac{\partial V}{\partial t} \right|_{l_{np}} \right)^{1/2}, \quad (7)$$

где V — колебательная скорость, l_{np} — приведенная длина физического маятника:

$$l_{np} = m_0 \eta_{OH} \cos \beta / 2 / (m_0 + 2m_H), \quad (8)$$

где m_0 — масса атома кислорода, m_H — масса атома водорода, η_{OH} — длина связи $O-H$, β — угол между направлениями $H-O-H$. В режиме бегущей волны

$$\omega_n = (\omega_A P_0 / \rho c_{зв} l_{np})^{1/2}, \quad (9)$$

а в режиме стоячей волны

$$\omega_n = (\omega_A P_0 Q \sin^2 k z / \rho c_{зв} l_{np})^{1/2}, \quad (10)$$

где k — волновое число акустической волны, Q — добротность акустического резонатора, ρ — плотность невозмущенной среды, $c_{зв}$ — скорость звука, z — направление распространения звуковой волны.

Из выражений (5) и (6) можно определить приращение показателя преломления, обусловленное ориентирующим действием акустического поля. В частном случае, когда ось C составляет угол $\gamma = 0$ с направлением распространения акустической волны

$$\Delta n_x = \Delta n_y = \chi / (4\sqrt{\varepsilon_1}); \quad \Delta n_z = \chi / (2\sqrt{\varepsilon_1}). \quad (11)$$

Из выражений (11) и (5) видно, что действительная часть Δn возрастает с увеличением частоты приложенного акустического поля в соответствии с результатами Люка в случае $\omega_A \tau < 1$. В случае же, когда $\omega_A \tau > 1$, действительная часть Δn с увеличением частоты убывает в соответствии с результатами Петерлина.

7. При облучении акустической волной воды вблизи температуры фазового перехода атомы кислорода совершают колебательные движения с частотой акустической волны, а сама молекула воды совершает колебательно-вращательные движения с частотой ω_n , определяемой внешним воздействием. При понижении температуры вблизи фазового перехода резко возрастает (на несколько порядков) время релаксации, ввиду чего вероятность поворота оси молекулы в свое

невозмущенное состояние после завершения процесса замораживания мала. Проведенные в [13] эксперименты показали, что наблюдается фиксация диэлектрической проницаемости, обусловленной ориентацией молекул в акустическом поле, что выражалось (в режиме стоячей волны) наблюдении промодулированного в пространстве изменения показателя преломления после отключения источника акустических колебаний с завершением процесса замораживания.

При интенсивности ультразвука 1 Вт/см^2 , частоте $3 \cdot 10^7 \text{ Гц}$ и добротности акустического резонатора $Q=45$ изменение величины показателя преломления должно достигать в соответствии с расчетами 10^{-4} , что находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными— $2 \cdot 10^{-4}$ [13].

8. Показано, что акустическое воздействие приводит к изменению диэлектрических свойств воды за счет ориентации молекул в акустическом поле. Ориентационное замораживание приводит к фиксации изменения диэлектрической проницаемости.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. J. Burger, K. Sollner. *Trans. Farad. Soc.*, **32**, 1958 (1936).
2. Л. Бергман. Ультразвук и его применения в науке и технике. М., ИЛ, 1957.
3. R. Pohlman. *Zs. Phys.*, **107**, 497 (1937).
4. S. Oka. *Kolloid Zs.*, **87**, 37 (1939).
5. R. Lucas. *Compt. Rend.*, **206**, 658 (1938).
6. R. Lucas. *Compt. Rend.*, **206**, 827 (1938).
7. A. Peterlin. *Mitt. Naturwiss. Ges. Laibach*, **2**, 24 (1941).
8. A. Peterlin. *Journ. de phys. et rad.*, **1**, 45 (1950).
9. A. Peterlin. *Recueil. Tran. chem., Paus-Bas*, **69**, 14 (1950).
10. Г. Г. Бахсян. Изв. АН Армении, Физика, **18**, 300 (1983).
11. W. Kuhn. *Kolloid Zs.*, **62**, 269 (1933).
12. L. Böder. *Zs. Phys.*, **75**, 258 (1932).
13. В. С. Аракелян, А. Г. Аветисян, Э. Г. Мирзабекян, Ф. М. Шавердян, Письма в ЖЭТФ, **27**, 658 (1978).
14. Д. Эйзенберг, В. Кауцман. Структура и свойства воды, Л., 1957.
15. Я. И. Френкель. Собрание избранных трудов, т. 3, М.—Л., 1959.

WATER MOLECULES' STIMULATED ORIENTATION IN THE FIELD OF ACOUSTIC WAVE

V. S. ARAKELIAN, H. G. BAKHSHIAN, M. G. GRIGORIAN, K. E. KARAPETIAN

Acoustical field's influence on anisotropy of the optical properties of ice crystal and «memory» phenomena under orientational freezing are investigated.

ՋՐԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼՆԵՐԻ ՀԱՐԿԱԴՐԱԿԱՆ ԿՈՂՄՆՈՐՈՇՈՒՄԸ ԶԱՅՆԱՑԻՆ ԱԼԻՔԻ ԴԱՇՏՈՒՄ

Վ. Ս. ԱՐԱՔԵԼՅԱՆ, Հ. Գ. ԲԱԽՇՅԱՆ, Մ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Կ. Ե. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

Ուսումնասիրված է սառույցի օպտիկական հատկությունների անիզոտրոպիայի վրա ձայնային դաշտի ազդեցությունը և կողմնորոշվող սառեցման դեպքում «հիշողության» էֆեկտը: