

超声波在乙酸乙酯和乙酸甲酯 中的弛豫吸收^{*1)}

魏 荣 爵 張 淑 仪
(南京大学物理系)

提 要

关于超声波在乙酸乙酯和乙酸甲酯中的吸收問題曾引起了多次热烈的爭論,为此,作者采用了行波中的光衍射法做了进一步的实验研究。在实验过程中,特別注意了仪器的精确度問題,并且对許多种吸收系数已知的标准液体进行了多次重复的測量,結果很好地符合于一般的公认值,且誤差不超出5%。

对于两种乙酸酯,測量的頻率范围是3—30Mc,溫度保持20℃。測量結果表明,在实验的誤差范围内,吸收的实验值很好地落在唯象单弛豫理論所預期的曲綫上,弛豫頻率对乙酸乙酯約在12Mc附近,对乙酸甲酯約在7Mc附近。并且通过对不同純度的乙酸乙酯进行重复的測量,表示杂质引起的附加吸收并不影响吸收曲綫的特性。因此也說明某些作者測量得到两个弛豫頻率的結果是不真实的。作者并认为 Karpovich 首先提出的旋轉异构的理論是适合于解释这两种液体的弛豫吸收的机理的。

一、引 言

根据經典理論,超声波在液体中传播时,強度衰减是由切变粘滯和热传导損失所引起,計算得到吸收系数与頻率的平方成正比。但对大部分的液体而言,实验結果大大地超出了經典理論的計算值,并且吸收系数对頻率的依賴性也不滿足这样的关系。这种反常的吸收現象可以由弛豫理論来解释。

在乙酸酯类液体的情形,超声波的弛豫吸收現象很早就已发现^[1],并且一直到现在,繼續有許多作者从事这方面的測量和研究,特別是对于各种乙酸酯(或乙酸盐)溶液的研究,而其中又以乙酸乙酯为最典型。所采用的方法比較早的有輻射压力法,后来用干涉仪法,混响法,光学法以及較近发展的脉冲法。但是,在相同的溫度和頻率范围内,各作者所得到的結果有很大分歧²⁾,归納起来,可分为两种类型,如以乙酸乙酯为例,一种結果认为在实验所达到的頻率范围(3—30Mc)以内,将出现两个弛豫頻率,也就是可能存在两种弛豫过程,在溫度20℃时弛豫頻率几乎等于7和18Mc^[2,3];而另一种結果则表示在这个

* 1961年11月27日收到。

1) 本文总结了以前的工作(参看張淑仪,南京大学学报,1959年第4期)和后来的补充,在1960年5月南京大学举行的声学會議上提出过报告。測量仪器曾由屠猷在毕业論文中作过一此努力。

2) 到目前为止,約有20多篇文章提出了对于乙酸乙酯的研究,不同的实验結果提出不同的理論解释,例如在1958年全苏声学會議及1956年和1957年莫斯科师范学院科学报告会上都展开了热烈討論。

频率范围内只存在一个弛豫频率,大约在 12Mc 附近,并且认为出现两个弛豫频率的结果是不真实的^[4-7]。但是由于许多作者用来测量吸收系数的仪器装置往往在低频时误差比较大,因此,还没有能够得出比较满意的结果。同样,在其它乙酸酯类液体中,也类似地存在着这样的两种矛盾的结果^[4,8]。这是一个还没有完全解决的问题。

考虑到这个问题的研究在这些液体的弛豫过程以及某些化学机构探讨中所起的重要作用,我们着手用光学法测量乙酸乙酯和乙酸甲酯中超声波的吸收系数。

二、实验方法

在上述问题的争论中,实验方法及其精确度是首要的问题,因此这里简要地介绍一下我们的实验方法。

我们采用了 Lucas-Biquard 及 Debye-Sears 光衍射法^[9,10]进行吸收系数的测量,这个方法的优点是超声辐射系统和光线的接收系统是完全独立的,因此不致引起相互影响的误差。

大家知道,当声强很小时,光线通过声波时产生的衍射图样上只出现一级衍射谱线,根据贝塞尔函数的计算,这时一级谱线的强度正比于声强,因此只要测量出光线通过超声波传播路程的各点上一级衍射谱线强度变化的情况,就可以按照以下公式计算吸收系数 α :

$$\alpha = \frac{1}{2(x_2 - x_1)} \ln \frac{I_{x_1}}{I_{x_2}}.$$

式中 I_{x_1} 和 I_{x_2} 分别表示光线通过相对于超声辐射源距离 x_1 和 x_2 处所引起的一级衍射谱线的光强。

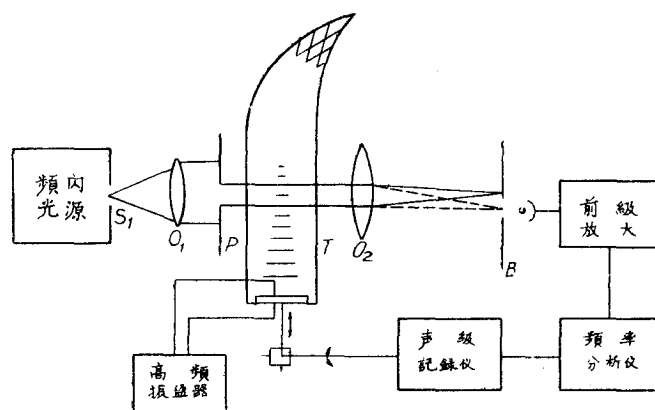


图 1

实验装置的方块图如图 1 所示。单色频闪光源(钠光灯)发出的光线(黄色谱线波长 5893 Å)经狭缝 S_1 及透镜 O_1 变成一束平行光,再经过光阑 P 投射在液槽 T 上,出来后经过物镜 O_2 聚焦在屏 B 上。当液体还没有激发超声波时,屏上只看见一条清晰的狭缝 S_1 的象,但当液体中激发了超声波以后,在屏上即出现了明暗相间的衍射条纹。测量时,我们用光电倍增管接收一级衍射谱线的光强,经前级放大输入到频率分析仪滤波,使之只通过

与光源的頻閃頻率相同的电流 (100c/s), 最后輸入至声級記錄仪, 記錄仪同时带动液槽移动并自动記錄。因此, 从記錄紙上画出的曲綫的斜率就可以直接精密地算出液体的吸收系数 α 值 (db/cm), 記錄曲綫如图 2 所示。

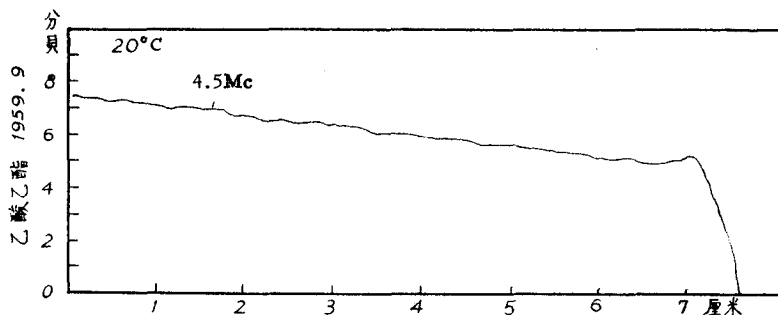


图 2

在实际测量的过程中, 我們还充分注意了足以导致較大实验誤差的以下几点:

1. 光学系統和声学系統严格地保持垂直;
 2. 液槽中的声場在测量的距离內应尽量保持平面行波, 作为輻射源的石英晶体直径为 3cm, 同时, 液槽¹⁾制成牛角尖形 (如图 1 中 T 所示), 其平行段长度为 18cm, 寬度为 5.5cm;
 3. 光綫的接收部分应当只接收一級衍射譜綫的光強, 零級譜綫及其它杂散光的影响必須消除, 因此, 尽量选用长焦距的物鏡 O_2 (我們是用焦距为 1m 的透鏡), 使一級衍射譜綫与邻近譜綫远远分开, 并且在接收电路部分采用滤波装置;
 4. 經常使超声頻率校准以及液槽內温度保持恆定。
- 采用这样的装置, 我們曾对吸收系数已知的多种标准液体 (如水、甲苯、氯仿和正丁醇等) 进行重复的测量, 其結果和公认值^[9]很好地符合, 誤差一般不超出 5%。

三、測量結果和討論

我們首先对不同純度的乙酸乙酯进行多次重复的測量, 頻率范围为 3—20Mc, 温度保持在 20°C, 其結果由图 3 的实綫和虛綫所示。

其中实綫代表分析純的乙酸乙酯中所得到的結果, 虛綫表示工业純的結果。另外, 我們还对四級試剂进行过測量, 結果与它們相似 (为了图形清楚起見, 沒有画出来)。同时, 为了和其它作者的結果相比較, 我們也引入了最近报导的比較典型的結果 (如图上的 Δ 、 $\circ$ 等所示)。从图上可以清楚看出, 我們的結果和一部分作者的結果 (如 Михайлов 的結果) 相同^[14, 15], 实验的結果符合于唯象单弛豫理論的預言, 即表示在測量的頻率范围內只出現一个弛豫頻率。并且对工业純的試剂, 这結論也是正确的, 杂质引起的附加吸收只产生量的增大而无本質上的差別。

根据单弛豫理論, 吸收系数 α 与弛豫頻率之間存在以下的关系:

1) 这种液槽設計是 И. Г. Михайлов 提出的。

$$\alpha/\nu^2 = B + \frac{A}{1 + (\nu/\nu_0)^2},$$

式中 ν 为超声的频率, ν_0 为弛豫频率, A 和 B 为两个常数。由图 3 的实线计算得到弛豫频率约为 12Mc 附近, 而 $A \approx 71 \times 10^{-17}$ 秒²/厘米, $B \approx 32 \times 10^{-17}$ 秒²/厘米。

对于图 3 的曲线还必须说明两点:

1) Beyer & Smith^[11] 虽然在较早时得到几乎属于第一种类型的结果 (图中 $\square$ 所示), 但后来 Beyer & Jacob^[5] 分析了許多其他作者的结果, 并重复了低频范围的测量后, 否定了他们自己以前的结果, 认为可能是由大振幅的声波引起低频时吸收变大的错误结果。

2) Барледеж и Кэрром 所得到的在低频范围吸收变大的现象 (图中 ϕ 所示), 他们认为这是由于用干涉仪法和脉冲法进行测量时, 衍射现象引起了误差, 因为他们发现了与 Seki^[12] 等提出的在活塞辐射源的超声场中出现的衍射同样的效应。并且当他们测量水中吸收时, 也发现低频时吸收变大的现象, 如果加上衍射的校正, 就可以得到正确的结果。因此, 他们认为在乙酸乙酯中测量到的低频时吸收变大现象也都是由衍射现象所引起, 而校正后可与第二种类型的结果一致。

当然, 以上的理由虽然能解释这些作者各自的结果, 但是如果把这些误差原因用来校正其他作者^[2,3,8] 的实验装置, 显然是不够令人信服的, 这些尚有待进一步地进行研究。

为了较全面地了解这一类型液体的性质, 我们还测量了乙酸甲酯中的吸收系数, 频率范围为 3—30Mc, 温度仍保持在 20°C, 结果如图 4 所示。

从图上看, 我们和 Biquard^[11] 等的结果普遍地比 Ноздрев^[8] 等的数值低, 同时也和乙酸乙酯的情形相似, 在低频范围分歧增大。从我们得到的曲线上也可以很明显看出, 在所测量的频率范围内, 只可能出现一个弛豫频率, 计算结果是 $\nu_0 \approx 7\text{Mc}$, $A \approx 188 \times 10^{-17}$ 秒²/厘米, $B \approx 25 \times 10^{-17}$ 秒²/厘米。

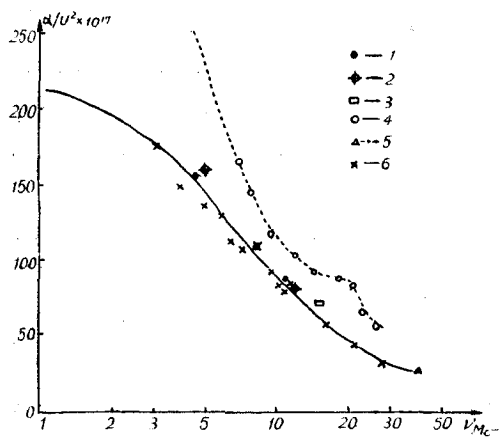


图 4

1—Biquard 的数据; 2—Bür 的数据;
3—Pellam 的数据; 4—Ноздрев 的数据;
5—Andreac 的数据; 6—本文的数据。

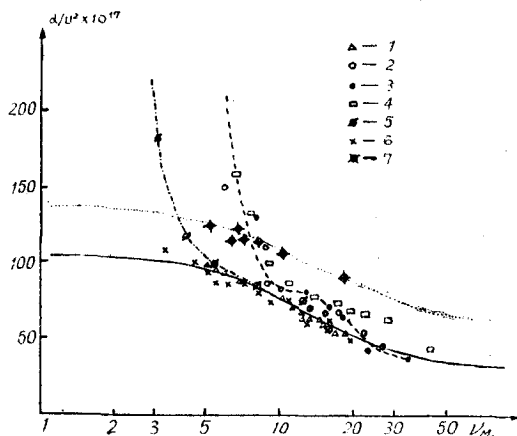


图 3

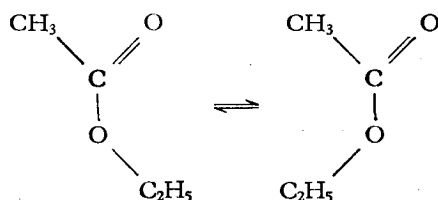
1—Михайлов 的数据; 2,3—Ноздрев 的数据;
4—Beyer 的数据; 5—Барледеж 的数据;
6,7—本文的数据 (7 是工业纯的试剂)。

总之, 由上述实验结果看来, 我们觉得第二种类型的结果是可靠的, 因为根据一般测

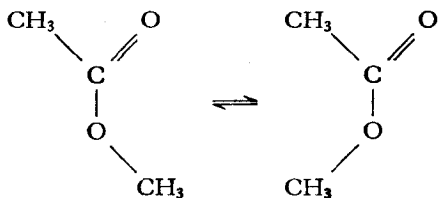
量吸收的情况,实验上产生的误差往往要使得数据比实际情形要大,这是从仪器的系统误差的讨论中很容易看出来的。并且,根据弛豫理论来计算,即使在这样的频率范围内存在着两个弛豫频率,则在目前大家所采用的测量仪器的精确度范围内,也是难以分辨的,实验上也只可能看出一个弛豫频率来。

四、结 束 语

根据上述的测量结果和讨论,我们认为关于乙酸乙酯和乙酸甲酯的超声弛豫吸收的机理也将随着实验结果而澄清混乱,逐渐得到明确,作者并认为 Karpovich^[4,13] 曾对有羧基 [COOH] 的有机盐中超声吸收所提出一种旋转异构现象的解释是比较可能的,根据这个理论,则乙酸乙酯或乙酸甲酯均可以两种(也只有两种)同分异构体形式存在,而两种形式之间的体积差别几乎可以忽略,但能量差别很大,超声波的传播从而引起的温度的改变,可以影响这两种形式之间的平衡,对乙酸乙酯而言,这两种形式是



对乙酸甲酯而言则是



其它作者如 Tabuchi^[14] 对甲酸乙酯的速变的测量以及 Thompson^[15] 等红外谱线的研究也证实这种理论的正确性,我们对不同纯度的乙酸乙酯的超声吸收的测量时曾经指出,在实验的误差范围以内,弛豫频率与纯度无关,也是和这类旋转异构液体所具有的一种特性^[13,16]相符合的。

因此,无论从实验结果或弛豫机理来看,乙酸乙酯和乙酸甲酯在我们所测量的频率范围内,都属于单弛豫过程的,毫无疑问,我们对这种液体的超声吸收和速变还应在提高实验精确度的前提下作更深入和细致的研究,例如在较广泛的频率、温度、压力和纯度的范围内进行测量,唯有这样,我们才能把有关两种状态的能量转换的各项参量计算出来,从而对这类液体的分子结构有更清晰的物理图象。这必然是分子物理学家和化学家所共同感兴趣的。

我们这项工作曾得到了苏联 И. Г. Михайлов 博士(他于 1959 年曾在南京大学物理系讲学)极大的关怀,在仪器设计和测量过程中,都给予极有价值的建议和具体帮助,我们谨此表示由衷的感谢。

参 考 文 献

- [1] Biquard, P., *Ann. Phys.*, **6** (1936), 259.
- [2] Ноздрев, В. Ф. и Султанов, А. М., *Докл. АН СССР*, **104** (1955), 837.
- [3] Ноздрев, В. Ф., *Акуст. Ж.*, **4** (1958), 202.
- [4] Karpovich, I., *J. Chem. Phys.* **22**(1954), 1767.
- [5] Beyer, R. T. and Jacob, K. C., *JASA*, **29**(1957), 1034.
- [6] Михайлов, И. Г., *Акуст. Ж.*, **4** (1958), 199.
- [7] Барледж, С. и Каром, Е., *Акуст., Ж.*, **5** (1959), 490; Carome, E. F. and Burlage, S. R., *JASA*, **32** (1960), 510.
- [8] Бормосов, Ю. Н., Ноздрев, В. Ф., Соболев, В. Д. и Султанов, А. М., *Акуст. Ж.*, **2** (1956), 118.
- [9] Бергман, Л., *Ультразвук и его применение в науке и технике*. (Москова, 1956).
- [10] Kurtze, G. and Tamm, K., *Acustica*, **3**(1953), 33.
- [11] Beyer, R. T. and Smith, M. C., *JASA*, **18**(1946), 242.
- [12] Seki, H., Grauto, A. and Truell, R., *JASA*, **28**(1956), 230.
- [13] Herzfeld, K. F. and Litovitz, T. A., *Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves* (Academic Press 1959).
- [14] Tabuchi, D., *J. Chem. Phys.*, **28**(1958), 1014.
- [15] Thompson, H. W. and Torkington, P., *J. Chem. Soc.*, (1945), 640.
- [16] Piercy, J. E., *JASA*, **33**(1961), 198.

ABSORPTION OF ULTRASONIC WAVES IN ETHYL AND METHYL ACETATES^{*}

WEI YUNG-CHIO, CHANG SHU-I

(Physics Department, Nanking University)

ABSTRACT

The much discussed and controversial problem¹⁾ of ultrasonic absorption in ethyl and methyl acetates has been further investigated experimentally by the method of optical diffraction²⁾ in progressive ultrasonic waves. In designing the equipment and throughout the measurement, special cares have been taken for the plane progressive nature of the ultrasonic field in the liquid trough, the elimination of stray light effect so that the receiver (a photomultiplier with preamplifier and a frequency analyzer connected in series) could respond with precision the relative light intensity of the first diffracted maxima at different stations along the ultrasonic beam, etc. Automatic recordings of sound absorption coefficients were made possible by the sound level recorder synchronized with the motion of the liquid trough. Several standard liquids have been tested; the absorption coefficients thus obtained agree well with commonly accepted values.

For both acetates, measurements were made in the frequency range of 3–30 Mc. at 20°C.

For ethyl acetate the results showed that within the experimental error (which was estimated to be about 5%) the observed absorption curve fits well the theoretical one predicted by the phenomenological relaxation theory and the frequency of relaxation occurs at approximately 12 Mc. Repetitious measurements also showed the lack of dependence of impurities on the relaxation frequency.

The relaxation frequency for methyl acetate was found to be about 7 Mc. This once more confirms the theory and thus supports the findings of those³⁾ who argued that a lower relaxation frequency found by some other investigators was spurious.

For the relaxational mechanism, the authors agree to that due to rotational isomerism first proposed by Karpovich⁴⁾.

^{*}) A summary from a previous work (see Chang Shu-I, *Acta Universitatis Nankinensis* 1959, No. 4) and its Continuation Presented at the Acoustical Conference held at Nanking University, May, 1960.

1) For investigations in ethyl acetate, more than 20 Papers have been published. Owing to the differences of observed data, different explanations have been proposed for the relaxation mechanisms, e.g., there were special Sessions for the discussion of this problem at the All Union Acoustical Conference of U. S. S. R. 1958, But, to the present authors, it is about the time to draw conclusion.

2) Kurtze, G. and Tamm. K., *Acustica*, **3**(1953), 33.

3) See, for instance, Михайлов, И. Г., *Акуст. Ж.*, **4** (1958), 199.

4) Karpovich, J., *J. Chem. Phys.* **22**(1954), 1767.