

КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЖИДКОСТЕЙ

П. Дебай¹⁾

В настоящее время еще широко распространено мнение, что жидкость можно рассматривать как конденсированный газ. Однако нельзя забывать, что жидкость может не только испаряться, но и затвердевать, и потому зачастую целесообразно рассматривать жидкость как состояние материи, уже значительно приблизившееся к кристаллическому состоянию.

Мы знаем, что атомная теплоемкость одноатомного газа равна 3 кал.; для твердого тела она равна приблизительно 6 кал. Атомы идеального газа обладают только кинетической энергией; для атомов твердого тела добавочные 3 кал. приходятся на потенциальную энергию. Теплоемкость одноатомных жидкостей близка к теплоемкости твердого тела. Так например, жидкая ртуть при 0° имеет атомную теплоемкость $C_p = 6,72$; если мы приведем эту величину к постоянному объему, то получим $C_p = 5,90$. В качестве второго примера можно привести аргон, который ведет себя аналогичным образом. Жидкий аргон вблизи своей точки кипения при постоянном давлении обладает атомной теплоемкостью $C_p = 10,5$. Но, как показали А. Эйкен и П. Гаук, его теплоемкость, приведенная к постоянному объему, равна $C_p = 5,50$. Таким образом теплоемкости одноатомных жидкостей почти достигают значения 6 кал. На основании этого мы можем заключить, что атомы в одноатомных жидкостях обладают значительной средней потенциальной энергией, и потому поведение их не должно значительно отличаться от поведения атомов в твердых телах.

В газах мы представляем себе атомы движущимися от одного столкновения до другого по прямым линиям и считаем, что в эти промежутки времени атомы обладают только кинетической энергией. Потенциальная энергия проявляется лишь в момент самого столкновения. Напротив, в жидкостях, как и в твердом теле, каждый атом колеблется, и промежутки времени, когда преобладает кинетическая или потенциальная энергия атома, сравнимы по продолжительности. Тем не менее разница между твердым телом и жидкостью должна, конечно, в чем-нибудь проявиться. В жидкости атом совершает колебания около точки, которая сама в свою

¹⁾ P. Debye, Die Quasikristalline Struktur von Flüssigkeiten, Перев. Н. И. Поляковой и М. В. Волькенштейна.

очередь медленно и неравномерно, как при Броуновском движении, перемещается в жидкости. В кристалле, напротив, центр колебания атома неподвижен в пространстве, если не принимать во внимание явлений диффузии.

Как известно, для того чтобы опытным путем определить состояние движения атома в газе, достаточно наблюдать распределение энергии в линиях спектра излучения. Вполне мыслимо провести принципиально совершенно аналогичный опыт в рассеянном свете. Чисто монохроматический свет после рассеяния одноатомным газом должен был бы обладать распределением интенсивности, изображаемым кривой Гаусса. Согласно принципу Доплера при рассеянии от движущихся атомов должно иметь место изменение длины волны света, и в результате мы получаем распределение интенсивности, которое представляет собой отображение распределения скоростей атомов. Порядок величины полученных значений половиной ширины спектральных линий определяется отношением скорости молекул к скорости света, и потому расширение всегда очень незначительно. Однако для наблюдаемого эффекта рассеяния характерно, что расширение зависит также и от направления наблюдения, а именно расчет показывает, что ширина линий пропорциональна $\sin \frac{\vartheta}{2}$, где ϑ — угол между первичным и вторичным лучом. Существенно, что в газе мы имеем дело с расширением первоначальной спектральной линии, а не с расщеплением ее на компоненты.

Бриллюэн рассматривает вопрос о рассеянии света от идеального твердого тела. В этом случае каждый атом в своем движении упруго связан с соседними атомами, и потому состояние движения атома можно рассматривать как наложение колебаний, каждое из которых в отдельности принадлежит упругой волне. Эти волны проходят через тело по всем направлениям, и частоты их заполняют целую полосу волновых чисел от 0 до некоторой предельной частоты. Это представление оказалось вполне целесообразным для вычисления удельной теплоемкости, оно дает T^3 -закон для низких температур и было положено Бриллюэном в основу его расчета рассеяния¹⁾. Бриллюэн приходит к выводу, что рассеяние в таком твердом теле можно рассматривать как брэгговское отражение от тепловых волн. Для такого отражения имеют значение лишь волны, фронт которых ориентирован таким образом, что падающий и рассеянный луч можно рассматривать как луч, падающий и отраженный от фронта в смысле лучевой оптики. Но существует множество упругих волн, различающихся между собой длинами волн. В этом отношении свету также предоставлен лишь ограниченный выбор, а именно: для рассеяния света под рассматриваемым углом имеют значение лишь упругие волны, обладающие такой длиной λ , что световые лучи, отраженные от плоскостей равной фазы, обла-

¹⁾ Независимо от Бриллюэна аналогичные соображения были высказаны Л. И. Мандельштамом. Ред.

дают разностью хода, равной как раз длине световой волны λ и усиливая друг друга, создают интерференционный максимум. На этом основании выше мы говорили о брэгговском отражении. Условие возможности отражения имеет вид

$$2\Lambda \sin \frac{\theta}{2} = \lambda. \quad (1)$$

В рассматриваемом нами специальном случае можно говорить лишь о разности хода λ , а не 2λ , 3λ и т. д. Расчеты Бриллюэна подтвердили известный и ранее факт, что в случае синусоидального распределения рассеивающей массы получается отражение (или дифракция) лишь первого порядка, а интенсивности всех высших порядков исчезают. Поэтому можно сказать, что рассеяние под углом θ к первоначальному направлению света дает меру интенсивности тех тепловых упругих волн, длина которых связана соотношением (1) с длиной волны падающего света. Таким образом наблюдения в направлениях от $\theta = 0$ до $\theta = \pi$ могут покрыть область длин волн от $\Lambda = \infty$ до $\Lambda = \frac{\lambda}{2}$. Длина волны $\frac{\lambda}{2}$ обычного видимого света примерно в 1000 раз больше, чем расстояние между атомами, которое в свою очередь есть величина того же порядка, что и предельная длина волны упругого спектра; отсюда видно, что для рассеяния света может иметь значение лишь очень небольшая часть всех возможных тепловых волн, а именно: лишь упругие волны с достаточно малыми частотами. Согласно вычислениям Бриллюэна иные соотношения можно получить, только взяв рентгеновские лучи вместо видимого света; Бриллюэн делает в своей работе попытку предсказать на основе своих вычислений некоторые результаты и для этого случая.

Одна деталь в вычислениях Бриллюэна имеет для нас особое значение. Тепловые волны избранного направления и длины, вызывающие рассеяние света, могут идти в двух взаимно противоположных направлениях со скоростью звука. Вследствие этого появится изменение частоты света в духе эффекта Допплера. Вместо первоначальной частоты света ν_0 в рассеянном свете будут теперь содержаться 2 частоты ν_1 , вычисленные по формуле

$$\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} = \pm 2n \frac{q}{c} \sin \frac{\theta}{2}. \quad (2)$$

Здесь n — показатель преломления, $\frac{c}{n}$ — фазовая скорость света и q — скорость звука.

Эффект рассеяния будет теперь совершенно иной, чем в газах. Вместо расширения первоначальной спектральной линии согласно вычислениям Бриллюэна должно иметь место ее дублетное расщепление. Расщепление это очень невелико. Если мы примем, что порядок величины скорости звука соответствует 1000 м/сек, то

максимальное расщепление (для $\theta = \pi$) будет порядка $0,1 \text{ \AA}$ при длине волны 5000 \AA .

После того как мы установили, что имеется качественное различие в поведении газа и твердого тела в области рассеяния, было бы интересно экспериментально исследовать промежуточную область, а именно жидкости. В последние годы подобные опыты ставились сначала Гроссом, а затем Раппом. Эти опыты выяснили поведение жидкостей в рассматриваемом случае, и позднее исследование индийской школы во главе с Раманом лишь подтвердили результаты, полученные ранее.

В жидкостях, как и в твердых телах, согласно теории Бриллюэна происходит расщепление первоначальной спектральной линии. Величина расщепления может быть вычислена по формуле (2). Но возникновение дублета, вообще говоря, не подтверждается. Мы получаем триплет, средняя линия которого представляет собою неизменную частоту ν_0 , а обе внешние линии, очевидно, представляют собой то, что надо было бы ожидать согласно расчету для твердого тела.

Но совершенно очевидно, что между жидкостью и идеальным твердым телом должно все же существовать большее различие. С другой стороны, поскольку в жидкости наблюдается расщепление, а не расширение, мы должны заключить, что для описания поведения жидкости при рассеянии за исходный пункт целесообразно принять не газ, а твердое тело. Идеальное твердое тело характеризуется тем, что его потенциальная энергия может быть представлена в виде квадратичной функции смещений атомов. Как известно, такая идеализация ведет к тому, что рассматриваемое тело не может испытывать теплового расширения, и потому его удельная теплоемкость при постоянном давлении C_p должна быть равна его теплоемкости при постоянном объеме C_v . Плачек в кратком сообщении привел свои результаты, согласно которым в жидкостях для интенсивности средней линии важна именно разность $C_p - C_v$. Обозначим интенсивность средней линии I_0 , а интенсивность одной из внешних компонент — I_a ; при этом должно выполняться соотношение.

$$\frac{I_0 + 2I_a}{2I_a} = \frac{C_p}{C_v}. \quad (3)$$

На основании опытов Раппа нельзя судить о правильности этого соотношения. Рапп ставил своей задачей получить максимальное расщепление и потому всегда наблюдал в направлении $\theta = \pi$, противоположном первоначальному направлению луча. Но именно в этом направлении особенно велика вероятность того, что к рассеянному свету будет добавляться побочный свет, и потому наблюдаемая интенсивность средней линии не будет интенсивностью, вызываемой исключительно процессом рассеяния. Поэтому Бирус поставил новые опыты по рассеянию света под прямым углом к первоначальному лучу. Эти опыты были опубликованы в *Physikalischen Zeitschrift*. Бирус нашел, что для толуола полностью

линейно-поляризованная часть света, рассеянного под углом 90° и вызываемая флуктуациями плотности, дает следующее распределение интенсивности трех триплетных линий $5:4 \pm 0,5:5$. Поскольку для толуола $\frac{C_p}{C_v} = 1,364$, согласно формуле (3) следовало ожидать отношения интенсивностей $5:3,64:5$. Правильность результатов, полученных Плачеком, особенно ярко подтверждается рассеянием для воды. Вода обладает максимальной плотностью при 4° ; при температуре, близкой к 4° , C_p и C_v почти равны между собой. В этом случае согласно формуле (3) средняя линия вообще не должна появиться. Вода представляет известные трудности для проведения опытов по рассеянию, так как рассеивающая способность ее очень невелика. Однако Бирусу удалось получить хорошие снимки (при продолжительности экспозиции от 2 до 4 дней), и он пришел к заключению, что средняя линия действительно отсутствует.

В целом мы можем утверждать следующее.

Расщепление доказывает, что движение молекулы в жидкости совершенно так же, как и в твердом теле, тесно связано с движением соседних молекул.

После того как эксперименты по рассеянию видимого света помогли окончательно выяснить вопрос о движении молекул, стало возможным изучение вопроса о среднем относительном положении молекул и можно было попытаться найти в этой области некоторые закономерности. Для этой цели можно также воспользоваться экспериментами по рассеянию, только в данном случае надо ставить эти эксперименты не с видимым светом, а с рентгеновскими лучами, длина волн которых по порядку величины соответствует деталям исследуемой структуры.

Прежде чем приступить к исследованию поставленной задачи, необходимо определить рассеивающую способность отдельных молекул. Особенно просто идет кривая интенсивности рассеяния (как функция угла с первоначальным направлением) для атомов. Опыты, поставленные с одноатомными газами, показывают непрерывное падение интенсивности рассеяния по мере увеличения угла, но все же в окрестности 90° имеется максимум или наемк на таковой. Этот последний эффект связан с обусловленной рассеянием поляризацией, которая является полной в направлении, перпендикулярном первоначальному лучу. Вследствие этого всякая функция рассеяния, соответствующая естественному неполяризованному первичному излучению, всегда содержит коэффициент $\frac{1 + \cos^2 \theta}{2}$ (где θ — угол с направлением первоначального луча). В дальнейшем, говоря о кривых рассеяния, мы будем подразумевать, что эффект поляризации в них уже учтен для неполяризованного первичного излучения путем умножения значений интенсивности на обратные величины вышеприведенного коэффициента).

Если мы обратимся теперь к рассеянию в жидкостях и снова ограничимся лишь одноатомными жидкостями, то получим не плав-

ную кривую, характерную для одного атома, а кривую с целой последовательностью широких, но ясно выраженных максимумов. Это впервые наблюдалось Дебаем и Шерером.

Эти максимумы, без сомнения, вызываются закономерностями во взаимном расположении центров атомов. Закономерности эти можно качественно описать следующим образом. Будем наблюдать из центра атома, совершая вместе с ним его колебания, центр какого-либо другого атома. Тогда можно будет говорить о вероятности того, что расстояние между центрами r лежит между r и $r + dr$. Если не существует никакой закономерности, то эта вероятность будет просто пропорциональна $4\pi r^2 dr$. Всякая закономерность должна характеризоваться тем, что появляется еще коэффициент плотности $D(r)$, так что вероятность принимает вид $4\pi r^2 D(r) dr$. Таким образом задача заключается в том, чтобы из расположения и величины максимумов кривой интенсивности, наблюдаемой как функция угла рассеяния θ , вывести коэффициент плотности D как функцию r . Для этого существует один математический строго обоснованный способ, который впервые был предложен Принсом и Цернике и впервые был применен Менке для случая рассеяния в жидкой ртути. Оказывается, что D обращается в нуль для очень малых расстояний, так как атомы не могут проникнуть один в другой. Далее оказывается, что коэффициент плотности для некоторых расстояний дает максимумы, и эти максимумы становятся все менее четкими по мере возрастания r . Таким образом в жидкости некоторые расстояния между атомами являются предпочтительными, другие, промежуточные, избегаются. Этот результат позволяет нам считать, что расположение атомов в одноатомной жидкости является квазикристаллическим, и мы можем установить следующее.

Характер интерференции рентгеновских лучей в жидкостях показывает, что в жидкостях также существуют закономерности в расположении атомов, весьма близкие к закономерностям, которые наблюдаются в твердых кристаллах.

Если отдельными частицами будут не атомы, а молекулы, то картина несколько усложнится вследствие того, что отдельная молекула сама может дать хорошо заметные максимумы волны на кривой интенсивности. Эти максимумы будут вызываться интерференцией между собой рассеянных лучей, исходящих из отдельных атомов одной и той же молекулы. Опыты, проведенные с многоатомными газами в рентгеновских и электронных лучах, вполне подтвердили это обстоятельство. В то же время все опыты, проведенные с молекулярными жидкостями, показали, что в этом случае, как и для одноатомных жидкостей, появляются новые добавочные максимумы интерференции, вызванные плотной упаковкой молекул, и потому здесь также имеется определенная пространственная система расположения атомов. Однако в настоящее время мы не в состоянии во всех деталях однозначно определить взаимное расположение молекул по наблюдаемой кривой интенсивности. Именно, структура не может быть представлена как функция плотности от

одного параметра, так как для данного расстояния r будет иметь значение также пространственное направление оси молекулы. Очевидно, что по кривой интенсивности, которая является функцией от одного параметра (угла рассеяния), нельзя однозначно определить искомый коэффициент плотности как функцию многих параметров. Несмотря на это, можно попытаться по снимкам сделать некоторые выводы о взаимном расположении молекул. Стюарт, которому мы обязаны целым рядом экспериментов в этой области и который всегда указывал на большую важность изучения структуры жидкостей, приходит к заключению, что, например, молекулы, вытянутые в длину, обнаруживают резко выраженную тенденцию к параллельному расположению, примерно как гвозди в мешке.

Повидимому, структуры жидкостей могут дать ключ к пониманию одного замечательного явления, наблюдавшегося в ультразвуковых волнах. Было показано, что в жидкостях ультразвуковые волны поглощаются весьма различно и что поглощение больше, часто даже гораздо больше, чем этого можно было бы ожидать на основании известной величины вязкости. В этом случае, в полном согласии с одним замечанием Бернала можно считать, что структура жидкости соответствует определенное время релаксации. Можно попытаться объяснить это следующим образом. При сжатии жидкости с необходимостью должна измениться также и ранее рассмотренная нами функция плотности, определяющая собой среднее взаимное расположение молекул. Но поскольку это изменение требует времени, реакция будет протекать различно, в зависимости от того, происходит ли сжатие быстро или медленно. Если мы обозначим через s отклонение плотности ρ от ее равновесного значения ρ_0 , то можно представить давление P выражением

$$P = \frac{1}{\chi} \left(s + \tau \frac{\partial s}{\partial t} \right),$$

где χ — сжимаемость и τ — время релаксации. При помощи классических уравнений гидродинамики мы получим в этом случае, что интенсивность плоских звуковых волн, распространяющихся со скоростью q в направлении оси X , уменьшается как $e^{-\alpha X}$, причем коэффициент поглощения α для не слишком высоких частот вычисляется по формуле

$$\alpha = \frac{\omega^2}{q} (\tau_r + \tau).$$

Время релаксации τ_r обычно определяется внутренним трением и равно $\tau_r = \frac{4}{3} \mu \chi$, где μ — постоянная внутреннего трения. Порядок величины этого промежутка времени равен 10^{-12} сек. Но сюда добавляется еще величина, происходящая от релаксации структуры и пропорциональная τ . Пусть, например, как это и бывает, поглощение в 100 раз больше, чем этого можно было бы ожидать, исходя из значений вязкости, тогда следовало бы принять τ по-

рядка 10^{-10} сек. Замечательно, и вероятно не случайно, что величину того же порядка мы имеем при дисперсии и абсорбции электрических волн в нормальных полярных жидкостях, что, как известно, объясняется релаксацией расположения дипольных осей.

Мы сейчас же увидим, каков свойство жидкостей является наиболее важным для рассеяния рентгеновских лучей, и что именно мы всегда можем однозначно определить из опытов по интерференции, если вспомним, что когерентное рассеянное излучение, исходящее из элемента объема, определяется плотностью электронов в данном элементе объема. Рассмотрим пространственно неподвижный элемент объема. В нем плотность электронов будет с течением времени меняться вследствие движения молекул. Мы можем говорить о средней по времени плотности ρ_0 и о флюктуациях δ этой плотности. Обозначим эти флюктуации в двух пространственно неподвижных элементах объема dV_1 , и dV_2 , находящихся на расстоянии r друг от друга, через δ_1 и δ_2 . Можно показать, что функция плотности, определяющая собой возникновение интерференции, является мерой для среднего по времени значения произведения $\delta_1\delta_2$. Очевидно, что вследствие изотропности жидкости $\delta_1\delta_2$ может зависеть лишь от расстояния r выбранных элементов объема. Если бы δ_1 и δ_2 были совершенно независимы друг от друга, то мы имели бы $\overline{\delta_1\delta_2} = 0$. Однако в действительности это условие не выполняется, с одной стороны, вследствие молекулярной структуры, с другой стороны, вследствие структуры жидкости. Это условие тем меньше выполняется, чем меньше r . При помощи предложенного Принсом и Цернике интегрального обращения (Integralumkehrung) среднее $\delta_1\delta_2$ всегда может быть однозначно выведено как функция r по наблюдаемой кривой интенсивности. Однако без введения некоторого произвола, исходя из полученного результата, нельзя приобрести дальнейшие сведения о положении и ориентации молекул, которые определяют флюктуации δ благодаря движению своих центров тяжести и вращению. В остальном при всех этих рассуждениях нельзя забывать, что когерентное рассеянное излучение всегда сопровождается некоторым количеством некогерентного рассеянного излучения. Это последнее излучение представляет собой фон, который должен быть исключен в первую очередь.

Такое рассмотрение побуждает искать другие методы, при помощи которых можно было бы определить взаимное расположение молекул в жидкости. Поскольку мы имеем дело с вращением молекул, естественно было бы обратиться к опытам, в которых ориентация изменяется под внешним воздействием. Из таких опытов прежде всего следует назвать измерение диэлектрической постоянной в жидкостях с полярными молекулами, которые обязаны своим диэлектрическим действием, главным образом, создаваемому полем частичному параллельному расположению дипольных осей. Наряду с этим следует отметить измерение электрического двойного преломления, которое возникает также в молекулах без начально дипольного момента, если имеется достаточное различие, поляри-

зуемости молекул в различных направлениях. В этом случае статическое поле может создать параллельное расположение осей наибольшей поляризуемости молекул.

Путем измерения температурной зависимости диэлектрической постоянной газов можно определить дипольный момент молекулы; путем измерения Керр-эффекта в газах можно найти эллипсоид поляризуемости молекулы. Если, исходя из этих измерений, мы попытаемся по обычным формулам предсказать диэлектрическую постоянную или константу Керра газов, сконденсированных в жидкость, то получим, вообще говоря, слишком большие значения. В этом случае мыслимы две возможности. Либо дипольный момент и одновременно разность поляризуемостей молекулы в различных направлениях уменьшаются, т. е. структура молекулы в жидкости отлична от структуры газовой молекулы, либо жидкость тормозит вращение молекулы, мешает ей установиться в нужном направлении под действием поля. Ряд обстоятельств указывает на то, что правильным является второе предположение. Это снова приводит к аналогии жидкости с твердыми кристаллами; потенциальная энергия возрастает не только при смещении молекул, но и при их вращении.

Поставив своей задачей охарактеризовать противодействие вращению с количественной стороны, хотя бы в грубом приближении, я сделал при расчете расположения дипольных осей при действии внешнего электрического поля F следующее предположение. Дипольные оси молекул жидкости не вращаются в пространстве свободно, как у газов, а требуют энергии $E \cos \theta$ для поворота на угол θ относительно оси, определяемой молекулярным действием их окружения. В этом предположении мы получаем, что средний момент молекулы с дипольным моментом μ в направлении силы поля F , не равен $\frac{\mu F}{3kT}$, как для газов, а отличается от этой величины коэффициентом R . Этот коэффициент представляет собой функцию отношения $\frac{E}{kT}$ и вычисляется из формулы

$$R = 1 - L^2 \left(\frac{E}{kT} \right),$$

где $L(x)$ есть функция Ланжевена: $L(x) = \coth x - \frac{1}{x}$. Так например, в жидкой воде вычисленная по формуле Клаузиуса — Мосотти дипольная часть молекулярной поляризации составляет лишь $\frac{1}{5}$ того значения, которое можно ожидать, исходя из величины дипольного момента. Этому соответствует энергия связи около $E = 10 kT$. Это значит, что в такой жидкости вращательное движение молекул гораздо более похоже на колебания около медленно перемещающейся оси, чем на свободное вращение.

Чтобы установить, является ли такая оценка энергии связи близкой к действительности, были сделаны попытки при помощи торможения объяснить факт, что наблюдаемый эффект насыщения

в жидкостях часто оказывается гораздо меньше, чем этого следовало бы ожидать на основании обычных формул. Так например, согласно измерениям Мальша диэлектрическая постоянная воды, измеренная после наложения сильного электрического поля одновременно с переменным полем малых амплитуд, значительно уменьшилась. Относительное понижение (пропорциональное квадрату силы постоянного поля) оказалось в 3500 раз меньше вычисленного. Новое вычисление на этот раз с учетом энергии противодействия, показывает, что эффект для свободно вращающихся молекул должен вычисляться с учетом некоторого коэффициента, который для больших значений $\frac{E}{kT}$ равен $3\left(\frac{kT}{E}\right)^4$. Это соответствует при $E = 10 kT$ уменьшению эффекта на величину, в 3300 раз меньшую, что приближается к результатам эксперимента.

Таким образом привлечение наблюдений диэлектрической поляризации дает возможность на основании таких грубых предположений, как сформулированные выше, получить сведения относительно торможения вращения и соответствующих сил.

Аналогичные результаты мы получаем при изучении Керр-эффекта, и новые опыты и расчеты, проведенные Раммом, заставляют предполагать, что при электрической дисперсии и абсорбции противодействие свободному вращению также играет важную роль. Но даже отвлекаясь от количественных данных, мы можем с уверенностью утверждать, что и в отношении вращения молекулы жидкости обнаруживают большое сходство с твердыми кристаллами.
