

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ПОГЛОЩЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН В ЖИДКОСТЯХ И МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МЕХАНИЗМ ОБЪЁМНОЙ ВЯЗКОСТИ

И. Г. Михайлов и В. А. Соловьёв

ВВЕДЕНИЕ

Многочисленными экспериментальными исследованиями поглощения ультразвуковых волн в жидкостях, произведёнными за последние годы, было найдено, что у большинства жидкостей измеренный коэффициент поглощения намного превышает вычисленный из гидродинамической теории Стокса-Кирхгофа.

В настоящее время можно считать установленным, что эта «сверхстоксовая» часть поглощения вызывается потерями, возникающими при сжатии, т. е. объёмной вязкостью.

Простых и непосредственных методов измерения объёмной вязкости не существует. Поэтому измерение поглощения ультразвуковых волн является пока единственным методом измерения этой вязкости*). В противоположность обычной сдвиговой вязкости объёмная вязкость ещё очень мало изучена. Объясняется это тем, что ультразвуковые методы начали применяться сравнительно недавно и пока ещё отличаются относительной сложностью, ограничивающей их широкое распространение. Тем не менее имеющиеся уже экспериментальные и теоретические исследования указывают на то, что существование объёмной вязкости связано с рядом молекулярных процессов, представляющих значительный интерес с точки зрения существующих теорий жидкого состояния.

В предлагаемой статье даётся обзор ряда работ, касающихся выяснения молекулярного механизма объёмной вязкости.

Количество экспериментальных и теоретических работ по сверхстоксовому поглощению ультразвуковых волн весьма велико. Мы не стремились дать исчерпывающего обзора этих работ, а рассмотрели только те из них, которые представляли наибольший интерес с точки зрения выяснения молекулярного механизма объёмной вязкости.

*) Если не считать опубликованного недавно метода измерения объёмной вязкости с помощью акустического ветра¹.

Недавно была опубликована обзорная статья Маркхэма и др.², в ней подробно обсуждаются различные феноменологические теории релаксационных процессов. Эта статья содержит довольно полный указатель литературы и её можно использовать для дополнительного ознакомления с вопросом о поглощении звука в жидкостях.

§ 1. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ

Уравнение движения частиц жидкости при распространении плоской звуковой волны имеет вид:

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = - \frac{\partial p}{\partial x}, \quad (1)$$

где ρ — плотность жидкости, u — смещение частиц жидкости, p — давление. Для решения этого уравнения в него необходимо подставить явное выражение давления как функции плотности. Если жидкость идеальная, то при малых амплитудах звука

$$p = p_0 + \frac{\partial p}{\partial \rho} \Delta \rho = p_0 + \frac{\partial p}{\partial \rho} \rho \Delta s, \quad (2)$$

где p_0 — равновесное гидростатическое давление, а $s = \frac{\Delta p}{\rho} = - \frac{\partial u}{\partial x}$ — деформация (сжатие). Производную $\frac{\partial p}{\partial \rho}$ следует вычислять при постоянной энтропии, так как процесс распространения звука при обычно применяемых звуковых и ультразвуковых частотах является в первом приближении адиабатическим.

Взяв от (2) производную по x и подставив в (1), получим обычное волновое уравнение

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = K \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \quad (3)$$

где $K = \rho \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_S$ — адиабатический модуль сжатия.

При гармоническом процессе решение уравнения (3) будет:

$$u = u_0 e^{i\omega \left(t - \frac{x}{a} \right)},$$

где ω — частота и

$$a = \sqrt{\frac{K}{\rho}} \quad (4)$$

— скорость звука.

Уравнение (3) описывает незатухающую волну. Затухание звука вызывается вязкостью и теплопроводностью среды. Теплопроводность жидкостей играет относительно малую роль, поэтому в дальнейшем, при изучении поглощения звука, мы ограничимся только учётом вязкости.

С учётом вязкости уравнение (2) принимает вид:

$$p = p_0 + Ks + \left(\eta + \frac{4}{3} \mu \right) \frac{\partial s}{\partial t}, \quad (5)$$

где μ — обычная сдвиговая вязкость, а η — так называемая объёмная вязкость, определяющая ту часть давления, которая зависит от скорости всестороннего сжатия. В плоской звуковой волне происходит не всесторонняя, а односторонняя деформация сжатия, включающая в себя также и сдвиг. Именно поэтому в формулу (5) входит, кроме объёмной, также и сдвиговая вязкость.

При обычных гидродинамических расчётах (вязкое течение) полагают $\eta = 0$. Стокс высказал предположение, что и при изучении распространения звука можно не учитывать влияния объёмной вязкости.

Вопрос о справедливости гипотезы Стокса неоднократно обсуждался в литературе. Лишь в 1937 г. Л. И. Мандельштам и М. А. Леонтович⁸ подвергли этот вопрос обстоятельному исследованию. Ими было указано на необходимость учёта объёмной вязкости при изучении поглощения звука, а также установлена связь объёмной вязкости с релаксационными процессами в многоатомных газах и жидкостях *).

Подставляя (5) в уравнение (1), мы получим волновое уравнение, решением которого будет уже затухающая волна:

$$u = u_0 e^{i\omega \left(t - \frac{x}{a} \right) - \alpha x}, \quad (6)$$

где α — амплитудный коэффициент затухания.

Для удобства дальнейших вычислений можно ввести оператор

$$\mathcal{K} = K + \left(\eta + \frac{4}{3} \mu \right) \frac{\partial}{\partial t} = K + \eta' \frac{\partial}{\partial t},$$

где η' — «эффективная» вязкость. Подстановкой этого оператора волновое уравнение для случая затухающей волны приводится к виду (3).

При гармоническом процессе надо заменить $\frac{\partial}{\partial t}$ на $i\omega$. Тогда вместо K в уравнение (3) войдёт $\mathcal{K} = K + i\omega\eta'$. При этом скорость звука окажется комплексной:

$$\tilde{a} = \sqrt{\frac{\mathcal{K}}{\rho}},$$

*) Иностранные авторы при введении объёмной вязкости ссылаются обычно на Тисса⁴, который в 1942 г. опубликовал работу, в значительной части подозрительно напоминающую статью Мандельштама и Леонтовича. Впрочем, следует отметить, что работа Тисса отличается гораздо меньшей строгостью и полнотой выводов.

причём

$$\alpha = \frac{1}{\operatorname{Re}\left(\frac{1}{\tilde{a}}\right)} \quad \text{и} \quad \alpha = \operatorname{Im}\left(\frac{\omega}{\tilde{a}}\right).$$

Подставляя выражение для комплексной скорости, имеем:

$$\begin{aligned} a &= \sqrt{\frac{K}{\rho}} \cdot \sqrt{\frac{2(1 + \omega^2 \eta'^2 / K^2) (\sqrt{1 + \omega^2 \eta'^2 / K^2} - 1)}{\omega^2 \eta'^2 / K^2}}, \\ \alpha &= \omega \sqrt{\frac{\rho}{K}} \cdot \sqrt{\frac{\sqrt{1 + \omega^2 \eta'^2 / K^2} - 1}{2(1 + \omega^2 \eta'^2 / K^2)}}. \end{aligned} \quad (7)$$

Если $\omega \eta' \ll K$, получим, сохраняя члены не выше первого порядка малости,

$$a = \sqrt{\frac{K}{\rho}} \quad \text{и} \quad \alpha = \frac{\omega^2 \eta'}{2\rho a^3}. \quad (8)$$

При учёте более высоких степеней $\frac{\omega \eta'}{K}$ получается дисперсия скорости и α уже не пропорционально ω^2 . П. А. Бажулин и М. А. Леонтович⁵ указали, что при больших значениях $\frac{\omega \eta'}{K}$ формулами (7) надо пользоваться с осторожностью. Условие $\omega \eta' \cong K$ соответствует очень большому поглощению на длину волны (при $\omega \eta' = K$, $\alpha \lambda \cong 2,5$). Для газов в этой области частот уравнения гидродинамики вообще становятся неприменимыми, так как длина волны оказывается сравнимой с длиной свободного пробега молекул. В жидкостях и в аморфных твёрдых телах эти уравнения обычно применяются и тогда, когда $\frac{\omega \eta'}{K}$ сравнимо с единицей. Однако нельзя забывать, что они основаны на термодинамических соотношениях, относящихся к равновесным процессам. Между тем при большом затухании, т. е. при больших потерях энергии, указанные термодинамические соотношения применять нельзя. Кроме того, при учёте членов второго порядка относительно $\frac{\omega \eta'}{K}$ следует одновременно учесть также и возможные отклонения от пропорциональной зависимости между вязким напряжением и скоростью деформации. Конечно, даже в случаях очень вязких жидкостей, когда $\omega \eta'$ сравнимо с K , зависимость вязких сил от скорости деформации может быть линейной (или почти линейной); в таком случае это последнее возражение отпадает. Но вопрос о линейности уравнений вязкого трения может быть решён только на опыте. Сама же по себе гидродинамика не претендует на более точное описание, чем даётя фор-

мулами (8). Вычисление следующих приближений всегда может дать ошибку такого же порядка, как полученная поправка.

В изложенной выше форме теория поглощения звука была разработана ещё Стоксом. Однако он ошибочно считал, что при изучении распространения звука, так же как и при решении обычных гидродинамических задач, объёмную вязкость можно положить равной нулю. Таким образом коэффициент поглощения по Стоксу равен

$$\alpha = \frac{2\omega^2\eta}{3\rho a^3}. \quad (9)$$

Однако теория Стокса, как известно, не удовлетворяет экспериментальным данным. Поглощение в многоатомных газах и жидкостях оказывается, как правило, больше вычисленного по формуле (9). Кроме того, в ряде газов и жидкостей наблюдалась неквадратичная зависимость поглощения от частоты и дисперсия. Для объяснения этих явлений было введено предположение, что установление термодинамического равновесия происходит сравнительно медленно, что и приводит к избыточному поглощению.

В качестве такого релаксационного процесса Эйнштейн⁶ рассматривал установление химического равновесия в частично диссоциированном газе. Кнезер⁷ рассматривал установление равновесного распределения энергии между внешними и внутренними степенями свободы в многоатомном газе.

Затем Мандельштам и Леонтович⁸ дали общую термодинамическую теорию релаксационных процессов, применимую как к газам, так и к жидкостям. Они показали также, что эти процессы могут быть учтены введением релаксирующей объёмной вязкости. Позже Кнезер¹⁰ опубликовал теорию, по существу тождественную теории Мандельштама и Леонтовича. Его работа отличается только тем, что он не дал явного термодинамического выражения для входящих в уравнения параметров и поэтому его теория совершенно непригодна для конкретных расчётов. Характерно, что хотя Кнезер имел в виду только релаксацию установления равновесного распределения энергии (и химического равновесия при диссоциации), он не смог указать никакого пути для вычисления параметров своих уравнений из молекулярных соображений.

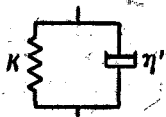
Основываясь на общих результатах релаксационной теории, можно чисто феноменологически, не вдаваясь в рассмотрение молекулярного механизма, исследовать влияние релаксационных процессов на распространение звука. Развитие общей феноменологической теории в основном было выполнено М. А. Исаковичем⁸ и Я. И. Френкелем и Ю. Н. Образцовым⁹.

Макроскопически релаксация проявляется в том, что, например, деформация может складываться из мгновенной и запаздывающей, происходящей с конечной скоростью. Здесь возможны различные

комбинации «упругих» и «вязких» членов в уравнении, связывающем напряжение и деформацию. При этом, однако, следует помнить, что такое комбинирование является чисто формальной операцией, и получающиеся уравнения должны быть обоснованы молекулярными соображениями.

Одну из простейших возможных комбинаций упругости и вязкости представляет уравнение (5), согласно которому напряжение $f = (p - p_0)$ складывается из упругой (Ks) и вязкой ($\eta' \dot{s}$) частей; последняя представляет собой силу внутреннего трения. Для наглядности подобные уравнения иллюстрируются моделями, состоящими из пружинок, жёсткость которых равна соответствующим модулям упругости, и поршней, коэффициенты трения которых равны соответствующим коэффициентам вязкости. Деформация такой модели будет описываться тем же дифференциальным уравнением, что и деформация нашей жидкости, если силу, действующую на модель, сопоставить с напряжением.

Уравнение (5) изображается параллельным включением пружины и поршня (рис. 1). На этом рисунке показано также поведение такой модели при постоянной нагрузке. Соответствующий этой модели оператор модуля сжатия имеет вид:



$$\mathcal{H} = K + \eta' \frac{\partial}{\partial t} = K \left(1 + r \frac{\partial}{\partial t} \right),$$

где $r = \frac{\eta'}{G}$ — время запаздывания — означает время, за которое деформация при постоянном напряжении достигает $\left(1 - \frac{1}{e}\right)$ своей равновесной величины.

Второй простейший способ комбинирования упругости и вязкости состоит в том, что деформация складывается из упругой (мгновенной) деформации и вязкого течения.

Такая деформация наблюдается у многих аморфных тел, которые являются твердыми при кратковременной нагрузке, но «текут» при длительной. Это относится также и к обычным мало вязким жидкостям, которые при достаточно быстром воздействии должны проявлять свойства твердого тела.

Модель такого упруго-вязкого тела была предложена Максвеллом. Она изображена на рис. 2, где показано также её поведение при постоянном напряжении и при постоянной деформации. Уравнение, описывающее такую деформацию, имеет вид:

$$\dot{s} = \frac{1}{G} \dot{f} + \frac{1}{\eta} f, \quad (10)$$

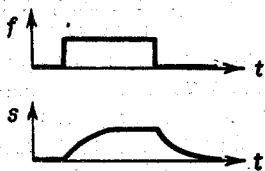


Рис. 1.

а оператор модуля $\mathcal{K} = \frac{\mu \frac{\partial}{\partial t}}{1 + \tau \frac{\partial}{\partial t}}$, где $\tau = \frac{\mu}{G}$ — время релаксации,

т. е. время, за которое напряжение при постоянной деформации спадает («релаксирует») до $\frac{1}{e}$ своей первоначальной величины.

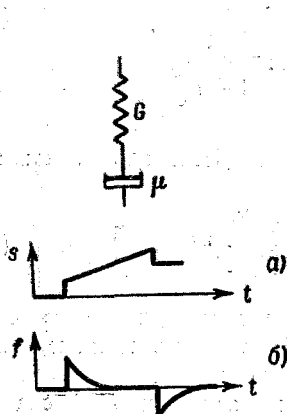


Рис. 2.

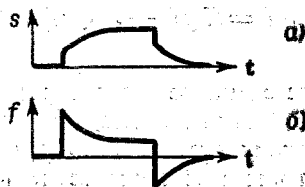
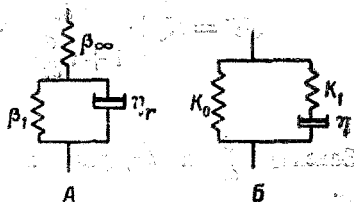


Рис. 3.

Это уравнение может относиться только к деформации сдвига, так как оно допускает неограниченное течение, которое, разумеется, невозможно в случае деформации всестороннего сжатия.

Далее, можно предположить, что деформация складывается из мгновенной (типа уравнения (2)) и запаздывающей (уравнение (5)). Тот же результат получится, если предположить, что напряжение складывается из равновесного (2) и релаксационного (10). Соответствующие модели изображены на рис. 3. Параметрами этих моделей являются: равновесный модуль K_0 и равновесная сжимаемость

$$\beta_0 = \frac{1}{K_0}; \text{ мгновенный модуль } K_\infty \text{ и мгновенная сжимаемость } \beta_\infty = \frac{1}{K_\infty};$$

релаксационный модуль $K_1 = K_\infty - K_0$ и запаздывающая сжимаемость $\beta_1 = \beta_0 - \beta_\infty$; релаксирующая вязкость η и «вязкость» (не

имеющая наглядного физического смысла) $\eta_r = \frac{K_\infty^2}{(K_\infty - K_0)^2} \eta$; вре-

мя релаксации $\tau = \frac{\eta}{K_1}$ и время запаздывания $r = \eta_r \beta_1 = \frac{K_\infty}{K_0}$ таковы

Релаксирующая вязкость η связана с временем запаздывания следующим соотношением: $\eta = \frac{\beta_1}{\beta_0^2} r$.

Деформация такой модели подчиняется уравнению

$$\dot{f} + \frac{1}{\tau} f = \frac{K_0}{\tau} s + K_{\infty} \dot{s}, \quad (11)$$

а оператор модуля объёмной упругости имеет вид:

$$\mathcal{K} = K_0 + \frac{\eta \frac{\partial}{\partial t}}{1 + \tau \frac{\partial}{\partial t}} = \frac{1}{\beta_{\infty} + \beta_1 \frac{1}{1 + r \frac{\partial}{\partial t}}}. \quad (12)$$

Заменяв $\frac{\partial}{\partial t}$ на $i\omega$, разложим его на вещественную и мнимую части:

$$\mathcal{K} = K(\omega) + i\omega\eta(\omega) = K_0 + \frac{K_1\omega^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2} + i\omega \frac{\eta}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (13)$$

Простейшая релаксационная теория, учитывающая только один релаксационный процесс, приводит, как будет показано ниже, именно к такому оператору модуля объёмной упругости.

Для вычисления скорости и поглощения звука к (13) следует прибавить ещё член, учитывающий сдвиговую вязкость, $-i\omega \frac{4}{3} \mu$. Подставляя в (7), получим выражение для скорости и поглощения звука. Если выполняется условие

$$\omega\eta'(\omega) = \omega\eta(\omega) + \frac{4}{3} \omega\mu \ll K(\omega),$$

то получим те же выражения, что и раньше (формула (8)), но теперь туда войдут модуль $K(\omega)$ и вязкость $\eta'(\omega)$, зависящие от частоты:

$$\left. \begin{aligned} a^2 &= \frac{1}{\rho} \left\{ K_0 + \frac{K_1\omega^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2} \right\}; \\ \alpha &= \frac{\omega^2}{2\rho a^3} \left\{ \frac{\eta}{1 + \omega^2\tau^2} + \frac{4}{3} \mu \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Легко видеть, что при $\omega\tau \cong 1$ наблюдается рост скорости и уменьшение величины $\frac{\alpha}{\omega^2}$ с частотой. При $\omega\tau \ll 1$ и $\omega\tau \gg 1$ $\frac{\alpha}{\omega^2}$ и a постоянны, но при $\omega\tau \ll 1$ $\frac{\alpha}{\omega^2}$ определяется величиной $\eta' = \eta + \frac{4}{3} \mu$, тогда как при $\omega\tau \gg 1$ $\frac{\alpha}{\omega^2} = \frac{2\mu}{3\rho a^3}$, т. е. имеет то значение, которое получается из теории Стокса. Таким образом, релаксацион-

ная теория даёт, по крайней мере, качественное объяснение указанным выше расхождениям между результатами классической гидродинамической теории и опытом.

В литературе часто встречаются выражения для «сверхстоксовой», т. е. зависящей от объёмной вязкости, части поглощения звука при низких частотах. Дадим выражения этой величины через параметры обеих моделей, изображённых на рис. 3:

$$\alpha_0 = \frac{\omega^2}{2a} \frac{K_\infty - K_0}{K_0} \tau = \frac{\omega^2}{2a} \frac{\beta_0 - \beta_\infty}{\beta_0} r. \quad (14')$$

Следует отметить, что дисперсия правильно описывается уравнением (14) только в том случае, когда $\omega^2 \tau^2 K_1 \ll K_0$. Если это условие не выполняется, то следует вычислять значение a из уравнения (7) с большей точностью, так как в этом случае члены вида $\omega^2 \eta'^2$ имеют тот же порядок величины, что и $\omega^2 \tau^2 K_1$, и их тоже необходимо учитывать. На это обстоятельство не всегда обращалось внимание *).

Феноменологическая релаксационная теория допускает и дальнейшие обобщения. Прежде всего следует учесть релаксацию сдвиговой вязкости, так как при достаточно быстром воздействии все жидкости должны проявлять сдвиговую упругость. Это обобщение можно провести параллельным подключением ещё одного максвелловского элемента к модели рис. 3. Тогда вместо уравнений (14) получим

$$\left. \begin{aligned} a^2 &= \frac{1}{\rho} \left\{ K_0 + \frac{K_1 \omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{\frac{4}{3} G \omega^2 \tau_\mu^2}{1 + \omega^2 \tau_\mu^2} \right\}, \\ \alpha &= \frac{\omega^2}{2\rho a^3} \left\{ \frac{\eta}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{\frac{4}{3} \mu}{1 + \omega^2 \tau_\mu^2} \right\}, \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

где G — модуль сдвига, $\tau_\mu = \frac{\mu}{G}$ — время релаксации сдвиговой вязкости и τ — время релаксации объёмной вязкости.

В некоторых очень вязких жидкостях действительно наблюдается релаксация сдвиговой вязкости. Так, по данным П. А. Бажулина¹²,

*) Например, Гош¹¹ не учёл этой дополнительной дисперсии, хотя в рассмотренном им случае (вода) $K_1 > K_0$, и поэтому эта часть дисперсии даже больше той, которую он учитывал. Впрочем, в этой же области вступают в силу и сделанные выше замечания о границах применимости гидродинамических уравнений. Это может привести к ещё большим ошибкам при вычислении дисперсии.

$\frac{\alpha}{\omega^2}$ в касторовом масле при частотах от 4 Мгц до 16 Мгц имеет значение ниже стоксовского и уменьшается при повышении частоты. На существование релаксации сдвиговой вязкости указывают также результаты исследования тонкой структуры релеевской линии рассеяния¹³.

Я. И. Френкель и Ю. Н. Образцов рассматривали также и релаксационную сдвиговую упругость (рис. 4, а). Существенно заме-

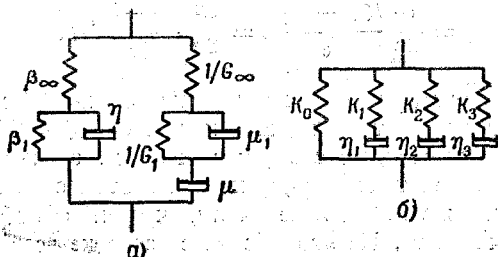


Рис. 4.

тить, что все схемы, получающиеся путём дальнейших обобщений такого рода, могут быть представлены моделью типа изображённой на рис. 4, б с достаточным числом параллельных максвелловских элементов. Соответствующий оператор модуля упругости в этом случае имеет вид:

$$\mathcal{K} = K_0 + \sum_i \frac{\eta_i \frac{\partial}{\partial t}}{1 + \tau_i \frac{\partial}{\partial t}}$$

В самом общем виде можно доказать, что любое мыслимое соединение любого числа пружинок и поршней можно свести к такому виду путём разложения описывающего эту систему оператора модуля на простейшие дроби (оператор модуля представляет собой алгебраическую дробь от $\frac{\partial}{\partial t}$). Отсюда могут быть получены формулы для дисперсии и зависимости коэффициента поглощения от частоты. При выполнении указанных ранее условий для скорости и поглощения получаются уравнения типа (15), но с большим числом слагаемых.

Рассмотрение большого числа времён релаксации оказывается необходимым, например, в случае высокополимеров, где действует очень много различных молекулярных механизмов деформации. Следует, однако, здесь заметить, что вполне строгого обоснования применимости такого общего выражения для оператора модуля пока ещё не дано.

§ 2. ОБЩАЯ ТЕОРИЯ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ (РАБОТА МАНДЕЛЬШТАМА И ЛЕОНТОВИЧА)

Мандельштам и Леонтович³ приняли, что в уравнение состояния жидкости, кроме давления p , плотности ρ и температуры T , входит ещё некоторый параметр ξ , каким-то образом определяющий внутреннюю структуру жидкости. Это может быть, например, концентрация возбуждённых молекул, концентрация одной из реагирующих компонент при химическом равновесии, степень ближнего порядка и т. п. Тогда уравнение состояния можно написать в виде $\rho = R(p, T, \xi)^*$.

При равновесии ξ принимает значение $\xi_0 = \xi_0(p, T)$, зависящее от давления и температуры, и тогда уравнение состояния имеет обычный вид: $\rho = R(p, T, \xi_0) = \rho(p, T)$. При распространении звуковой волны давление и температура, а следовательно и ξ_0 , изменяются. Будем считать, что установление равновесного состояния, соответствующего заданным значениям p и T , происходит не мгновенно, а с некоторой конечной скоростью. Уравнение, описывающее процесс установления равновесия, выводится из условия, что равновесию соответствует минимум термодинамического потенциала

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \xi}\right)_{\xi=\xi_0} = 0. \text{ Вводя далее предположения о линейности уравнения}$$

и о малости отклонения от равновесия (т. е. о малости амплитуды звуковой волны), можно заключить, что при подходящем выборе переменной ξ искомое «уравнение реакции» имеет вид:

$$\dot{\xi} = -k' \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \xi}\right)_{p, T},$$

где k' — постоянная. Если p и T постоянны, то это очевидно. Если же p и T меняются, то изменение ξ может быть связано, вообще говоря, не только с отличием его от равновесного значения, но и непосредственно с изменением p и T^{**}). В этом случае часть $\dot{\xi}$, зависящая от отклонения от равновесия, может быть представлена в виде $\dot{\xi} = a\dot{p} - b\dot{T}$. Но, взяв эту величину за новую переменную ξ , мы опять получим уравнение того же вида.

*) Мандельштам и Леонтович писали это уравнение в виде $\rho = P(p, T, \xi)$, т. е. принимали за независимые переменные p , T и ξ . Мы здесь изложим их теорию в переменных p , T , ξ , так как в этой форме её удобнее сопоставлять с другими работами. Схема расчётов при этом не меняется, так что дальнейшее изложение по существу в точности повторяет работу Мандельштама и Леонтовича (с некоторыми сокращениями).

**) Мандельштам и Леонтович приводят убедительный пример зависимости ξ от плотности, когда ξ в данной точке меняется просто благодаря потоку вещества. Вероятно, можно привести примеры такого рода зависимости и от других переменных.

Разлагая $-\frac{\partial \Phi}{\partial \xi}$ в ряд и ограничиваясь первыми степенями малых величин Δp , ΔT , $\Delta \xi$, имеем:

$$\dot{\xi} = -k' (\Phi_{\xi\xi} \Delta \xi + \Phi_{\xi p} \Delta p + \Phi_{\xi T} \Delta T), \quad (16)$$

где $\Delta \xi$, Δp , ΔT — отклонения от невозмущённых (при отсутствии звука) значений, и производные вычислены для невозмущённого состояния.

Для решения задачи о распространении звука необходимо ещё воспользоваться законом сохранения энергии, который в переменных p , T имеет следующий вид (для адиабатического процесса):

$$\dot{H} - \frac{1}{\rho} \dot{p} = 0, \quad (17)$$

где H — энтальпия, отнесённая, как и Φ , к единице массы. Выполняя дифференцирование, имеем:

$$H_{\xi} \dot{\xi} + H_T \dot{T} + \left(H_p - \frac{1}{\rho} \right) \dot{p} = 0. \quad (18)$$

Частные производные в уравнении (18), так же как и в (16), относятся к невозмущённому, т. е. равновесному, состоянию (если пренебречь величинами второго порядка малости). Для вычисления этих производных можно поэтому воспользоваться общими термодинамическими соотношениями:

$$H = H(p, T, \xi) = \Phi + TS = \Phi - T\Phi_T,$$

$$p = R(p, T, \xi) = \frac{f}{\Phi_p}.$$

Пользуясь этими уравнениями, а также условием равновесия $\Phi_{\xi} = 0$, имеем:

$$\Phi_{\xi T} = -\frac{H_{\xi}}{T};$$

$$\Phi_{\xi p} = -\frac{1}{\rho^2} R_{\xi};$$

$$H_p = \frac{1}{\rho} + \frac{TR_T}{\rho^2}.$$

Производные $H_T = C_p$ и R_T вычислены при постоянном ξ . Нам понадобится дальше их связь с равновесной теплоёмкостью c_p и равновесным коэффициентом расширения β_T . Эти величины должны вычисляться при постоянном (и равном нулю) значении величины $\Psi = \Phi_{\xi}$:

$$C_p = H_T = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{\Psi} + \left(\frac{\partial H}{\partial \Psi} \right)_T \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial T} = c_p + \Phi_{\xi T} \frac{H_{\xi}}{\Phi_{\xi\xi}} = c_p - \frac{H_{\xi}^2}{T\Phi_{\xi\xi}}.$$

Точно так же вычисляются:

$$R_T = \rho_T - \frac{H_\xi R_\xi}{T\Phi_{\xi\xi}} \text{ и } R_p = \rho_p - \frac{R_\xi^2}{\rho^2\Phi_{\xi\xi}}.$$

Подставляя вычисленные значения частных производных в уравнения (16) и (18), получим:

$$\dot{\xi} = \frac{1}{r'} \left(\Delta\xi - \frac{1}{\rho^2} \frac{R_\xi}{\Phi_{\xi\xi}} \Delta p - \frac{H_\xi}{T\Phi_{\xi\xi}} \Delta T \right),$$

$$TR_T \dot{p} - C_p \rho^2 \dot{T} + \rho^2 H_\xi \dot{\xi} = 0.$$

Здесь $r' = \frac{1}{\rho' \Phi_{\xi\xi}}$ — время запаздывания*), характеризующее скорость установления равновесия при постоянных давлении и температуре.

При гармоническом процессе $\frac{\partial}{\partial t} = i\omega$, и мы получаем:

$$(1 + i\omega r') \Delta\xi - \frac{H_\xi}{T\Phi_{\xi\xi}} \Delta T = \frac{R_\xi}{\rho^2\Phi_{\xi\xi}} \Delta p, \quad (19)$$

$$\rho^2 H_\xi \Delta\xi + C_p \rho^2 \Delta T = -TR_T \Delta p. \quad (20)$$

Комплексная адиабатическая сжимаемость

$$\frac{1}{\mathcal{K}} = \frac{1}{\rho} \frac{\Delta p}{\Delta p} = \frac{1}{\rho} \left\{ R_p + R_\xi \frac{\Delta\xi}{\Delta p} + R_T \frac{\Delta T}{\Delta p} \right\}. \quad (21)$$

Дальше надо определить $\frac{\Delta T}{\Delta p}$ и $\frac{\Delta\xi}{\Delta p}$ из уравнений (19) и (20) и подставить в это уравнение. Результат путём элементарных алгебраических преобразований приводится к виду:

$$\frac{1}{\mathcal{K}} = \beta_\infty + \frac{\beta_0 - \beta_\infty}{1 + i\omega r}, \quad (22)$$

где $\beta_0 = \frac{1}{\rho} \rho_p \frac{c_p}{c_p}$, $\beta_\infty = \frac{1}{\rho} R_p \frac{C_p}{C_p}$, $r = r' \frac{C_p}{c_p}$.

При выводе используется известное термодинамическое соотношение

$$C_p - C_v = \frac{TR_T^2}{\rho^2 R_p} \text{ и } c_p - c_v = \frac{T\rho_T^2}{\rho^2 \rho_p}. \text{ Приведём также явное}$$

*) Различие между временем релаксации и временем запаздывания, обоснованное в механических процессах, здесь, вообще говоря, не имеет смысла: как r' , так и τ' , введённое ниже, представляют собой времена релаксации (в термодинамическом смысле). Однако мы называем r' временем запаздывания, чтобы избежать путаницы при переходе к механическим величинам.

выражение для запаздывающей сжимаемости:

$$\begin{aligned}\beta_1 = \beta_0 - \beta_\infty &= \frac{1}{\rho} \left(\rho_p \frac{c_V}{c_p} - R_p \frac{C_V}{C_p} \right) = \\ &= \frac{1}{\rho^3} \left\{ \frac{TR_T^2}{C_p} - \frac{Tp_T^2}{c_p} + \frac{R_\xi^2}{\Phi_\xi} \right\}. \quad (23)\end{aligned}$$

Таким образом, теория Мандельштама и Леонтовича в приведённой нами форме даёт для оператора сжимаемости выражение, соответствующее модели рис. 3, а.

Из приведённых выражений видно, что «механическое» время запаздывания τ не равно «молекулярному» времени τ' . Дело в том, что τ' характеризует скорость установления равновесия при постоянной температуре (и давлении), тогда как τ определяет скорость сжатия при постоянной энтропии и давлении, т. е. при постоянной энтальпии. Соотношение между τ и τ' формально аналогично соотношению между τ и τ в моделях рис. 3. Температура играет здесь роль напряжения, энтальпия — роль деформации, а теплоёмкости C_p и c_p соответствуют сжимаемостям β_∞ и β_0 .

Как уже указывалось, Мандельштам и Леонтович принимали за независимые переменные ρ и T . Тогда характеристической термодинамической функцией будет не термодинамический потенциал Φ , а свободная энергия F . Закон сохранения энергии удобно написать в виде:

$$\dot{E} - \frac{p}{\rho^2} \dot{\rho} = 0$$

(где E — внутренняя энергия единицы массы), а уравнение реакции

$$\dot{\xi} = -k'' (\Delta\xi + F_{\xi T} \Delta T + F_{\xi p} \Delta p) = -\tau' \left(\Delta\xi + \frac{F_{\xi T}}{F_{\xi\xi}} \Delta T + \frac{F_{\xi p}}{F_{\xi\xi}} \Delta p \right),$$

где время релаксации $\tau' = \frac{1}{k'' F_{\xi\xi}}$ характеризует скорость установления равновесия при постоянных плотности и температуре.

Расчёт, совершенно аналогичный приведённому выше, даёт тогда:

$$\mathcal{K} = K_0 + \frac{i\omega\tau (K_\infty - K_0)}{1 + i\omega\tau}. \quad (24)$$

Здесь

$$\begin{aligned}K_0 &= \rho p_p \frac{c_p}{c_V} = \frac{1}{\beta_0}; \quad K_\infty = \rho P_p \frac{C_p}{C_V} = \frac{1}{\beta_\infty}; \\ K_\infty - K_0 &= \frac{1}{\rho} \left\{ \frac{TP_T^2}{C_V} - \frac{Tp_T^2}{c_V} + \frac{P_\xi^2}{F_{\xi\xi}} \right\}; \\ \tau &= \tau' \frac{C_V}{c_V}.\end{aligned} \quad (25)$$

Связь между производными при постоянном ρ и при равновесии даётся формулами:

$$P_p = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_\xi = p_p + \frac{P_\xi^2}{\rho^2 F_{\xi\xi}}^*),$$

$$C_V = c_V - \frac{E_\xi^2}{T F_{\xi\xi}},$$

$$P_T = p_T - \frac{P_\xi E_\xi}{T F_{\xi\xi}}.$$

Таким образом, теория Мандельштама и Леонтовича, изложенная в переменных p , T , ξ или ρ , T , ξ , приводит к одному и тому же результату, но форма полученных выражений соответствует в одном случае модели рис. 3, а, а в другом — рис. 3, б. Эквивалентность этих моделей и приведённые в § 1 соотношения между их параметрами, разумеется, не нуждаются в таком доказательстве, поскольку эти модели соответствуют просто различным формам записи одного и того же уравнения. Мы привели различные формулировки теории Мандельштама и Леонтовича, чтобы яснее показать связь между этими моделями и облегчить сопоставление различных теорий, так как многие авторы пользуются переменными p и T .

Связь между r' и τ' может быть получена из феноменологического соотношения $\frac{r}{\tau} = \frac{K_\infty}{K_0}$. Подставляя сюда полученные выше выражения для K_0 и K_∞ , имеем:

$$\frac{r'}{\tau'} = \frac{C_V}{c_V} \cdot \frac{c_p}{C_p} \cdot \frac{r}{\tau} = \frac{P_p}{P_p}.$$

Этот результат можно получить и непосредственно из рассмотрения моделей рис. 3 для случая изотермического процесса.

Отметим ещё, что уравнение (24) доказывает существование объёмной вязкости, которая при медленных процессах равна $\eta = (K_\infty - K_0) \tau$, а при достаточно быстрых релаксирует, т. е. убывает с частотой по формуле $\eta(\omega) = \frac{\eta}{1 + \omega^2 \tau^2}$. Мандельштам и Леонтович в своей работе дали также и непосредственный вывод выражения для η , рассматривая медленное всестороннее расширение. Мы не будем здесь приводить отдельно этого доказательства, так как оно проводится совершенно аналогично выводу формулы (24). В связи с тем, что в линейном приближении всегда допустима замена $i\omega$ на $\frac{\partial}{\partial t}$, приведённый вывод можно считать вполне строгим доказательством существования объёмной вязкости и её связи с релаксационными процессами.

*) В этой формуле у Мандельштама и Леонтовича опечатка.

В своей работе Мандельштам и Леонтович указывают на ряд возможных релаксационных механизмов в жидкостях. В частности, они отмечают возможность связать структурную релаксацию с обычной сдвиговой вязкостью. Они указывают также возможные пути вычисления входящих в их уравнения параметров.

Для применения теории к конкретным жидкостям необходимо знать (в переменных ρ , T) величины E_ξ , P_ξ , $F_{\xi\xi}$ и время релаксации

$\tau' = \frac{1}{k'' F_{\xi\xi}}$. Остальные величины относятся к равновесным процессам,

и их можно считать известными. В следующих параграфах мы подробно рассмотрим методы вычисления неизвестных параметров в различных конкретных случаях.

Метод Мандельштама и Леонтовича позволяет также сделать некоторые выводы и о границах применимости релаксационной теории. Некоторые авторы (Бауэр¹⁴, Кнезер в своей работе 1950 г.¹⁵) высказывают сомнение в том, можно ли применять термодинамические соотношения при рассмотрении неравновесного процесса поглощения звука. Метод Мандельштама и Леонтовича позволяет в явной форме высказать условие применимости этих соотношений: легко видеть, что они используются только для процессов, по существу равновесных (очень быстрые процессы — при постоянном ξ — тоже равновесны), и поэтому применение их вполне законно. Однако при выводе дважды (в «уравнений реакции» и в законе сохранения энергии) производится разложение в ряд по степеням отклонений параметров ρ , T , ξ от их невозмущенных (при отсутствии звука) значений с сохранением только первых степеней этих отклонений. Это означает, во-первых, что $\Delta\rho$, ΔT , $\Delta\xi$ считаются малыми (т. е. амплитуда звуковой волны мала), и, во-вторых, что эти величины имеют одинаковый порядок малости (точнее, что $\Delta\xi$ имеет порядок малости не ниже, чем самая большая из остальных величин). Практически это условие сводится к тому, которое указали Леонтович и Бажулин и Леонтович⁶: поглощение на длину волны $\alpha\lambda$ должно быть много меньше единицы, т. е. $\omega\tau' \ll K$ (см. выше). Таким образом, теория не претендует на описание очень сильно поглощающих жидкостей, и вопрос о её применимости в этом случае может быть решён только опытом. Оказывается, что предсказания релаксационной теории хорошо оправдываются при довольно высоких поглощениях, но в очень вязких жидкостях эта теория, повидимому, действительно неприменима¹⁶. Впрочем, возможно, что это связано не с указанными выше принципиальными затруднениями, а с появлением в этой области каких-либо эффектов другого рода, не учитываемых этой теорией. Действительно, даже в слабо поглощающих твёрдых телах (стекло, металл), где этих затруднений нет, релаксационная теория оказывается тоже неприменимой (если не вводить чересчур большого числа времён релаксации, что может объяснить такую наблюдаемую зави-

симость α от частоты, но не может быть в этих случаях разумно обосновано).

В работе Мандельштама и Леонтовича рассматривается ещё случай большого числа релаксационных процессов. Полученная формула в общем случае сложна и требует специального исследования. Следует ожидать, что она сведётся к формуле вида (15) с большим числом слагаемых в скобках. На этом вопросе мы здесь не можем останавливаться. Отметим только, что в тех случаях, когда можно ожидать нескольких релаксационных процессов, многие авторы вводят некоторое среднее время релаксации.

В упомянутой выше обзорной статье Маркхэма² приводится также и его собственная теория релаксационных процессов. Эта теория вполне эквивалентна теории Мандельштама и Леонтовича, но автор приводит свои результаты в менее удобной для вычислений форме. Мы не будем подробно разбирать эту работу.

§ 3. РЕЛАКСАЦИЯ ПРОЦЕССА ВОЗБУЖДЕНИЯ МОЛЕКУЛ

Кнезер в своей недавней работе¹⁵ попытался дать общую релаксационную теорию поглощения ультразвуковых волн в жидкостях. Он предполагает, что релаксационным процессом является процесс возбуждения молекул (или вообще каких-нибудь степеней свободы). Такая трактовка предполагает, что эти степени свободы не взаимодействуют, так что можно говорить об их раздельном возбуждении. Это, несомненно, справедливо, если речь идёт о передаче энергии внутримолекулярным степеням свободы (аналогично кнезеровским процессам в газах). Однако Кнезер и ряд других авторов пользовались этой гипотезой и в тех случаях, когда релаксационным процессом является, например, перестройка молекулярной структуры жидкости. Возможно, что в некоторых частных случаях этот метод и может дать более или менее разумное приближение, но, конечно, его нельзя считать универсальным.

Кроме того, результат, полученный Кнезером, не верен, так как он при выводе допустил ряд принципиальных ошибок. Пользуясь общим результатом теории Мандельштама и Леонтовича, можно дать правильную теорию процессов, рассмотренных Кнезером.

За параметр ξ примем, по Кнезеру, относительную концентрацию возбуждённых молекул (как указали Мандельштам и Леонтович, при таком выборе ξ уравнение (16) всегда имеет место). Далее будем считать, что возбуждение молекул требует затраты энергии $E_\xi = Q/M$ (M — молекулярный вес; E попрежнему отнесено к единице массы, а Q — к одному молу) и что при возбуждении каждая молекула получает дополнительный объём $\frac{v}{N}$ (N — число Авогадро),

$$\text{т. е. } R_\xi = -\rho^2 \frac{v}{M},$$

Отсюда можно сразу вычислить $H_{\xi} = E_{\xi} - \frac{p}{\rho^2} R_{\xi} = \frac{Q + pv}{M}$.

Для вычисления $\Phi_{\xi\xi}$ (здесь удобнее пользоваться переменными p, T), необходимо знать ещё приращение энтропии S при возбуждении. Это приращение можно найти из следующих соображений. В функцию распределения для случая, когда N_{ξ}^* молекул находятся на возбуждённом, а $(N - N_{\xi}^*)$ — на основном уровне, входит множитель $\frac{N!}{(N_{\xi}^*)!(N - N_{\xi}^*)!}$, учитывающий число физически различных состояний при возможных перестановках. Кроме того, если статистические веса основного и возбуждённого состояния для одной молекулы не одинаковы, то в функцию распределения войдёт ещё множитель $\omega^{N_{\xi}^*}$, где ω — статистический вес возбуждённого состояния по отношению к невозбуждённому. Соответствующая часть энтропии будет:

$$-k \ln \{(N_{\xi}^*)! (N - N_{\xi}^*)!\} + k \ln N! + k N_{\xi}^* \ln \omega \cong \\ \cong R \{(1 - \xi) \ln (1 - \xi) + \xi \ln \xi\} + k \ln N! + \sigma_{\xi},$$

где $\sigma = R \ln \omega$ — часть энтропии (на 1 моль), учитывающая статистический вес возбуждённого состояния. Мы здесь воспользовались формулой Стирлинга $x! \cong \left(\frac{x}{e}\right)^x$. Дифференцируя, имеем:

$$MS_{\xi} = -R \{\ln \xi - \ln (1 - \xi)\} + \sigma,$$

$$MS_{\xi\xi} = -R \frac{1}{\xi(1 - \xi)}.$$

Из первого равенства следует

$$\Phi_{\xi} = H_{\xi} - TS_{\xi} = \frac{1}{M} \left(Q + pv + RT \ln \frac{\xi}{1 - \xi} - \sigma T \right).$$

Приравняв $\Phi_{\xi} = 0$, получаем условие равновесия для ξ при постоянном давлении и температуре:

$$\frac{\xi_0}{1 - \xi_0} = e^{-\frac{Q + pv - \sigma T}{RT}} = e^{-\frac{\Delta\Phi}{RT}}. \quad (26)$$

Это соотношение выражает просто закон распределения Больцмана, и его можно было бы выписать сразу, что обычно и делают, но здесь оно получилось автоматически. В показателе степени здесь стоит величина $Q + pv - \sigma T = \Delta\Phi$ — приращение термодинамического потенциала при возбуждении отдельной молекулы (в расчёте на моль).

Входящее в (26) приращение энтропии σ является, как правило, величиной совершенно неизвестной. Для кнезеровских процессов,

когда природа возбуждённого состояния известна из спектроскопических данных, его иногда можно оценить теоретически. Во всех других случаях такой возможности, повидимому, нет, но следует ожидать, что статистические веса состояний должны различаться не слишком сильно, т. е. σ должно быть близко к нулю. Многие авторы (в частности, Кнезер) вообще не учитывают члена с σ , считая

$$\xi_0/(1-\xi_0) = e^{-\frac{Q+pv}{RT}} = e^{-\frac{MH\xi}{RT}}.$$

Вводя обозначение $\frac{Q+pv-\sigma T}{RT} = \frac{\Delta\Phi}{RT} = x$, имеем:

$$\xi_0 = \frac{1}{1+e^x}. \quad (27)$$

Учитывая, что $E_{\xi\xi} = H_{\xi\xi} = 0$, имеем:

$$\Phi_{\xi\xi} = F_{\xi\xi} = -TS_{\xi\xi} = \frac{1}{M} RT \frac{1}{(1-\xi)\xi} = \frac{1}{M} RT \frac{(1+e^x)^2}{e^x}.$$

Время запаздывания r' связывается при этой трактовке с «уравнением реакции возбуждения»:

$$-\dot{\xi} = k_2\xi - k_1(1-\xi),$$

где k_1 и k_2 — вероятности возбуждения и обратного перехода. При равновесии $\dot{\xi} = 0$, т. е. отношение равновесных вероятностей

$$\frac{k_{20}}{k_{10}} = \frac{(1-\xi_0)}{\xi_0} = e^x.$$

При прохождении звука равновесие нарушается. Варьируя «уравнение реакции», имеем:

$$\begin{aligned} -\Delta\dot{\xi} &= (k_{20} + k_{10}) \Delta\xi + \xi_0 \left(\Delta k_2 - \frac{(1-\xi_0)}{\xi_0} \Delta k_1 \right) \cong \\ &\cong (k_{20} + k_{10}) \Delta\xi + \xi_0 k_{20} \Delta \ln \left(\frac{k_{20}}{k_{10}} \right) = \\ &= (k_{20} + k_{10}) \left\{ \Delta\xi + \xi_0 \frac{k_{20}}{k_{10} + k_{20}} \Delta \ln \frac{k_{20}}{k_{10}} \right\} = \\ &= \frac{1}{r'} \left\{ \Delta\xi + \frac{e^x}{(1+e^x)^2} \Delta x \right\}, \end{aligned} \quad (28)$$

где $r' = \frac{1}{k_{20} + k_{10}}$. Величиной $k_{10} = k_{20}e^{-x}$ часто пренебрегают. Подстановкой явного выражения для x можно показать, что приведён-

ное здесь «уравнение реакции» Кнезера является частным случаем уравнения, из которого исходили Мандельштам и Леонтович.

Пользуясь полученными выражениями для производных, имеем:

$$\beta_{\infty} = \frac{1}{\rho} R_p \frac{C_V}{C_p} = \left(\beta_0 \frac{c_p}{c_V} - \frac{\rho v^2}{M^2 \Phi_{\xi\xi}} \right) \frac{c_V - C_{pi} \frac{E_{\xi}^2}{H_{\xi}^2}}{c_p - C_{pi}} *). \quad (29)$$

Здесь введено обозначение

$$C_{pi} = c_p - C_p = \frac{H_{\xi}^2}{T \Phi_{\xi\xi}} = \frac{M}{RT^2} \frac{H_{\xi}^2 e^x}{(1 + e^x)^2}$$

— теплоёмкость «релаксирующей» степени свободы при постоянном давлении. Подчеркнём, что она в общем случае не равна соответствующей теплоёмкости при постоянном объёме

$$C_{Vi} = c_V - C_V = \frac{E_{\xi}^2}{T \Phi_{\xi\xi}} = C_{pi} \frac{E_{\xi}^2}{H_{\xi}^2}.$$

Обычно считают $C_{pi} \cong C_{Vi} = C_p$, что верно при условии $\rho v \ll Q$. Это условие, вероятно, всегда выполняется.

Выпишем ещё явное выражение, например, для C_{pi} в той форме, в которой оно часто используется:

$$C_{pi} = \frac{M}{RT^2} \frac{H_{\xi}^2}{2 \left(1 + \operatorname{ch} \frac{\Delta \Phi}{RT} \right)} = \frac{R}{M} \frac{\left(\frac{Q + \rho v}{RT} \right)^2}{2 \left(1 + \operatorname{ch} \frac{\Delta \Phi}{RT} \right)}. \quad (29a)$$

Если $\Delta \Phi$ велико (т. е. $\xi \ll 1$), то эта формула упрощается:

$$C_{pi} \cong \frac{R}{M} \left(\frac{Q + \rho v}{RT} \right)^2 e^{-\frac{\Delta \Phi}{RT}}.$$

Отметим, что это выражение имеет при $\frac{Q + \rho v}{RT} = 2,4$ максимум¹¹, равный $0,44 \frac{R}{M} e^{2/R}$. Таким образом, релаксационная теплоёмкость всегда является малой величиной, поскольку c_p для жидкостей имеет порядок $10 \frac{R}{M} - 15 \frac{R}{M}$.

Теперь мы кратко изложим работу Кнезера и укажем основные ошибки его расчёта.

Кнезер считает, что величину $\beta_0 - \beta_{\infty}$ можно представить в виде:

$$\beta_1 = \beta_0 - \beta_{\infty} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_s \left(\frac{\partial \xi_0}{\partial p} \right). \quad (30)$$

*) Формула (29) публикуется впервые.

Непосредственное вычисление даёт:

$$\Delta \xi_0 = \frac{C_l M}{RTx} \left(\Delta T - \frac{v}{xR} \Delta p \right) \quad (31)$$

($x = \frac{MH_\xi}{RT}$, так как Кнезер не учитывает члена с ξ).

Для вычисления $\left(\frac{\Delta V}{\Delta \xi} \right)_S$ необходимо воспользоваться законом сохранения энергии:

$$E_\xi \Delta \xi + C_V \Delta T + (E_V + p) \Delta V = 0$$

или, пользуясь обычными термодинамическими преобразованиями,

$$E_\xi \Delta \xi + C_V \Delta T + TP_T \Delta V = 0. \quad (32)$$

Кнезер записывает закон сохранения энергии иначе:

$$H_\xi \Delta \xi + C_V \Delta T + p \Delta V = 0. \quad (32a)$$

Легко видеть, что он допускает при этом две ошибки. Во-первых, он дважды учитывает здесь работу изменения объёма при возбуждении (в члене $p \Delta V$ и в $H_\xi \Delta \xi$, так как $H_\xi = \frac{Q + pV}{M} = E_\xi + p \frac{V}{M}$). Во-вторых, он не учитывает, что внутренняя энергия

жидкости зависит от объёма (член $E_\xi \Delta V$ исчезает только для идеального газа). Поэтому при дальнейшем вычислении следовало бы пользоваться формулой (32), а не (32a), данной Кнезером.

Из уравнений (31) и (32) необходимо ещё исключить изменение температуры ΔT . В уравнении (31) ΔT есть приращение температуры к моменту установления равновесия, т. е. равно $\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \Delta p$; для вычисления этой величины надо воспользоваться равновесным уравнением состояния и равновесным законом сохранения энергии. Что касается уравнения (32), то оно описывает переход от мгновенного к равновесному сжатию и ΔT в этом уравнении представляет собой разность между равновесным и мгновенным приращениями температуры. Если учесть, что процесс, описываемый уравнением (32), происходит при постоянном давлении, то ΔT можно исключить, воспользовавшись неравновесным уравнением состояния. Кнезер же вычислял ΔT в уравнении (32) с помощью равновесного уравнения состояния.

В результате этих вычислений Кнезер получил формулу

$$\beta_0 - \beta_\infty = \frac{C_{pi}}{C_V} \cdot \frac{1}{1 - \frac{\rho_T p V}{\rho C_V}} \left(\frac{c_p - c_V}{c_V} + \frac{\rho_T v}{\rho \beta_0 R x} \right),$$

которая даёт правильный результат только для кнезеровских процессов ($v=0$) в многоатомном идеальном газе. Легко убедиться,

что она не совпадает с формулой Герцфельда (см. § 4) для кнезеровских процессов в жидкостях, хотя сам Кнезер утверждает обратное. Ещё хуже обстоит дело в случае изотермической структурной релаксации, наблюдаемой, например, в воде, где при 4°C $c_p = c_v$ и $r_T = 0$. В этом случае формула Кнезера даёт явно нелепый результат $\beta_1 = 0$. Кнезер «обходит» это затруднение, проводя для этого случая отдельное вычисление. Очевидно, однако, что действительно общая формула не могла бы дать неверного результата ни для каких частных случаев.

Несомненно, что при правильном расчёте по методу Кнезера мы пришли бы к уравнению (29), являющемуся частным случаем уравнения Мандельштама и Леонтовича. Однако такой вывод не дал бы ничего принципиально нового. Расчёты по этому методу не проще, чем по методу Мандельштама и Леонтовича. В то же время расчёт Кнезера, даже если исправить допущенные им ошибки, недостаточно строг. В частности, при таком выводе выпадает различие между r и r' . Эта ошибка практически невелика, но, как и другие ошибки Кнезера, она получается из-за общей неясности физического смысла использованных им уравнений.

Совсем недавно Андрэ и Лямб²⁷ сделали ещё одну попытку вывести «общую» релаксационную формулу, пользуясь описанным выше методом Кнезера. Уравнение (30) для релаксационной сжимаемости они записывают в следующем виде:

$$\beta_1 = \beta_0 - \beta_\infty = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_y \left(\frac{\partial \xi_0}{\partial p} \right). \quad (30a)$$

Выше мы уже говорили о смысле производной $\frac{\partial V}{\partial \xi}$ в этом уравнении. Оно описывает процесс перехода от мгновенного (при постоянном ξ) адиабатического сжатия

$$-\frac{\Delta V_\infty}{V} = \beta_\infty \Delta p$$

к равновесному

$$-\frac{\Delta V_0}{V} = \beta_0 \Delta p.$$

Таким образом, производная $\left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)$ должна вычисляться при постоянных давлении и энтропии. Авторы пишут $\left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_y$, причём переменную y они определяют чисто формально, через мгновенную сжимаемость β_∞ :

$$\beta_\infty = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial y} \right)_\xi \left(\frac{\partial y}{\partial p} \right)_s.$$

При таком определении физический смысл процесса остаётся совершенно не ясным. В результате Андрэ и Лямб, как будет показано

ниже, неверно вычисляют $\frac{\partial V}{\partial \xi}$. Кроме того, они, как и Кнезер, не учли различия между r и r' .

Для ξ_0 Андрэ и Лямб приняли бальмановское выражение $\frac{\xi_0}{1 - \xi_0} = e^{-\Delta H/RT}$, причём теплоту возбуждения ΔH они представили в виде

$$\Delta H = \Delta E + (p_i + p) v = c_v \Delta T + (p_i + p) v.$$

Здесь $p_i = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$ — «внутреннее давление», характеризующее силы межмолекулярного взаимодействия, ΔE — внутренняя энергия возбуждения (ME_ξ в наших обозначениях), v — добавочный молекулярный объём. Эта формула лишена физического содержания. Теплота возбуждения ΔH при постоянном давлении и постоянной температуре складывается из работы против внешнего давления $p v$ и изменения внутренней энергии ΔE , причём выделение из ΔE работы, совершаемой против сил межмолекулярного взаимодействия $p_i v$, не имеет здесь никакого смысла. Величина ΔT отнюдь не обозначает какого-нибудь приращения температуры при возбуждении. Всю формулу для ΔH авторы написали, повидимому, пользуясь формальной аналогией с обычным термодинамическим выражением при постоянном давлении:

$$\Delta H = c_v \Delta T + (p_i + p) \Delta V.$$

Однако в данном случае речь идёт не об этой формуле, а о приращении энтальпии при постоянном давлении и температуре:

$$dH = H_\xi d\xi = \frac{\Delta H}{M} d\xi = E_\xi d\xi - \frac{p}{\rho^2} R_\xi d\xi = \frac{1}{M} (\Delta E d\xi + p v d\xi).$$

Величину $\left(\frac{\partial \xi_0}{\partial p}\right)_S$ авторы вычисляют, как и Кнезер, по формуле (31). Для вычисления $\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_y$ авторы выписывают следующее уравнение для теплоты реакции возбуждения:

$$T dS = \Delta H d\xi = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p dV + T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V dp,$$

откуда

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_y = \frac{\Delta H}{T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p} - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p} \left(\frac{\partial p}{\partial \xi}\right)_y.$$

Смысл уравнения для $T dS$ не очень ясен. Повидимому, авторы здесь рассматривают процесс возбуждения молекул за счёт внешнего источника тепла, причём считают, что «внешние», т. е. не затронутые релаксационным процессом, степени свободы тепла не получают.

Такой процесс, вероятно, можно осуществить, но $\frac{\partial V}{\partial \xi}$ должно вычисляться, конечно, не из такого уравнения, поскольку оно не имеет никакого отношения к интересующему нас адиабатическому и изобарическому процессу перехода от мгновенного к равновесному сжатию. Обозначая $\left(\frac{\partial p}{\partial \xi}\right)_y = \Delta p$, авторы получают окончательно:

$$\frac{\beta_1}{\beta_0} = \left\{ (\gamma - 1) - \gamma \beta_0 (p + p_i) \frac{V \Delta p}{\Delta H} \right\} \times \\ \times \left\{ \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{(p + p_i) v}{\Delta H} - 1 \right\} R \left(\frac{\Delta H}{RT} \right)^2 \frac{e^{-\frac{\Delta H}{RT}}}{\left(1 - e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \right)^3}.$$

Далее авторы показывают, что результат Холла (см. § 6) получается из этой формулы, если предположить, что $\frac{v}{\Delta p} = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ и $\Delta E = 0$. Физический смысл первого предположения понять затруднительно; сами авторы не пытаются его объяснить. Что касается второго предположения, то отметим, что Холл при вычислении учитывал энергию возбуждения ΔE .

Результат Герцфельда (см. § 4) авторы получают из своей формулы при $v = 0$ и $\frac{\Delta p}{\Delta T} = 2 \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$. Это последнее равенство показалось подозрительным даже самим авторам, и они попытались предположить, что

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

или

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s$$

(впрочем, ввиду отсутствия физического смысла у величины ΔT эти формулы несколько не разумнее любых других). Первое предположение относительно величины $\frac{\Delta p}{\Delta T}$ дало $\beta_1 = 0$. При втором предположении получился результат, не совпадающий с формулой Герцфельда. Это является убедительным доказательством несостоятельности результата Андрэ и Лямба. Действительно, формула Герцфельда для кнезеровских процессов в жидкости выводится с помощью простых и строгих вычислений*) и вполне надёжна. Предположения, на которых она основана, являются частным случаем исходных предположений Андрэ и Лямба. Поэтому если бы их общая формула была верна, то при одном только предположении $v = 0$ она сводилась бы к формуле Герцфельда.

*) По методу Мандельштама и Леонтовича или упрощённым методом, упомянутым в § 4.

В связи с тем, что при выводе своей формулы авторы допустили ряд ошибок, их попытка сопоставить её с данными опыта не представляет интереса.

В заключение укажем, что вычисления по схеме, аналогичной схеме Кнезера, успешно проводились для случая изотермических процессов. В частности, такой метод применён Ландау и Лифшицем¹⁸ при упрощённом изложении теории Манделъштама и Леонтовича. По этой же схеме производили расчёт изотермической структурной релаксации Я. И. Френкель¹⁹, Гирер и Вирц²⁰ и Холл²¹. При изотермическом процессе $\Delta T = 0$, и поэтому указанные выше трудности отпадают. В этом случае такая схема вычислений действительно является наиболее простой и наглядной. Вместо формулы (30) можно написать:

$$\beta_0 - \beta_\infty = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_P \frac{\partial \xi_0}{\partial p}. \quad (33)$$

В этой формуле все производные вычисляются непосредственно из неравновесного уравнения состояния и явного выражения для ξ_0 .

§ 4. ВОЗБУЖДЕНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ

В жидкостях возможны релаксационные процессы, принципиально не отличающиеся от так называемых кнезеровских процессов в многоатомных газах. Эти процессы, как известно, заключаются в обмене энергией между внешними и внутренними степенями свободы. Вследствие гораздо более сильного взаимодействия между молекулами жидкости время релаксации таких процессов на несколько порядков меньше, чем в газах. Поэтому условие $\omega t \cong 1$ может выполняться только при очень высоких частотах. Известно, что в тех жидкостях, в которых обменный механизм оказывает главное влияние на поглощение, не удалось наблюдать релаксацию объёмной вязкости даже при наиболее высоких ультразвуковых частотах*). Это указывает на то, что время релаксации этих процессов должно быть не больше 10^{-9} сек. Это заключение подтверждается и существованием тонкой структуры линии релеевского рассеяния. Для того чтобы это явление можно было наблюдать, время релаксации объёмной вязкости должно иметь значение порядка $10^{-9} - 10^{-11}$ сек.

При расчёте влияния кнезеровских эффектов на распространение ультразвука вводят обычно в качестве параметра ξ неравновесную энергию внутримолекулярных степеней свободы. Тогда внутренним степеням свободы приходится приписать комплексную теплоёмкость

$$\tilde{C}_i = \frac{C_i}{1 + i\omega\tau}, \quad \text{а затем вычисляется комплексный адиабатический}$$

*) Единственным исключением является, повидимому, CS_2 , у которого наблюдается релаксация при частотах $\cong 10^3$ гц.

модуль сжатия $\mathcal{K} = \rho \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T \frac{\tilde{C}_p}{\tilde{C}_V}$, где комплексные теплоёмкости

$\tilde{C}_V = C_V + \tilde{C}_i$ и $\tilde{C}_p = C_p + \tilde{C}_i$. Мы можем получить тот же результат, пользуясь формулой (23) (или непосредственно из формул Мандельштама и Леонтовича). Для этого надо положить в формуле (23) $v=0$, так как возбуждение внутренних степеней свободы происходит, конечно, без изменения молекулярного объёма. Тогда $H_\xi = E_\xi$, $C_{pi} = C_{Vi} = C_i$, $R_p = p_p$. Вводя обозначение $c_p - c_V = \Delta$, получим после простых преобразований формулу, предложенную Герцфельдом²²:

$$\eta = K_0 \frac{C_i \Delta}{c_p C_V} \tau = K_0 \frac{C_i \Delta}{c_p c_V} \tau'. \quad (34)$$

Сам Герцфельд вывел эту формулу с помощью комплексной теплоёмкости.

Отметим, что при таком процессе $\tau' = r'$, $\tau = \frac{C_V}{c_V} \tau'$ и $r = \frac{C_p}{c_p} r'$, конечно, различны. Вопреки мнению Кнезера, его «общая» формула (см. § 3) для случая жидкостей не эквивалентна этой формуле. В случае газов формула Кнезера действительно совпадает с этой формулой (тогда $\Delta = K$), если считать, что его «время релаксации» является на самом деле временем запаздывания $r = \frac{C_p}{c_p} \tau'$.

Все входящие в формулу (34) величины, кроме времени релаксации, могут быть определены экспериментально. Теплоёмкости c_p и c_V вычисляются из термодинамических данных, а внутреннюю теплоёмкость C_i можно найти по формуле (29a) из спектроскопических измерений. При этом обычно считают $\sigma = 0$, хотя в некоторых случаях спектроскопические данные о природе возбуждённого состояния, повидимому, позволяют вычислить эту величину. В своей работе²² Герцфельд вычислил таким методом из сверхстоксовской части поглощения $\alpha_0 = \alpha - \frac{2\omega^2}{3\rho a^3} \mu$ времена релаксации для бензола, четырёххлористого углерода, метилового спирта и воды. Он получил для C_6H_6 $\tau' = 3 \cdot 10^{-10}$ сек, для CCl_4 — $1 \cdot 10^{-10}$ сек, для CH_3OH — $1,8 \cdot 10^{-10}$ сек, для H_2O — $2,1 \cdot 10^{-8}$ сек. Последний результат показывает, что поглощение в воде во всяком случае нельзя приписывать такому механизму, так как релаксационная область оказалась бы тогда в хорошо исследованном диапазоне частот и, несомненно, была бы обнаружена экспериментально. Кроме того, Герцфельд указал, что при $4^\circ C$ в воде вообще не может быть кнезеровского поглощения, так как при этой температуре $\Delta = c_p - c_V = 0$. Более позднее экспериментальное исследование Фокса и Рока²³ показало, что поглощение в воде при понижении температуры монотонно

растёт, и вблизи 4°C не наблюдается никакой особенности температурного хода.

Недавно Герцфельд⁸⁴ вычислил время релаксации для кнезеровских процессов, учитывая взаимодействие между внутримолекулярными и межмолекулярными колебаниями в жидкости. При этом он принял леннард-джонсовскую модель структуры жидкости и потенциал межмолекулярного взаимодействия в форме Леннард-Джонса. Численный подсчёт дал для бензола $\tau = 1,2 \cdot 10^{-10}$ сек, т. е. вдвое меньше вычисленного из ультразвуковых данных. Согласие с опытом ввиду сделанных при выводе грубых приближений следует признать хорошим. Однако такая оценка не может объяснить особенности поведения различных жидкостей.

Киттель²⁴ вывел формулу, идентичную с формулой Герцфельда, пользуясь одним из уравнений состояния жидкости, основанных на модели «свободного объёма» (уравнение Тонкса). Однако этот вывод не представляет интереса, так как выражение для объёмной вязкости, связанной с кнезеровскими эффектами, совершенно не зависит от конкретного вида уравнения состояния. Других механизмов поглощения Киттель не учитывает. Заслуживают внимания соображения Киттеля о связи величины кнезеровского поглощения со структурой молекул. Он отмечает, что молекулы трёх наиболее сильно поглощающих жидкостей с низкой вязкостью (CS_2 , CCl_4 , бензол) неполярны. Это объясняется тем, что вследствие слабости электростатического взаимодействия молекул связь между внешними и внутренними степенями свободы незначительна. Поэтому время релаксации (величина, обратная вероятности перехода) в этом случае велико и, следовательно, велика объёмная вязкость.

Наоборот, в случае сильно ассоциированных жидкостей, межмолекулярное взаимодействие увеличивает вероятность обмена энергией между внешними и внутренними степенями свободы, т. е. уменьшает кнезеровскую часть поглощения.

В случае твёрдых тел, где разделение колебаний на внутримолекулярные и межмолекулярные становится уже не вполне определённым, следует ожидать ещё меньших времён релаксации. Киттель приводит для твёрдых тел величину порядка 10^{-12} сек, полученную из данных по теплопроводности. Соображения Киттеля о температурной зависимости коэффициента поглощения также интересны, но мы их не приводим, так как этот вопрос был гораздо основательнее рассмотрен Бауэром.

Наиболее интересной работой о кнезеровских эффектах в поглощении является статья Бауэра¹⁴. Бауэр исходил из тех же предположений, что и другие авторы, рассматривающие кнезеровские эффекты, не высказывая их явно. Общая формула Бауэра в точности соответствует выведенной нами выше формуле Герцфельда, а вывод «уравнения реакции» повторяет приведённый в § 3 вывод Кнезера. Учитывая возможность возбуждения нескольких колебательных уровней, Бауэр

вводит суммарную колебательную теплоёмкость и среднее время релаксации. Таким же методом, как и Герцфельд, он вычислил эти средние времена релаксации для ряда жидкостей, получив, как и Герцфельд, величины $\cong 10^{-10} \div 10^{-11}$ сек. Наиболее интересной частью работы является теоретическая оценка времени релаксации. Для газов время релаксации определяется частотой соударений и вероятностью перехода молекулы из возбуждённого состояния в нормальное (и вероятностью обратного перехода, но она мала, если энергия возбуждения больше kT , и ею обычно пренебрегают). Вероятности перехода для газов вычисляли Зинер²⁵ и Ландау и Теллер²⁶. Бауэр вывел формулу для вероятности перехода для случая жидкостей при комнатной температуре, решив соответствующую квантово-механическую задачу в предположении, что притяжение между молекулами жидкости может быть представлено постоянным, т. е. не зависящим от расстояния между молекулами, потенциалом. Такое приближение разумно, так как притяжение зависит от расстояния гораздо слабее, чем отталкивание. Полученная формула даёт для вероятности перехода величину $\cong 10^{-2} \div 10^{-3}$, и так как частота столкновений в жидкости $\cong 10^{12}$ сек⁻¹ *), то для частоты релаксаций $\frac{1}{2\pi\tau}$ получается правильный порядок величины $10^9 - 10^{10}$ гц.

Бауэр рассматривает также и поглощение звука в бинарных смесях. Было известно, что в некоторых смесях (например, бензол — толуол) поглощение резко падает уже при незначительных концентрациях более слабо поглощающей компоненты. Бауэр показывает, что это явление можно объяснить, если предположить, что столкновения типа $(A^* - B)$, $(B^* - B)$, $(A - B^*)$ гораздо более эффективны (т. е. вероятность перехода гораздо больше), чем столкновения типа $(A^* - A)$ (здесь A — молекула сильно поглощающего вещества, B — молекула слабо поглощающего, а звёздочкой отмечена возбуждённая молекула). В этом случае очевидно, что добавление уже небольшого числа молекул B резко увеличит общую эффективность столкновений, т. е. снизит время релаксации и, следовательно, коэффициент поглощения. Более строгий расчёт Бауэра дал результат, находящийся в прекрасном численном согласии с экспериментальными данными по поглощению в смеси бензол — толуол.

Представляет интерес также температурный ход коэффициента поглощения. Из формулы Герцфельда (34) следует:

$$\alpha = \frac{\omega^2}{2a} \frac{\Delta}{c_p c_v} C_i \tau'.$$

Если возбуждается несколько внутренних степеней свободы, то C_i является суммарной внутренней теплоёмкостью, и τ' — средним

*) Строго говоря, это понятие для жидкостей не имеет смысла, но для такой грубой оценки его можно применить.

временем релаксации. Отсюда температурный коэффициент α :

$$\frac{1}{\alpha} \frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\alpha} \frac{da}{dT} + \frac{1}{C_i} \frac{dC_i}{dT} + \frac{1}{\tau'} \frac{d\tau'}{dT} + \frac{1}{\Delta} \frac{d\Delta}{dT}.$$

Теплоёмкость внутренних степеней свободы приближённо ($\xi \ll 1$) представляется формулой

$$C_i = \frac{Q^2}{MRT^2} e^{-Q/RT}, \quad \text{т. е.} \quad \frac{d \ln C_i}{dT} = \frac{1}{T} \left(\frac{Q}{RT} - 2 \right).$$

Если возбуждается несколько степеней свободы, то Q является какой-то средней энергией возбуждения. Зависимость τ' от температуры определяется частотой столкновений $\frac{kT}{h}$ и вероятностью перехода с возбуждённого уровня на основной. Для газов, как показывает опыт, вероятность перехода растёт с температурой приблизительно, как T^n , т. е. τ' уменьшается, как T^{-n-1} , где $n \cong 3-4$. Для жидкостей n должно быть меньше, порядка 1—2.

Наконец, $\Delta = \frac{T_{\tau T}^2}{\rho^2 \rho_p} \sim T$. Таким образом, имеем:

$$\frac{1}{\alpha} \frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\alpha} \frac{da}{dT} + \frac{1}{T} \left(\frac{Q}{RT} - 2 - n \right).$$

Это уравнение позволяет определить n из экспериментальных данных. Бауэр показывает, что для ряда жидкостей n оказывается много меньше единицы, а во многих случаях — отрицательной величиной, что противоречит уравнению Бауэра для вероятности перехода. Это расхождение он объясняет тем, что времена релаксации для возбуждения разных возбуждённых состояний различны, а именно, более высоким уровням соответствуют большие времена релаксации (меньшие вероятности перехода). Тогда введение среднего времени релаксации понижает роль высоких уровней, поскольку их теплоёмкости малы, и так как температурный коэффициент теплоёмкости для них высок, то вычисления дают более низкое значение средней величины $\frac{1}{C_i} \frac{dC_i}{dT}$. Бауэр получил хорошее совпадение с опытом в случае жидкого CS_2 , когда ввёл три времени релаксации для уровней 397 см^{-1} , 656,5 см^{-1} и 1523 см^{-1} , положив $n = 1$.

§ 5. СТРУКТУРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ

На существование релаксационных процессов, связанных с перестройкой межмолекулярной структуры жидкости, указывали ещё Мандельштам и Леонтович⁸. Позже Френкель и Образцов⁹, основываясь на температурном ходе поглощения, показали, что релаксационные процессы в воде не могут быть объяснены кнезеровскими

эффектами, а должны быть связаны с межмолекулярной структурой. Однако, несмотря даже на работу Герцфельда, показавшего, что кнезеровские процессы в воде не могут иметь места, большинство зарубежных авторов продолжало связывать релаксационные явления только с этими процессами. Связь релаксации со структурой жидкости впервые была рассмотрена Я. И. Френкелем¹⁹.

Согласно теории строения жидкости Я. И. Френкеля молекулы в жидкости, как и в твёрдом теле, располагаются в узлах кристаллической решётки. И в том, и в другом случае эта решётка не является абсолютно правильной: некоторые из узлов оказываются пустыми, образуя «дырки» в идеальной кристаллической структуре, и некоторые молекулы внедряются в промежутки между узлами, занятыми другими молекулами. Однако в твёрдом теле эти неправильности встречаются сравнительно редко и не нарушают в основном регулярного характера структуры кристалла, т. е. понятие кристаллической решётки целиком сохраняется. Как говорят, в этом случае сохраняется «дальний порядок» в расположении молекул. Наоборот, в жидкости эти возмущения настолько многочисленны, что понятие кристаллической решётки теряет смысл. В этом случае можно говорить уже только о «ближнем порядке», т. е. о правильности во взаимном расположении молекул лишь в небольшом объёме. Понятия узлов и междоузлий здесь также не имеют смысла, и возмущения, нарушающие правильность структуры («дырки»), должны рассматриваться не как вакантные узлы решётки, а как трещины и полости, разбивающие решётку. О молекулах в междоузлиях в этом случае говорить вообще не имеет смысла.

Степень ближнего порядка в кристалле удобно определить как отношение разности между числом заполненных и пустых узлов, окружающих данную молекулу, к общему их числу (т. е. к координационному числу решётки z):

$$\xi = \frac{z' - z''}{z}.$$

Структуру жидкости также можно охарактеризовать аналогичной величиной, хотя смысл её в этом случае оказывается менее определённым.

Френкель рассматривает чисто изотермический процесс. Тогда равновесная степень ближнего порядка ξ , является функцией только от плотности. Расчёт Френкеля произведён по упрощённой схеме Мандельштама и Леонтовича для изотермического процесса. Мы воспользуемся готовым результатом (25) и несколько изменим выкладки Френкеля. Формула (25) даёт при $P_T = p_T = 0$:

$$K_\infty - K_0 = \frac{P_\xi^2}{\rho F_{\xi\xi}}.$$

Френкель вводит обозначение

$$F_{\xi\xi} = \frac{b}{\rho}.$$

$P_{\xi} = \rho^2 F_{\rho\xi}$ вычисляется из тождества

$$\left(\frac{\partial F_{\xi}}{\partial \rho} \right)_{\chi} = F_{\rho\xi} + F_{\xi\xi} \frac{d\xi_0}{d\rho} = 0,$$

так как в невозмущённом состоянии $F_{\xi} = 0$ (равновесие), а $\left(\frac{\partial F_{\xi}}{\partial \rho} \right)_{\chi}$ означает производную при равновесии ($\chi = F_{\xi} = 0$). Отсюда

$$F_{\rho\xi} = - F_{\xi\xi} \frac{d\xi_0}{d\rho}.$$

Ввиду малости амплитуды звука $\Delta\xi_0$ можно считать линейной функцией $\Delta\rho$. Обозначая $\rho \frac{d\xi_0}{d\rho} = -a$, имеем окончательно:

$$K_{\infty} - K_0 = a^2 b.$$

Время релаксации процессов, связанных с нарушением ближнего порядка, имеет, по Френкелю, порядок величины «длительности оседлой жизни молекулы», и его температурный ход имеет такой же характер. Ниже нам ещё придётся пользоваться этими представлениями.

Единственным пока примером применения строгой теории Мандельштама и Леонтовича к конкретным релаксационным процессам, связанным со структурой жидкости, является работа А. И. Ансельма²⁸. Ансельм исходил из модели жидкости, разработанной главным образом Эйрингом и сотрудниками. Эта модель по существу изображает жидкость как сильно сжатый реальный газ. Каждая молекула считается свободно движущейся в некотором ограниченном объёме. За потенциальную энергию молекулы принимается средняя энергия её взаимодействия с остальными молекулами, и эта энергия считается не зависящей от положения молекулы в предоставленном ей объёме. Свободная энергия единицы массы при таких предположениях равна:

$$F = -\Pi - \frac{R}{M} T \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2} v_f}{h^3} - \frac{R}{M} T - \frac{R}{M} T \ln J, \quad (35)$$

где Π — средняя потенциальная энергия молекулы в поле остальных молекул (в расчёте на единицу массы), а v_f — свободный объём, приходящийся на одну молекулу. Через J обозначен статистический интеграл, относящийся к внутримолекулярным степеням свободы. Поскольку мы интересуемся эффектами, связанными с межмолекулярной структурой жидкости, член с $\ln J$ можно не учитывать. Для вычисления необходимо иметь явные выражения для v_f и Π . Ансельм исходит из предположения, что молекула может свободно двигаться

внутри сферы, радиус которой равен расстоянию до её ближайших соседей (молекул первой координационной группы). Тогда свободный объём

$$v_f = \frac{4\pi}{3} (\xi v_0^{1/3} - d)^3, \quad (36)$$

где v_0 — полный объём, приходящийся на молекулу ($v_0 = \frac{M}{N\rho}$), d — её диаметр, а $\frac{1}{2} \xi v_0^{1/3}$ — среднее расстояние между соседними молекулами. Параметр ξ определяется типом ближнего порядка. Так, для идеальной простой кубической решётки, как легко видеть, $\xi = 1$, для гранецентрированной кубической решётки $\xi = \sqrt{2}$ и т. д. Вообще ξ и, следовательно, фактически доступный для молекулы объём v_f при заданном v_0 тем больше, чем больше координационное число z (6 в простой кубической решётке, 12 — в гранецентрированной и т. д.). Ансельм предполагает, что нарушение порядка в расположении молекул в жидкости можно описывать, считая «фактор упаковки» ξ переменным параметром.

Для потенциальной энергии молекулы Π Ансельм принимает формулу, которая придаёт уравнению состояния жидкости вид уравнения Ван-дер-Ваальса (с изменениями, учитываемыми формулой (36)):

$$\Pi = \frac{b}{v_0},$$

где константа b зависит, конечно, от типа ближнего порядка, т. е. от ξ . Поскольку об этой зависимости ничего сказать нельзя, Ансельм разлагает b в ряд по степеням отклонения ξ от равновесного значения ξ_0 :

$$b = b_0 + b_1 (\xi - \xi_0) + \frac{b_2}{2} (\xi - \xi_0)^2 + \dots \quad (37)$$

В приближении, принятом Мандельштамом и Леонтовичем, в этом разложении следует ограничиться только выписанными здесь членами. b_1 можно определить из условия минимума свободной энергии при $\xi = \xi_0$; b_2 остаётся неизвестным, и при численных расчётах его можно положить приближённо равным нулю или определять путём сравнения теоретических данных с экспериментальными (если известно время релаксации). Отметим, что формула (29) тоже соответствует приближению, при котором $b_2 = 0$ (т. е. $E_{\xi\xi} = 0$); более точных конкретных теорий пока не существует.

Имея явное выражение для свободной энергии и учитывая, что энергия $E = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right)_V$ и давление $p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$, нетрудно вычислить все параметры, входящие в формулу Мандельштама и Леонтовича. Мы не приводим этого вычисления, а также окончательной

формулы Ансельма. Перечислим только входящие в неё молекулярные параметры:

1) Равновесный фактор упаковки ξ_0 , определяемый квазикристаллической структурой жидкости в ближнем порядке. Его можно узнать из рентгенографических данных или из структуры соответствующего кристалла.

2) «Диаметр» молекулы d .

3) Коэффициент b_2 , совершенно неизвестный, но, вероятно, малый. Возможно, что его каким-нибудь образом можно было бы определить из уравнения состояния жидкости.

4) Время релаксации ближнего порядка τ' . Ансельм указывает, что это время по порядку величины должно соответствовать времени «оседлой жизни» колеблющихся молекул жидкости, которое может быть вычислено из вязкости по формуле Френкеля.

А. И. Ансельм производил расчёт поглощения в одноатомной ртути. Если предположить, что незначительное превышение поглощения звука по сравнению с классическим в жидкой одноатомной ртути обуславливается механизмом структурной релаксации, то расчёт показывает, что эта релаксация должна наблюдаться при частоте $5 \cdot 10^{11}$ гц. Это является вполне разумной величиной, так как известно, что в ртути вплоть до очень высоких ультразвуковых частот

($\cong 10^9$ гц) $\frac{\alpha}{\omega^2}$ сохраняет постоянное значение. Время релаксации ближнего порядка, вычисленное по формуле Френкеля, имеет величину порядка 10^{-11} , что согласуется с предыдущим заключением.

Ансельм в своей теории исходил из формулы Эйринга для свободной энергии (35). Принятая Эйрингом модель структуры жидкости по существу ближе к сильно сжатому газу, чем к твёрдому телу. Квазикристаллическая структура жидкости учитывается здесь лишь косвенным образом: рассматривается только влияние среднего типа ближнего порядка (через ξ) на свободный объём и среднюю потенциальную энергию молекул. Истинная форма потенциального поля при этом не принимается во внимание. Хотя эта модель позволяет неплохо вычислять средние термодинамические свойства жидкости (уравнение состояния и т. п.), однако, она, вероятно, недостаточно полно описывает такие процессы, которые связаны с изменением детальной картины расположения молекул, в частности структурную релаксацию. Кроме того, эта модель принципиально непригодна для описания текучести жидкости. В то же время, как указали ещё Мандельштам и Леонтович, структурная релаксация и обычная сдвиговая вязкость обусловлены по существу однопотипными процессами. Поэтому невозможность связать структурное поглощение звука с данными по сдвиговой вязкости является недостатком теории Ансельма.

После Ансельма структурное поглощение вычисляли Гирер и Вирц, Холл, Гош и Фарма и некоторые другие авторы.

Гирер и Вирц²⁰ дали теорию, которая, так же как и теория А. И. Ансельма, в принципе применима ко всем жидкостям. Они исходили из «дырочной» теории жидкости Я. И. Френкеля, причём рассматривали образование возмущений, нарушающих дальний порядок, как возбуждение некоторых «степеней свободы». При таком предположении можно воспользоваться результатами § 2. За параметр ξ следует принять относительную концентрацию возбуждённых «степеней свободы» или, попросту говоря, число «дырок» в расчёте на одну молекулу. Тогда Q означает энергию образования «одного моля дырок», а v — «дырочный объём» (также в расчёте на один моль). В своей работе Гирер и Вирц сознательно пренебрегают влиянием изменения температуры в звуковой волне на релаксационные процессы, считая, что в рассмотренных ими жидкостях это влияние мало (законность этого предположения мы обсудим при разборе следующей работы) и непосредственно вычисляют $\beta_0 - \beta_\infty$ по формуле (33). Однако мы получим их формулу как частный случай общего уравнения (29), так как при этом станет яснее характер сделанных допущений. Эти допущения сводятся к тому, что как равновесное, так и неравновесное адиабатическое сжатие происходит без изменения температуры, т. е. $c_p = c_v$ и $C_p = C_v$. Строго говоря, одновременное выполнение этих условий невозможно, так как, если $v \neq 0$, то $C_{pi} \neq C_{vi}$. Однако, как уже отмечалось, обычно $pv \ll Q$, и такое приближение допустимо. Подстановка в (29) даёт для релаксационной сжимаемости:

$$\beta_1 = \beta_0 - \beta_\infty = \frac{pv^2}{M^2 \Phi_{\xi\xi}}. \quad (38)$$

Подставляя $\Phi_{\xi\xi} = \frac{RT}{M} \frac{1}{\xi(1-\xi)}$ и считая, как это делают Гирер и Вирц, $\xi \ll 1$, получаем:

$$\beta_1 = \frac{pv^2}{MRT} \xi. \quad (39)$$

Величину «дырочного объёма» v можно связать с обычной сдвиговой вязкостью жидкости μ . Согласно дырочной теории молекулы жидкости колеблются с некоторой частотой $j_0 = \frac{kT}{h}$ около «временных» положений равновесия, а текучесть определяется частотой j перескоков из одного положения равновесия в другое, соседнее:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{V}{6RT} j,$$

где V — молярный объём. Численный коэффициент в этой формуле, конечно, нельзя принимать всерьёз, так как она выведена из весьма грубых предположений и даёт только порядок величины вязкости.

Перескок молекулы в соседнее положение равновесия возможен только в том случае, когда оно не занято. Поэтому $j = j_0 \xi e^{-q'/RT}$, где ξ — концентрация дырок, а q' — энергия активации для перескока молекулы в дырку (или, что то же, для перемещения дырки на место соседней молекулы). Считая опять $\xi \ll 1$, имеем:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{V}{6RT} j_0 e^{-(q + pv)/RT}, \quad (40)$$

где энергия активации для перескока $q = Q + q'$ складывается из энергии образования дырки и энергии активации для её перемещения. (Мы не учитываем в $\Delta\Phi$ члена с σ ввиду полной неопределённости этой величины).

Из (40) следует

$$v = RT \frac{\partial}{\partial p} \ln \mu.$$

Подставляя выражения для v и ξ в (39), получаем формулу Гирера и Вирца:

$$\beta_1 = \frac{1}{M} RT \rho \left(\frac{\partial \ln \mu}{\partial p} \right)^2 e^{-Q/RT}. \quad (41)$$

Ниже будет показано, что эта формула требует существенных уточнений.

Время запаздывания $\tau = \tau'$ Гирер и Вирц вычисляют из «уравнения реакции». При этом они считают, что образование дырок может быть описано как разрыв «связей» между двумя соседними молекулами (аналогично диссоциации двухатомной молекулы). При такой реакции одновременно образуются два взаимно дополняющих возмущения, каждое из которых характеризуется молекулой, не имеющей ближайшего соседа (с одной свободной межмолекулярной «связью»). Эти возмущения в дальнейшем могут перемещаться независимо друг от друга. При таких предположениях образование дырки — диссоциация — и обратная рекомбинация возмущений описываются уравнением реакции 2-го порядка. Эта точка зрения не является убедительной. В жидкости, в отличие от кристалла, имеются возмущения только одного рода, причём, как указывает Я. И. Френкель¹⁹, они представляют собой скорее трещины и полости, разбивающие квазикристаллическую структуру, чем пустые, незанятые узлы идеальной кристаллической решётки. Дырки такого типа могут образовываться и исчезать просто путём разрыва или смыкания массы жидкости, без участия дополнительных возмущений, и поэтому нет оснований рассматривать процесс дыркообразования как диссоциацию. С другой стороны, хотя образование дырки действительно связано с возбуждением по крайней мере двух молекул*), но такой процесс нельзя

*) Такая точка зрения вообще не строга: возникновение дырки, вероятно, нельзя описывать как возбуждение индивидуальных молекул, но мы всё же будем придерживаться такого приближённого описания.

рассматривать как образование двух независимых возмущений. Действительно, возбуждённые молекулы всегда окружают дырку и образуют одно возмущение; поэтому энергию и объём дырки всегда можно отнести к одной из окружающих её молекул.

Для случая реакции 1-го порядка «уравнение реакции» было выведено выше (формула (28)). В этом уравнении время запаздывания

$$r' = \frac{1}{k_{20} + k_{10}} = \frac{1 - \xi}{k_{20}} \approx \frac{1}{k_{20}}.$$

Легко убедиться, что в случае реакции 2-го порядка вид «уравнения реакции» не изменяется, но тогда

$$r' = \frac{1}{2\xi k_{20} + k_{10}} = \frac{1 - \xi}{(2\xi - \xi^2) k_{20}} \approx \frac{1}{2\xi k_{20}} *).$$

Скорость рекомбинации k_{20} по Гиреру и Вирцу определяется частотой перескоков молекул в присутствии дырки и координационным числом z :

$$k_{20} = \frac{1}{z} j_0 e^{-q'/RT}.$$

Эта формула означает, что при перемещении дырки на место какой-то одной из z окружающих её молекул, она исчезает. Такое предположение имеет смысл, если считать, что дырки исчезают вследствие рекомбинации двух дополнительных возмущений, оказавшихся рядом друг с другом: один из z возможных перескоков приводит к их слиянию и, следовательно, к закрытию дырки. Координационное число z вообще трудно определить. Гирер и Вирц принимают $z=6$, как для простой кубической решётки. Тогда в случае реакции 2-го порядка

$$r' = \frac{1}{2\xi k_{20}} = \frac{z}{2j} = \frac{z}{2j_0} e^{q'/RT} = \frac{V_2}{2RT}. \quad (42)$$

Эта формула показывает, что время запаздывания по порядку величины совпадает с временем оседлой жизни молекулы $\frac{1}{j}$. Для не очень вязких жидкостей $r' \approx 10^{-11}$ сек. Гирер и Вирц не учитывают различия между r' и r , и мы здесь не будем исправлять этой ошибки, так как она незначительна.

Отметим, что время релаксации сдвиговой вязкости также имеет порядок величины времени оседлой жизни молекулы $\frac{1}{j}$. Поэтому, если K_0 не слишком отличается от K_∞ (напомним, что время релак-

*) Общая формула для времени релаксации в случае реакции n -го порядка была недавно опубликована Мэйном³³.

сации объёмной вязкости $\tau = \frac{K_0}{K_\infty} r$), то объёмная вязкость, связанная с такого рода процессами, должна, по теории Гирера и Вирца, релаксировать в той же области частот, что и сдвиговая вязкость. Однако сами авторы не сделали этого очевидного вывода из своей теории.

Из (41) и (42) Гирер и Вирц получили для объёмной вязкости

$$\eta = \frac{1}{2\beta_0^2} \left(\frac{\partial \ln \mu}{\partial p} \right)^2 \mu e^{-Q/RT}. \quad (43)$$

Для проверки этой формулы они вычислили для ряда жидкостей значения Q из экспериментальных значений η и сравнили их с известными значениями $q = Q + q'$. Такое сравнение можно произвести потому, что энергия образования дырки Q составляет главную часть энергии активации для перескока q . Это заключение следует из результатов Бачинского, показавшего, что текучесть $\frac{1}{\mu}$ пропорциональна разности объёмов жидкости и соответствующего кристалла, т. е., грубо говоря, числу дырок в жидкости, а также из данных Бриджмена, согласно которым вязкость очень слабо меняется с температурой, если объём жидкости поддерживать неизменным. Вычисления Эйринга дали для неассоциированных жидкостей значения q' порядка нескольких сот малых калорий на моль, тогда как q составляет обычно 2 — 3 ккал/моль.

Полученные Гирером и Вирцем значения Q в большинстве случаев заключены в пределах от $\frac{1}{3} q$ до $\frac{1}{2} q$, т. е. совпадают с истинными значениями только по порядку величины. Вопреки мнению авторов, этот результат нельзя признать удовлетворительным, так как Q входит в показатель степени, и поэтому даже небольшие ошибки в Q поведут к значительным ошибкам в η . Такое значительное отклонение Q от q нельзя объяснить и произвольностью принятого значения координационного числа z и численного коэффициента в (40), так как вызываемая этим неопределённость слишком мала. Таким образом, вычисления Гирера и Вирца приводят к выводу, что «дырочная» структурная релаксация в рассмотренных ими жидкостях объясняет только небольшую часть сверхстоксовского поглощения.

Как уже указывалось, теория Гирера и Вирца содержит мало правдоподобное допущение, что образование дырок является реакцией 2-го порядка. Гораздо более естественным кажется предположение, что этот процесс является реакцией 1-го порядка. Можно представить себе, например, следующий механизм процесса исчезновения дырки. При перескоке какой-нибудь молекулы в соседнюю с ней дырку она проходит через промежуточное неустойчивое состояние, энергия которого и является энергией активации q' . В тот момент, когда молекула находится посередине между старым

и новым положениями равновесия, собственно дырки, т. е. вакантного узла решётки, или незаполненной полости между «микrokристалликами», уже нет, а есть только местное разрежение, с которым связано напряжённое состояние участка жидкости. Это напряжение может исчезнуть либо за счёт дальнейшего продвижения молекулы к новому положению равновесия, либо за счёт одновременного перемещения всех окружающих молекул (механизм мгновенной упругости). В первом случае дырка сохраняется, но перемещается на другое место. Во втором случае она исчезает. Обозначая вероятность этого второго процесса через χ , имеем для скорости реакции исчезновения дырки

$$k_{20} = \chi j_0 e^{-q'/RT}.$$

Тогда

$$r' \cong \frac{1}{k_{20}} = \frac{1}{\chi j_0} e^{q'/RT} = \frac{V_R}{6 \chi RT} e^{-(Q + p\sigma)/RT}. \quad (44)$$

К сожалению, о величине χ и 0 её зависимости от температуры нельзя сказать ничего определённого. Во всяком случае формула (44) показывает, что время запаздывания r' (и r) должно, вероятно, не слишком отличаться по порядку величины от времени оседлой жизни молекулы $\frac{1}{j}$. Более определённые заключения можно сделать

только с помощью более строгой и полной теории процесса возникновения и исчезновения дырок. Можно также определить время запаздывания из экспериментальных данных по поглощению звука. Возможно, что это позволило бы сделать какие-нибудь заключения о механизме и кинетике процесса дыркообразования. Однако для этого необходимо вывести более точную формулу для релаксационной сжимаемости.

В этой формуле должен быть произведён учёт не только изменения давления в звуковой волне, но и изменения температуры. Температурные изменения были впервые учтены Гошем и Фарма²⁹. Однако они, в противоположность Гиреру и Вирцу, рассматривали изменение числа дырок только вследствие колебаний температуры в звуковой волне. Ясно, что строгая теория должна учитывать оба эффекта. Для сравнения их относительной роли удобно представить формулу (29) в приближённой форме, считая, что эти эффекты малы и примерно одинаковы. Тогда с точностью до членов 1-го порядка малости:

$$\beta_1 = \beta_0 - \beta_\infty \cong \frac{p v^2}{M^2 \Phi_{\xi\xi}} \frac{c_V}{c_p} + \beta_0 \frac{c_p - c_V}{c_p c_V} C_i. \quad (45)$$

В теории Гирера и Вирца был учтён только первый член этого выражения. Он совпадает с формулой Гирера и Вирца, если $c_p = c_V$.

Однако это условие в действительности почти никогда не выполняется. Гирер и Вирц считали, что их формула верна для случая, когда C_i мало. Но и в этом случае в выражение для β_1 входит

множитель $\frac{c_V}{c_p}$, не учтённый Гирером и Вирцем. Этот множитель

может быть на несколько десятых меньше единицы.

Воспользовавшись выражением для C_i , полученным в § 3, и считая, что $\xi \ll 1$ и $pv \ll Q$, имеем:

$$\beta_1 = \left\{ \frac{M}{\rho RT} \left(\frac{v}{V} \right)^2 \frac{c_V}{c_p} + \beta_0 \frac{R}{M} \left(\frac{Q}{RT} \right)^2 \frac{c_p - c_V}{c_p c_V} \right\} e^{-Q/RT}. \quad (46)$$

Дырочный объём v можно определить из зависимости сдвиговой вязкости μ от давления, как это и делали Гирер и Вирц. Энергию дыркообразования Q , как уже отмечено выше, можно вычислить из температурного хода μ при постоянном давлении и при постоянном объёме. Можно также ограничиться данными при постоянном давлении, считая, что $Q \cong q$. Именно так поступили Гош и Фарма. Эти авторы учли только второй член формулы (46), причём они даже не указали, что их выражение не исчерпывает всего процесса. Полученное таким образом выражение для β_1 они использовали для вычисления времени запаздывания для ряда жидкостей.

Мы воспользовались вычислениями Гирера и Вирца и Гоша и Фарма для того, чтобы сравнить относительную роль обоих членов в формуле (46) для случая ацетона и бромистого этила. Оказалось, что в обоих случаях эти члены имеют одинаковый порядок величины. Это позволяет сделать заключение, что формула Гирера и Вирца (43) пригодна только в тех случаях, когда $c_p - c_V$ мало, а формула Гоша и Фарма отдельно, повидимому, вообще неприменима. Как уже указывалось, необходимо учитывать как непосредственное влияние изменения давления (первый член в (45)), так и влияние изменения температуры (второй член). Оба эти члена вычисляются по существу из одних и тех же представлений о характере релаксационных процессов, и их одновременный учёт не представляет затруднений*).

Нет сомнения, что процессы, связанные с изменением степени порядка в расположении молекул, происходят во всех жидкостях и что часть сверхстоксовского поглощения должна быть связана с этими процессами. По всей вероятности, эти процессы можно описывать как изменение числа дырок в жидкости, хотя при этом необходимо учитывать, что «дырочная теория» является только

*) Отметим, что для практических расчётов нет надобности пользоваться формулой (46), так как точная формула (29) не менее удобна для вычислений.

грубой и пока ещё плохо разработанной схемой, далеко не учитывающей всех особенностей структуры. Поэтому изложенная выше теория структурной релаксации остаётся пока спорной.

Прежде всего, не вполне ясно, можно ли описывать образование дырок как возбуждение индивидуальных молекул (или «степеней свободы» — эта оговорка по существу ничего не меняет). Далее, все предположения о времени запаздывания τ' реакции дыркообразования весьма неопределённые. Поскольку в настоящее время нет теории, позволяющей вычислить время запаздывания τ' , приходится ограничиться определением этой величины из экспериментальных значений α и вычисленных значений β_1 . Однако такой метод пригоден только в том случае, когда всё сверхстоксовское поглощение связано с одним релаксационным процессом. Если при таком определении τ' его значения оказываются явно завышенными, то это должно указывать на то, что данный процесс не является единственным. Однако в целом ряде случаев получаются вполне разумные значения τ' , и тогда можно сказать только, что теория не противоречит опыту.

§ 6. СТРУКТУРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ АССОЦИИРОВАННЫХ ЖИДКОСТЕЙ. ВОДА

Теория Гирера и Вирца относится только к неассоциированным жидкостям. Для таких жидкостей, как вода и, возможно, спирты, где имеются сильные водородные связи, которые могут поддерживать стерически невыгодную, рыхлую квазикристаллическую структуру, необходимо рассмотреть также и другой возможный релаксационный механизм — перестройку квазикристаллической структуры из рыхлой в более плотно упакованную модификацию. Такой расчёт для воды был проделан Холлом²¹. Он также рассматривал перестройку структуры как возбуждение соответствующих молекул, т. е. исходил, по существу, из формулы (29). Пренебрегая нагреванием при адиабатическом сжатии, что для воды допустимо ввиду малости $c_p - c_v$, получаем формулу (38), которая после подстановки явного выражения для Φ_{Σ} легко приводится в виду *):

$$\beta_1 = \frac{V \left(\frac{v}{V} \right)^2}{2RT(1 + \text{ch } x)} \quad (47)$$

Основываясь на рентгенографических данных, Холл принял следующую модель структуры воды. «Нормальным состоянием» молекул является их тетраэдрическое расположение, когда каждая молекула окружена четырьмя соседями. Это довольно рыхлая структура льда, которая поддерживается водородными связями (по три у каждой

*) Сам Холл вывел эту формулу с помощью соотношения (33).

молекулы). В «возбужденном» состоянии молекулы расположены так, что квазикристаллическая структура близка к наиплотнейшей упаковке. Холл считает (хотя это и не существенно), что в этом состоянии каждая молекула имеет две водородные связи. Молярный объем для основного состояния Холл считает равным $19,6 \text{ см}^3$, т. е. средним между водой ($18,0 \text{ см}^3$) и льдом ($20,0 \text{ см}^3$). Молярный объем возбужденного состояния он вычисляет как для плотно упакованных шариков с диаметром, равным наименьшему расстоянию между молекулами; он равен $10,4 \text{ см}^3$ *). Холл вычисляет β_∞ также и независимо из следующих соображений: β_∞ должно быть несколько больше, чем сжимаемость льда, равная вблизи 0°C $10 \div 12 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дин}$. Теоретическое значение сжимаемости, вычисленное с помощью потенциальной функции для связанных молекул, равно $12 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дин}$, а для случая свободно вращающихся молекул равно $24 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дин}$. Холл принял два пробных значения $\beta_\infty = 15 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дин}$ и $\beta_\infty = 18 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дин}$. Обе эти величины дали хорошее совпадение с опытом.

Подставляя определенные таким образом значения $\beta_1 = \beta_0 - \beta_\infty$ в формулу (47), Холл определил значение $xRT \cong 0,5 \text{ ккал/моль}$, что даёт для энергии водородной связи (считая, что при перестройке рвётся одна связь, т. е. по $1/2$ связи на каждую молекулу) $\cong 1 \text{ ккал/моль}$.

Для времени запаздывания Холл пользовался формулой

$$r' = \frac{1}{k_{20} + k_{10}} = \frac{1}{k_{20}} \frac{e^x}{1 + e^x}.$$

Считая далее, что переход из возбужденного в невозбужденное состояние требует энергии активации q' , Холл получает:

$$r' = \frac{kT}{h} \frac{e^{q'/RT + x}}{1 + e^x},$$

где $\frac{kT}{h} = j_0$ — частота колебаний молекулы.

С другой стороны, при вязком течении молекулы совершают перескок из одного положения равновесия в соседнее, преодолевая тот же барьер $xRT + q'$ (перескоками возбужденных молекул, для которых барьер равен q' , можно пренебречь, хотя учёт их также несложен). Учитывая, что

$$n = \frac{hN}{V} e^{q'/RT + x},$$

имеем:

$$r' = \frac{V}{RT(1 + e^x)} n.$$

*) Теплового расширения Холл не учитывает.

Подставляя вычисленное ранее значение \dot{x} , Холл определяет r' для различных температур^{*)}). Время запаздывания по его вычислениям имеет порядок величины 10^{-12} сек. Зная r' , он вычисляет α для температур от 0 до 80° С. При этом, чтобы частично скомпенсировать неизвестную зависимость β_1 от температуры, Холл считал множитель $(1 + \sin x)$ в знаменателе формулы (41) постоянным. Вычисления дали для обоих пробных значений $\beta_\infty = 15 \cdot 10^{-12}$ см²/дин и $\beta_\infty = 18 \cdot 10^{-12}$ см²/дин прекрасное совпадение с опытом.

Однако в этой работе допущена та же ошибка, что и в работе Гирера и Вирца. Вычисление времени релаксации для перестройки квазикристаллической структуры с помощью данных о сдвиговой вязкости может дать правильный температурный ход и совпадение по порядку величины, но не больше, так как предэкспоненциальный множитель в формуле для вязкости выводится из очень грубых модельных соображений и поэтому в достаточной мере неопределён. Таким образом, превосходное (во 2-м знаке!) совпадение теории Холла с экспериментом отнюдь не подтверждает всех его выкладок и является скорее случайным. Совпадение в широком интервале температур не является доводом в пользу количественной применимости теории, так как зависимость коэффициента поглощения от температуры определяется в основном экспоненциальным множителем в формуле для вязкости, а в воде экспериментальный коэффициент поглощения изменяется с температурой по тому же закону, что и стоксовский, т. е. приблизительно пропорционален вязкости. Поэтому совпадение при всех температурах достигается автоматически, если совпадает одна точка. Отметим ещё, что модель Холла даёт для воды отрицательный коэффициент теплового расширения при всех температурах. Поскольку на опыте при достаточно высоких температурах наблюдается положительный коэффициент расширения, то возможно, что рассмотренный Холлом эффект не является преобладающим во всём интервале температур. Правда, рост скорости звука с температурой вплоть до 70—80° С говорит как будто в пользу теории Холла.

Учитывая сделанные замечания, можно признать, что в целом схема расчёта, предложенная Холлом, достаточно убедительна и правильно описывает механизм релаксации в воде. Конечно, в воде должен существовать, кроме того, и обычный «дырочный» механизм, рассмотренный Гирером и Вирцем, и его влияние на поглощение следовало бы оценить. Вполне возможно, что в воде и в других ассоциированных жидкостях влияние этого механизма невелико.

После Холла Сетт³⁰) попытался применить его трактовку для объяснения объёмной вязкости этилового спирта. Он считал основной квазикристаллической структурой спирта расположение молекул в цепочку, а возбуждённой — попарную ассоциацию молекул с антипараллельными диполями. Для вычисления времени запаздывания Сетт

*) При этом Холл, так же как и Гирер и Вирц, не различает r и r' .

воспользовался значением разности энергий этих структур ($xRT = 0,68$ ккал/моль) и получил $r' = 9 \cdot 10^{-12}$ сек. Объем «возбужденной» структуры он определял, считая, что в слабом растворе спирта в четыреххлористом углероде молекулы спирта попарно ассоциированы и объемы аддитивны. Разница между «нормальным» и «возбужденным» объемом незначительна, и полученная таким образом величина релаксационной сжимаемости оказалась гораздо меньше, чем нужно для объяснения наблюдаемой величины объемной вязкости. Мы попытались оценить β_1 с учетом 2-го члена формулы (46) (для спиртов в отличие от воды $c_p - c_v$ не мало, и этот член может играть заметную роль) и также получили слишком малую величину. Это указывает на то, что принятая Сеттом величина времени запаздывания не верна, или что основную роль в поглощении играет в данном случае какой-то другой процесс.

Сравнительно недавно Гош¹¹ определил время релаксации объемной вязкости в воде, исходя из тех же молекулярных предположений, что и Холл. Он, однако, не вычислял времени запаздывания независимо, а воспользовался для вычисления экспериментальными данными Дутта и Дутта и Гоша³¹, обнаруживших в воде дисперсию звука. Согласно их данным отношение квадрата скорости звука в воде при частоте $\nu = 3 \cdot 10^7$ гц к квадрату скорости при $\nu = 1 \cdot 10^7$ гц равно 1,004 ($T = 30^\circ \text{C}$). Результат этот сам по себе вызывает большие сомнения, так как по всем имеющимся данным релаксационные явления в воде должны существовать при значительно больших частотах. К такому же выводу приводит и релаксационная теория.

Зависимость скорости звука от частоты согласно релаксационной теории выражают обычно формулой (14) (см. § 1), которую можно переписать в следующей форме:

$$a^2 = a_0^2 \left(1 + \beta_\infty \frac{\beta_0 - \beta_\infty}{\beta_0^2} \omega^2 r^2 \right).$$

Однако в случае воды $\beta_0 - \beta_\infty$ не мало по сравнению с β_∞ и, следовательно, наряду с дисперсией, вызванной релаксацией объемной вязкости, следует учесть также дисперсию, связанную с наличием объемной вязкости*). Если принять это во внимание, то скорость при частотах $\omega \ll \frac{1}{r}$ выражается формулой (с точностью до членов порядка $\omega^2 r^2$):

$$a^2 = a_0^2 \left\{ 1 + \left(\frac{3}{4} - \frac{1}{2} \frac{\beta_\infty}{\beta_0} - \frac{1}{4} \frac{\beta_\infty^2}{\beta_0^2} \right) \omega^2 r^2 \right\}.$$

*) Строго говоря, следовало бы включить ещё и члены, учитывающие сдвиговую вязкость, которые для воды имеют почти такую же величину, но мы для простоты не будем делать этого уточнения.

При $\beta_0 - \beta_\infty \ll \beta_0$ эта формула переходит в предыдущую. Подставляя принятые Гошем значения $\beta_0 \cong 50 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дин}$ и $\beta_\infty \cong 12 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дин}$ (Холл считает $\beta_\infty = 15 \div 18 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дин}$, что, вероятно, разумнее) и считая скорость звука при частоте $1 \cdot 10^7 \text{ гц}$ равной a_0 , что даёт для r несущественную ошибку $\cong 5\%$, получим $r = 1,3 \cdot 10^{-10} \text{ сек}$. Тогда сверхстоксовское поглощение при низких частотах и при комнатной температуре будет

$$\frac{\alpha_0}{\nu^2} = \frac{2\pi^2}{a_0} \left(1 - \frac{\beta_\infty}{\beta_0}\right) r \cong 1,3 \cdot 10^{-14} \text{ сек}^2/\text{см},$$

тогда как эксперимент даёт $17 \cdot 10^{-17} \text{ сек}^2/\text{см}$. Таким образом, вычисленное из данных Дутта и Гоша время запаздывания оказывается несовместимым с экспериментальными значениями поглощения. Вероятно, обнаруженная этими авторами дисперсия объясняется просто экспериментальной ошибкой.

Работа Гоша основана на этих чрезвычайно сомнительных данных. При этом Гош допустил ряд грубейших ошибок (в том числе и арифметических). Наиболее существенна ошибка Гоша, которую он сделал при вычислении времени запаздывания. Он воспользовался формулой $\frac{\alpha_0}{\nu^2} = \frac{2\pi^2}{a_0} \left(1 - \frac{\beta_\infty}{\beta_0}\right) r$, в которую вместо полной дисперсии $\left(1 - \frac{\beta_\infty}{\beta_0}\right)$ подставил экспериментальную величину 0,004, определяющую относительное изменение скорости только между частотами 10 и 30 Мгц. Вследствие этого он получил сильно преувеличенное время запаздывания $r \cong 10^{-9} \text{ сек}$, в то время как по расчётам Холла $r \cong 10^{-12} \text{ сек}$. Тем не менее Гош почему-то считает, что его результаты согласуются с результатами Холла.

§ 7. СТРУКТУРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ АССОЦИИРОВАННЫХ ЖИДКОСТЕЙ. УКСУСНАЯ КИСЛОТА

П. А. Бажулиным¹² была обнаружена релаксация объёмной вязкости в уксусной кислоте при частотах $\cong 10^6 \text{ гц}$ (при 17°C). Б. Г. Шпаковский³³ обнаружил в этой же области дисперсию звука. Шпаковский высказал предположение, что релаксационным процессом в этом случае является нарушение химического равновесия реакции димеризации: в нормальном состоянии молекулы уксусной кислоты попарно соединены с помощью водородных связей (по две связи на пару, т. е. по одной связи на каждую молекулу). Недавно Лямб и Пинкертон¹⁷ исследовали поглощение звука в уксусной кислоте при частотах от 0,5 до 67,5 Мгц и скорость в интервале 0,5 — 9,8 Мгц при температурах от 16 до 60°C . Эти измерения дают возможность непосредственного сравнения с результатами теории.

Лямб и Пинкертон предположили, что релаксационный процесс можно рассматривать как возбуждение молекул уксусной кислоты, причём этот процесс происходит без изменения объёма. Тогда объёмная вязкость даётся формулой Герцфельда (34) причём если относительная концентрация диссоциированных молекул $\xi \ll 1$, то

$$C_i = \frac{R}{M} \left(\frac{Q}{RT} \right)^2 e^{-\frac{Q-\sigma T}{RT}}, \quad (48)$$

где Q — энергия диссоциации на моль мономерных молекул (т. е. на моль водородных связей), а σ — энтропия диссоциации, определяемая статистическим весом «возбуждённого» (диссоциированного) состояния. Как уже отмечалось, теоретическая оценка этой величины затруднительна, так как требует знания детальной картины процесса.

Случай уксусной кислоты очень удобен для вычислений, так как вся релаксационная область доступна непосредственному экспериментальному исследованию. Поскольку $\tau' \cong \tau$ легко определяется из кривых частотной зависимости поглощения, а остальные величины в формуле Герцфельда (34) тоже известны, то из величины поглощения может быть вычислена релаксационная теплоёмкость C_i . Из температурной зависимости C_i Лямб и Пинкертон получили $Q = 2,32$ ккал/моль. Подставляя эту величину в формулу (48), получаем $\sigma = 3,89$ кал/моль·град, т. е. статистический вес возбуждённого состояния равен 7,0. Эта цифра кажется мало вероятной.

Можно предположить, что при диссоциации происходит также и изменение объёма. Считая, что $\sigma = 0$, можно определить из формулы (46), каким должен быть добавочный объём, чтобы получить согласие теории с опытом. Подставляя $\frac{c_p}{c_v} = 1,22$, $c_p = 28$ кал/моль·град, $M = 90$, $\beta_0 \cong 0,5 \cdot 10^{-10}$ см²/дин, получаем $\frac{v}{V} \cong 0,5$ (знак объёма v остаётся неопределённым, так как величина релаксационной сжимаемости не зависит от того, какому состоянию соответствует больший объём). Полученное нами значение v также мало правдоподобно. Таким образом, полного согласия теории с опытом здесь, повидимому, нет.

В обсуждаемой работе рассмотрена также температурная зависимость времени релаксации τ . Можно предполагать, что изотермическое время релаксации $\tau' \left(\tau = \frac{C_v}{\tau_v} \tau' \cong \tau' \right)$ зависит от температуры по формуле *)

$$\tau' \cong \frac{1}{k_{20}} = AT - m e^{\Delta E_a / RT},$$

*) Мы для простоты не учитываем различия между τ' и τ , т. е. считаем, как и сами авторы, $v = 0$.

где ΔE_a — энергия активации для рассматриваемой реакции, а m равно нулю или малому положительному числу. Экспериментальные данные Лямба и Пинкертон удовлетворяют этой формуле как при $m=0$, так и при $m=1$. ΔE_a в первом случае оказывается равным 8,86 ккал/моль, а во втором — 8,46 ккал/моль. Однако, как отметили Гирер и Вирц, в случае уксусной кислоты происходит реакция 2-го порядка. Поэтому время релаксации должно выражаться формулой

$$\tau' \cong \frac{1}{2\xi k_{20}} = \frac{1}{2k_{20}} e^{Q/RT}.$$

Далее Гирер и Вирц принимают, что энергия активации ΔE_a для разрыва водородной связи является одновременно и энергией активации для перемещения (мономерной) молекулы уксусной кислоты, т. е. равна энергии активации для вязкого течения. Последняя равна 2,6 ккал/моль. Таким образом, принимая чисто экспоненциальную зависимость k_{20} от T ($m=0$):

$$\tau' \cong \frac{1}{j_0} e^{(Q + \Delta E_a)/RT}.$$

Используя данные Лямба и Пинкертон, получаем $Q = 6,3$ ккал/моль. Энергия разрыва водородной связи в газовом состоянии имеет величину около 7 ккал/моль; в жидкости она, естественно, и должна быть меньше. Численная величина τ также не противоречит этим соображениям. Действительно, τ' можно представить в виде:

$$\tau' \cong \frac{1}{j} e^{Q/RT},$$

и так как $j \cong 10^{11}$ сек⁻¹, то для Q получается величина порядка 7 ккал/моль, как и из температурного хода τ . Однако эта величина не совпадает с той, которая получается из температурного хода C_i . Таким образом, здесь также не получается полного согласия теории с опытом.

Отметим ещё, что по данным Лямба и Пинкертон при частотах выше 70 Мгц поглощение в уксусной кислоте всё ещё больше, чем должно быть по формуле Стокса, т. е. должна существовать ещё одна область релаксации объёмной вязкости. Сами авторы считают, что эта дополнительная релаксация связана с разрывом второй водородной связи между молекулами. Нам представляется более убедительным мнение Гирера и Вирца, что неотрелаксировавшая часть объёмной вязкости связана с релаксацией процесса дыркообразования, поскольку её численная величина имеет такой же порядок величины, как и объёмная вязкость неассоциированных жидкостей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные в данной статье работы по теории «сверхстоксовского» поглощения ультразвуковых волн в жидкостях приводят к выводу, что в вопросе о молекулярном механизме объёмной вязкости нет ещё полной ясности. Особенно неблагоприятно в этом отношении обстоит дело с теорией структурной релаксации. Это объясняется главным образом отсутствием удовлетворительной общей теории строения жидкостей. Однако уже сейчас можно сказать, что если бы удалось разработать более удачную модель структурной релаксации, то это дало бы возможность использования экспериментальных данных по поглощению ультразвука для изучения структуры жидкостей.

Что касается кнезеровских процессов, то их теория разработана значительно лучше. Изучение этих эффектов может позволить получить более полные сведения о кинетике процессов обмена, что весьма важно для выяснения характера межмолекулярного взаимодействия в жидкостях.

Для применения экспериментальных данных к изучению молекулярных процессов, ответственных за релаксацию, необходимо прежде всего уметь разделять относительное влияние различных релаксационных механизмов. Для этого требуется как дальнейшее уточнение теории, так и расширение экспериментального материала, особенно в направлении исследования температурной зависимости поглощения.

Дальнейшее развитие теории должно, по нашему мнению, идти в направлении разработки конкретных молекулярных моделей на основе общей релаксационной теории Мандельштама и Леонтовича.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. L. N. Lieberman, *Phys. Rev.* **75**, 1415 (1949).
2. J. J. Markham, R. T. Beyer, B. B. Lindsay, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 353 (1951).
3. Л. И. Мандельштам, М. А. Леонтович, *ЖЭТФ* **7**, 438 (1937).
4. L. Tisza, *Phys. Rev.* **61**, 531 (1942).
5. П. А. Бажулин, М. А. Леонтович, *ДАН* **57**, 29 (1947).
М. А. Леонтович, *ЖЭТФ* **6**, 561 (1936); *Изв. АН, сер. физ.* **5**, 633 (1936).
6. A. Einstein, *Sitz. Berl. Akad.*, 380 (1920).
7. H. O. Kneser, *Ann. d. Phys.* **11**, 761 (1931); **16**, 337 (1933).
8. М. А. Исакович, *ДАН* **23**, 782 (1939).
9. Я. И. Френкель, Ю. Н. Образцов, *ЖЭТФ* **9**, 1081 (1939).
10. H. O. Kneser, *Ann. d. Phys.* **32**, 277 (1938).
11. B. V. Ghosh, *Ind. J. Phys.* **24**, 1 (1950).
12. П. А. Бажулин, *Труды Физ. ин-та им. П. Н. Лебедева, АН СССР*, **5**, 261 (1950).
13. C. Raman, Venkateswaran, *Nature* **142**, 791 (1938); **143**, 728 (1939).
14. E. Bauer, *Proc. Phys. Soc.* **62B**, 141 (1949).
15. H. O. Kneser, *Nuovo Cimento*, приложение № 2, т. VII, сер. IX, 231 (1950).

16. И. Г. Михайлов, С. Б. Гуревич, ЖЭТФ **19**, 133 (1949).
 17. J. Lamb, J. M. M. Pinkerton, Proc. Roy. Soc. (London), **A199**, 114 (1949).
 18. Л. Ландау, Е. Лифшиц, Механика сплошных сред, Гостехиздат, 1944.
 19. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкости, Изд. АН СССР, 1945.
 20. A. Gierer, K. Wirtz, Zeits. f. Naturforschung **5a**, 270 (1950).
 21. L. Hall, Phys. Rev. **73**, 775 (1948).
 22. K. F. Herzfeld, JASA **13**, 33 (1941).
 23. F. F. Fox, G. Rock, Phys. Rev. **70**, 68 (1946).
 24. C. Kittel, J. Chem. Phys. **14**, 614 (1946).
 25. C. Zener, Phys. Rev. **37**, 556 (1931); **38**, 277 (1931).
 26. Л. Ландау, Е. Теллер, Phys. Zeits. Sow. **10**, 34 (1936).
 27. J. H. Andreae, J. Lamb, Proc. Phys. Soc. **64B**, 1021 (1951).
 28. А. И. Ансельм, ЖЭТФ **15**, 751 (1945).
 29. R. N. Ghosh, G. S. Verma, J. Sci. Ind. Res. **8**, 192 (1949).
 30. D. Sette, Phys. Rev. **78**, 476 (1950).
 31. A. K. Dutt, Trans. Bose Res. Inst. **12**, 115 (1938); A. K. Dutt, B. B. Ghosh, Trans. Bose Res. Inst. **14**, 127 (1941).
 32. Б. Г. Шпаковский, ДАН **18**, 169 (1938).
 33. M. Manes, Journ. Chem. Phys. **20**, 1658 (1952).
 34. K. F. Herzfeld, Journ. Chem. Phys. **20**, 288 (1952).
-