

НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО
ИССЛЕДОВАНИЯ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ
ЛИНИИ РЭЛЕЕВСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА
В ЖИДКОСТЯХ С РАЗЛИЧНОЙ ВЯЗКОСТЬЮ *)

И. Л. Фабелинский

Выбор темы моего доклада определился главным образом тем, что экспериментальные поиски тонкой структуры линий рассеянного света были первым совместным исследованием Г. С. Ландсберга и Л. И. Мандельштама, начатым в 1925 г. и превратившимся теперь в плодотворную область молекулярной оптики и акустики.

Мысль о том, что должна существовать тонкая структура линии Рэлея, высказывалась Л. И. Мандельштамом еще в 1918 г.^{1,2} К этой мысли он пришел, находясь у самых истоков экспериментального и теоретического исследования проблемы молекулярного рассеяния света.

Здесь следует сделать несколько исторических замечаний, касающихся темы доклада.

Прежде всего нужно отметить, что после того как Л. И. Мандельштам³ (1907) доказал, что механизм, положенный Рэлеем⁴ в основу его теории светорассеяния, вообще не должен приводить к рассеянию света, Смолуховский¹⁵ (1908) нашел правильную причину, приводящую к рассеянию света. Причина эта — флуктуации плотности, которые при критической температуре достигают такой величины, что возникает критическая опалесценция.

Эйнштейн⁶ (1910) воспользовался этой идеей о флуктуациях и развил теорию рассеяния света в чистых жидкостях и растворах, из которой следовала формула, выражающая интенсивность рассеянного света в функции длины волны и параметров, характеризующих рассеивающую среду. Для вычисления интенсивности рассеянного света Эйнштейн⁶ пользовался методом разложения флуктуаций плотности в ряд по плоским пространственным волнам. Следует подчеркнуть, что разложение флуктуации плотности на плоские волны в теории Эйнштейна носило чисто формальный характер. В этой работе такое разложение было просто вычислительным приемом. Эйнштейновские «формальные» волны носили статический характер.

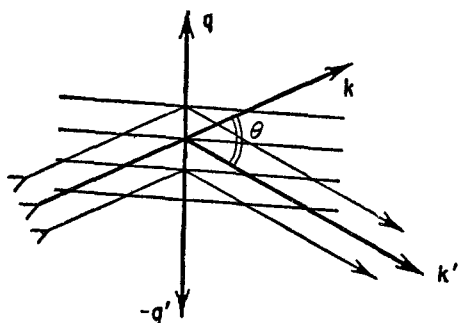
Дебай⁷ (1912) усовершенствовал эйнштейновскую теорию теплоемкости твердого тела и выразил энергию теплового движения через энергию упругих плоских волн. В этой работе Дебай ничего не говорит о молекулярном рассеянии света, так же как Эйнштейн в работе о рассеянии света не обращает внимания на проблему теплоемкости. Спустя шесть лет после работы Дебая Л. И. Мандельштам (1918) пришел к выводу, что

*) Доклад на заседании ученого совета ФИАН СССР 12 февраля 1962 г., посвященном памяти Г. С. Ландсберга.

эйнштейновские «формальные» волны и дебаевские тепловые волны это одно и то же⁸; таким образом, в «формальные» волны была внесена динамика и они из вычислительного приема превращаются в физическое явление. Это было существенным шагом вперед, принесшим серьезные успехи молекулярной оптике.

С этой новой точки зрения рассеяние света можно рассматривать теперь как дифракцию света на упругих тепловых волнах^{9, 11}. Большое разнообразие упругих тепловых волн по частоте и направлениям распространения приводит к рассеянию света по всевозможным направлениям.

На первый взгляд кажется затруднительным выбрать одну какую-нибудь упругую волну и изучить дифракцию света на ней. Однако практически такой опыт можно реализовать. Действительно, если на рассеивающий объем направить параллельный пучок монохроматического света,



то свет, дифрагированный (рассеянный) в некотором направлении k' под углом θ к направлению распространения k первоначального светового пучка, будет обнаруживать максимум интенсивности, если между волновыми векторами возбуждающего света k , рассеянного света k' и волновым вектором упругой волны q существует соотношение (рис. 1)

$$k' - k - q = 0. \quad (1)$$

Рис. 1. К дифракции света на упругой тепловой волне.

Условие (1) есть хорошо известное условие Брэгга, которое может быть записано иначе (пренебрегая небольшим различием в абсолютных значениях $|k'|$ и $|k|$), а именно:

$$2n\Lambda \sin \frac{\theta}{2} = \lambda, \quad (2)$$

где n — показатель преломления рассеивающей среды, Λ — длина упругой волны и λ — длина волны возбуждающего света в вакууме.

Нетрудно видеть, что частоты упругих волн, определяющих рассеяние по различным направлениям, выражаются формулой

$$f = \frac{2nV \sin \frac{\theta}{2}}{\lambda}. \quad (3)$$

Если рассмотреть конкретно кристалл кварца, например, при возбуждении рассеяния резонансной линией ртути $\lambda 2537 \text{ \AA}$, $\theta = 180^\circ$, и принять $V = 6 \cdot 10^5 \text{ см/сек}$, а $n = 1,6$, из (3) получаем $f \approx 7 \cdot 10^{10} \text{ гц}$. Все другие волны при выбранных условиях не будут играть никакой роли для явления молекулярного рассеяния света в кварце. Распространяющиеся по разным направлениям упругие волны в кристалле конечных размеров образуют стоячие волны, временное изменение плотности в которых приводит к модуляции рассеянного света⁹⁻¹¹. Таким образом, под углом θ (в направлении k') будет наблюдаться дублет

$$\nu \pm f,$$

где ν — частота волны возбужденного света; относительное изменение частоты при такой модуляции будет равно

$$\pm \frac{f}{\nu} = \pm \frac{\Delta \nu}{\nu} = 2n \frac{v}{c} \sin \frac{\theta}{2}. \quad (4)$$

Таким образом, максимальное относительное изменение частоты для кварца (при $\theta = 180^\circ$) $\frac{\Delta\nu}{\nu} \approx 6 \cdot 10^{-5}$. Для угла рассеяния $\theta = 90^\circ$ эта величина еще меньше. Формула (4) была получена Л. И. Мандельштамом⁹; к такому же выводу пришел Бриллюэн¹². Компоненты тонкой структуры линии рассеянного света называются теперь компонентами Мандельштама — Бриллюэна.

Кроме того, Мандельштам⁹ указал, что рассеяние на изобарических флуктуациях плотности, не учтенное в дебаевском рассмотрении, приводит к появлению несмещенной линии рассеянного света. Следовательно, если рассеянный свет возбуждается монохроматической линией, в рассеянном свете должен наблюдаться триплет *).

Картина предполагаемого явления, таким образом, была выяснена, и можно было приступить к экспериментальному исследованию спектрального состава рассеянного света.

Г. С. Ландсберг и Л. И. Мандельштам остановили свой выбор на кристалле, поскольку в кристалле затухание упругих волн гораздо меньше, а $\Delta\nu/\nu$ гораздо больше, чем в жидкости. Наиболее хороших результатов можно было ждать от кристалла кварца, естественные образцы которого обладают значительными размерами и большей оптической чистотой, чем другие кристаллы. В 1925 г. в нашей стране единственным источником кварца были антикварные магазины, где он существовал в виде печатей, принадлежавших бывшим знатным российским фамилиям. Г. С. Ландсберг стал частым посетителем антикварных магазинов и покупателем кварцевых печатей. Кристаллы кварца в печатях оказывались, как правило, недостаточно хорошего качества. Они изобиловали посторонними включениями и другими неоднородностями, приводившими к большому количеству паразитного света, ничего общего не имеющего со светом молекулярного рассеяния.

Только после того как Г. С. Ландсберг² установил объективный критерий, позволивший отделить свет молекулярного рассеяния от паразитного света, удалось отобрать лучший из кристаллов кварца и провести количественное исследование суммарного молекулярного рассеяния кристаллом кварца. Г. С. Ландсбергу и его ученикам^{2,15} удалось детально исследовать рассеяние света в кварце и установить основные закономерности явления. Это направление исследования суммарного молекулярного рассеяния в кварце и других кристаллах, начатое Г. С. Ландсбергом, продолжается и теперь и непрестанно приносит новые интересные результаты **).

После того как основные закономерности суммарного молекулярного рассеяния в кварце были установлены, можно было обратиться к первоначальной задаче спектрального исследования тонкой структуры линии рассеяния. Нужно сказать, что на физическом факультете МГУ, где эта работа ставилась, в то время лучшим спектральным аппаратом был кварцевый спектрограф Фюсса и пластинка Льюмера — Герке, которые едва могли справиться с задачей, но выбора не было, и работа началась.

В первых же опытах в спектре рассеянного света были обнаружены линии измененной частоты, но изменение частоты было столь значительным, а количество и расположение линий столь неожиданным, что эти

*) В кристалле вследствие анизотропии скорости упругих волн, наличия продольной и двух квазипоперечных волн, с учетом различных состояний поляризации света в общем случае должны существовать 25 компонент^{13, 14}. В жидкости должны наблюдаться только три компоненты, а в аморфном твердом теле — пять компонент.

**) См. также доклад В. Л. Гинзбурга на стр. 621.

наблюдаемые линии не могли быть линиями тонкой структуры. Однако вскоре все было выяснено и понято. Так было открыто комбинационное рассеяние света.

Исследование нового явления отвлекло Г. С. Ландсберга и Л. И. Мандельштама от первоначальной задачи почти на два года. Когда исследование возобновилось, в их распоряжении были все те же средства исследования, от которых трудно было ожидать вполне хороших результатов, но несмотря на это работа продолжалась. Желание получить результаты на спектральных инструментах, соответствующих задаче, заставило Г. С. Ландсберга и Л. И. Мандельштама обратиться в Ленинград к Д. С. Рождественскому, который располагал спектроскопами большой разрешающей силы. Д. С. Рождественский сразу понял важность поставленной задачи и выделил для совместного исследования спектроскоп большой разрешающей силы (эшелон Майкельсона), а в качестве сотрудника — Е. Ф. Гросса. Работа продолжалась в двух местах. В 1930 г. и в Москве, и в Ленинграде явление было установлено.

Тонкая структура линии Рэлея в кварце была найдена Г. С. Ландсбергом и Л. И. Мандельштамом² и Е. Ф. Гроссом¹⁶ в кристалле кварца; Гроссом¹⁷ была также обнаружена тонкая структура линии рассеянного света в жидкостях. Основные законы явления, предсказанные Л. И. Мандельштамом, подтвердились экспериментально.

При тщательном анализе вопроса о тонкой структуре линии рассеянного света в жидкостях М. А. Леонтович^{18, 19} и Л. И. Мандельштам¹⁹ обратили внимание на принципиальную трудность: как уже было сказано, смещенные линии Мандельштама — Бриллюэна отстоят от несмещенной линии на величину $\Delta\nu$, определяемую соотношением (4). Если среда поглощает звук, то ясно, что компоненты Мандельштама — Бриллюэна будут характеризоваться конечной шириной^{20, 21}. Полуширина каждой компоненты будет равна

$$\delta\nu = \frac{\alpha\nu}{\pi}, \quad (5)$$

где α — амплитудный коэффициент поглощения на единицу длины, равный, согласно гидродинамической теории*),

$$\alpha = \alpha_\eta + \alpha_{\eta'} = \frac{\Omega^2}{2V\varrho} \left\{ \frac{4}{3} \eta + \eta' \right\}. \quad (6)$$

Здесь $\Omega = 2\pi f$, η и η' — сдвиговая и объемная вязкости соответственно, а ϱ — плотность жидкости. Если положить $\delta\nu = \Delta\nu$, то ясно, что в таком случае дискретные линии тонкой структуры наблюдаться не могут. Приравняв соответствующие значения для $\Delta\nu$ и $\delta\nu$ из формул (4) и (5) и пользуясь (2), легко получить, что условие, при котором отсутствует дискретная тонкая структура, будет

$$\alpha\Lambda = \pi \simeq 1,$$

а также когда

$$\alpha\Lambda \gg 1. \quad (6')$$

Следовательно, чтобы наблюдались дискретные линии структуры, нужно

$$\alpha\Lambda \ll 1. \quad (7)$$

Если α взять из ультразвуковых измерений на определенной частоте и согласно гидродинамической формуле (6) экстраполировать по квад-

*) В этой формуле мы пренебрегли членом, зависящим от теплопроводности. В рассматриваемых случаях он практически не играет никакой роли.

ратичному закону до частоты, определяющей рассеяние света под заданным углом θ , то мы получим величины α , из которых можно рассчитать (пользуясь также (2)) величину $\alpha\Lambda$. Для четыреххлористого углерода, бензола и сероуглерода, например, величина $\alpha\Lambda$ оказывается равной 5, 11 и 70 соответственно. Следовательно, гидродинамическая теория для названных жидкостей запрещает тонкую структуру линии рассеяния.

Между тем в этих жидкостях наблюдаются вполне четкие линии тонкой структуры. В этом и заключается та принципиальная трудность, с которой сталкивается гидродинамическая теория поглощения звука.

Следует обратить внимание на то, что жидкости можно, грубо говоря, разделить на такие, у которых мала сдвиговая вязкость и велика объемная вязкость (к числу таких жидкостей относятся и те, которые были названы выше), и на жидкости, у которых велика или даже весьма велика сдвиговая вязкость и сравнительно мала объемная вязкость.

Мы пока говорили о жидкостях, в которых $\eta' > \eta$. Рассматривая противоречие между выводами гидродинамической теории, запрещающей тонкую структуру для жидкостей, для которых $\eta' > \eta$, Л. И. Мандельштам и М. А. Леонтович пришли к выводу, что в рамках гидродинамической теории этого противоречия избежать нельзя.

Выход из создавшегося затруднения был найден Л. И. Мандельштамом и М. А. Леонтовичем в созданной ими релаксационной теории распространения звука в жидкостях¹⁹.

В этой теории предполагается, что релаксирует только объемная вязкость, а для поглощения $\alpha_{\eta'}$ и скорости звука V , вызванного релаксацией объемной вязкости, получены выражения

$$\alpha_{\eta'} = \frac{\Omega^2 \tau \left[\left(\frac{V_{\infty}}{V_0} \right)^2 - 1 \right]}{2V_0 (1 + \Omega^2 \tau^2)},$$

$$\frac{V_0}{V} - 1 = -\frac{1}{2} \frac{\Omega^2 \tau^2 \left[\left(\frac{V_{\infty}}{V_0} \right)^2 - 1 \right]}{1 + \Omega^2 \tau^2}, \quad (8)$$

где τ — время релаксации, а V_{∞} и V_0 — скорости звука на частотах $\Omega \rightarrow \infty$ и $\Omega \rightarrow 0$ соответственно. Формулы релаксационной теории (8) ясно указывают, что квадратичная зависимость $\alpha_{\eta'}$ от частоты выполняется только при низких частотах, когда $\Omega\tau \ll 1$, в случае же, когда частота настолько высока, что $\Omega\tau \gg 1$, $\alpha_{\eta'}$ и V вовсе перестают зависеть от частоты. Таким образом, становится вполне понятно, что $\alpha\Lambda$ на частоте $\sim 10^{10}$ *гц* может быть гораздо меньше единицы там, где гидродинамическая теория дает $\alpha\Lambda \gg 1$, и, следовательно, релаксационная теория легко разрешает возникшее противоречие. Одного взгляда на формулы релаксационной теории (8) достаточно, чтобы видеть, что теория эта предполагает существование дисперсии скорости звука, т. е. различие V_{∞} и V_0 , причем предполагается, что $V_{\infty} > V_0$. Если бы оказалось, что $V_{\infty} = V_0$, это означало бы, что механизм, предложенный релаксационной теорией, не осуществляется, а теория ничего не может дать; в частности, она и не сможет объяснить того противоречия, из решения которого она возникла.

Дисперсия скорости звука является существенным физическим явлением, и интерес к нему проявлялся и независимо от релаксационной теории. Но все попытки обнаружить дисперсию скорости звука в звуковом и ультразвуковом диапазонах частот оказывались безуспешными.

Релаксационная теория Мандельштама и Леонтовича появилась раньше, чем была найдена дисперсия скорости звука. После создания релаксационной теории поиски дисперсии скорости звука продолжались. Наконец она была найдена Шнаковским ²² в уксусной кислоте $\sim 1\%$ в ультразвуковом диапазоне частот. В других жидкостях дисперсия не была найдена, пока ультразвуковая техника не могла существенно повысить диапазон рабочих частот. Но уже и в то время было ясно, что исследование тонкой структуры может дать ценные сведения о скорости звука на весьма высоких частотах $\sim 10^{10}$ гц, недоступных тогда ультразвуковой технике. В жидкостях и теперь такие искусственно генерируемые частоты звука не изучаются из-за большого поглощения. Р. Рао ²³ был первым, кто применил тонкую структуру для определения скорости гиперзвука (звука на частотах выше 10^9 гц). В результате своих опытов Рао пришел к выводу, что в четыреххлористом углероде имеется положительная дисперсия звука $\sim 20\%$, а в ацетоне — отрицательная дисперсия того же порядка.

Объяснение отрицательной дисперсии, данное Рао (см. работу ²⁴), явно неудовлетворительно, хотя отрицательная дисперсия, вообще говоря, возможна ^{24, 25}. После работ Рао его соотечественник Венкатесваран ²⁶ поставил обстоятельные опыты по определению скорости гиперзвука по тонкой структуре для широкого класса жидкостей и пришел к выводу, что для всех семнадцати изученных им объектов, включая ацетон, четыреххлористый углерод, бензол и хлороформ, дисперсия скорости звука отсутствует. Результаты Рао Венкатесваран приписывает ошибкам эксперимента, указывая вместе с тем, что погрешность его собственных измерений в худшем случае составила ± 25 м/сек (меньше 2%). Следовательно, если считать, что опыты Венкатесварана правильны, отсюда следует однозначный вывод, что релаксационная теория распространения звука в жидкостях ошибочна.

Действительно, релаксационная теория дает возможность получить критерий для оценки величины дисперсии скорости звука ^{27, 28}. Критерий этот следующий:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\eta'}{2V^2\alpha\tau} \equiv \frac{\alpha_\eta}{f^2} \frac{V \left(\frac{\alpha}{\alpha_\eta} - 1 \right)}{4\pi^2\tau}, \quad (9)$$

где $\Delta V = V_\infty - V_0$, $V = \frac{1}{2}(V_\infty + V_0)$, α — измеренное экспериментальное значение коэффициента поглощения, α_η — коэффициент поглощения, обусловленный сдвиговой вязкостью и рассчитанный по (6), где принято $\eta' = 0$. Формула (9) дает возможность оценить ожидаемую дисперсию или, точнее, полный относительный перепад скоростей. Если тонкая структура наблюдается экспериментально в случаях, когда по классической теории $\alpha\Lambda \approx 10$, то можно говорить что соответствующая частота упругих волн, модулирующих рассеянный свет, действительно лежит за областью релаксации и, следовательно, ΔV практически определяется полным перепадом скоростей.

Пользуясь формулой (9) и данными для α , α_η и полагая, что $\tau < \frac{1}{2\pi f'}$ (где f' — частота, до которой еще наблюдается квадратичный ход поглощения с частотой), можно оценить величину $\Delta V/V$ для разных жидкостей.

Такая оценка показывает, что в бензоле $\Delta V/V$ должно превышать 5%, для сероуглерода эта величина составляет 9%; для четыреххлористого

углерода, хлороформа и ряда других жидкостей ситуация оказывается аналогичной. Следовательно, возникает вопрос, ошибочна ли релаксационная теория и измерения поглощения, на которых основана сделанная оценка, или ошибочны опыты по определению скорости звука по тонкой структуре линии Рэлея?

| С целью выяснения этого вопроса в лаборатории Г. С. Ландсберга автор настоящего доклада и его сотрудники О. А. Шустин, В. А. Молчанов и М. С. Песин предприняли ^{29, 30, 28} новое определение скорости гиперзвука по компонентам Мандельштама — Бриллюэна, прежде всего в жидкостях, для которых формула (9) предсказывала наличие заметной дисперсии скорости звука.

Нам удалось построить сравнительно светосильную интерференционную установку, позволяющую исследовать явление при различных состояниях поляризации и в широком интервале температур.

Скорость гиперзвука определялась из соотношения

$$V = c\Lambda\Delta\nu, \quad (10)$$

где c — скорость света, Λ определяется формулой (2) и выражается в см, а $\Delta\nu$ — смещение максимума компоненты Мандельштама — Бриллюэна от максимально несмещенной линии и выражается в см⁻¹. Определенная таким образом скорость гиперзвука приведена в табл. I.

Т а б л и ц а I

Скорость гиперзвука и ультразвука и дисперсия скорости в различных жидкостях

Вещество	Температура $t, ^\circ\text{C}$	Скорость гиперзвука $V, \text{ м/сек}$	Скорость ультразвука $V, \text{ м/сек}$	Дисперсия скорости $\frac{\Delta V}{V} \cdot 10^2$
Бензол	20	1470 ± 20	1324	10
Сероуглерод	20	1265 ± 22	1158	9
Четыреххлористый углерод . .	20	1040 ± 27	920	12
Толуол	20	1314 ± 34	1324	0
Ацетон	20	1190 ± 40	1190	0
Хлористый метилен	20	1245 ± 36	1092	13
Бромистый метилен	24	1099 ± 30	971	12
Уксусная кислота	20	1140 ± 35	1144	0
Хлороформ	20	1211 ± 43	1005	17
Вода	20	1480 ± 20	1490	0

Табл. I показывает, что в шести жидкостях уверенно обнаруживается положительная дисперсия скорости звука, именно в тех случаях, в которых релаксационная теория (критерий (9)) предсказывает, что следует ожидать заметную дисперсию. В тех случаях, где релаксационная теория не дает надежд на большую дисперсию скорости, она действительно не была нами обнаружена. Все это, по-видимому, нельзя считать случайным.

В последней графе табл. I в таких случаях поставлен нуль, но следует подчеркнуть, что мы вовсе не утверждаем, что в этих случаях дисперсии нет вовсе; мы лишь утверждаем, что точность нашего метода недостаточна, чтобы ее обнаружить, и, следовательно, в этих случаях дисперсия не превышает 2—3%; возможно, что она гораздо меньше.

Опираясь на формулы релаксационной теории (8), измерение поглощения на низких звуковых частотах и наши измерения дисперсии, мы можем определить τ и, таким образом, вычислить α_η/f^2 в функции

частоты. Результаты такого расчета нанесены на сплошной кривой на рис. 2. В то время, когда мы располагали некоторыми данными, приведенными выше, появилась работа Лэмба и Андреа³¹, которые нашли сильное релаксационное изменение α_η/f^2 в функции f для сероуглерода

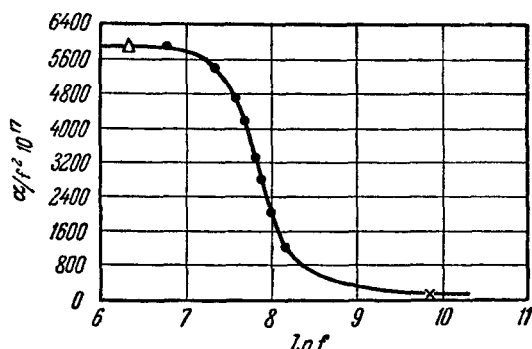


Рис. 2. Зависимость α/f^2 от f для сероуглерода. Δ — звуковые и $\times$ — гиперзвуковые значения α/f^2 , по которым построена сплошная кривая; $\bullet$ — экспериментальные данные³¹.

вплоть до $f = 2 \cdot 10^8$ гц. Их данные нанесены на рис. 2 зачерненными кружками.

Согласие ультразвуковых данных с гиперзвуковыми данными и релаксационной теорией с одним временем релаксации оказывается очень хорошим.

В случае хлористого метилена, исследованного в ультразвуковой области³², такого хорошего согласия уже не получается (рис. 3). По-видимому, это объясняется, как мы уже указывали²⁸; тем, что вариант релаксационной теории с одним временем релаксации количественно не

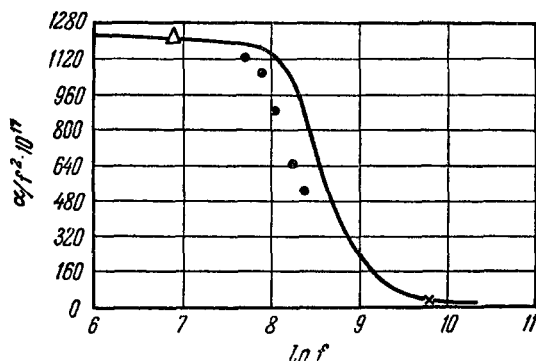


Рис. 3. Зависимость α/f^2 от f для хлористого метилена.

Δ — звуковое и $\times$ — гиперзвуковое значение α/f^2 , по которым построена сплошная кривая; $\bullet$ — экспериментальные данные³².

описывает явления. Для других жидкостей, в которых нами найдена дисперсия скорости звука, такого сопоставления пока сделать нельзя, поскольку нет соответствующих ультразвуковых измерений.

В последнее время большое внимание уделяется истолкованию поглощения и дисперсии скорости звука с точки зрения упрощенных молекулярных представлений. В частности, полагают, что существует целая группа

жидкостей (так называемые кнезеровские жидкости), в которых поглощение и дисперсия звука обусловлены тепловой релаксацией с тем же механизмом, что в парах и газах.

К таким жидкостям относятся и те, в которых нами обнаружена дисперсия скорости звука. При сделанном предположении естественно, что объемная вязкость обусловлена только обменом энергией между внутренними и внешними степенями свободы. В этом случае из общей релаксационной теории Манделъштама и Леонтовича следуют формулы³³, полученные также Герцфельдом³⁴ другим путем. В частности, теория дает

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{1}{2} \frac{\sum_i c'_i (c_p - c_v)}{c_p (c_v - \sum_i c'_i)}, \quad (11)$$

где c_p и c_v — удельные теплоемкости при постоянном давлении и постоянном объеме соответственно, а c'_i — теплоемкость i -й колебательной степени свободы:

$$c'_i = g_i \frac{Rx^2}{e^x (1 - e^{-x})^2}. \quad (12)$$

Здесь $x = h\nu_i/RT$, g_i — кратность вырождения частоты ν_i . Суммирование в (11) производится по всем собственным частотам молекулы.

Вычисленная из формул (11) и (12) дисперсия для сероуглерода находится в хорошем согласии с гиперзвуковыми и ультразвуковыми данными. Недавно Песин³³ выяснил, что остальные жидкости, обнаруживающие дисперсию (табл. I), грубо говоря, распадаются на две группы. Хлористый метилен, хлороформ и бромистый метилен обнаруживают приблизительно в два раза большую дисперсию, чем это следует из формулы (11). Бензол и четыреххлористый углерод обладают приблизительно в два раза меньшей дисперсией, чем это предсказывается формулой (11).

Для второй группы жидкостей для вычисления дисперсии можно использовать не все колебательные частоты, а только определенные группы, руководствуясь при отборе соображениями симметрии или резонансом Ферми. В каждом отдельном случае удастся подогнать расчет так, чтобы он удовлетворял опыту, но общего метода нет и пока заранее нельзя сказать, какую дисперсию следует ожидать в том или другом случае.

Для первой группы жидкостей дело обстоит не лучше; там вообще нельзя объяснить наблюдающуюся дисперсию полной колебательной теплоемкостью. По-видимому, дело заключается в том, что предположение, что жидкости в отношении поглощения и дисперсии звука могут вести себя как газ или пар, лишены физического основания, что, впрочем, достаточно ясно следовало из работы¹⁹.

Существенный интерес представляет изучение тонкой структуры линии рассеянного света в вязких жидкостях (при повышении вязкости) вплоть до стеклообразного состояния.

Релаксационная теория распространения звука в жидкостях, развитая Л. И. Манделъштамом и М. А. Леонтовичем¹⁹, относилась к объемному коэффициенту вязкости.

М. А. Исакович³⁵, опираясь на максвелловскую схему вязкости, распространил теорию и на случай, когда релаксируют и объемная, и сдвиговая вязкости.

В согласии с упомянутой теорией мы были вправе думать, что при очень больших вязкостях и в стеклах можно ожидать отчетливую тонкую

структуру, потому что на частотах $\sim 10^{10}$ *гц* большая сдвиговая вязкость должна сильно уменьшиться или даже исчезнуть; вследствие релаксации явление в основном должно определяться упругими постоянными аморфной среды.

В начальном периоде исследования тонкой структуры в вязких жидкостях и в стеклах ситуация в определенном смысле была обратной тому, что возникло в начальном периоде изучения маловязких жидкостей. Действительно, в жидкостях с малой η и с большой объемной вязкостью η' наблюдалась отчетливая тонкая структура, хотя гидродинамическая теория ее запрещала. Понадобилось создание релаксационной теории, чтобы объяснить наличие тонкой структуры.

При исследовании жидкостей с большой сдвиговой вязкостью и стекол уже имевшаяся релаксационная теория позволяла ожидать тонкую структуру, но в опытах наблюдать ее не удавалось.

Делались многочисленные попытки найти тонкую структуру в вязких жидкостях и стеклах (для примера укажем лишь на некоторые из них ^{16, 37}), но неизменно приходили к отрицательному результату. Это единодушие привело авторов ³⁷ к мысли, что тонкая структура вообще не должна наблюдаться в весьма вязких жидкостях и стеклах.

Их рассуждения приблизительно таковы: полуширина линий Мандельштама — Бриллюэна определяется соотношением (5) и (6). Стекла — это среды с предельно большой вязкостью, и поэтому в таких средах $\delta\nu \gg \Delta\nu$; следовательно, никакой дискретной структуры и не может быть. Такая точка зрения в работе ³⁷ подкреплялась опытами, которые, как было показано ³⁸, не могли служить подтверждением высказанного взгляда.

Г. С. Ландсберг неоднократно указывал на несостоятельность такой точки зрения, которая совершенно не принимает в расчет релаксационной теории и следующих из нее выводов. В появившейся затем статье Кришнана ³⁹ сообщалось, что наблюдается тонкая структура линии Рэлея в плавленом кварце; казалось, что вопрос о тонкой структуре в аморфном теле решен.

Однако вскоре появилась заметка соотечественников ⁴⁰ Кришнана, которые указывали на порочность методики работы ³⁹, использовавшей резонансный фильтр. По мнению, высказанному в работе ⁴⁰, наблюдалась не тонкая структура, а совершенно другое явление, связанное с прохождением света через резонансный фильтр. Таким образом, вопрос снова остался открытым.

Многочисленные попытки найти тонкую структуру в сильно вязких средах, предпринимаемые в лаборатории Г. С. Ландсберга, довольно долгое время оставались безуспешными. В сильно вязких жидкостях наблюдалась очень интенсивная центральная компонента, но не было компонент тонкой структуры.

В чем заключается причина такого экспериментального результата, как следует из сказанного, было понято не сразу. Одна из причин отсутствия тонкой структуры в рассматриваемом случае могла бы заключаться в следующем: основываясь на представлениях релаксационной теории, можно было предположить, что в случае, когда релаксирует большая величина η , вполне возможно, что при этом будет велика и $\Delta V/V$, т. е. для больших частот жидкость будет вести себя как твердое тело. Предположим теперь, что $\Delta V/V \approx 1$; это означает, что скорость гиперзвука при переходе от малых к большим вязкостям удваивается. Если бы было так, то это привело бы к весьма существенным следствиям, главным образом экспериментального характера. Действительно, интегральный коэффициент рассеяния для обеих компонент Мандельштама — Бриллюэна ^{21, 27} при наблю-

дении под углом $\theta = 90^\circ$ равен

$$R_{90^\circ} = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \left(\epsilon \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_s^2 \beta_s kT,$$

где адиабатическая сжимаемость, как известно, равна

$$\beta_s = \frac{1}{\rho V^2}.$$

Если предполагается, что V удвоилось, то β_s , а вместе с ней и R_{90° , станет в четыре раза меньше. Учитывая еще прямую зависимость R_{90° от T , уменьшение интенсивности оказывается еще более значительным. А это означает, что вместо обычной экспозиции в 10—12 часов экспозиция возрастает до 50—60 часов. Такое возрастание экспозиции предъявляет куда более высокие требования к термостатированию и баростатированию интерференционной установки. Изменение давления на 4—5 мм рт. ст. или температуры на $0,5^\circ$ за время экспозиции оказывается недопустимым. Поэтому нужно усложнить установку либо пойти на значительное увеличение ее светосилы в ущерб другим оптическим качествам.

Автор настоящего доклада и М. С. Песин пошли по второму пути. Светосила установки была повышена почти на порядок, и на ней были получены давно ожидаемые результаты ^{41, 42}. Тонкая структура была обнаружена во всем интервале изменения вязкости от долей пуаза до 10^8 пуаз, вплоть до стеклообразного состояния в глицерине и триацетине. Скорость гиперзвука, определенная по спектрам тонкой структуры, приведена в табл. II и III и отложена на графиках рис. 4 и 5. Рис. 6 дает представление об отчетливости линий тонкой структуры.

Т а б л и ц а II

Зависимость скорости гиперзвука от температуры в глицерине

$t, ^\circ\text{C}$	150	50	45	35	22	—27	—45	—70
η , пуаз	0,05	1	1,8	3,2	9	$3,9 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^5$	10^8
V , м/сек	1580	1690	2420	2800	2900	3290	3520	3665

Т а б л и ц а III

Зависимость скорости гиперзвука от температуры в триацетине *)

$t, ^\circ\text{C}$	72	20	0	15	—40	—60
η , пуаз	0,02	0,23	0,70	4,68	$2 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^6$
V , м/сек	1246	1616	2065	2386	2537	2718

*) Ошибка в определении скорости гиперзвука при разных температурах колеблется от 5 до 8%, причем при низких температурах погрешность в определении скорости меньше, чем при высоких температурах.

Из рис. 4 и 5 и табл. II и III видно, что уже при сравнительно умеренных вязкостях скорость гиперзвука достигает почти удвоенного значения и, следовательно, такая жидкость на частотах $\sim 10^{10}$ гц ведет себя как твердое тело.

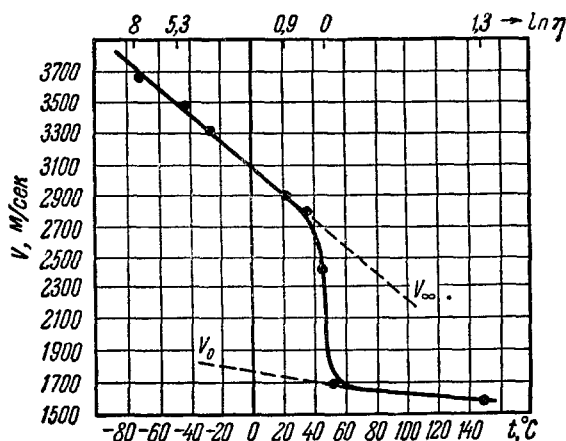


Рис. 4. Зависимость скорости гиперзвука от температуры и вязкости в глицерине⁴¹.

Интересные результаты получены недавно при изучении тонкой структуры линии Рэля в плавленом кварце⁴³.

В опытах канадских авторов⁴³ получены не только линии Мандельштама — Бриллюэна, вызванные продольной волной, но и два сателлита,

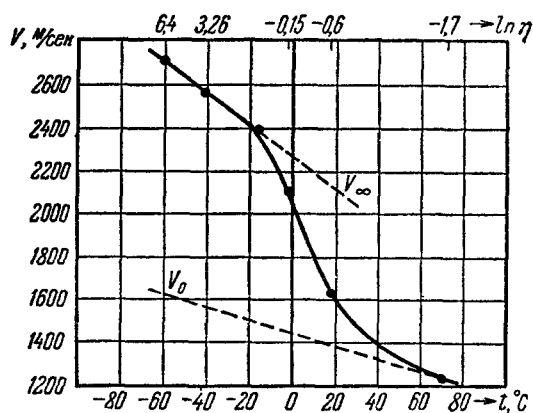


Рис. 5. Зависимость скорости гиперзвука от температуры и вязкости в триацетине⁴².

вызванные поперечной упругой волной. Соответствующие результаты приведены на рис. 7. Численные результаты по двум образцам таковы: для продольной волны $V_L = (5,99 \pm 0,08) \cdot 10^5$ см/сек и $(5,84 \pm 0,04) \cdot 10^5$ см/сек; для поперечной волны $V_T = (3,72 \pm 1,08) \cdot 10^5$ см/сек и $(3,97 \pm 0,2) \times 10^5$ см/сек. В последнее время получен значительный материал и при изучении поглощения и скорости ультразвука в вязких жидкостях³⁴, который качественно согласуется с результатами^{41, 42}.

Попытки описать результаты, полученные в ультразвуковом и гиперзвуковом диапазонах частот, с помощью релаксационной теории показывают, что пока можно рассчитывать лишь на качественное согласие. Количественные сопоставления дают неудовлетворительные результаты. Поэтому нужно продолжение экспериментальных и в особенности теоретических исследований. Но основной

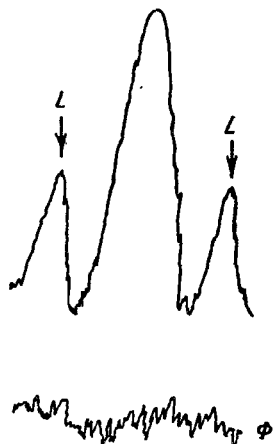


Рис. 6. Микрофотограмма спектра тонкой структуры линии рассеяния в глицерине³³ при -27°C . Продольный дублет.

L — компоненты Мандельштама — Бриллюэна; Φ — фон фотопластины в окрестности линий.

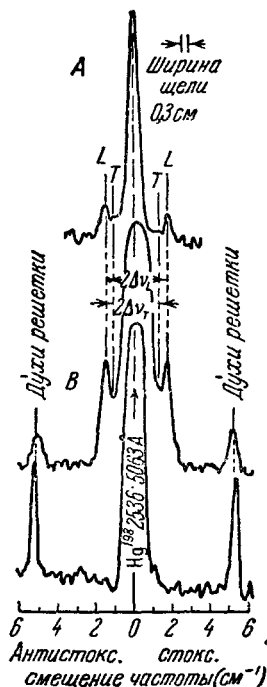


Рис. 7. Микрофотограмма спектра тонкой структуры линии рассеяния в плавленом кварце в образцах A и B .

Получена на дифракционном спектрографе 35-футовой вогнутой решеткой с дисперсией $0,22 \text{ Å/мм}$. Разрешающая сила 300 000. Рассеяние возбуждалось линией $\lambda 2537 \text{ Å}$, излучаемой лампой, работающей на изотопе ртути (^{198}Hg). L — продольные компоненты; T — поперечные компоненты Мандельштама — Бриллюэна. Внизу спектр возбуждающей линии.

вопрос, который до сих пор не был решен, — наблюдение тонкой структуры в весьма вязких жидкостях и стеклах, — теперь может считаться решенным.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Ландсберг, Юбилейный сборник, М., Изд-во АН СССР, 1947.
2. Г. С. Ландсберг, Избранные труды, М., Изд-во АН СССР, 1958.
3. Л. И. Мандельштам, Полн. собр. трудов, Т. I, М., Изд. АН СССР, 1948, стр. 109; Ann. Phys. 23, 626, 1907.
4. Lord Rayleigh, Phil. Mag. 14, 112 (1871); 47, 383, 1899.
5. M. Smoluchowski, Ann. Phys. 25, 205 (1908).
6. A. Einstein, Ann. Phys. 33, 1275 (1910).

7. P. Debye, *Ann. Phys.* **39**, 789 (1912).
 8. Л. И. Мандельштам, *Полн. собр. трудов*, Т. 5, М., Изд-во АН СССР, 1950.
 9. Л. И. Мандельштам, *Полн. собр. трудов*, Т. 1, М., Изд-во АН СССР, 1948, стр. 287.
 10. Л. И. Мандельштам и Г. С. Ландсберг, *там же*, стр. 318.
 11. Л. И. Мандельштам, Г. С. Ландсберг и М. А. Леонтович, *там же*, стр. 324, *Zs. Phys.* **60**, 354 (1930).
 12. L. Brillouin, *Ann. Phys.* **17**, 88 (1922).
 13. В. В. Владимирский, *ДАН СССР* **31**, 866 (1941).
 14. Г. П. Матулевич, *Труды ФИАН* **5** (1950).
 15. Г. С. Ландсберг, *Избр. труды*, М., Изд-во АН СССР, 1958.
 16. Е. Ф. Гросс, *Zs. Phys.* **63**, 685 (1930).
 17. Е. Ф. Гросс, *Nature* **126**, 2, 201, 400, 603 (1930).
 18. М. А. Леонтович, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 633 (1936).
 19. Л. И. Мандельштам и М. А. Леонтович, *ЖЭТФ* **7**, 438 (1937); *ДАН СССР* **12**, 111 (1936).
 20. М. Леонтович, *Zs. Phys.* **72**, 247 (1931).
 21. И. Л. Фабелинский, *УФН* **63**, 355 (1957).
 22. Б. Г. Шпаковский, *ДАН СССР* **18**, 173, 177 (1938).
 23. R. Rao, *Proc. Ind. Acad. Sci.* **A8**, 163 (1938).
 24. В. В. Владимирский, *ЖЭТФ* **9**, 1226 (1939).
 25. В. Л. Гинзбург, *ДАН СССР* **36**, 9 (1942).
 26. C. S. Venkateswaran, *Proc. Ind. Acad. Sci.* **15**, 371 (1942).
 27. И. Л. Фабелинский, *Молекулярное рассеяние света в жидкостях. Труды ФИАН* **9** (1958).
 28. М. С. Песин, И. Л. Фабелинский, *ДАН СССР* **122**, 575 (1958).
 29. И. Л. Фабелинский, О. А. Шустин, *ДАН СССР* **92**, 285 (1953).
 30. В. А. Молчанов, И. Л. Фабелинский, *ДАН СССР* **105**, 248 (1955).
 31. J. Lamb and J. Andreae, *Nature* **167**, 898 (1951).
 32. J. H. Andreae, *Proc. Phys. Soc.* **B70**, 71 (1957).
 33. М. С. Песин, *Исследование гиперзвуковых колебаний в жидкостях, Диссертация (ФИАН, 1961)*.
 34. K. F. Herzfeld and T. A. Litovitz, *Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves*, Academic Press, New York — London, 1959.
 35. М. А. Исакович, *ДАН СССР* **23**, 782 (1939).
 36. W. Ramm, *Phys. Zs.* **35**, 756 (1934).
 37. D. H. Rank and A. E. Douglas, *J. Opt. Soc. Amer.* **33**, 966 (1948).
 38. Т. С. Величкина, *Молекулярное рассеяние света в вязких жидкостях и твердых аморфных телах, Труды ФИАН* **9** (1958).
 39. R. S. Krishnan, *Nature* **165**, 933 (1950).
 40. S. C. Sirkar and G. S. Rastha, *Nature* **166**, 1073 (1950).
 41. М. С. Песин, И. Л. Фабелинский, *ДАН СССР* **129**, 299 (1959).
 42. М. С. Песин, И. Л. Фабелинский, *ДАН СССР* **135**, 1114 (1960).
 43. P. F. Flubacher, A. L. Leodletter, J. A. Morrison and B. P. Stoicheff, *Int. J. Phys. Chem. Solids.* **12**, 53 (1960).
-