АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том IV 1958 Вып. 3

ОСНОВНЫЕ ПРОБЛЕМЫ СОВРЕМЕННОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ АКУСТИКИ *

Обзор

И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. П. Сырников

Основной задачей молекулярной акустики, как одного из разделов молекулярной физики, является установление связи между экспериментально измеряемыми макроскопическими величинами — скоростью звука и поглощением звука, и определяющими их молекулярными свойствами и процессами. Термин «молекулярная акустика» представляется очень удачным, поскольку он подчеркивает тесную связь этой области с другими разделами молекулярной физики. Само собой разумеется, что существенные выводы о строении вещества нельзя получить, ограничиваясь только акустическими исследованиями; необходимо применять весь комплекс методов молекулярной физики.

Скорость звука, как известно, равна

$$c = \sqrt{\frac{1}{\beta_{ad\rho}}} = \sqrt{\frac{1}{\beta_{is}\rho}\frac{C_p}{C_V}}, \tag{1}$$

где ρ — плотность. Таким образом, измерение скорости звука — это метод определения адиабатической сжимаемости β_{ad}. Если известно отношение теплоемкостей $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$, то можно вычислить и изотермическую сжимаемость β_{is}. Величина γ также легко может быть вычислена; для этого, кроме β_{ad} и ρ, нужно знать еще только C_p и коэффициент расширения. Ультразвуковые методы позволяют измерять скорость звука с весьма большой точностью в очень небольших количествах вещества и при этом широко варьировать различные физические условия. Таким образом, измерение скорости звука представляет собой исключительно точный, простой и гибкий метод определения важных термодинамических параметров β_{ad}, β_{is} и γ. Дальнейшая задача состоит в том, чтобы сравнивать эти значения с теоретическими и, таким образом, проверять теоретические молекулярные представления.

Благодаря сравнительной простоте ультразвуковых методов скорость звука была измерена в очень большом числе жидкостей. Большой экспериментальный материал позволил ряду авторов искать эмпирические правила и закономерности, связывающие скорость звука с различными макроскопическими и микроскопическими параметрами жидкостей. Такие правила были даны Партхасаратхи, Рао, Паршадом, Вада, Якобсоном и другими **. Подробный разбор этих работ занял бы слишком много места и вряд ли представил какую-нибудь ценность, поскольку все они не выдерживают серьезной критики.

---

* По материалам доклада, прочитанного на Всесоюзной акустической конференции, состоявшейся в Москве 24—29 июня 1957 г.

** Работы перечисленных авторов подробно изложены в книге Бергман [1].

Как наиболее яркий пример подобного рода работ упомянем только эмпирическую формулу Партхасаратхи и Бакши [2], в которой скорость звука в жидкости связывается с вязкостью η:

$$\frac{c^{1/3}}{\rho} = A + B / \eta^{1/2}, \tag{2}$$

где $A = 13{,}56$ — универсальная для всех веществ постоянная, а B зависит от гомологического ряда. Поиски подобных уравнений представляют собой совершенно бесплодную задачу, т. к. заранее ясно, что никакой функциональной зависимости между термодинамическим параметром — скоростью звука и кинетическим параметром — вязкостью существовать не может. Речь может идти только о случайной корреляции между изменениями этих величин. Кстати, вызывает удивление, что согласно формуле (2) величина $c^{1/3}/\rho$ явно зависит от температуры, что противоречит известному правилу Рао (см. ниже). Если же эта формула выполняется только для какой-то одной случайной температуры, то ее бессмысленность становится еще более очевидной.

Пожалуй, наибольшее число экспериментальных и теоретических работ подобного рода было связано с так называемым правилом Рао, поэтому мы остановимся на этом вопросе несколько подробнее. Рао установил, что для большого числа органических неассоциированных жидкостей приближенно выполняется соотношение $c^{1/3} M/\rho = R$, где R есть аддитивная константа, не зависящая от температуры.

Нам представляется, что за правилом Рао не скрывается никакого специального молекулярного механизма, обеспечивающего его выполнение. Об этом говорит, прежде всего, приближенный и ограниченный характер правила Рао. Действительно, еще в первых работах Рао указывалось, что это правило для различных жидкостей выполняется с точностью до 1—2%. Точность же измерения скорости звука может достигать 0,01%, а плотности — еще выше. Таким образом, правило Рао не имеет характера точного физического закона. Далее, нет ничего удивительного в том, что подбором показателя степени при c удается приближенно скомпенсировать температурную зависимость молярного объема M/ρ и скорости звука c. Внутренняя связь между плотностью и скоростью звука несомненно существует, поскольку обе величины определяются структурой жидкости, но она, конечно, гораздо сложнее и вряд ли допускает выражение при помощи алгебраической формулы. Правило Рао выражает не эту внутреннюю связь, а только внешний, по существу случайный, факт корреляции между изменениями этих величин. Другими словами, константа Рао, хотя ее и называют «молекулярной скоростью звука», не является величиной, имеющей определенный физический смысл (как, например, молярная рефракция), а представляет собой удачно подобранную комбинацию коррелирующих параметров. В этом смысле она напоминает такие, не раз встречавшиеся в истории молекулярной физики константы, как, например, парахор. В свое время эта константа тоже вызвала большой интерес, но в настоящее время она заслуженно забыта. Можно уверенно сказать, что такая же участь ожидает и константу Рао.

С нашей точки зрения попытки теоретического обоснования правила Рао не являются плодотворными. Природа жидкости настолько сложна, что количественные зависимости типа правила Рао не могут быть получены при помощи обычно применяемых простых моделей без введения грубых необоснованных допущений; для этого нужна вполне строгая теория жидкого состояния. Но такую теорию следует проверять на всей совокупности экспериментальных фактов, причем и в этом случае проверка теории при помощи правила Рао, очевидно, была бы менее полезной, чем непосредственное сравнение с опытом теоретических величин сжимаемости и других параметров. Если единственным следствием теоретического расчета является обоснование соотношения Рао, то это ни в какой мере нельзя считать подтверждением теории.

Тем не менее, имеется большое число работ, посвященных теоретическому обоснованию правила Рао (см. [1, 3]). Его удается «обосновать» при помощи самых разнообразных грубых моделей жидкости, но только путем весьма произвольного обращения с параметрами. Этот произвол приводит иногда к серьезным противоречиям между «теорией» константы Рао и опытом.

Так, например, существует ряд работ, в которых правило Рао обосновывается, исходя из модели сильно сжатого газа, в которой молекулы жидкости считаются шариками. Жидкостями, которые наиболее близко подходят под такую модель, являются сжиженные газы. Однако, как показал Тарасов [4], для таких жидкостей, как N_2 и O_2, гораздо лучше выполняется зависимость $c^{1/2} M/\rho = \text{const}$, а не $c^{1/3} M/\rho = \text{const}$. Таким образом, правило Рао в данном случае «обосновано» как раз для тех жидкостей, в которых оно не выполняется. Совершенно неясно также, каким образом, пользуясь шариковой моделью молекул, можно обосновать аддитивность константы Рао.

Чисто прикладное значение правила Рао, видимо, тоже невелико: оно явно не нашло себе широкого признания среди химиков как надежное средство решения вопросов строения молекул, хотя попытки в этом направлении и были сделаны. Некоторое время тому назад была опубликована, например, работа Натта и Баккаредда [5], в которой они пытались, пользуясь константой Рао, определить разветвленность молекул полимеров. Для этого они измеряли скорость звука в разбавленных растворах полимеров. Однако известно, что в разбавленных растворах молекулы полимеров свернуты в клубки, а в этом случае нельзя разделить эффект разветвленности от эффекта свернутости молекул.

Правильным путем развития теоретической молекулярной акустики должно быть не решение задач вроде обоснования правила Рао, а строгое теоретическое вычисление сжимаемости, и уже отсюда и скорости звука. К сожалению, так же как и вообще в теории жидкого состояния, дело обстоит здесь весьма неблагополучно.

Принципиально возможно построить прямую молекулярнокинетическую теорию распространения звука, минуя уравнения гидродинамики. Для этого нужно решить кинетическое уравнение для функции распределения в среде, имеющей периодически движущуюся границу. В таком виде эта задача в настоящее время не только не решена, но, видимо, пока и не поставлена даже для случая идеального газа.

Некоторые попытки вычислить скорость звука непосредственно из молекулярной картины передачи движения были сделаны [6, 7], но при этом авторы шли не по пути решения кинетического уравнения, а использовали крайне грубые модельные представления (таков, например, эстафетный механизм Кинкэйда и Эйринга). Подобные расчеты дают правильный порядок величины c, но они совершенно бесполезны для выяснения действительного строения вещества. При современном состоянии теории вычислить скорость звука можно только методами термодинамики из величин термодинамических потенциалов, которые, в свою очередь, должны вычисляться, исходя из определенных представлений о молекулярной структуре.

Обратная величина изотермической сжимаемости выражается так:

$$\frac{1}{\beta_{is}} = V\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T. \tag{3}$$

Аналогично вычисляется отношение темплоемокостей $\gamma = C_p/C_V$. Отсюда для скорости звука мы получаем выражение:

$$c = \sqrt{\frac{1}{\beta_{is}\rho}\gamma} = V\sqrt{\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} + \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}\right)^2 \Big/ \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)}, \tag{4}$$

где V — удельный объем и F — удельная свободная энергия ($F = F(V, T)$). Из сопоставления этих формул ясно, что гораздо проще и разумнее говорить в дальнейшем о теоретическом вычислении сжимаемости, а не скорости звука, т. к. выражение для c слишком сложно, чтобы им можно было пользоваться на практике *.

Вычисление F из молекулярной модели в принципе должно производиться при помощи строгого метода Гиббса, который, однако, в случае жидкостей упирается в очень трудную задачу учета взаимодействия огромного числа частиц, причем взаимодействие частиц зависит от их расположения, а расположение (т. е. структура жидкости), в свою очередь — от их взаимодействия. В настоящее время теории, развиваемые на основе строгого подхода, приводят к формулам, не допускающим численных расчетов. Поэтому приходится пользоваться для вычисления термодинамических потенциалов различными модельными представлениями. Общий путь построения модельных теорий состоит в разделении эффектов взаимодействия и структурных эффектов, хотя в строгой теории структура и взаимодействие должны быть взаимно обусловлены.

По существующим представлениям структура жидкости близка к структуре кристалла, но отличается от нее отсутствием дальнего порядка, являясь более рыхлой. Поэтому сжимаемость определяется двумя эффектами: во-первых, чисто силовым взаимодействием молекул (как в кристалле) и, во-вторых, структурными особенностями жидкости, т. е. ее рыхлостью.

Таким образом, при существующем состоянии теории структурные представления вносятся в теорию извне. Те работы, в которых вычисление скорости звука ведется с учетом только эффектов взаимодействия, относятся по существу к кристаллам, а не к жидкостям. Это качественно очевидное соображение было недавно подтверждено количественным анализом Фишера [8].

Поскольку модельные теории существенно связаны с предположениями о структуре, попытки использовать измерения сжимаемости для определения строения самих молекул или постоянных в законе взаимодействия в настоящее время совершенно неправомерны. Силовые постоянные можно и нужно искать из других данных, в особенности спектроскопических, а если и привлекать акустические результаты, то только полученные для хороших кристаллов с известной структурой. Когда силовые постоянные известны, то измерения сжимаемости жидкостей, и в первую очередь — ее температурного хода, можно с успехом использовать для проверки структурного этапа вычислений в теориях жидкостей и, таким образом, получить сведения о структуре жидкости и ее влиянии на макроскопические свойства. Отсюда возникают такие важнейшие экспериментальные задачи, как исследование переохлажденных жидкостей и области перехода из твердого в жидкое состояние. Разумеется, выводы, полученные из этих исследований, потребуют сопоставления с другими данными, прежде всего, с данными рентгеноструктурного анализа.

По нашему мнению, из существующих структурных теорий дырочная теория Френкеля дает наиболее правильную физическую картину строения жидкостей. К сожалению, в настоящее время математический аппарат этой теории совершенно не разработан. Нам представляется, что развитие теории Френкеля вообще и ее применение для вычисления сжимаемостей, в частности, является наиболее перспективным путем.

С другой стороны, не менее важное значение имеют исследования в области, близкой к критической, где допустимо применять к жидкости и

* Если пользоваться не F, а внутренней энергией $U = U(S, V)$, то формула для скорости звука будет выглядеть проще, но это простота кажущаяся, т. к. построить молекулярную теорию, в которую энтропия S входила бы как независимая переменная, затруднительно.

модель сильно сжатого газа *. В Советском Союзе экспериментальные работы такого направления ведутся Ноздревым и его сотрудниками (см., напр., [9]).

Все сказанное дает представление об очень больших трудностях интерпретации измерений скорости звука в чистых жидкостях. Несколько лучше обстоит дело в случае растворов, где акустические измерения позволяют обнаружить некоторые специфические явления, связанные с взаимодействием компонент смеси. Так, например, измерения сжимаемости растворов электролитов позволяют до некоторой степени судить о сольватации ионов, влиянии ионов на структуру воды и о характере их взаимодействия [10—13]. Точно так же измерения в смесях органических жидкостей позволяют судить о характере взаимодействия компонент смеси.

Конечно, строгая теория растворов не менее сложна, чем теория чистых жидкостей. Однако для растворов во многих случаях удается выделить и интерпретировать некоторые специфические дополнительные эффекты, отличающие раствор от чистой жидкости. Измерения скорости звука в растворах имеют также большое чисто практическое значение для разработки методов ультразвукового контроля.

Перейдем теперь к вопросу о поглощении звука. Согласно классической гидродинамике коэффициент поглощения звука α в изотропной среде равен

$$\alpha = \frac{\omega^2}{2\rho c^3}\left[\frac{4}{3}\eta' + \eta'' + \varkappa\left(\frac{1}{C_V} - \frac{1}{C_p}\right)\right], \tag{5}$$

где η' — обычная (сдвиговая) вязкость, η'' — объемная вязкость (аналог модуля объемной упругости), $\varkappa$ — теплопроводность (в случае конденсированных сред теплопроводность нужно учитывать только в металлах), ω — круговая частота звука.

В этой формуле все величины, кроме η'', могут быть непосредственно измерены. Таким образом, измерение α есть по существу метод определения объемной вязкости. Тем самым открывается возможность изучения неравновесных процессов, возникающих при изменении объема; такой возможности не дают пока никакие другие методы.

Газокинетический расчет показывает что $\eta'' = 0$ в случае одноатомного идеального газа, и опыты по поглощению звука в разреженных благородных газах подтверждают этот вывод. В случае неидеального газа, как показал еще в 1922 г. Энског [14], объемная вязкость не равна нулю. Леонтовичем [15] было установлено, что $\eta'' \neq 0$ всегда, когда возможны неупругие соударения между молекулами. Таким образом, по-видимому, можно считать, что объемная вязкость всегда связана либо с межмолекулярным взаимодействием, либо с внутренней структурой молекул.

Релаксационная теория указала на связь объемной вязкости с необратимыми процессами установления равновесия (релаксацией). Мандельштам и Леонтович [16] показали в общем виде, что если в среде при изменении объема происходит какой-либо процесс с конечным временем установления равновесия, то η'' в (5) заменяется выражением:

$$\eta'' = \frac{\eta_0''}{1 + \omega^2\tau^2}. \tag{6}$$

Здесь τ — время установления равновесия (время релаксации), а η_0'' — объемная вязкость для медленных процессов, которая определяется соотношением:

$$\eta_0'' = \frac{\beta_r\,\tau}{\beta_0\,(\beta_0 - \beta_r)}\,\tau, \tag{7}$$

* Совершенно недопустимо, однако, механически распространять уравнения Ван-дер-Ваальса на жидкость при обычных температурах, как это делает Шааффс.

где β_0 — обычная (равновесная) сжимаемость, β_r — часть сжимаемости, связанная с релаксационным процессом. Если считать, что формула (6) является определением коэффициента объемной вязкости для синусоидального процесса с частотой ω, то получается, что вязкость убывает с частотой (как говорят, «релаксирует»). Одновременно сжимаемость падает от равновесной β_0 до мгновенной $\beta_\infty = \beta_0 - \beta_r$, т. е. имеет место дисперсия.

Мандельштам и Леонтович подсчитали объемную вязкость также и в случае, когда имеется большое число релаксационных процессов. В этом случае ее можно представить суммой членов вида (6), что было окончательно доказано Майкснером [17]. Кроме того, и сдвиговая вязкость может релаксировать, т. е. выражаться формулой вида (6) или суммой подобных слагаемых. Таким образом, релаксационная теория в самом общем случае приводит к следующей форме частотной зависимости поглощения:

$$\frac{\alpha}{\omega^2} = \frac{1}{2\rho c^3} \sum_{i=1}^{n} \frac{\eta_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2}, \tag{8}$$

где n — общее число релаксационных процессов, связанных как с объемной, так и со сдвиговой деформацией (член с теплопроводностью в формуле (8) отброшен) *.

Для того чтобы из измерений поглощения звука получить выводы о молекулярных процессах, необходимо ввести предположение о том, какая именно величина, характеризующая внутреннее состояние вещества, может иметь конечное время перехода от неравновесного к равновесному значению, иначе говоря — предположить конкретный релаксационный механизм. Теория Мандельштама и Леонтовича позволяет затем стандартными термодинамическими методами вычислить из молекулярно-кинетической модели процесса величину β_r **. Если удается найти величину β_r также и из опыта, то ее экспериментальное значение можно сопоставить с теоретическим. Совпадение доказывает правильность введенной гипотезы о релаксационном механизме.

Из формул (6) и (7) видно, что величина β_r может быть найдена из опыта, если релаксационная область частот ($\omega \sim 1/\tau$) непосредственно доступна эксперименту. В этом случае кроме термодинамического параметра β_r измеряется также и кинетический параметр τ. Это особенно ценно, т. к. открывается возможность изучения кинетики быстрых процессов.

Наиболее определенные выводы удалось сделать в случае процессов обмена энергией между внутри- и межмолекулярными степенями свободы (так называемые кнезеровские процессы) в многоатомных газах. В газах область $\omega \sim 1/\tau$ легко достигается путем изменения давления, а величина β_r вычисляется из спектроскопических данных. Согласие теории с опытом оказалось прекрасным; измерения τ дали очень важные сведения о процессах соударения молекул.

В случае жидкостей кнезеровские процессы также имеют место, но только в CS_2 удалось полностью исследовать релаксационную область, связанную с этими процессами, и определить экспериментально параметры β_r и τ. Расчеты, основанные на предположении о кнезеровском механизме, дали хорошее согласие с опытом [23], но при этом пришлось сделать

---

* Чисто феноменологически релаксационная теория Мандельштама и Леонтовича была обобщена в работах Исаковича [18], Френкеля и Образцова [19] и других авторов.

** Отметим, что разработанный Мандельштамом и Леонтовичем аппарат был применен к конкретным молекулярным механизмам только Ансельмом [20] и Френкелем [21]. Авторы других, довольно многочисленных работ не использовали результатов Мандельштама и Леонтовича, что нередко приводило к неточностям и ошибкам (ср. [22]).

не очень вероятное допущение, что вероятности возбуждения двух нижних колебательных уровней одинаковы.

В других жидкостях, где наблюдавшуюся на опыте релаксацию объясняют процессами другого характера, провести полную проверку теории пока не удается. Величины β_r и τ были измерены, но встретились трудности в независимом определении термодинамических параметров, входящих в β_r. При этом сравнение теории с опытом могло заключаться только в вычислении недостающих параметров теории из экспериментального значения β_r с последующей оценкой разумности полученных величин. Такой расчет был проведен для случая уксусной кислоты [24], где предполагают химический релаксационный механизм — реакцию димеризации (так же как и в других карбоксильных кислотах — муравьиной и пропионовой). Гипотеза представляется достаточно убедительной, хотя некоторые результаты расчетов противоречивы [22]. Возможно, причина этого заключается в том, что существующая теория химической релаксации в жидкостях имеет одно слабое место — смесь реагирующих компонент и продуктов реакции рассматривается как идеальный раствор.

Более или менее вероятные гипотезы о релаксационных механизмах предлагались и для других жидкостей, в которых релаксационная область наблюдалась на опыте. Близкий к кнезеровскому механизм был предложен для объяснения релаксации, обнаруженной в производных циклогексана [25, 26], сложных эфирах, в частности в ацетатах и формиатах [27, 28], и в соединениях с сопряженными двойными связями. Здесь предположили релаксационный процесс установления равновесия поворотных изомеров. Однако эта интерпретация не была подтверждена расчетами.

Релаксация наблюдается и в некоторых растворах электролитов. В этом случае было сделано предположение о релаксации равновесия электролитической диссоциации [29]. Эта гипотеза также не была подтверждена достаточно убедительными расчетами. В случае электролитов возможен еще и другой механизм — релаксация ионных атмосфер, теория которой была разработана Леонтовичем [30]. Вызывает сожаление, что эта теория после опубликования работы Леонтовича в 1938 г. никем дальше не развивалась.

Когда релаксационная область недоступна эксперименту, время релаксации также оказывается неизвестным параметром теории, и тогда использование акустических данных для нахождения молекулярно-кинетических параметров еще более осложняется. Прежде всего, неизвестно, определяется ли наблюдаемая величина объемной вязкости одним или несколькими релаксационными процессами (в большинстве случаев можно определенно ожидать, что их несколько, так что все дальнейшие оценки, по существу, не очень надежны).

Для выяснения релаксационного механизма существенную роль играет температурная зависимость объемной вязкости: положительный температурный коэффициент объемной вязкости определенно указывает на кнезеровские процессы; одинаковый температурный ход объемной и сдвиговой вязкости — на структурный механизм.

Для случая кнезеровского механизма, как уже говорилось, все термодинамические параметры, определяющие величины β_r, могут быть вычислены. Это позволяет найти из величины объемной вязкости время релаксации τ. Таким образом, и здесь, когда релаксация происходит в пока еще не достигнутой области частот, можно получить существенные сведения, по-видимому, недоступные другим методам. Однако сравнивать теорию с опытом теперь уже невозможно, поскольку методы теоретического вычисления τ находятся пока в зачаточном состоянии. Правильность выбранной модели может быть проверена только тем, что область возможных значений τ обычно бывает ограничена со стороны малых значений исследованиями тонкой структуры релеевского рассеяния (гиперзвук), а со стороны больших — исследованными ультразвуковыми частотами.

Хорошим подтверждением кнезеровского механизма объемной вязкости в некоторых жидкостях явились исследования поглощения звука в смесях. На основе кнезеровской модели удалось получить вполне удовлетворительное объяснение концентрационного хода объемной вязкости таких смесей, как бензол — толуол, бензол — четыреххлористый углерод [31,32].

Наконец, наименее ясно обстоит дело в тех жидкостях, в которых предполагают структурную релаксацию, т. е. процессы перестройки ближнего порядка. Здесь релаксационная область обычно недоступна прямому эксперименту. Между тем, изучение структурного механизма объемной вязкости представляет, возможно, наибольший интерес для общей теории жидкостей, так как он связан непосредственно со спецификой структуры жидкости, в частности, с кинетикой изменения структуры. Однако возможности реальных расчетов в настоящее время сильно ограничены общим неудовлетворительным состоянием теории жидкости. Ультразвуковой эксперимент дает только величину η_0''. Для ее теоретического расчета необходимо вычислить из молекулярной модели и структурную сжимаемость β_r, и время релаксации τ. Такие расчеты проводились на основе дырочной теории для неассоциированных жидкостей [33] и на основе двухструктурной модели для воды [34]. К сожалению, при нынешнем состоянии теории можно ожидать совпадения с опытом только по порядку величины, и согласие действительно получается весьма приблизительным [22], за исключением воды, где удалось провести разумные оценки. Конечно, пока не может быть и речи о численном нахождении каких-либо параметров структуры из измерений поглощения. Существенным выводом из упомянутых работ является достаточно убедительное подтверждение правильности интерпретации механизма объемной вязкости. Что касается самой структурной теории, то она нуждается еще в существенном усовершенствовании.

Мы уже говорили, что математический аппарат дырочной теории пока совершенно не разработан.

Еще один существенный вывод из имеющихся ориентировочных теорий структурной релаксации заключается в том, что времена релаксации объемной и сдвиговой вязкости должны иметь примерно одинаковый порядок величины [22]. Это подтверждается исследованиями вязких жидкостей (растительные масла [35], глицерин [36]), где релаксационная область находится в доступном эксперименту диапазоне частот. Оказалось, что объемная и сдвиговая вязкости действительно релаксируют в одной и той же области, причем наблюдается не по одному времени релаксации для η' и η'', а более или менее широкий релаксационный спектр. Этого, вообще говоря, следовало ожидать, так как процесс перестройки структуры жидкости вряд ли может описываться изменением одного параметра. Теоретических расчетов, учитывающих это обстоятельство, пока еще нет. Несомненно, что дальнейшие экспериментальные исследования вязких жидкостей должны оказаться очень плодотворными для выяснения механизма структурной релаксации, и в конечном счете, для изучения структурных особенностей жидкостей. Сведения о кинетике структурных изменений, которые могут быть получены из таких исследований, исключительно важны.

Другой интересный путь исследования структурной релаксации открывают измерения в смесях жидкостей, обладающих структурной объемной вязкостью. Эти измерения позволяют сделать некоторые интересные выводы, хотя количественных расчетов пока не было сделано. Имеются в виду спиртоводные смеси, в которых была обнаружена релаксация в области концентрационного максимума поглощения [37], и ряд других смесей, исследованных, например, в работах Сетта [38].

Очень интересны также измерения поглощения в смесях релаксирующих жидкостей с нерелаксирующими (системы касторовое масло — бензол [39] и уксусная кислота — циклогексан [40]).

Из изложенного ясна большая роль измерений поглощения звука для исследования молекулярных процессов. Следует вообще отметить, что в то время как существует сравнительно большое число методов исследования равновесных свойств жидкостей, методы изучения кинетики весьма ограничены. Одним из наиболее важных «кинетических» методов является изучение поглощения звука, поскольку этот метод пригоден для любых жидкостей и практически при любых условиях. Практические возможности его применения ограничены пока слабостью теоретической базы.

Физикам-теоретикам необходимо обратить серьезное внимание на развитие теории поглощения звука. В частности, как нам кажется, необходимо развивать математический аппарат релаксационной теории так, чтобы включить релаксацию функций распределения. Отметим в связи с этим, что основы строгого статистического подхода к кинетическим проблемам уже заложены в работах Боголюбова [41] и Крылова [42]. Другая сторона задачи — это развитие методов вычисления термодинамических параметров теории Мандельштама и Леонтовича из молекулярных моделей.

Остановимся здесь еще на некоторых принципиальных вопросах, вызывавших дискуссии на ряде конференций за границей [43—45].

Прежде всего, обсуждался вопрос, вполне ли установлено существование объемной вязкости, действительно ли измерение поглощения есть метод измерения объемной вязкости и может ли существовать независимый метод ее измерения. Нам представляется, что ответ на первый вопрос не вызывает сомнений: в общем случае должны существовать 2 независимых коэффициента вязкости, и нет оснований ожидать, что один из них должен быть универсально равен нулю. На второй вопрос можно ответить следующее. Так как все диссипативные процессы, связанные со сдвигом, учитываются сдвиговой вязкостью, и рассеяние энергии, обусловленное градиентами температуры, также учтено, то сверхстоксовское поглощение должно вызываться какими-то процессами, непосредственно связанными с изменением объема. Но диссипативные силы, связанные с объемной деформацией, какова бы ни была их природа,— это и есть объемная вязкость. Никаких других причин поглощения звука, по-видимому, нельзя себе представить.

К сожалению, прямого метода измерения объемной вязкости, по-видимому, не может существовать, так как при не очень быстрых процессах вязкие силы будут всегда замаскированы высокой объемной упругостью. Одно время казалось, что метод «акустического ветра» [46, 47] дает независимый метод измерения объемной вязкости. Однако сейчас уже можно положительно утверждать, что он представляет собой только один из методов измерения поглощения.

Следующий вопрос — являются ли релаксационные процессы единственной причиной существования объемной вязкости. Нам представляется, что на этот вопрос можно ответить положительно. Отсутствие объемной вязкости в идеальном одноатомном газе показывает, что прямой перенос импульса, вероятно, не вызывает объемной вязкости. До сих пор не было предложено никаких диссипативных процессов, связанных с объемной деформацией, кроме релаксационных. В настоящее время не существует никаких физически обоснованных теорий поглощения звука, кроме релаксационной теории. Более того, по-видимому, можно утверждать, что всякая линейная (т. е. пригодная для малых амплитуд) теория может приводить только к релаксационным формулам типа (6) * или, если в веществе возможны какие-либо резонансные явления,— к формулам, подобным тем, которые встречаются в теории дисперсии и поглощения света

* Не следует смешивать формальную схему релаксационной теории, имеющую универсальный характер, с конкретными молекулярными моделями, предлагавшимися для интерпретации тех или иных экспериментальных результатов.

[48]. Последнее предположение мало вероятно, так как трудно представить себе, что́ может резонировать в жидкостях при доступных эксперименту частотах. Правда, в некоторых жирных кислотах наблюдалась отрицательная дисперсия, и для ее объяснения выдвигали предположение о наличии резонансных явлений, но поскольку измерения дисперсии в жидкостях чрезвычайно сложны из-за трудностей термостатирования, мы склонны относиться к существованию отрицательной дисперсии с недоверием *. Что касается непосредственно измерений поглощения, то весь имеющийся экспериментальный материал укладывается в феноменологическую схему релаксационной теории. Исключением являются, повидимому, только измерения в некоторых сложных эфирах, проведенные в лаборатории Ноздрева [27]. Этими исследованиями в диапазоне частот от 2,5 до 25 *мгц* были обнаружены две четко разделенные области уменьшения величины α/ω^2, которые авторы интерпретировали как два релаксационных процесса. Однако нетрудно убедиться, что раздельное наблюдение двух релаксационных областей в таком узком диапазоне частот возможно только при значительно более быстром изменении α/ω^2 с частотой, чем это следует из релаксационной теории **.

Факты, обнаруженные в этих работах, если они подтвердятся, являются настолько принципиально важными, что прежде, чем делать из них далеко идущие выводы о неприменимости релаксационной теории, необходимо, по нашему мнению, провести дальнейшие тщательные исследования.

Наконец, обсуждался еще вопрос о применимости релаксационной теории в случае очень высоких частот и к распространению волн конечной амплитуды. При этом следует иметь в виду, что релаксационная теория обоснована для малых отклонений от состояния термодинамического равновесия, т. е., с одной стороны, для малых амплитуд звука и, с другой стороны, для случая малых потерь (поглощение звука на длине волн $\alpha\lambda \gg 1$). Вопрос о том, как подходить к проблемам больших амплитуд и больших поглощений (т. е., в частности, больших частот), очень сложен и пока еще совершенно неясен. Можно ожидать, что исследования в этих новых как для теории, так и для эксперимента областях откроют совершенно новые возможности исследования молекулярных проблем.

В заключение остановимся здесь на некоторых методических вопросах, имеющих принципиально важное значение. Прежде всего, укажем на то обстоятельство, что в экспериментальных работах по поглощению ультразвуковых волн в жидкостях не обращалось внимания на величину интенсивности ультразвука, при которой производились эти измерения. В ряде работ [52—54] было установлено, что коэффициент поглощения начинает зависеть от интенсивности звука уже при сравнительно небольшой амплитуде ультразвуковых волн. В связи с этим необходимо критически отнестись вообще ко всем работам по поглощению ультразвука в жидкостях.

Вторым методически важным вопросом является вопрос о необходимости измерения поглощения ультразвуковых волн в возможно более широком диапазоне частот. В основной массе работ поглощение измерялось в технически наиболее доступном диапазоне частот от 2—3 *мгц* до 20—30 *мгц*. Однако для выяснения многих важных теоретических вопросов необходимо иметь данные по поглощению, полученные в значительно более широком диапазоне частот. Эти данные позволят, с одной стороны, полностью исследовать уже известные релаксационные области и, с другой стороны, найти новые области релаксации. В настоящее время в принципе возможно производить измерения поглощения в очень широком диапазоне частот—от 5 *кгц* (реверберационный метод [55]) до 200—300 *мгц*

* Отметим, что скорость звука в тех же кислотах измерялась также в работе [49] и существование дисперсии в них не подтвердилось.

** Эти результаты противоречат также ряду экспериментальных работ [50, 51].

[56]. Удалось также возбудить в кварце колебания и значительно более высокой частоты — 2.10^9 *гц* [57].

Измерения поглощения как в низкочастотной области, так и в высокочастотной чрезвычайно трудны, но очень перспективны. На исследование этих областей частот экспериментаторы должны обратить серьезное внимание.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Бергман. Ультразвук. М., ИЛ, 1956.
2. S. Parthasarthy, N. N. Bakhshi. Relation between velocity of sound and viscosity in liquids. Proc. Phys. Soc. (L), 1953, **B 66**, 5, 368—370.
3. Б. Б. Кудрявцев. Правило Рао и его обоснование. Акуст. ж., 1956, **2**, 4, 331—340.
4. В. В. Тарасов. Скорость звука и нулевая энергия квазикристаллической сетки жидкостей. Докл. АН СССР, 1954, **94**, 6, 1125—1128.
5. G. Natta, M. Baccaredda. Ultrasonic velocity in macromolecular substances. J. Polymer Sci., 1949, **4**, 433—437.
6. J. F. Kincaid, H. Eyring. Free volume and free angle ration of molecules in liquids. J. Chem. Phys., 1938, **6**, 620—629.
7. Б. Б. Кудрявцев. Молекулярно-кинетическая теория процесса распространения звука в газах. Тр. МХТИ, 1940, **5**, 19—34.
8. И. З. Фишер. К молекулярной теории скорости звука в жидкости. Акуст. ж., 1957, **3**, 2, 206—207.
9. В. Ф. Ноздрев. Исследование распространения ультразвуковых волн в критической области системы жидкость—пар. Акуст. ж., 1955, **1**, 3, 235—248.
10. H. Falkenhagen, C. Bachem. Zur Kompessibilität starker Elektrolyten. Zs. Elektrochem., 1935, **41**, 7B, 570—575.
11. А. Пасынский. Сжимаемость и сольватация растворов электролитов. Ж. физ. химии, 1938, **11**, 5, 606—628.
12. B. Lunden. Zur Kompressibilität der Elektrolytlosungen. Zs. Phys. Chem., 1943, **192**, 5—6, 345.
13. И. Г. Михайлов, Ю. П. Сырников. К вопросу о сжимаемости растворов электролитов. Сб. «Примен. акуст. к исслед. вещества» **7**, МОПИ, 1958.
14. D. Enskog. Kinetische Theorie der Wärmeleitung, Reibung und Selbstdiffusion in gewissen, verdichteten Gasen und Flussigkeiten. Svenska Vetenskabs Akademiens Handlingar, 1922, **63**, 4, 1—44.
15. М. А. Леонтович. Замечания к теории поглощения звука в газах. Ж. экспер. и теоретич. физ., 1936, **6**, 6, 561—576.
16. Л. И. Мандельштам, М. А. Леонтович. К теории поглощения звука в жидкостях. Ж. эксперим. и теоретич. физ., 1937, **7**, 3, 438—449.
17. J. Meixner. Die thermodynamische Theorie der Relaxations erscheinungen und ihr Zusammenhang mit der Nachwirkungstheorie. Kolloid-Zs., 1953, **134**, 1, 3—14.
18. М. А. Исакович. О распространении волн в жидкости, обладающей максвелловой вязкостью. Докл. АН СССР, 1939, **23**, 8, 782—786.
19. Я. И. Френкель, Ю. Н. Образцов. Феноменологическая теория механических свойств твердых тел и распространения колебаний в них. Ж. экспер. и теоретич. физ., 1939, **9**, 9, 1089—1093.
20. А. И. Ансельм. К теории поглощения ультразвука в жидкостях. Ж. экспер. и теоретич. физики, 1945, **15**, 12, 751—758.
21. Я. И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1945.
22. И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев. Поглощение ультразвуковых волн в жидкостях и молекулярный механизм объемной вязкости. УФН, 1953, **50**, 1, 3—50.
23. J. H. Andreae, E. L. Heasell, J. Lamb. Ultrasonic relaxation and the vibrational specific heat of carbon disulphide. Proc. Phys. Soc. (L.), 1956, **B69**, 6, 625—639.
24. J. Lamb, J. M. M. Pinkerton. The absorption and dispersion of ultrasonic waves in acetic acid. Proc. Roy. Soc. (L), 1949, **A199**, 1056, 114—130.
25. J. Karpovich. Investigation of rotational isomers with ultrasound. J. Chem. Phys., 1954, **22**, 10, 1767—1773.
26. J. Lamb, J. M. M. Sherwood. Ultrasonic absorption and relaxation in some cyclohexane derivatives in the liquid state. Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, 12, 1674—1676.
27. Ю. П. Бормосов, В. Ф. Ноздрев, В. Д. Соболев, Л. М. Султанов. Экспериментальное исследование релаксационных процессов, возникающих при прохождении ультразвуковых волн в жидкостях. Акуст. ж., 1956, **2**, 2, 118—123.
28. M. S. de Groot, J. Lamb. Ultrasonic absorption in liquids with conjugated bonds. Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, 12, 1676—1683.
29. M. Eigen, G. Kurtze, K. Tamm. Zum Reaktionsmechanismus der Ultra-

schallabsorption in wässrigen Elektrolytlösungen. Zs. Elektrochem., 1953, **57**, 2, 103—118.
30. М. А. Леонтович. О поглощении звука в сильных электролитах. Ж. эксперимент. и теоретич. физ., 1938, **8**, 1, 40—51.
31. E. Bauer. A Theory of ultrasonic absorption in unassociated liquids. Proc. Phys. Soc. (L), 1949, **A62**, 2, 141—156.
32. D. Sette. On the ultrasonic absorption in binary mixtures of unassociated liquids. J. Chem. Phys., 1950, **18**, 12, 1592—1594.
33. A. Gierer, K. Wirtz. Zur Theorie der Schallabsorption in Flüssigkeiten. Zs. Naturforsch., 1950, 5a, 5, 270—275.
34. L. Hall. Origin of ultrasonic absorption in water. Phys. Rev., 1948, **73**, 7, 775—781.
35. И. Г. Михайлов. Поглощение ультразвуковых волн в вязких жидкостях. Акуст. ж., 1957, **3**, 2, 177—182.
36. R. Piccirelli, T. A. Litovitz. Ultrasonic shear and compressional relaxation in liquid glycerol. J. Acoust. Soc. America, 1957, **29**, 9, 1009—1020.
37. L. R. O. Storey. Ultrasonic absorption in mixtures of ethyl alcohol and water. Proc. Phys. Soc. (L), 1952, **B65**, 12, 943—950.
38. D. Sette. Structural effect in the ultrasonic absorption of liquid mixtures. Nuovo cimento, 1955, **1**, 5, 800—823.
39. И. Г. Михайлов, Л. И. Савина. Поглощение ультразвуковых волн в бинарных смесях с одной релаксирующей компонентой. Докл. АН СССР, 1954, **96**, 6, 1147—1150.
40. K. Eppler, H. Dieter. Ultraschallabsorption in System Cyclohexan—Essigsäure. Naturwiss., 1955, **42**, 5, 122—123.
41. Н. Н. Боголюбов. Проблемы динамической теории в статистической физике. М.— Л., Гостехиздат, 1946.
42. Н. С. Крылов. Работы по обоснованию статистической физики. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1950.
43. Discussion on the first and second viscosities. Proc. Roy. Soc. (L), 1954, **A226**, 1164, 1—70.
44. Das Relaxationsverhalten der Materie. Kolloid-Zs., 1953, **134**, 1—3, 3—216.
45. Symposium on ultrasonic absorption in fluids at Brown Univ. (Oct. 1952). J. Acoust. Soc. America, 1953, **25**, 2, 337—338.
46. C. Eckart. Vortices and streams caused by sound waves. Phys. Rev., 1948, **73**, 1, 68—76.
47. L. N. Lieberman. Second viscosity of liquids. Phys. Rev., 1949, **75**, 9, 1415—1422.
48. J. Meixner. On hte thermodynamic theory of the second viscosity. Proc. Roy. Soc. (L), 1954, **A226**, 1164, 51—56.
49. E. Jaronis, K. Baršauskas. Ultragarsinio pastovaus ilgio interferometro taikumas firiniu ir chemini u kontrolei. Тр. Каунасского политехнич. ин-та, 1956, **5**, 173—187.
50. S. T. Beyer, K. C. Jacob. Question of ultrasonic absorption peaks in ethyl . Acoust. Soc. America, 1957, **29**, 9, 1034.
51. И. Г. Михайлов. К вопросу о поглощении ультразвуковых волн в этилацетате. Акуст. ж., 1958, **4**, 2, 199—200.
52. F. E. Fox, W. A. Wallace. Absorption of finite amplitude sound waves. J. Acoust. Soc. America, 1954, **26**, 6, 994—1006.
53. Л. К. Зарембо, В. А. Красильников, В. В. Шкловская-Корди. О поглощении ультразвуковых волн конечной амплитуды в жидкостях. Докл. АН СССР, 1956, **109**, 4, 731—734.
54. И. Г. Михайлов, Н. М. Федорова. Поглощение ультразвуковых волн большой амплитуды в структурированных растворах. Акуст. ж., 1957, **3**, 3, 239—242.
55. G. Kurtze, K. Tamm. Measurements of sound absorption in water and aqueous solutions of electrolytes. Acustica, 1953, **3**, 1, 33—48.
56. K. Tamm, G. Kurtze. Measurements of sound absorption in aqueous solutions of electrolytes. Acustica, 1954, **4**, 3, 380—386.
57. К. И. Баранский. Доклад на Всесоюзной Акустической конференции в Москве, 24—29 июня 1957 г.

Ленинградский государственный университет

Поступила в редакцию 14 сентября 1957 г.