

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ЖИДКОСТЕЙ *

П. Дебай, Лейпциг

В течение долгого времени вопрос о структуре жидкостей считался решенным теорией Ван-дер-Ваальса о непрерывности газообразного и жидкого состояний. Согласно этой теории не существует принципиальной разницы между обоими агрегатными состояниями, и мы считали, что жидкость представляет собой не что иное, как сильно конденсированный газ; однако он удерживается в жидком состоянии не только внешним давлением, но и молекулярными силами притяжения, обуславливающими возникновение жидкого состояния и автоматически создающими добавочное давление порядка многих сотен атмосфер. И в настоящее время нет никаких оснований сомневаться в правильности этой теории, однако следует указать, что в рамках теории остается место для многих вопросов, целью которых является как раз выяснение различий между молекулярными состояниями газа и жидкости. В этом смысле прежде всего следует обратить внимание на состояние движения молекул. Далее можно поставить вопрос, не вызывает ли большая плотность жидкостей некоторого стремления молекул к пространственному упорядочению, до некоторой степени аналогичному кристаллическому состоянию твердых тел. В настоящей статье мы рассмотрим ряд опытов, позволяющих осветить оба эти вопроса.

Как показали опыты Рамана, при освещении молекул монохроматическим светом, падающий квант энергии $h\nu$ первичного света может измениться двумя способами: либо часть его энергии передается молекуле, которая придет в колебательное или вращательное движение, либо же энергия рассеиваемого кванта увеличится, причем часть энергии будет отнята у молекулы. Мы не будем здесь заниматься этими изменениями частоты. Во многих случаях первичный квант энергии будет рассеян вообще без всяких изменений. В этих случаях говорят об обычном рассеянии света, называемом в противоположность рассеянию Рамана рассеянием Рэлея, так как Рэлей впервые рассмотрел этот процесс при изучении причин, вызывающих голубой цвет неба. Зададимся теперь вопросом, является ли утверждение, что при рэлеевском рассеянии длина волны остается неизменной, строго справедливым? Рассмотрим сначала это

*: Глава из книги P. Debye, *Struktur der Materie*, Leipzig 1933, перс. вод Н. Н. Малова.

явление для газа. Если принять во внимание, что молекулы газа движутся со скоростями, порядок которых совпадает со скоростью звука, — несколько сот метров в секунду, — то следует ожидать, что благодаря движению молекул должен возникнуть эффект Доплера, вследствие чего даже при рэлеевском рассеянии должно существовать изменение длины волны. Например, если смотреть на молекулу в направлении падающего света, причем сама молекула будет удаляться от наблюдателя, то приходящий к наблюдателю рассеянный свет должен иметь измененную длину волны по следующим двум причинам. Так как молекула удаляется от источника света, то она будет возбуждаться частотой, меньшей, чем воспринимаемая наблюдателем частота первичного света. Эта уменьшенная частота, рассеиваемая молекулой, будет казаться наблюдателю еще уменьшенной, так как молекула удаляется от него. Если же наблюдатель будет смотреть в противоположном направлении, т. е. в направлении источника света, то оба изменения частоты будут иметь противоположные знаки, так что воспринимаемая им частота не будет отличаться от первоначальной. Если вспомнить, что в газе существуют всевозможные скорости и направления, то прежде всего делается ясным, что первичный строго монохроматический луч будет восприниматься как спектральная линия конечной ширины; далее ясно, что величина расширения будет зависеть от угла, составляемого направлением наблюдения с направлением первичного луча. Если смотреть под углом к направлению первичного луча, то всегда должно наблюдаться расширение спектральной линии, причем распределение интенсивности внутри нее будет характеризовать распределение скоростей газовых молекул, а ширина линии будет тем больше, чем ближе совпадают направления наблюдения и первичного луча.

Насколько мне известно, исследование этого эффекта до сих пор не производилось. Можно думать, однако, что в наши дни, когда распределение скоростей в газе может быть изучено целым рядом других способов, подобные опыты не представят особого интереса.

Совсем иное положение вещей существует в вопросе об изменении первичного света при рассеянии его жидкостью. В этом случае мы не так хорошо знакомы с состоянием движения молекул, как в случае газа. Для суждения о том, можно ли вообще ожидать здесь характерных отличий от газов, полезно разобрать вопрос о рассеянии света твердыми телами. Это рассеяние является вторым хорошо известным предельным случаем, причем можно думать, что твердое состояние имеет много общего с жидким, подобно тому, как жидкое и газообразное состояния непрерывно переходят друг в друга. Рассмотрим определенный случай, например, отражение света от кристалла каменной соли, известным образом построенного из атомов хлора и натрия. Простейшее представление о движении этих атомов было сделано Эйнштейном при выводе формулы удельных теплот. По представлению Эйн-

штейна каждый атом колеблется около своего положения равновесия независимо от своих соседей. Если это представление соответствует действительности, то легко показать, что при достаточно высоких температурах, когда влияние квантования делается незаметным, должно получаться такое же расширение первичного луча, как и в случае газа. Мы знаем, однако, что это представление о движении молекул является слишком упрощенным. В действительности каждый атом связан со своими соседями, так что его движение зависит от движения окружающих атомов. Для выражения этой зависимости можно рассматривать тепловое движение атома, как результат интерференции большого количества звуковых волн, распространяющихся в теле по всевозможным направлениям и имеющих разнообразные частоты, заполняющие весь спектр. В свое время я применил эту интерференцию, чтобы доказать, что эйнштейновская формула удельных теплот должна быть заменена другой,* дающей (в особенности при низких температурах) значительно более медленное уменьшение удельной теплоты с температурой (пропорциональность третьей степени абсолютной температуры). Естественно возникает вопрос, будет ли взаимодействие движений соседних атомов как-либо влиять на рассеяние света. Бриллюэн в течение ряда лет занимался этим вопросом и разрешил его до конца. Он допускает, как это раньше сделал Эйнштейн, что рассеяние света обусловлено тепловыми колебаниями плотности и непосредственно связанными с ними изменениями показателя преломления; одновременно он учитывает связь между колебаниями в соседних областях, рассматривая тепловое движение как результат интерференции звуковых волн. Он получает результат, существенно отличающийся от рассеяния света газом, который может быть сформулирован следующим образом.

Если рассматривать первичный луч и рассеянный луч определенного направления, то прежде всего можно утверждать, что энергия, рассеиваемая в каждом направлении, будет определяться только теми из всевозможных тепловых звуковых волн*, пронизывающих тело, фронт которых является зеркалом, отражающим луч по обычным оптическим законам (равенство углов падения и отражения). Однако существует очень большое число волн различной длины, обладающих подобным фронтом. Далее Бриллюэн показал, что рассеяние будет определяться не всеми подобными волнами, но только волнами вполне определенной длины. Лучи, отражающиеся от плоскостей, отстоящих друг от друга на одну длину волны, должны совпадать по фазе, и только они смогут создать заметную энергию рассеянного света. Это условие аналогично известному брэгговскому условию отражения рентгеновых лучей от атомных плоскостей кристалла. Вместо длины рентге-

* Термин „тепловые звуковые волны“ относится к фиктивным звуковым волнам, определяющим тепловое движение атомов.

новой волны здесь стоит длина световой, а расстояние между атомными плоскостями заменяется длиной звуковой волны. С точки зрения Бриллюэна интенсивность рассеяния, наблюдаемая в определенном направлении, дает возможность судить об интенсивности тепловой звуковой волны соответствующего направления и длине волны, существующей в теле. Если изменить направление, в котором производится наблюдение, то можно последовательно изучить влияние тепловых звуковых волн различного направления и различной длины волны.

Но мы знаем, кроме того, что при отражении света от движущегося зеркала возникает изменение длины волны, подчиняющееся принципу Доплера. При рассеянии света это явление также должно иметь место, и учет его приводит к интересным заключениям. Оказывается, что звуковые волны, вызывающие рассеяние и рассмотренные нами выше, существуют двух родов, причем часть из них движется вверх, другая же часть движется вниз (рис. 1). Первые волны будут увеличивать частоту первичного света, вторые же — уменьшать ее. Порядок величины этого изменения частоты определяется отношением скорости звука к скорости света и, кроме того, как и в случае газа, зависит от направления, в котором производится наблюдение. Существенным в этом явлении является то обстоятельство, что мы должны наблюдать уже не расширение спектральной линии, но расщепление ее на две узких компоненты.

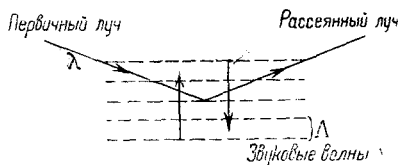


Рис. 1. Отражение от тепловых звуковых волн.

Изложенный выше материал позволяет снова обратиться к экспериментам с жидкостью. Возникает вопрос, будет ли наблюдаться при рассеянии света расширение первоначальной спектральной линии или же расщепление ее на две составляющих. В первом случае тепловое движение молекул жидкости соответствует молекулярному движению в газах, во втором случае — в твердых телах.

Первые опыты над тонкой спектральной структурой при рэлеевском рассеянии были произведены Гроссом в Ленинграде. Он нашел, что возникают побочные линии, которые могут быть сфотографированы при спектрографическом анализе рассеянного света при помощи ступенчатой решетки. Однако он нашел несколько подобных компонент, которые чрезвычайно трудно истолковать. Рафаловский в Варшаве, повторивший опыты Гросса, не нашел расщепления первичных спектральных линий. Поэтому я предложил Мейеру и Рамму в Лейпциге снова произвести эти опыты, воспользовавшись сначала ртутной линией 4 358 Å. Уже первые опыты, произведенные также со ступенчатой решеткой, обнаружили

расщепление, однако не на большое число компонент, а только на триплет. Средняя линия имела частоту первичного света, а обе новые компоненты были расположены симметрично слева и справа от нее. Однако эффект не был настолько отчетлив, как это было желательно. В качестве рассеивающей жидкости был выбран толуол. Расстояние новых компонент от средней линии составляло

$0,06 \overset{\circ}{\text{Å}}$; однако, на таких же расстояниях у этой ртутной линии наблюдалось несколько спутников. Конечно, эта первичная тонкая структура делала очень не доказательной картину рассеяния; поэтому был выбран новый источник света, который должен был быть достаточно ярким, так как рассеянный свет, пропускавшийся, через монохроматор и ступенчатую решетку, имел интенсивность, составлявшую лишь небольшую долю интенсивности первичного света. Кроме того источник первичного света должен был быть строго монохроматичным и не давать спутников основного излучения. Этим требованиям удовлетворила кварцевая лампа, наполненная чистым цинком. Она зажигалась подобно обычной ртутной лампе, но с гораздо большими затруднениями. В качестве первичного света была использована линия цинка $4680 \overset{\circ}{\text{Å}}$, причем вполне отчетливо и достоверно было установлено возникновение триплета, обусловленное рассеянием света в толуоле.

Расстояние боковых компонент от средней линии в случае толуола составляло $0,06 \overset{\circ}{\text{Å}}$. При вычислении его из скорости звука также получается $0,06 \overset{\circ}{\text{Å}}$. Таким образом не может быть никаких сомнений в том, что мы имеем здесь дело с эффектом, предсказанным Бриллюэном для твердых тел; но здесь этот эффект наблюдается в жидкости. Поэтому мы можем заключить, что тепловое движение молекул в жидкости похоже на движение молекул в твердом теле. Существует сильная связь каждой молекулы с ее соседями, и следует представлять себе, что молекула совершает главным образом колебательное движение. Но в то время, как в твердом теле это движение происходит около точки, которая в среднем не изменяет своего положения, в жидкости каждый центр колебаний перемещается с относительно небольшой скоростью.

Если на эти выводы имеют общее значение, то мы должны ожидать, например, что атомная теплоемкость одноатомной жидкости должна быть близка к значению, указанному Дюлонгом и Пти (6 кал), так как в этом случае увеличение средней потенциальной энергии колебательного движения при повышении температуры будет требовать почти такого же подвода тепла, как кинетическая энергия, единственно существующая в газах и составляющая около 3 кал на градус. Это подтверждается в случае жидкой ртути, атомная теплоемкость которой (пересчитанная на постоянный объем) составляет $5,87 \text{ кал}$.

Однако точного совпадения вычислений Бриллюэна с опытными данными для жидкости не существует; именно согласно вычислениям должен образовываться не триплет, но дублет; средняя же несмещенная линия должна совершенно отсутствовать. Однако на самом деле это не выполняется, причем, повидимому, несмещенную линию нельзя приписать влиянию пыли, имеющейся в жидкости. Возможно, что это явление обусловлено различиями, несомненно имеющимися между жидкостью и твердым телом. Но возможно также, что рассеяние неизменной частоты обусловлено тем, что колебания ориентированных молекул жидкости создают нечто, напоминающее колеблющийся агрегат небольших областей с кристаллическими свойствами. В настоящее время ни теория ни опыт не дают возможности точно решить этот вопрос.

В конце своей теоретической работы Бриллюэн замечает, что было бы очень интересно доказать наличие вычисленного им отражения от тепловых звуковых волн также в случае искусственно созданных звуковых волн. В связи с докладом об опытах Мейера и Рамма, сделанным в Массачусетском технологическом институте, у меня возникла подобная же идея, которую я осуществил совместно с Сирсом (Sears). При помощи пьезокварца, возбуждаемого высокой частотой, были получены в жидкости ультразвуковые колебания с длиной волны в несколько десятых миллиметра. Мы хотели исследовать отражение света от волновых фронтов, выбирая углы, соответствующие теории Бриллюэна. Нам сразу же удалось обнаружить новые интересные интерференционные явления. Когда свет, выходящий из жидкости, был собран при помощи линзы и сконцентрирован на экране, то получилось не только изображение центральной щели, служившей источником света, но слева и справа возникло несколько очень интенсивных спектров, совершенно подобных спектрам, получаемым от обычной решетки. Было совершенно очевидно, что возникающие в жидкости периодические уплотнения и разрежения играли роль диффракционной решетки. Далее выяснилось, что на возникновении интерференции существенно не сказывается движение ультразвуковой решетки с ультразвуковой скоростью (около $1\,000\text{ м/сек}$) относительно линзы. Явление было очень ярко, так что без всяких затруднений его можно демонстрировать на экране в большой аудитории. Вслед за нами и совершенно независимо от нас Люка и Бикард (Lucas et Biquard) обнаружили это же самое явление. Наблюдение углов, под которыми возникают спектральные линии при пропускании монохроматического света через ультразвуковую решетку, легко позволяет определить скорость распространения ультразвуковых колебаний и сжимаемость жидкости. Я думаю, что благодаря простоте этот метод может иметь практическое значение, например, для измерения сжимаемости газов.

Хотя теория Бриллюэна и не вполне предусматривала возникновение вышеуказанной интерференции, а предполагала только отражение под углами Брэгга, но результаты этих опытов не проти-

воречат теории. Нужно иметь в виду, что размеры ультразвуковых волн не могут считаться бесконечно-большими по сравнению с длиной световой волны; если учесть это обстоятельство, то явление легко может быть объяснено при помощи тех же предпосылок, которыми пользовался Бриллюэн, но при этом необходимо не останавливаться на первом приближении, рассматривающем рассеяние как очень слабый эффект. В противном случае возникновение спектров высших порядков, легко получаемых практически, остается непонятным. Другая возможность — излучение кварцем обертонов достаточно большой интенсивности — практически не играет роли.

До сих пор мы рассматривали только тонкую структуру рассеянного света в отношении его длины волны; но у всякого света существует также другая структура, которая также доступна наблюдению и позволяет нам получать дальнейшие сведения о строении жидкости. Я подразумеваю объемную структуру, т. е. распределение интенсивности рассеяния по различным пространственным направлениям. При помощи обычного видимого света здесь нельзя наблюдать ничего интересного. Дело в том, что длина волны видимого света слишком велика по сравнению с размерами объемных неравномерностей, обусловленных молекулярной структурой жидкости. Для этих наблюдений нужно пользоваться рентгеновским

светом с длиной волны порядка $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$. Теперь мы рассмотрим вопрос о том, что должно здесь наблюдаться и какие выводы могут быть получены из результатов подобных наблюдений.

Простейший случай, позволяющий произвести подобные наблюдения, — это рассеяние света одноатомной жидкостью, например, жидкой ртутью. Но и в этом случае необходимо предварительно выяснить, как будет рассеивать первичный рентгеновский свет отдельные атомы ртути. Это рассеяние будет определяться не тяжелым ядром атома, но практически только атомной оболочкой, состоящей из легких электронов. Но эта оболочка занимает объем, радиус которого порядка $1 \text{ \AA}$, т. е. совпадает по порядку величины с примененной длиной волны. Благодаря этому при рассеянии света различными частями одного и того же атома возникает разность фаз, и наблюдаемая интенсивность рассеяния обладает интерференционным эффектом, обусловленным рассеянными лучами, приходящими от различных участков электронной оболочки. Вследствие этого рассеяние атома вперед, т. е. в направлении первичного луча, оказывается более значительным, чем в обратном направлении. Но это изменение интенсивности происходит по гладкой кривой, свидетельствующей о том, что не существует никаких преимущественных побочных направлений рассеяния. Этот теоретический результат подтверждается и экспериментом. Соответственные опыты были проделаны Шеррером и Штегером, работавшими с парами ртути; результаты их опытов изображены на рис. 2, где по оси абсцисс отложен угол рассеяния, а по оси ординат — интенсивность рассеяния. Точками изображены опытные данные, сплошная же

кривая вычислена на основании современных представлений о распределении электронов в атоме.

Поскольку нам известно действие единичного атома, мы можем перейти к исследованиям с жидкой ртутью. При этих исследованиях первичный луч падает под небольшим углом на свободную поверхность жидкости, и затем в различных направлениях фотографически регистрируется вторичное рассеянное излучение. Хотя первичный луч проникает в жидкость на глубину всего лишь сотых долей миллиметра, результаты опыта все же характеризуют внутреннее строение жидкости, так как особенности, обусловленные наличием поверхностной пленки, сказываются только на глубинах порядка миллионных долей миллиметра. Этот опыт был сделан Менке в Лейпциге. В случае жидкой ртути

полученный результат резко отличался от результата, найденного при работе с газом. В случае жидкости наблюдался целый ряд максимумов интенсивности. Результаты опыта могут быть исправлены, если учесть влияние поглощения в жидкости, поляризации, возникающей при рассеянии, и структуры отдельных атомов, влияние которой уже известно из опытов с газом. После этих исправлений получается кривая интенсивности, ход которой зависит только от особенностей распределения атомов в жидкости. Эта кривая изображена на рис. 3, причем по оси абсцисс отложен уже не сам угол, но его функция $\sin \frac{\theta}{2}$, так как эта функция более удобна для количественного об-

суждения полученных результатов.

Кривая интенсивности имеет резко выраженные максимумы и минимумы, с очевидностью свидетельствующие о том, что, несмотря на жидкое состояние и связанную с ним значительную подвижность атомов ртути, все же существует некоторая средняя регулярность в их расположении.

Рассмотрим, как можно определить распределение атомов по нашим экспериментальным данным.

Допустим, что мы способны видеть атомы и сосредоточим наше внимание на двух определенных атомах, которые мы обозначим *A* и *B*. Будем теперь в течение продолжительного времени наблюдать атом *B* из атома *A*, т. е. допустим, что мы движемся вместе атомом *A*. Атом *B* будет то подходить к атому *A*, может быть, даже соударяться с ним, то снова удаляться, короче говоря, будет располагаться последовательно на всевозможных расстояниях

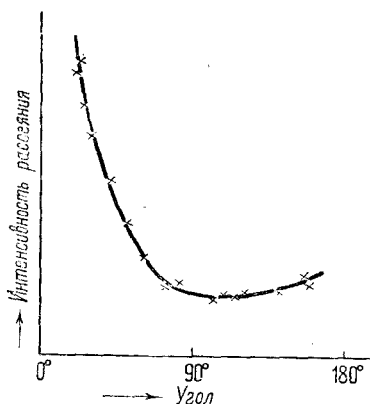


Рис. 2. Рассеяние света парами ртути.

от атома A . Нас интересует, имеются ли среди расстояний, существующих между A и B , какие-либо преимущественные, либо же все расстояния равновероятны.

Можно также представить себе, что с A жестко связан некоторый элемент объема (который может быть расположен на любом расстоянии от A) и наблюдать, в течение какого времени центр тяжести B будет находиться внутри этого объема при движении атомов. Повторяя этот воображаемый опыт при различных расстояниях, мы получим для каждого расстояния некоторое время, пропорциональное вероятности нахождения атома B в рассматриваемом элементе объема. Если начертить кривую этой вероятности в функции расстояния между A и B , то эта кривая позволит сделать существенные заключения о структуре жидкости.

Можно думать, что все расстояния равновероятны, конечно, за исключением самых малых, которые не могут существовать, так

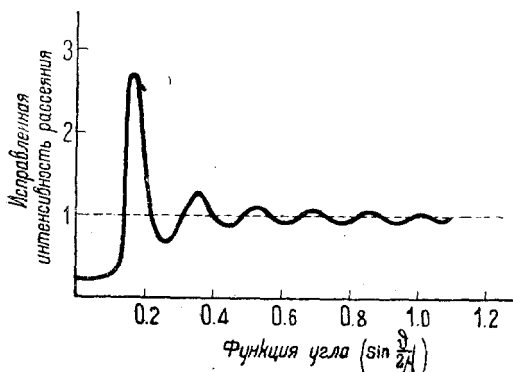


Рис. 3. Рассеяние света жидкою ртутью.

как при этих расстояниях атомы должны были бы проникать друг в друга. Если мы получим какую-либо кривую вероятности в функции расстояния, то мы сможем судить о характере рассеяния, т. е. о ходе интенсивности рассеяния в функции угла рассеяния, не делая никаких дополнительных допущений. Если произвести соответствующий расчет, предположив

равновероятность всех расстояний, то получится кривая рассеяния, совершенно не похожая на экспериментальную кривую, изображенную на рис. 3. Вместо резко выраженных максимумов получаются только слабые намеки на возвышения в отдельных участках кривой.

Поэтому необходимо искать другую кривую вероятности, следствием которой должна явиться наблюдаемая на опыте кривая интенсивности. При этом можно воспользоваться методом, разработанным Принсом и Цернике и использованным Менке. Я уже указывал, что знания кривой вероятности (в функции расстояния между атомами) достаточно для вычисления кривой интенсивности (в функции угла рассеяния). Но это положение может быть обращено. Если известна кривая рассеяния, то существует однозначный математический способ вычисления кривой вероятности по данной экспериментальной кривой рассеяния. Этот метод был применен к экспериментальной кривой, изображенной на рис. 3, в результате чего

получилась кривая, изображенная на рис. 4. Из этой кривой мы можем усмотреть, например, что два атома ртути по преимуществу располагаются на расстоянии $3,3 \text{ \AA}$, что расстояние $6 \text{ \AA}$ также является предпочтительным, но менее резко выраженным. Между этими расстояниями находится расстояние $4,4 \text{ \AA}$, которого атомы избегают. То же самое повторяется и на больших расстояниях, но различие здесь меньше и в конце концов делается совершенно незаметным.

В этом предпочтении некоторых расстояний мы с полным правом можем усмотреть известную аналогию с кристаллической структурой твердого состояния. Действительно, кривая вероятности, вроде изображенной на рис. 4, напоминает соответствующую кривую, определяющую атомную решетку кристалла, вычисленную по Лауэ и Брэггу.

Так как результаты нашего рассмотрения оказались довольно неожиданными, то представляется интересным исследовать сущест-

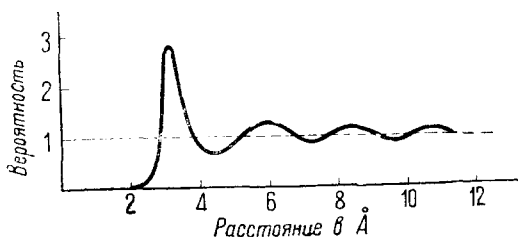


Рис. 4. Распределение атомов в жидкой ртути.

зование предпочтительных расстояний в жидкости при помощи некоторой модели. Была взята коробка со стеклянными стенками, заполненная стальными шариками, причем, однако, в коробке оставалось свободное пространство; два шарика были зачернены; затем коробка встряхивалась, после чего измерялось расстояние между обоими черными шариками. Этот опыт был проделан 6 000 раз, после чего на основании полученного численного материала была изучена статистика повторяемости различных расстояний. Полученный результат в точности соответствовал тому, что было найдено при изучении рассеяния света жидкою ртутью. Опыт с моделью также дал предпочтительные расстояния и кривую распределения, напоминающую кривую рис. 4. Принс проделал подобный же опыт, где в качестве модели был использован ликоподий, распределение которого на поверхности стеклянной пластинки изучалось под микроскопом. Результат его опыта соответствовал вышеизложенным результатам.

Несомненно, случай одноатомной ртути является одним из простейших. Если жидкость состоит не из атомов, но из молекул, то явление значительно усложняется. Во-первых, сами молекулы могут

вызвать появление интерференционных максимумов. Во-вторых, в случае жидкости подобные характеристические колебания интенсивности могут быть вызваны не только распределением атомных расстояний, но, быть может, и тем обстоятельством, что и молекулы имеют некоторое упорядоченное распределение. После того как интерференционные явления в жидкости были впервые изучены Шеррером и мною в 1916 г., американский исследователь Стюарт много занимался этими исследованиями и установил, хотя только качественно, но вполне определенно, наличие некоторой молекулярной упорядоченности в жидкости. Существенное значение интерференции соседних атомов для рассеяния света жидкостью стало вполне очевидным, когда Кеезом установлен наличие максимумов интерференции при освещении сжиженных одноатомных газов.

Вышеизложенный материал позволяет заключить, что изучение рассеяния света жидкостями отчетливо доказывает, что помимо несомненно существующей непрерывности газообразного и жидкого состояний, жидкость имеет также нечто общее с твердым состоянием как в отношении условий движения, так и в смысле объемного распределения молекул.
