

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ПОГЛОЩЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН В ЖИДКОСТЯХ

И. Г. Михайлов и С. Б. Гуревич

ВВЕДЕНИЕ

Одной из наиболее актуальных проблем современной молекулярной физики является проблема строения жидкостей. Несомненно, что к числу тех явлений, изучение которых позволяет разобраться в некоторых деталях строения жидкостей, принадлежит и явление поглощения ультразвуковых волн.

В настоящее время уже имеется немало исследований, посвященных этому вопросу. Следует, однако, отметить некоторую разрозненность, отчасти случайность, характеризующие значительную часть работ. Поэтому представлялось желательным собрать и систематизировать имеющийся экспериментальный материал и обсудить его с точки зрения современных теорий поглощения.

Размеры настоящей статьи не позволили осветить всех вопросов, связанных с поглощением ультразвука в жидкостях. Так, совершенно не рассмотрена методика измерения коэффициента поглощения, недостаточно освещен вопрос о дисперсии ультразвуковых волн, хотя теория этого явления тесно связана с теорией поглощения.

1. ТЕОРИЯ СТОКСА-КИРХГОФА

При распространении плоских звуковых волн интенсивность звука уменьшается с расстоянием по закону

$$I = I_0 e^{-2\alpha x},$$

где I_0 — интенсивность звука при $x = 0$, I — интенсивность звука в точке x и α — амплитудный коэффициент поглощения.

Коэффициент поглощения α является параметром, характерным для вещества, в котором распространяются звуковые волны, и зависящим от его физических свойств.

В 1845 г. Стокс¹ впервые высказал предположение, что поглощение звука связано с силами внутреннего трения или вязкости, возникающими при распространении звуковой волны.

Пользуясь этой гипотезой, можно вычислить коэффициент α , выразив его через ряд основных констант вещества. Для этой цели Стокс, учитывая силы внутреннего трения, воспользовался аналогией между некоторыми уравнениями теории упругости и гидродинамики. Следуя Стоксу, нетрудно получить уравнение распространения продольных упругих волн в вязкой среде в следующем виде²:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - a^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{4}{3} \frac{\mu + \eta}{\rho} \cdot \frac{\partial^3 u}{\partial x^2 \partial t} = 0 \quad (1.1)$$

где u — скорость смещения частиц в вязкой среде, a — скорость распространения волн, μ — коэффициент обычной сдвиговой вязкости и η — коэффициент объёмной вязкости, ρ — плотность.

Если имеется источник гармонических упругих волн, то на некотором расстоянии x вследствие затухания колебательная скорость частиц будет

$$u = u_0 e^{-\alpha x} \cos(\omega t - \beta x),$$

где $\omega = 2\pi\nu$ — циклическая частота, $\beta = \frac{\omega}{a}$ — волновое число и α — коэффициент поглощения на единицу длины.

Решая уравнение (1.1), можно получить следующие выражения для α и β :

$$\beta^2 - \alpha^2 = \frac{a^2 \omega^2}{a^4 + \frac{(4/3\mu + \eta)^2 \omega^2}{\rho^2}}; \quad 2\alpha\beta = \frac{(4/3\mu + \eta) \frac{\omega^2}{\rho}}{a^4 + \frac{(4/3\mu + \eta)^2 \omega^2}{\rho^2}}. \quad (1.2)$$

При выводе уравнения (1.1) Стокс считал возможным положить вторую «объёмную» вязкость $\eta = 0$. Позже мы остановимся на законности этого предположения при рассмотрении акустических процессов.

Далее, Стокса интересовал вопрос о поглощении звука в газах и в частности в атмосферном воздухе. Нетрудно убедиться, что в этом случае при звуковых частотах $a^4 \gg \frac{16\mu^2 \omega^2}{9\rho^2}$. Принимая во внимание это условие, а также полагая $\eta = 0$, из уравнений (1.2) легко получить значение α и β для газов

$$\beta = \frac{\omega}{a}, \quad \alpha = \frac{2\mu \omega^2}{3\rho a^3}. \quad (1.3)$$

Из уравнения (1.3) следует, что коэффициент поглощения пропорционален коэффициенту вязкости и квадрату частоты.

Уравнение (1.3) применимо и для жидкостей, конечно при условии, что неравенство $a^4 \gg \frac{16\mu^2 \omega^2}{9\rho^2}$ сохраняется и в этом случае. Лег-

ко убедиться, что для обычных маловязких жидкостей и при не очень больших частотах это неравенство имеет место. При изучении распространения звуковых волн достаточно большой частоты в очень вязких жидкостях может случиться, что α^4 будет меньше $\frac{16\mu^2\omega^2}{9\rho^2}$.

Однако в этом случае гидродинамические уравнения, из которых исходил Стокс при вычислении α , будут неприменимы*).

Далее Кирхгоф³ показал, что поглощение акустических волн будет происходить не только за счёт вязкости, но и за счёт теплопроводности. Действительно, поскольку процесс распространения акустических волн является адиабатическим, температура жидкости вдоль её объёма непостоянна, и будет иметь место перенос энергии из мест с более высокой температурой в места с более низкой температурой, не сопряжённый с макроскопическим движением.

Учитывая это, Кирхгоф получил следующее выражение для α :

$$\alpha = \frac{\omega^2}{2\rho a^3} \left[\frac{4}{3} \mu + \kappa \left(\frac{1}{C_v} - \frac{1}{C_p} \right) \right], \quad (1.4)$$

где κ — коэффициент теплопроводности, C_p и C_v — теплоёмкости при постоянных давлении и объёме. Из уравнения (1.4) следует, что зависимость коэффициента поглощения от теплопроводности такая же, как и от вязкости. Расчёты показывают, однако, что влияние теплопроводности на поглощение в сравнении с влиянием вязкости в большинстве случаев очень мало**), так что теплопроводностью можно пренебречь. Для воды, например, расчёт по (1.4) приводит к заключению, что поглощение, обусловленное вязкостью, больше поглощения, обусловленного теплопроводностью, более чем в 1000 раз, для бензола в тридцать раз.

Сравнение величин коэффициентов поглощения, вычисленных из (1.3) или (1.4), с коэффициентами, измеренными ультразвуковыми методами, указывает на то, что измеренные значения, как правило, превышают вычисленные. Если для некоторых веществ (ртуть, вода) это превышение незначительно, то для многих других (как, например, бензол, уксусная кислота, сероуглерод) α измеренное больше α вычисленного в сотни и тысячи раз. Кроме того, пропорциональность коэффициента поглощения квадрату частоты (требуемая выражением Стокса), соблюдающаяся для некоторых жидкостей (таких, как вода, бензол и др.), не соблюдается для ряда других жидкостей (уксусная кислота и др.).

Как будет видно дальше, в ряде жидкостей зависимость α от μ также не согласуется с полученной Стоксом. То же можно сказать и относительно зависимости коэффициента поглощения от концентрации в бинарных смесях.

*) См., например, статью П. А. Бажулина и М. А. Леонтовича, ДАН, 57, 27, 1947.

**) Исключение составляют такие жидкости, как ртуть, в которой $\alpha_{\text{тепл}}$ больше, чем $\alpha_{\text{вязк}}$ почти в четыре раза.

Из сказанного вытекает необходимость ревизии теории Стокса. Тот факт, что в некоторых случаях эта теория качественно (а для одноатомной ртути и количественно) не противоречит экспериментальным данным, указывает, что теорию Стокса следует рассматривать как частный случай более общей теории поглощения.

За последние годы было сделано несколько попыток исправления теории Стокса (см., например, работы Люка⁴ и Бикара⁵). Однако мы не будем останавливаться на рассмотрении этих попыток, так как они не привели к каким-либо интересным практическим результатам.

Наиболее удовлетворительной теорией поглощения ультразвуковых волн в жидкостях следует признать в настоящее время релаксационную теорию, разработанную Л. И. Мандельштамом и М. А. Леонтовичем⁶, Я. И. Френкелем и Ю. Н. Образцовым⁷ и М. А. Исаковичем⁸, на которой мы и остановимся ниже.

2. ТЕОРИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ Л. И. МАНДЕЛЬШТАМА И М. А. ЛЕОНОВИЧА

При выводе выражения для коэффициента поглощения Стокс, как уже указывалось, полагал коэффициент второй вязкости равным нулю. В другом месте, однако, Стокс⁹ обращает внимание на недостаточность сделанного им предположения. После Стокса неоднократно высказывались сомнения в справедливости этой гипотезы, особенно при рассмотрении акустических процессов¹⁰. Лишь сравнительно недавно Л. И. Мандельштам и М. А. Леонтович⁶ при разработке теории поглощения ультразвуковых волн в жидкостях подвергли этот вопрос специальному исследованию.

Решение гидродинамических уравнений с учётом объёмной вязкости приводит к следующему выражению для коэффициента поглощения *):

$$\frac{\alpha}{\nu^2} = \frac{2\pi^2}{a^3} \left[\frac{4}{3} \frac{\mu}{\rho} + \frac{\eta}{\rho} \right]. \quad (2.1)$$

Выражение [2.1] даёт более широкие возможности объяснения экспериментальных данных по поглощению.

Действительно, расхождение между экспериментально определённым значением коэффициента поглощения и вычисленным из выражения Стокса (1.3) в таких жидкостях, как вода, бензол и другие, можно отнести за счёт второй вязкости, так что

$$\left(\frac{\alpha}{\nu^2} \right)_{\text{эксп}} - \left(\frac{\alpha}{\nu^2} \right)_{\text{стокс}} = \frac{2\pi^2 \eta}{\rho a^3}. \quad (2.2)$$

*) В литературе по поглощению часто вместо коэффициента поглощения α рассматривают величину α/ν^2 . В дальнейшем мы будем придерживаться следующих обозначений: α'/ν^2 — значение величины α/ν^2 , учитывающее только коэффициент обычной вязкости (стоксовское значение); α''/ν^2 — значение величины α/ν^2 , учитывающее только коэффициент объёмной вязкости.

Так как в указанных жидкостях $\left(\frac{\alpha}{\sqrt{2}}\right)_{\text{эксп}} \gg \left(\frac{\alpha}{\sqrt{2}}\right)_{\text{стокс}}$, то приходится допустить, что в них главное влияние на поглощение оказывает не сдвиговая вязкость, а «объёмная».

Если же обратиться к жидкостям типа уксусной кислоты, в которых пропорциональность коэффициента поглощения квадрату частоты не соблюдается, то здесь недостаточно простого учёта второй вязкости. Объяснение зависимости коэффициента поглощения от частоты в этих жидкостях было дано Л. И. Мандельштамом и М. А. Леонтовичем^{11, 6}.

Как показано М. А. Леонтовичем¹², из кинетической теории распространения звуковых волн в газах следует, что η отлично от нуля только для многоатомных газов. Член, содержащий η , учитывает явления, связанные с переходом внешней энергии молекулы (энергия поступательных и вращательных степеней свободы) во внутреннюю энергию (колебательные степени свободы) и наоборот.

Л. И. Мандельштам и М. А. Леонтович предложили для жидкостей теорию поглощения, аналогичную теории для многоатомных газов, но значительно более общую. Эта теория учитывает не только поглощение, вызванное обменом энергии между внешними и внутренними степенями свободы, но и поглощение, обусловленное любыми процессами, сопровождающимися изменениями термодинамического состояния. От того, насколько быстро устанавливается равновесное состояние (т. е. от времени релаксации процесса), зависит, насколько велико будет влияние на поглощение члена, содержащего вязкость.

Мандельштам и Леонтович предположили, что состояние жидкости в данной точке определяется не только заданием её температуры T и плотности ρ , но и заданием некоторой величины ξ (одной или нескольких), определяющей внутреннее состояние жидкости.

Величинами ξ могут быть, например, концентрации реагирующих друг с другом компонент смеси жидкостей, концентрации возбуждённых или ассоциированных молекул, а также другие параметры, определяющие внутреннюю структуру жидкости.

Воспользовавшись уравнением для ξ (аналогичным «уравнению реакции возбуждения» в теории поглощения для газов) и произведя соответствующие расчёты, Л. И. Мандельштам и М. А. Леонтович получили следующие выражения для дисперсии и поглощения:

$$\frac{a_0}{a} = 1 - \frac{1}{2} \frac{\omega^2 \tau^2 \left(\frac{a_\infty^2}{a_0^2} - 1 \right)}{1 + \omega^2 \tau^2}; \quad (2.3)$$

$$\alpha = \frac{1}{2a_0} \frac{\omega^2 \tau^2 \left(\frac{a_\infty^2}{a_0^2} - 1 \right)}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (2.4)$$

причём

$$\frac{a_{\infty}^2}{a_0^2} - 1 = \frac{1}{\rho^2 a_0^2} \left[\frac{P_{\xi}^2}{\Psi_{\xi\xi}} + \frac{T \left(P_T - \frac{P_{\xi} E_{\xi}}{T \Psi_{\xi\xi}} \right)}{C_v - \frac{E_{\xi}^2}{T \Psi_{\xi\xi}}} - \frac{T P_T^2}{C_v} \right]. \quad (2.5)$$

Здесь E_{ξ} — производная от энергии единицы массы по параметру ξ , $\Psi_{\xi\xi}$ — вторая производная по тому же параметру от свободной энергии единицы массы, P_T — производная по температуре от равновесного давления, P_{ξ} — производная по параметру ξ от неравновесного давления, зависящего кроме T и ρ ещё и от ξ .

Из (2.5) следует, что входящий в (2.3) и (2.4) множитель $\frac{a_{\infty}^2}{a_0^2} - 1$ зависит, во-первых, от величин, относящихся к равновесному состоянию P_T и C_v (значения их можно для жидкостей считать известными), во-вторых, от величин E_{ξ} и P_{ξ} , определяющих изменение энергии и давления при изменении ξ . Значение последних двух величин можно было бы получить, лишь делая определённые предположения о характере процессов в жидкостях. Наконец, множитель (2.5) зависит ещё от величины $\Psi_{\xi\xi}$, которую можно определить, зная величину тепловых флуктуаций параметра ξ , так как

$$\overline{\Delta \xi^2} = \frac{kT}{\Psi_{\xi\xi}}.$$

Что касается величины τ , также входящей в выражение (2.3) и (2.4), то она может быть определена, например, по скорости реакции, происходящей в жидкости. Таким образом, выражения для коэффициента поглощения и дисперсии, полученные Мандельштамом и Леонтовичем, открывают возможность подсчёта этих величин при определённых предположениях о процессах, происходящих в жидкости. Вместе с тем, что очень важно, экспериментальное исследование коэффициента поглощения позволяет сделать некоторые выводы о характере этих процессов.

Мандельштам и Леонтович, далее, показывают, что величины a_0^2 , a_{∞}^2 и τ могут быть выражены через коэффициент объёмной вязкости, комплексное значение которого:

$$\eta^* = \frac{\tau \rho}{1 + i\omega\tau} (a_{\infty}^2 - a_0^2). \quad (2.6)$$

Учитывая (2.6), легко получить выражение для коэффициента поглощения в следующем виде:

$$\alpha = \frac{\omega^2}{2\rho a^3} \frac{\gamma_0}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (2.7)$$

где η_0 — коэффициент объёмной вязкости при $\omega = 0$. Для времени релаксации τ получим

$$\tau = \frac{\eta_0}{\rho(a_\infty^2 - a_0^2)\eta}. \quad (2.8)$$

Нетрудно заметить, что при $\omega\tau \ll 1$ выражение (2.7) совпадает с (2.1), без учёта члена, зависящего от ρ . При $\omega\tau \gg 1$, согласно (2.7), α уже не зависит от частоты. Частотная зависимость коэффициента поглощения в области $\omega\tau \sim 1$ приведена на рис. 1, на ко-

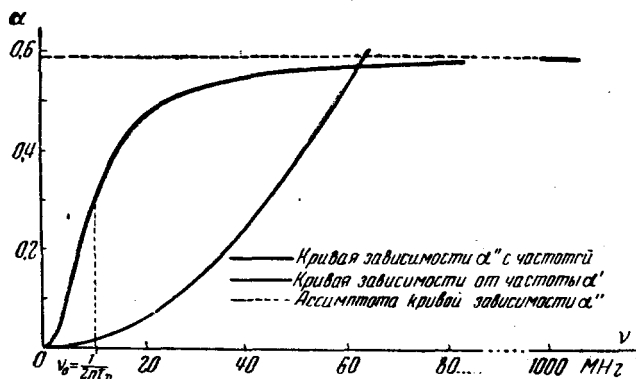


Рис. 1. Зависимость от частоты коэффициента поглощения ультразвуковых волн по Стоксу и по Мандельштаму и Леонтовичу.

тором для сравнения дана также зависимость от частоты величины коэффициента поглощения, обусловленного обычной вязкостью.

Таким образом, выражения, следующие из теории Мандельштама и Леонтовича, позволяют объяснить экспериментальный ход зависимости α от ν в жидкостях типа уксусной кислоты, в которой α/ν^2 уменьшается с увеличением ν . Более подробно на это будет обращено внимание дальше.

В 1938 г., т. е. год спустя после появления работ Мандельштама и Леонтовича, Кнезер^{13, 14} опубликовал статью, в которой пытается распространить свою релаксационную теорию¹⁵ на жидкости, полагая, что и в этом случае аномальное поглощение вызывается теми же эффектами, что и в многоатомных газах. Однако в жидкостях, благодаря гораздо более сильному взаимодействию молекул, механизм релаксационных процессов гораздо сложнее, чем в многоатомных газах.

Если не задаваться конкретным релаксационным механизмом и рассматривать теорию Кнезера в наиболее общем виде, для любого релаксационного процесса, то очень легко убедиться*), что эта тео-

*) См., например, статью А. Ансельма⁷⁰.

рия не даёт ничего нового по сравнению с теорией Мандельштама и Леонтовича. Кроме того, уравнения теории Кнезера содержат эмпирические величины, которые позволяют качественно исследовать лишь частотную зависимость и ничего не позволяют сказать о зависимости коэффициента поглощения от температуры, концентрации и других параметров. В то же время, пользуясь теорией Мандельштама и Леонтовича, принципиально возможно, как мы видели выше, вычислить величину коэффициента поглощения и дисперсию.

Значительно позднее, а именно в 1942 г., Тисса¹⁶ опубликовал работу, в которой повторяет все основные положения и выводы теории Мандельштама и Леонтовича. Характерно, что этот автор, как впрочем и некоторые другие зарубежные авторы, занимающиеся изучением поглощения ультразвуковых волн в жидкостях, не упоминают о работах Л. И. Мандельштама и М. А. Леонтовича.

3. ОБЩАЯ РЕЛАКСАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ

Экспериментальными исследованиями было установлено, что в ряде жидкостей (глицерин, масла) измеренный коэффициент поглощения согласуется с вычисленным по формуле Стокса (1.3). Это значит, что в этих жидкостях влияние сдвиговой вязкости на поглощение маскирует влияние объёмной вязкости и, следовательно, членом с η в уравнении (2.1) можно пренебречь.

Кроме того, было установлено, что, например, в касторовом масле $(\alpha/\nu^2)_{\text{стокс}}$ уменьшается с увеличением частоты, что свидетельствует о релаксации сдвиговой вязкости. Теория Мандельштама и Леонтовича не позволяет объяснить эти факты.

Дальнейшее развитие релаксационной теории, учитывающей влияние также и сдвиговой вязкости было осуществлено Я. И. Френкелем и Ю. Н. Образцовым⁷ и М. А. Исаковичем⁸.

Теория релаксации сдвиговой вязкости основана на гипотезе, подтверждаемой экспериментом¹⁷, что если внешняя сила действует в течение достаточно короткого промежутка времени, то жидкость ведёт себя как упругое твёрдое тело. Следовательно при прохождении ультразвуковой волны жидкость будет представлять среду, в которой будут проявляться как вязкие, так и упругие свойства. Формально одновременный учёт вязких и упругих свойств был произведён ещё в 1867 г. Максвеллом¹⁸, который получил следующее уравнение, характеризующее вязко-упругие свойства среды:

$$\frac{du}{dy} = \frac{1}{G} \cdot \frac{dP}{dt} + \frac{1}{\mu} P, \quad (3.1)$$

где P — напряжение, G — модуль сдвига.

Исправляя исходное уравнение Стокса с учётом уравнения Максвелла и релаксации объёмной вязкости, нетрудно получить следую-

щие выражения для скорости и коэффициента поглощения:

$$a^2 = a_0^2 + \frac{\frac{4}{3} \mu_0 \omega^2 \tau_1}{\rho (1 + \omega^2 \tau_1^2)} + \frac{\eta_0 \omega^2 \tau_2^2}{\rho (1 + \omega^2 \tau_2^2)}, \quad (3.2)$$

$$\alpha = \frac{\omega^2}{2a^3} \left[\frac{\frac{4}{3} \mu_0}{\rho (1 + \omega^2 \tau_1^2)} + \frac{\eta_0}{\rho (1 + \omega^2 \tau_2^2)} \right], \quad (3.3)$$

где τ_2 — время релаксации объёмной вязкости, учитываемое в теории Мандельштама и Леонтовича, τ_1 — время релаксации сдвиговой вязкости, значение которого можно получить при решении уравнения (3.1), полагая $\frac{\partial u}{\partial y} = 0$, откуда

$$\tau = \frac{\mu_0}{G}. \quad (3.4)$$

Нетрудно заметить, что если величины $\omega^2 \tau_1^2$ и $\omega^2 \tau_2^2$ будут значительно меньше единицы, то (3.3) перейдёт в (2.1) и a^2 окажется приближённо равной a_0^2 .

Наоборот, если $\omega^2 \tau_1^2 \gg 1$ и $\omega^2 \tau_2^2 \gg 1$, то (3.3) перейдёт в

$$\alpha = \frac{1}{2a^3} \left[\frac{4}{3} \frac{\mu_0}{\rho \tau_1^2} + \frac{\eta_0}{\rho \tau_2^2} \right], \quad (3.5)$$

т. е. в этом случае коэффициент поглощения не зависит от частоты. Для квадрата скорости звука получим

$$a^2 = a_0^2 + \frac{4}{3} \frac{\mu_0}{\rho \tau_1^2} + \frac{\eta_0}{\rho \tau_2^2}. \quad (3.6)$$

Полагая далее при $\omega \rightarrow \infty$ поочерёдно μ_0 и η_0 равными нулю, получаем значения времён релаксации сдвиговой и объёмной вязкости

$$\tau_1 = \frac{\frac{4}{3} \mu_0}{\rho (a_\infty^2 - a_0^2)_\mu}; \quad (3.7)$$

$$\tau_2 = \frac{\eta_0}{\rho (a_\infty^2 - a_0^2)_\eta}. \quad (3.8)$$

Здесь $(a_\infty^2 - a_0^2)_\mu$ и $(a_\infty^2 - a_0^2)_\eta$ — значения дисперсии, обусловленной соответственно релаксациями обычной и объёмной вязкости.

Интересно заметить, что, сравнивая (3.7) с (3.4), можно получить соотношение

$$G = \frac{3}{4} \rho (a_\infty^2 - a_0^2)_\mu,$$

которое даёт возможность определить модуль сдвига жидкости из измерений либо величины дисперсии, либо времени релаксации.

Коэффициенты поглощения в некоторых жидкостях

№ п/п	Вещество	Химическая формула	Константы				Область частот в Мгц	$\alpha/\nu^2 \cdot 10^{17}$ (экспер.)	Теоретическая $\alpha'/\nu^2 \cdot 10^{17}$ (стокс.)	Источник
			$t^\circ \text{C}$	ρ г/см ³	a м/сек	μ пуаз				
1	Ртуть	Hg	20	13,6	1407	0,0155	21—996	12—13	10,3	19, 20, 21
2	Гелий (жидкий)	He	270	—	220	—	15	110	97	22
3	Вода	H ₂ O	20	0,998	1485	0,0109	1—250	23	8,5	5, 23—28
4	Ацетон	CH ₃ COCH ₃	20	0,790	1200	0,0032	5—70	27	7	26, 29
5	Метиловый спирт	CH ₃ OH	20	0,792	1130	0,0059	7—250	30	14,5	30—32
6	Этиловый эфир	(C ₂ H ₅) ₂ O	17	0,736	1020	0,0023	5—39	39	9	23
7	Этиловый спирт	C ₂ H ₅ OH	20	0,789	1205	0,0172	13—220	55	22	32—34
8	Изопропиловый спирт . .	C ₃ H ₇ OH	20	0,784	1170	0,0222	75—280	75	42	33, 34
9	Ксилол	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	20	0,861	1328	0,0081	4—11	68	8,4	5
10	Толуол	C ₆ H ₅ CH ₃	20	0,863	1320	0,0059	5—37	80	7,7	5, 23
11	Циклогексан	C ₆ H ₁₂	20	0,772	1157	—	7—24	195	16	23
						0,0096	4—7	475	10	5
12	Хлороформ	CHCl ₃	20	1,526	983	0,0056	—	—	—	—
13	Четырёххлористый углерод	CCl ₄	21	1,596	928	0,0095	4—13	560	20	23
14	Бензол	C ₆ H ₆	20	0,872	1310	0,0065	75—105	520	8,6	34
						—	1—165	550	—	5, 19, 23—26
15	Метилацетат	CH ₃ COOCH ₃	20	0,959	1140	0,0037	1—70	550—34	6,8	30, 31, 33—37
16	Этилацетат	C ₄ H ₈ O ₂	20	0,924	920	0,0044	3—40	800—87	16,5	5, 24
17	Муравьиная кислота . . .	HCOOH	20	1,244	1287	0,0173	4—10	2270—1170	17	5, 38
18	Уксусная кислота	CH ₃ COOH	20	1,072	1194	0,0122	3,7—31	2880—189	17	23
19	Сероуглерод	CS ₂	20	1,258	1150	0,0037	2—6	6500—5100	5	23
			24	—	—	—	75—105	1400	—	34
20	Глицерин	C ₃ H ₅ (OH) ₃	22	1,26	1910	8,5	3,15	2600—2500	—	26, 39
21	Оливковое масло	—	22	0,91	1440	0,808	3,15	1350	780	39
22	Льняное масло	—	20	0,93	1470	0,516	3,15	680	460	39
23	Касторовое масло	—	19	0,96	1500	0,9	3,15	9500	8100	39
24	Касторовое масло	—	21	0,96	1500	10,3	4—16	4500—2100	8100	40

Из сказанного выше следует, что уменьшение величины α/ν^2 и увеличение скорости с увеличением частоты может быть отнесено за счёт релаксационных процессов, связанных не только с объёмной, но и со сдвиговой вязкостью. И в том и в другом случае зависимости поглощения и скорости от частоты имеют один и тот же характер. Следует также отметить, что частотная зависимость коэффициента поглощения (а равным образом и скорости звука) в действительности может оказаться значительно сложнее ввиду того, что в жидкостях возможно существование целого ряда релаксационных процессов, имеющих различные времена релаксации.

В дальнейшем мы будем рассматривать релаксационную теорию в её простейшем виде, полагая, что имеется только одно время релаксации сдвиговой вязкости τ_1 и одно — «объёмной» — τ_2 .

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО ПОГЛОЩЕНИЮ И ТЕОРИЯ

В настоящее время имеется достаточно большой экспериментальный материал по поглощению ультразвуковых волн в жидкостях. Однако к этому материалу следует относиться с известной осторожностью, так как в ряде случаев измеренные различными авторами коэффициенты поглощения в водных и тех же жидкостях сильно отличаются друг от друга.

В связи с этим мы считали необходимым произвести тщательный анализ всех известных экспериментальных работ по поглощению и отобрать результаты только тех работ, которые заслуживают наибольшего доверия.

В таблице I мы приводим данные для жидкостей, полученные в результате такого отбора. В ней указаны для сравнения значения α'/ν^2 (т. е. части α/ν^2 , учитывающей только обычную вязкость, а для ртути и теплопроводность), а также некоторые константы жидкостей. Жидкости расположены в порядке возрастания α/ν^2 .

Сравнение величин α/ν^2 и хода зависимости их от частоты позволяет разделить эти жидкости на следующие группы.

К первой группе можно отнести ртуть и жидкий гелий. Измеренные в них коэффициенты поглощения почти соответствуют вычисленным из теории Стокса. Исходя из этих данных, мы можем предполагать, что коэффициент объёмной вязкости в одноатомных ртути и гелии близок к нулю, или во всяком случае меньше коэффициента обычной вязкости.

Ко второй группе можно отнести жидкости, коэффициент поглощения в которых значительно превышает коэффициент поглощения, подсчитанный по Стоксу, но для которых в рассматриваемом диапазоне частот (порядка 10^6 — 10^8) достаточно хорошо соблюдается пропорциональность коэффициента поглощения квадрату частоты.

В эту группу входят жидкости, помещённые в таблице под номерами 3—14. Коэффициент объёмной вязкости для них значитель-

но превышает коэффициент обычной вязкости. Это видно, например, из таблицы II, в которой приводятся значения коэффициента объёмной вязкости, вычисленные из данных по поглощению.

Таблица II
Коэффициенты объёмной вязкости (при 20° С)

№ п/п	Вещество	$\alpha''/\nu^2 \cdot 10^{17}$	τ_0 пуз
1	Метилловый алкоголь	15,5	0,006
2	Этиловый эфир	30	0,008
3	Ацетон	20	0,009
4	Вода	14,5	0,018
5	Этиловый алкоголь	34	0,026
6	Толуол	72	0,054
7	m-ксилол	60	0,057
8	Циклогексан	179	0,11
9	Хлороформ	465	0,23
10	Четырёххлористый углерод	540	0,27
11	Бензол	840	0,64

Третью группу образуют жидкости, для которых α/ν^2 падает с частотой, причём в начале падения величина её на несколько порядков больше, чем α'/ν^2 . Эти жидкости — уксусная кислота, муравьиная кислота, сероуглерод, метилацетат и этилацетат (рис. 2).

К четвёртой группе следует отнести такие, правда ещё мало исследованные жидкости, как глицерин, оливковое и льняное масла, поглощение в которых велико, но α/ν^2 не слишком превосходит α'/ν^2 .

В отдельную группу можно условно выделить касторовое масло, у которого по данным Бажулина⁴⁰, для частот 4—16 Мгц α/ν^2 меньше α'/ν^2 и при этом уменьшается с увеличением частоты. По измерениям Гунтера³⁹, α/ν^2 незначительно превышает α'/ν^2 при частоте 3,15 Мгц.

Такое разделение жидкостей, в которых измерен коэффициент поглощения, по груп-

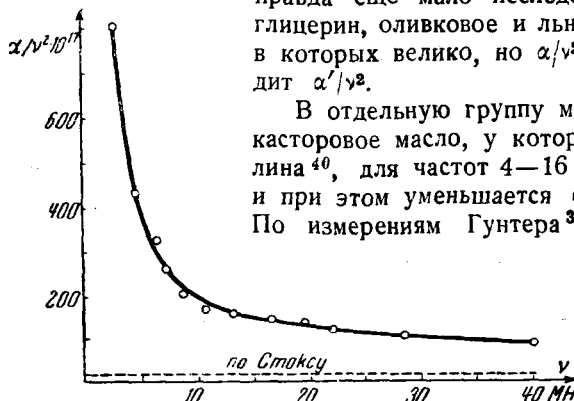


Рис. 2. Зависимость α/ν^2 от частоты в этилацетате. пам, оправдывается релаксационной теорией.

Действительно, если мы обратимся к простейшей схеме этой теории, учитывающей лишь одно время релаксации объёмной вязкости и одно время релаксации сдвиговой вязкости, то мы получим ход зави-

симости α/ν^2 от частоты, изображенный на рис. 3. Как видно из этого графика, кривую зависимости α/ν^2 от частоты можно разбить на отдельные пять областей. Разделение на такие области обусловлено различием в абсолютной величине и в ходе зависимости от частоты α/ν^2 .

В первой области α/ν^2 превышает α'/ν^2 на величину α''/ν^2 и не зависит от частоты. Во второй области имеет место уменьшение α/ν^2 от $\alpha/\nu^2 = \alpha'/\nu^2 + \alpha''/\nu^2$ до $\alpha/\nu^2 = \alpha'/\nu^2$ за счёт уменьшения с частотой α''/ν^2 .

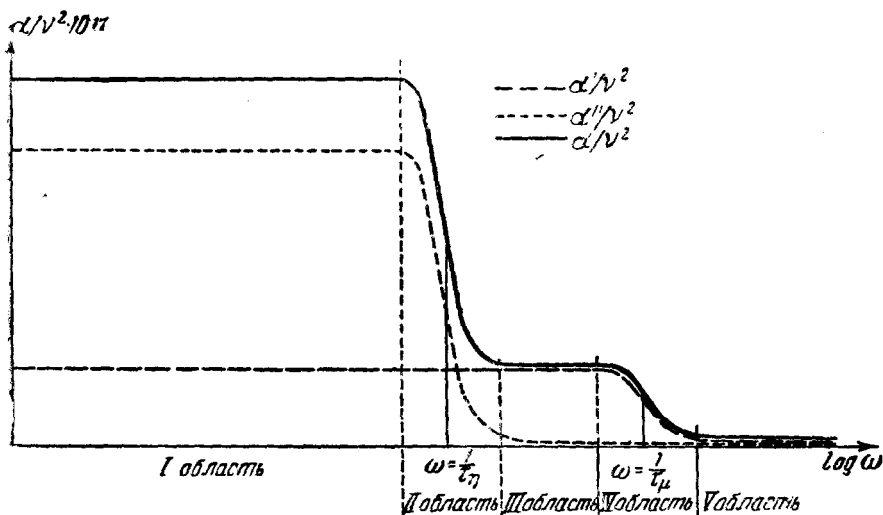


Рис. 3. Зависимость α/ν^2 от частоты согласно релаксационной теории в случае простейшей схемы с двумя временами релаксации.

той α''/ν^2 . Циклическая частота ω , при которой α''/ν^2 будет иметь половину первоначального значения, будет равна величине, обратной времени релаксации объёмной вязкости, $\omega = \frac{1}{\tau_2}$.

В третьей области $\alpha/\nu^2 = \alpha'/\nu^2$ и не зависит от частоты вплоть до четвёртой области, в которой имеет место уменьшение с частотой α'/ν^2 .

Так же, как и во второй области, частота, при которой α'/ν^2 будет иметь половину первоначального значения, определяет время релаксации обычной вязкости ($\omega = \frac{1}{\tau_1}$).

Наконец, в пятой области обе вязкости отрелаксировали ($\omega\tau_1 \gg 1$ и $\omega\tau_2 \gg 1$) и значение α/ν^2 будет обратно пропорционально квадрату частоты (коэффициент поглощения не зависит от частоты).

Согласно этой схеме данные для отдельных групп жидкостей, представленных в таблице I, можно отнести к различным участкам кривой рис. 3.

Для входящих в первую группу одноатомных жидкостей почти не будет различия между первой и третьей областями, и падение α/ν^2 с частотой, обусловленное объёмной вязкостью, окажется мало-заметным. В этой связи понятны результаты Рикмана²⁰ и Бера¹⁹, которые не обнаружили для ртути изменения величины α/ν^2 с частотой в широкой области частот.

Для жидкостей второй группы поглощение в значительной степени обусловлено объёмной вязкостью. Легко видеть, что частоты, при которых в них производились измерения коэффициента поглощения, лежат целиком в первой области. Следует ожидать, поэтому, что при больших частотах α/ν^2 начнёт падать с частотой. Это в действительности и имеет место, как мы увидим несколько дальше.

Особенно большой интерес могут представить жидкости третьей группы. Частоты, на которых производились измерения в этих жидкостях, должны быть отнесены ко второй области. В этой области коэффициент объёмной вязкости уменьшается с частотой, вызывая тем самым понижение α''/ν^2 , а вместе с тем и α/ν^2 . Интересно отметить, что, зная зависимость коэффициента поглощения от частоты во всей этой области, можно было бы определить η_0 (статическое значение коэффициента объёмной вязкости), время релаксации объёмной вязкости, а также и величину дисперсии, обусловленной обычной вязкостью. К сожалению, во всех приведённых в таблице I жидкостях третьей группы коэффициент поглощения измерен только в части второй области. Тем не менее, подобрав такую теоретическую кривую зависимости α/ν^2 от частоты, на которой экспериментальные точки ложились бы наилучшим образом, можно приближённо определить значения (α''/ν^2) , η , τ_2 и $(a_\infty^2 - a_0^2)\eta$. Значения этих величин для ряда жидкостей даны в таблице III. В третьей

Таблица III

Коэффициенты и времена релаксации объёмной вязкости
и обусловленная ею величина дисперсии

№ п/п	Вещество	$\alpha''/\nu^2 \cdot 10^{17}$	τ_0 п.уз	$\tau_2 \cdot 10^3$	Дисперсия	
					$a^2 - a_0^2 \eta \cdot 10^{-8}$	$\frac{a_\infty - a_0}{a_0} \cdot 100$
1	Уксусная кислота . . .	6200	6,2	4,5	1,3	0,5
2	Муравьиная кислота . .	3500	3,5	2,5	1,1	0,4
3	Сероуглерод	7500	7,2	1,5	3,8	1,4
4	Метилацетат	1000	0,7	7	0,1	0,04
5	Этилацетат	1200	0,45	5	0,1	0,06

графе приведены значения α''/ν^2 при частотах настолько малых, что они не зависят от частоты. Эти величины определяются по кривым, построенным указанным выше способом. В четвертой графе даны значения η_0 , подсчитанные из $(\alpha''/\nu^2)_0$ по формуле (2.7) при $\omega t \ll 1$. Далее, в пятой графе указаны величины времён релаксации, полученные из значения циклической частоты ω , при которой α''/ν^2 вдвое меньше, чем $(\alpha''/\nu^2)_0$. В шестой графе приведены значения $(a_\infty^2 - a_0^2)_\eta$, подсчитанные по формуле (3.8). Наконец, в седьмой графе указано ожидаемое процентное возрастание скорости. Последнее, как видно из приведённых данных, для всех жидкостей, исключая сероуглерод, не превышает 0,5%.

Следует отметить, что так как полных исследований зависимости α''/ν^2 от ν не имеется, то все приведённые данные имеют приближённый характер.

Весьма интересны также данные для жидкостей четвертой группы. Для оливкового и льняного масла имеются только измерения Гунтера³⁹ при одной частоте 3,15 Мгц, но при разных температурах. Для обезвоженного глицерина имеются измерения Гунтера³⁹ при $\nu = 3,15$ Мгц и Вилларда²⁶ при $\nu = 6,57$ Мгц. Бажулин⁴⁰ измерял частотную зависимость коэффициента поглощения в глицерине, содержащем около 50% воды (с коэффициентом обычной вязкости $\mu = 4,2$) в области частот 6—20 Мгц. Для касторового масла мы располагаем наиболее интересными данными. Поглощение в касторовом масле было измерено Бажулиным⁴⁰ в области частот 4—16 Мгц и Гунтером³⁹ при частоте 3,15 Мгц (в зависимости от температуры). По поводу частотной зависимости коэффициента поглощения для этих жидкостей можно отметить следующее: для глицерина измерения Гунтера и Вилларда дают примерно одинаковое значение для α/ν^2 , тогда как частота у Вилларда вдвое больше частоты, на которой производил измерения Гунтер. Это позволяет заключить, что α/ν^2 для глицерина в этой области с частотой не меняется или меняется незначительно.

Бажулиным также было обнаружено, что в 50%-ном глицерине в широкой области частот (6—20 Мгц) α/ν^2 не зависит от частоты. Что касается абсолютной величины α/ν^2 , то, по данным Гунтера и Вилларда, она почти равна α'/ν^2 . У Бажулина для глицерина, содержащего воду, α/ν^2 несколько превышает α'/ν^2 ($\alpha/\nu^2 \sim 1700$, $\alpha'/\nu^2 \sim 1300$). Таким образом, для глицерина в указанной области частот оказывается характерным следующее: 1) α/ν^2 не зависит от частоты; 2) α/ν^2 мало отличается от α'/ν^2 . То же имеет место, как уже указывалось, для ртути, хотя абсолютное значение α/ν^2 для ртути значительно ниже, чем для глицерина. Но в отличие от ртути для глицерина нет оснований полагать η_0 очень малым, так как здесь мы имеем дело не с одноатомной жидкостью и поэтому объёмная вязкость в той или иной степени обязана проявляться. Тот факт,

что α/ν^2 почти равно α'/ν^2 , указывает, что частоты, на которых производилось измерение, относятся к третьей области. Повидимому, в этой же области (либо в конце второй) лежит частота, при которой производились измерения в льняном и оливковом маслах, так как α/ν^2 в этих жидкостях незначительно превышает α'/ν^2 .

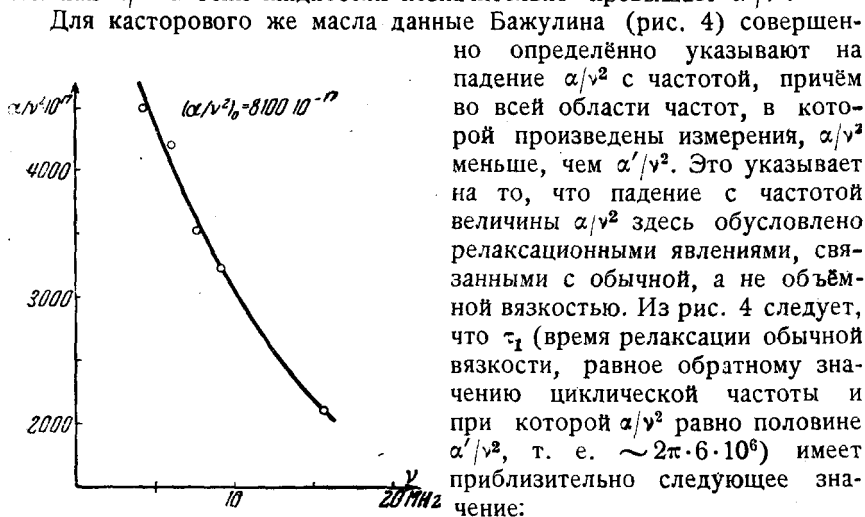


Рис. 4. Зависимость α/ν^2 от частоты в касторовом масле (по данным Бажулина).

Для касторового же масла данные Бажулина (рис. 4) совершенно определённо указывают на падение α/ν^2 с частотой, причём во всей области частот, в которой произведены измерения, α/ν^2 меньше, чем α'/ν^2 . Это указывает на то, что падение с частотой величины α/ν^2 здесь обусловлено релаксационными явлениями, связанными с обычной, а не объёмной вязкостью. Из рис. 4 следует, что τ_1 (время релаксации обычной вязкости, равное обратному значению циклической частоты и при которой α/ν^2 равно половине α'/ν^2 , т. е. $\sim 2\pi \cdot 6 \cdot 10^6$) имеет приблизительно следующее значение:

$$\tau_1 \cong \frac{1}{40 \cdot 10^6} \cong 2,5 \cdot 10^8 \text{ сек.}$$

Воспользовавшись (3.7), мы можем определить и величину дисперсии

$$(a_\infty^2 - a_0^2)_\mu = \frac{4}{3} \frac{\mu_0}{\rho \tau} = \frac{4}{3} \frac{10}{1,25 \cdot 10^{-8}} \cong 5 \cdot 10^8,$$

т. е. общее превышение a_∞ над a_0 , обусловленное релаксацией обычной вязкости, порядка 1,5%.

Цаховал⁴¹, измеряя скорость звука в касторовом масле в области частот от 2 до 6 Мгц, обнаружил дисперсию $\sim 1\%$. Таким образом, частоты, на которых производились измерения Бажулиным в касторовом масле, можно отнести к четвёртой области.

До последнего времени совершенно отсутствовали измерения, относящиеся к пятой области. Недавно авторами этой статьи была исследована и эта область. Полученные при этом результаты мы рассмотрим ниже.

Остановимся, далее, на зависимости коэффициента поглощения от температуры (вязкости).

Несомненный интерес представляет исследованная Фоксом и Рокком⁴², а также ранее их Баумгартом⁴³ зависимость α/ν^2 от температуры в воде. Из рис. 5 видно, что α/ν^2 с температурой падает,

что следует и по Стоксу (кривая α'/v^2), но падает значительно быстрее, чем α'/v^2 .

Последнее может быть объяснено тем обстоятельством, что коэффициент объёмной вязкости уменьшается с увеличением темпера-

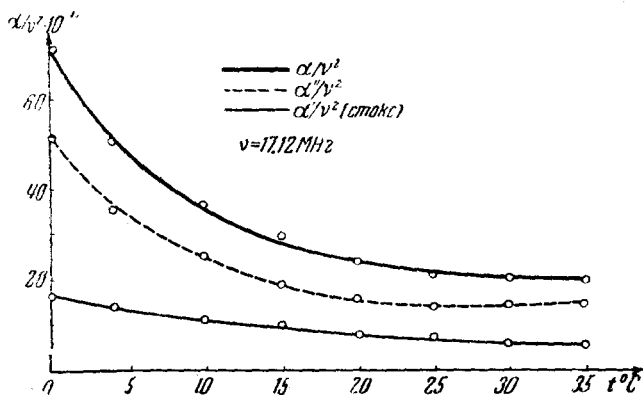


Рис. 5. Зависимость α/v^2 от температуры в воде.

туры сильнее, чем коэффициент обычной вязкости. Это видно из рис. 6. Кривая зависимости μ от температуры здесь составлена по

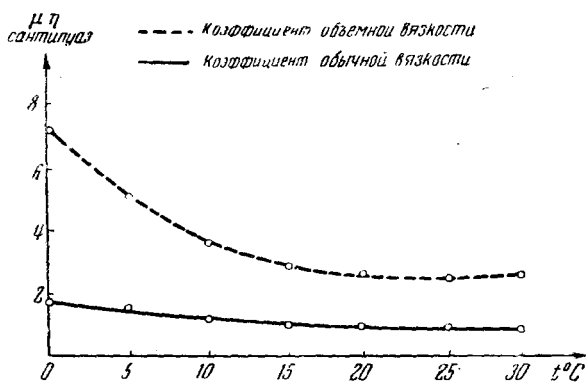


Рис. 6. Зависимости коэффициентов обычной и объёмной вязкости воды от температуры.

табличным данным, а кривая зависимости η от температуры из экспериментальных данных по поглощению.

Из рис. 6 также следует, что падение коэффициента объёмной вязкости с температурой становится менее заметным при увеличении последней.

На рис. 7 представлена зависимость α/ν^2 от температуры в бензоле, и здесь же, для сравнения, в другом масштабе дана зависимость от температуры α'/ν^2 . Поскольку $\alpha/\nu^2 \gg \alpha'/\nu^2$, можно приближённо считать, что зависимость α''/ν^2 совпадает с зависимостью

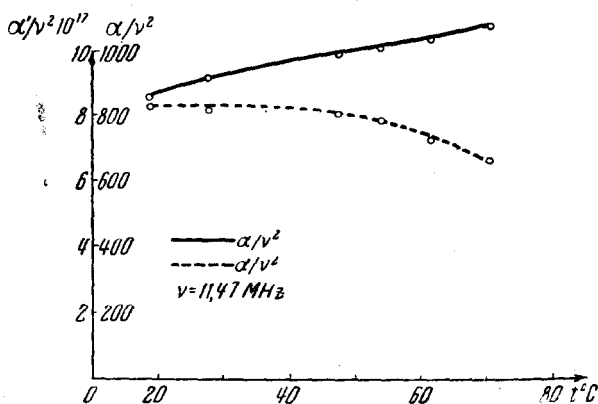


Рис. 7. Зависимость α/ν^2 от температуры в бензоле.

α/ν^2 от температуры. В соответствии с этим на рис. 8 представлены (в разных масштабах) зависимости от температуры коэффициентов обычной и объёмной вязкости. При этом до 40° падение η

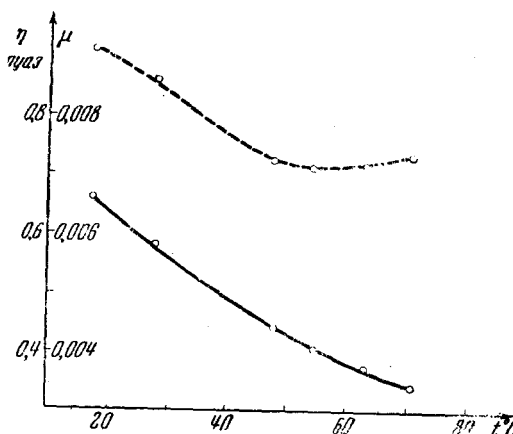


Рис. 8. Зависимости коэффициентов обычной и объёмной вязкостей бензола от температуры.

соответствует падению μ , дальше η падает уже медленнее, а в интервале $55-71^\circ$, в противоположность μ , η уже возрастает.

Помимо рассмотренных воды и бензола, зависимость α/ν^2 от температуры измерялась также и в четырёххлористом углероде, в уксусной кислоте и в вязких жидкостях (глицерин, оливковое, касторовое и льняное масла) ³⁹.

Особенный интерес представляет зависимость поглощения от температуры в уксусной кислоте, поскольку частоты, на которых производились измерения ($3-11 \text{ МГц}$), относятся ко второй области. Как видно из рис. 9, коэффициент объёмной вязкости достаточно быстро растёт с увеличением температуры.

Из измерений Гунтера зависимости коэффициента поглощения от температуры в глицерине и касторовом, оливковом и льняном маслах следует, что во всей исследуемой области температур (от 0 до 50° С) α/ν^2 лишь немного превышает стоксовское значение α'/ν^2 .

Значительный интерес представляет также зависимость α/ν^2 от концентрации в бинарных смесях. На рис. 10 представлена зависимость α/ν^2 от концентрации в смеси бензол—толуол. Из рисунка следует резкое уменьшение α/ν^2 с увеличением концентрации толуола.

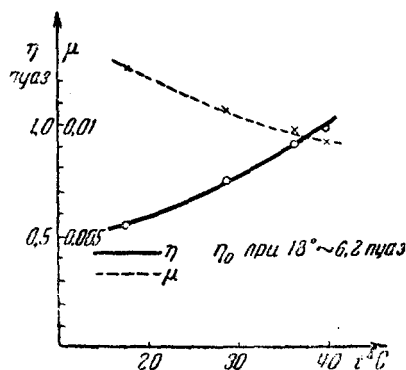


Рис. 9. Зависимости коэффициентов обычной и объёмной вязкостей в уксусной кислоте от температуры.

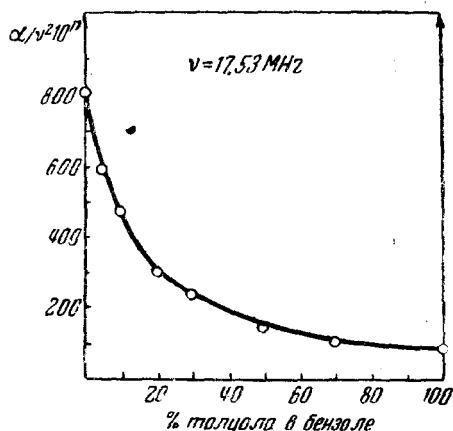


Рис. 10. Зависимость α/ν^2 от концентрации в смеси бензол—толуол.

В то же время бензол и толуол имеют приблизительно одинаковые μ , ρ и α и, следовательно, α'/ν^2 (порядка $8 \cdot 10^{-17}$). Таким образом, уменьшение α/ν^2 с увеличением концентрации толуола обусловлено сильным уменьшением α''/ν^2 и, следовательно, быстрым падением с концентрацией коэффициента объёмной вязкости, который в бензоле почти в 10 раз больше, чем в толуоле. Кроме смеси бензол—толуол подобные зависимости имеют место и в ряде других жидкостей. Они, повидимому, вызываются монотонным изменением времени релаксации с изменением концентрации молекул одной жидкости в молекулах другой. В некоторых смесях, как например, в смесях ацетон—вода²⁹, метиловый алкоголь—вода, этиловый алкоголь—вода³² наблюдаются максимумы α/ν^2 при определённых концентрациях. На рис. 11 представлены зависимости α/ν^2 , α'/ν^2 и α''/ν^2 от концентрации в смеси метиловый алкоголь—вода; на рис. 12 даны для той же смеси зависимости от концентрации коэффициентов вязкости. Коэффициент второй вязкости имеет максимум при концентрации 40—45%, при которой максимального значения достигает также и коэффициент обычной вязкости.

Рассмотрение зависимости поглощения от концентрации мы ограничим приведенными выше фактами. Интересующихся поглощением в смесях и в растворах электролитов, а также в эмульсиях и суспензиях мы отошлём к имеющейся литературе⁴⁴⁻⁵⁰.

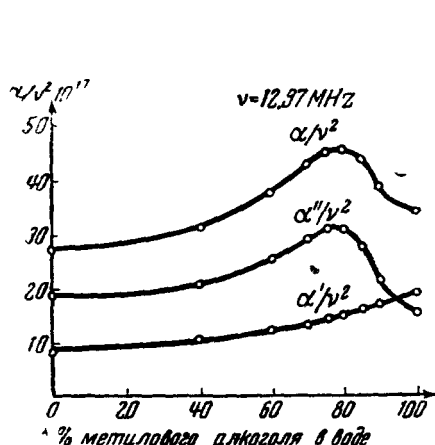


Рис. 11. Зависимость α/ν^2 от концентрации в смеси метиловый спирт—вода.

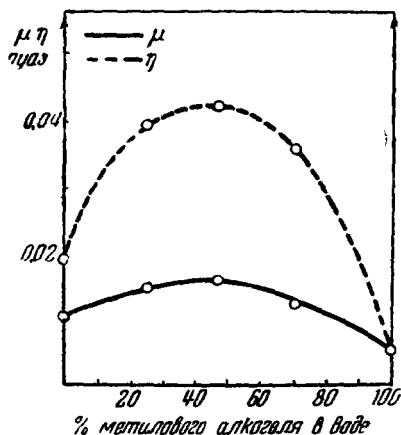


Рис. 12. Зависимости коэффициентов обычной и объемной вязкостей от концентрации в смеси метиловый спирт—вода.

Определённый интерес представляет также зависимость от давления. Измерения Бикара⁵¹ в толуоле показали, что с увеличением давления α/ν^2 падает $\left(\frac{\alpha_{500}}{\alpha_{\text{атм}}} = 0,75\right)$ и притом быстрее, чем α'/ν^2 $\left(\frac{\alpha'_{500}}{\alpha'_{\text{атм}}} = 0,89\right)$. Из этих данных следует, что коэффициент объёмной вязкости уменьшается с увеличением давления быстрее, чем коэффициент обычной вязкости.

5. ТОНКАЯ СТРУКТУРА ЛИНИИ РЕЛЕЕВСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА И ТЕОРИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ

К экспериментальным данным, полученным с помощью непосредственного измерения коэффициента поглощения, примыкают данные по поглощению, которые можно получить, исследуя тонкую структуру линии релеевского рассеяния света в жидкостях. Теория этого явления в основном дана Л. И. Мандельштамом⁵², а также Л. Бриллюэном⁵³.

Как известно, связанные с тепловым движением флуктуации плотности можно рассматривать как результат наложения большого чи-

сла звуковых волн, распространяющихся в теле по всем направлениям со всевозможными частотами. В этом случае релеевское рассеяние можно рассматривать как дифракцию света на образуемых этими волнами «пространственных акустических решётках». В определённом направлении, составляющем угол ϑ с направлением падающего света, будет наблюдаться дифракция, вызываемая решёткой, постоянная которой, соответствующая длине звуковой волны Λ , удовлетворяет условию Брегга-Вульфа

$$2\Lambda \sin \frac{\vartheta}{2} = \lambda.$$

Можно показать, что в случае дифракции от таких пространственных акустических решёток световые колебания будут модулироваться с частотой ω и, таким образом, в диффрактированном свете появятся частоты

$$\omega_0 \pm \omega = \omega_0 \left(1 \pm 2 \frac{a}{c} \sin \frac{\vartheta}{2} \right), \quad (5.1)$$

где ω_0 — частота падающего света, ω — звуковая частота, c — скорость света. Кроме этих двух частот (смещённые компоненты), в рассеянном свете будет присутствовать также и несмещённая линия с частотой ω_0 .

Поскольку отношение скорости звука к скорости света весьма мало, ясно, что отклонения смещённых компонент от основной частоты должны быть весьма малыми. Впервые эти отклонения (тонкую структуру) наблюдал Е. Ф. Гросс⁵⁴.

Как легко видеть, выражение (5.1) позволяет из спектральных данных определить скорость звука. Но, кроме того, исследование тонкой структуры может быть использовано и для качественных выводов, касающихся поглощения.

В самом деле, линии дублета будут разрешены лишь тогда, когда падение амплитуды акустической волны на протяжении её длины мало, т. е. если

$$\alpha\Lambda \ll 1. \quad (5.2)$$

Можно поэтому с определённой точностью сказать, что величина коэффициента поглощения в ацетоне, толуоле, CCl_4 , бензоле, глицерине, касторовом масле и других жидкостях, в которых наблюдалась тонкая структура линии Релея, удовлетворяет условию (5.2).

Интересно отметить, что экстраполяция выражения (2.1) для коэффициента поглощения на частоты 10^{10} — 10^{11} гц, играющие существенную роль в релеевском рассеянии, приводит к заключению, что для большинства жидкостей, в которых тонкая структура обнаружена, $\alpha\Lambda > 1$. Это видно, например, из таблицы IV, где, кроме $\alpha\Lambda$, вычисленного из (2.1), даётся значение $\alpha\Lambda$, подсчитанное из выражения Стокса (1.3).

Таблица IV

№ п/п	Жидкость	Из (2.1)		По Стоксу	
		$\alpha/\nu^2 \cdot 10^{17}$	$\alpha\Lambda$	$\alpha/\nu^2 \cdot 10^{17}$	$\alpha\Lambda$
1	Ацетон	27	0,34	7	0,08
2	Толуол	80	1,05	8	0,10
3	CCl_4	560	5,2	20	0,19
4	Бензол	850	11	8,6	0,11
5	Глицерин	2600	52	2500	47
6	Касторовое масло	9500	140	8100	125

Из этой таблицы следует, что тонкая структура в ацетоне может наблюдаться и в том случае, если α/ν^2 от частоты зависеть не будет. Иначе дело обстоит с толуолом, CCl_4 и бензолом. Для них в области частот 10^8 — 10^{10} гц α/ν^2 должно падать с ростом частоты, что будет иметь место, если с частотой будет падать составляющая α''/ν^2 .

Тогда при частоте 10^{10} гц поглощение будет в основном обуславливаться величиной α'/ν^2 , и условие (5.2), при котором тонкая структура может наблюдаться, будет соблюдено.

Эти факты и послужили Мандельштаму и Леонтовичу предпосылкой к созданию теории поглощения, учитывающей релаксационные явления, связанные с объёмной вязкостью.

Уже после опубликования теории Мандельштама и Леонтовича Раман и Венкатесваран⁵⁵ наблюдали тонкую структуру линии релеевского рассеяния в глицерине. Как видно из табл. IV, предположение, что для глицерина стоксовская доля поглощения α'/ν^2 не уменьшается с частотой, приводит к значению $\alpha\Lambda \cong 50$. Такой результат противоречил бы данным Рамана и Венкатесварана. Для того чтобы условие (5.2) выполнялось, следует предположить, что имеет место релаксация, связанная с обычной вязкостью, причём время релаксации должно быть больше, чем 10^{-11} сек.

То же самое можно сказать и относительно касторового масла, на котором также наблюдалась тонкая структура линии релеевского рассеяния⁵⁶.

Остановимся несколько подробнее на связи между наблюдаемой тонкой структурой линии релеевского рассеяния и поглощением гиперзвуковых волн. Как известно, в выводах Л. И. Мандельштама и Л. Бриллюэна не учитывалось поглощение акустической волны. Лишь позднее М. А. Леонтович⁵⁷ дал теорию с учётом этого фактора. Из этой теории следовало, что смещённые компоненты имеют конечную ширину, причём распределение интенсивности вблизи центра

каждой линии носит дисперсионный характер

$$I = \frac{I_0}{\alpha^2 + (q - \beta)^2}. \quad (5.3)$$

При рассеянии световых волн на данный угол θ принимают участие все акустические волны, волновые числа которых лежат в интервале $\Delta\beta = \alpha$. Соответственно интервал частот заключается в промежутке $\Delta\omega = \alpha a$. Отсюда следует, что та или иная зависимость поглощения от температуры, вязкости и других факторов должна существенно влиять на ширину и интенсивность линий.

Как известно, по Ландау и Плачеку^{58,59} отношение интенсивности центральной линии I_c к суммарной интенсивности компонент дублета I_a даётся в виде

$$\frac{I_c}{I_a} = \frac{C_p - C_v}{C_v}. \quad (5.4)$$

Если же учесть, что линии триплета имеют конечную ширину, связанную с поглощением гиперзвуковых волн, то для отношения максимальных интенсивностей можно получить⁶⁰

$$\left(\frac{I_c}{I_a} \right)_{\text{макс}} = \frac{C_p - C_v}{C_v} \cdot \frac{\alpha x}{\beta^2 \chi}, \quad (5.5)$$

где χ — коэффициент температуропроводности.

Исследуя тонкую структуру линии релеевского рассеяния в спиртах, Баян⁶¹ обнаружила, что это отношение растёт при переходе от более простых к более сложным спиртам. Это противоречит формуле (5.4), из подсчётов по которой следует, что отношение интенсивностей для более сложных спиртов меньше, чем для менее сложных. В то же время отношение интенсивностей, подсчитанное по (5.5), растёт при переходе от более простых спиртов к более сложным. Этот рост можно объяснить значительным увеличением коэффициента поглощения при переходе от простых к более сложным спиртам. Последнее подтверждается непосредственными измерениями ультразвуковыми методами. В рассматриваемом случае мы имели дело с маловязкими жидкостями, у которых времена релаксации повидимому достаточно малы ($< 10^{-10}$ сек). В вязких жидкостях, по всей вероятности, следует считать, что τ_1 и $\tau_2 > 10^{-10}$ сек. В глицерине тонкая структура наблюдалась Венкатесвараном⁵⁶, причём оказалось, что с понижением температуры (увеличением вязкости) отношение интенсивностей падает. Это на первый взгляд противоречит соотношению (5.5), если считать, что с увеличением вязкости растёт и коэффициент поглощения. Ниже мы покажем, что на самом деле в области частот $\sim 10^{10}$ гц в глицерине α не увеличивается, а уменьшается с увеличением μ и, таким образом, соотношение (5.5) согласуется с экспериментом и в этом случае.

Весьма важное значение для обсуждения релаксационной теории имеют данные по дисперсии, значение которой можно опреде-

лить, сравнивая скорости, определённые на гиперзвуковых частотах методом рассеяния, со скоростями, определёнными на частотах $\sim 10^6 - 10^7$ гц обычными ультразвуковыми методами. Венкатесваран определил скорость на гиперзвуковых частотах для целого ряда жидкостей⁶². Сравнивая свои результаты с результатами измерения скорости звука на ультразвуковых частотах, он пришёл к выводу, что для большинства жидкостей, включая такие, как циклогексан, хлороформ, CCl_4 и бензол дисперсия в области частот $10^6 - 10^{10}$ гц отсутствует. Для некоторых жидкостей этот результат противоречит релаксационной теории. Действительно, для того чтобы тонкая структура могла наблюдаться в таких жидкостях, как бензол, необходимо, чтобы время релаксации было больше, чем 10^{-10} сек. А это означает, что область дисперсии в этих жидкостях должна лежать между частотами $10^6 - 10^7$ гц и $10^{10} - 10^{11}$ гц. Что касается величины дисперсии, то о ней можно составить представление по таблице V. Приведённые в ней значения дисперсии вычисляются из η_0 и τ_2 , причём предельные значения τ_2 (а следовательно, и дисперсии) определяются, с одной стороны, условием, что при гиперзвуковых частотах $\alpha\Lambda < 1$, с другой, — теми предельными частотами, при которых

Таблица V

Вещество	$\alpha''/\nu^2 \cdot 10^{17}$	η_0 пуаз	Нижний подел			Верхний предел		
			τ_2	$(a_\infty^2 - a_0^2)_\eta$	превышение a_∞^2 над a_0^2 в %	τ_2	$(a_\infty^2 - a_0^2)_\eta$	превышение a_∞^2 над a_0^2 в %
Циклогексан .	195	0,11	10^{-9}	$1,4 \cdot 10^8$	0,4	$3 \cdot 10^{-11}$	$0,5 \cdot 10^{10}$	15
Хлороформ . .	475	0,23	$0,6 \cdot 10^{-8}$	$0,5 \cdot 10^8$	0,3	$5 \cdot 10^{-11}$	10^{10}	30
Четырёххлористый углерод	500	0,27	$3 \cdot 10^{-9}$	$5,5 \cdot 10^7$	0,3	$0,6 \cdot 10^{-10}$	$0,3 \cdot 10^{10}$	12
Бензол	850	0,64	$0,8 \cdot 10^9$	$0,9 \cdot 10^9$	2,7	$0,8 \cdot 10^{-10}$	$0,9 \cdot 10^{10}$	22

ещё не обнаруживается уменьшения α/ν^2 с увеличением частоты. Из таблицы V следует, что величина дисперсии в бензоле должна быть значительной даже при наибольшем возможном времени релаксации. Тот факт, что дисперсия в бензоле не была обнаружена, следует повидимому отнести за счёт малой точности определения скорости звука по тонкой структуре линии релеевского рассеяния. Из таблицы VI следует, что расхождение между ультразвуковой и гиперзвуковой скоростями для глицерина и касторового масла весьма значительно. Из этой таблицы также следует, что для глицерина с уменьшением температуры величина дисперсии увеличивается. Однако это увеличение происходит весьма медленно. Этот факт, как мы увидим даль-

ше, имеет существенное значение при выяснении зависимости α от μ . В таблице приведены также времена релаксации и значения α/ν^2 , которые можно ожидать согласно релаксационной теории при $\nu = 1,53 \cdot 10^{10}$ μ ; эта частота следует из измерений Рамана и Венкатес-

Таблица VI

Веще- ство	t°	μ_0	α_0 ультра- звук	Автор	α_∞ гипер- звук	Автор	$(\alpha_\infty^2 - \alpha_0^2) \cdot 10^{-10}$	$\tau \cdot 10^{10}$	$\alpha/\nu^2 \cdot 10^{17}$ ультразвук	$\alpha/\nu^2 \cdot 10^{17}$ гиперзвук	$\alpha\Delta$
Глицерин	26	6	1960	Багаван- там и Рао ⁶³	2500	Раман и Вен- катесваран ⁵⁵	2,6	2,7	1700	2,5	0,1
"	42	1,5	1936	То же	2412	То же	2,0	1,1	650	0,5	0,24
"	110		1840		898	"					
Касторо- вое масло	28	6	1478	Гунтер	1626	Венкатес- варан	0,5	1,7	5200	0,2	0,005

варана⁵⁵ и значения $\alpha\Delta$. Мы видим, что $\alpha\Delta$ меньше единицы, т. е. условие (5.2) удовлетворяется. Интересно отметить, что с увеличением температуры (например, в глицерине) вследствие уменьшения времени релаксации и сдвига области дисперсии в сторону больших частот величина α/ν^2 растёт, а вместе с ней растёт и $\alpha\Delta$. Согласно теории Леонтовича⁵⁷ такой рост должен сопровождаться расширением смещённых линий. По данным Венкатесварана⁵⁶ такое расширение линий имеет место в действительности *).

6. ПОГЛОЩЕНИЕ В ОЧЕНЬ ВЯЗКИХ ЖИДКОСТЯХ

Несмотря на относительно большое число экспериментальных работ по поглощению ультразвука, до последнего времени совершенно не производилось измерений поглощения в очень вязких жидкостях. Между тем, такие исследования представляют значительный интерес и могут оказаться весьма полезными для обсуждения теории.

Из теории следует, что в дорелаксационной области (первая область, рис. 3) коэффициент поглощения пропорционален сумме коэффициентов вязкости. Что касается зависимости коэффициента поглощения от вязкости в области очень больших вязкостей, то релаксационная теория не определяет её однозначно. Поэтому экспериментальное исследование зависимости коэффициента поглощения от вязкости может дать весьма интересный и ценный материал.

*) Сам Венкатесваран ошибочно считал, что его данные противоречат теории Леонтовича.

Не меньшую важность при обсуждении теории представляет исследование частотной зависимости в области $\omega\tau \gg 1$ для всех τ . Однако эта область экспериментально совершенно не исследована. Объясняется это тем, что для обычных маловязких жидкостей условие $\omega\tau \gg 1$ выполняется при частотах $> 10^{10}$ гц, между тем как предельная ультразвуковая частота, при которой удавалось измерить поглощение, равна 10^9 гц²¹.

Однако условие $\omega\tau \gg 1$ можно выполнить и при обычных ультразвуковых частотах, если исследовать жидкости с очень большой вязкостью, а следовательно, и с большим временем релаксации.

Такие исследования были произведены авторами этой статьи в расплавленной канифоли^{64,65,66}

На рис. 13 приведены результаты измерений коэффициента погло-

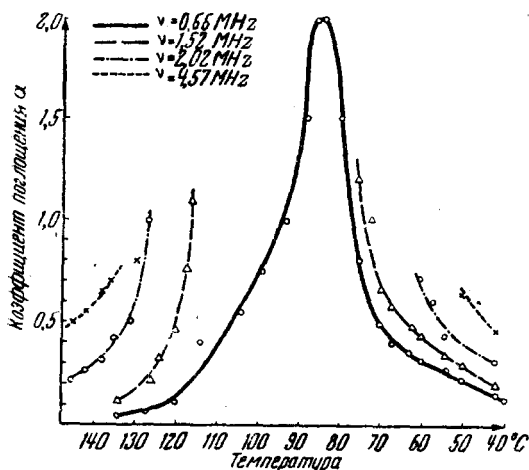


Рис. 13. Зависимость коэффициента поглощения от температуры (расплавленная канифоль).

нения в канифоли в зависимости от температуры (вязкости). Они могут быть сформулированы следующим образом.

1) Для всех исследованных частот коэффициент поглощения растёт с увеличением вязкости в области небольших вязкостей, достигает максимума в области вязкости порядка 10^4 пуаз и уменьшается с увеличением вязкости при больших вязкостях.

2) В области малых вязкостей коэффициент поглощения приблизительно пропорционален квадрату частоты. Эта пропорциональность со-

блюдается не для всех значений μ , что может быть объяснено, например, релаксацией объёмной вязкости при небольших значениях коэффициента обычной вязкости. Что касается частотной зависимости α в области очень больших вязкостей (свыше 10^4 пуаз), то здесь пропорциональность α квадрату частоты совершенно не соблюдается. Вместе с тем не соблюдается и предполагаемая простейшей схемой релаксационной теории (при $\omega\tau \gg 1$) независимость α от частоты. Лучшее соответствие экспериментальным данным пропорциональность величины коэффициента поглощения корню квадратному из частоты.

По поводу обнаруженного падения величины коэффициента поглощения с увеличением вязкости можно заметить следующее.

Если воспользоваться простейшей схемой релаксационной теории, то, как следует из § 3, в области $\omega^2\tau_1^2 \gg 1$ и $\omega^2\tau_2^2 \gg 1$ справедливо выражение (3.5), которое, если в него подставить (3.7) и (3.8), преобразуется в

$$\alpha = \frac{\rho}{2a^3} \left[\frac{(a_\infty^2 - a_0^2)_\mu^2}{\frac{4}{3} \mu_0} + \frac{(a_\infty^2 - a_0^2)_\eta^2}{\tau_0} \right]. \quad (6.1)$$

Из (6.1) следует, что в рассматриваемой области ($\omega\tau_1 \gg 1$ и $\omega\tau_2 \gg 1$) коэффициент поглощения может уменьшаться с увеличением вязкости в том случае, если величины $(a_\infty^2 - a_0^2)_\mu^2$ и $(a_\infty^2 - a_0^2)_\eta^2$ растут медленнее, чем увеличивается вязкость. Заметим здесь, что в большинстве случаев членом, содержащим объёмную вязкость, можно пренебречь, так как из выражения (3.5) следует, что соотношение влияния обычной и объёмной вязкости в основном зависит от соотношения времён релаксации обычной и объёмной вязкости, причём чем больше τ , тем меньше влияние, оказываемое на величину поглощения. В большинстве случаев время релаксации объёмной вязкости значительно больше времени релаксации обычной вязкости, что и позволяет пренебрегать объёмной вязкостью не только при $\omega\tau \sim 1$, но и в области $\omega\tau \gg 1$.

Качественные измерения Рамана и Венкатесварана⁵⁵ для некоторых жидкостей указывают на то, что с увеличением коэффициента вязкости увеличивается дисперсия. Из количественных данных, имеющих только для глицерина, следует, что величина дисперсии растёт значительно медленнее, чем растёт вязкость, так что отношение $\frac{(a_\infty^2 - a_0^2)_\mu^2}{\mu}$, несмотря на увеличение дисперсии, убывает (таблица VII).

Таблица VII

$t^\circ \text{C}$	μ пуаз	a_0 ультра- звук	a_∞ гипер- звук	$a_\infty^2 - a_0^2$	$\frac{(a_\infty^2 - a_0^2)_\mu^2}{\mu}$
26	6	$1,96 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^5$	$2,81 \cdot 10^{10}$	$1,35 \cdot 10^{20}$
42	1,5	$1,923 \cdot 10^5$	$2,412 \cdot 10^5$	$2,11 \cdot 10^{10}$	$2,97 \cdot 10^{20}$

Данные, приведённые в таблице, указывают, что в глицерине в области $\omega\tau \gg 1$ поглощение с увеличением вязкости должно уменьшаться. С этой точки зрения, становится понятным приведённый в § 5 факт уменьшения отношения $\left(\frac{I_c}{I_d}\right)_{\text{макс}}$ в (5.5) при увеличении вязкости.

Есть и другие указания на то, что, повидимому, квадрат величины $(a_\infty^2 - a_0^2)$ растёт медленнее коэффициента вязкости. Можно сослаться, например, на тот факт, что при увеличении температуры скорость в большинстве жидкостей падает значительно медленнее, чем уменьшается вязкость. Так, в бензоле в интервале от 20 до 70° С вязкость падает от 0,0065 до 0,0035 пуаз, тогда как скорость уменьшается всего лишь от $1,32 \cdot 10^5$ до $1,10 \cdot 10^5$ см/сек⁶⁷. Если даже предположить, что на более высоких частотах скорость почти не уменьшается, то при величине дисперсии (при 20° С) в 10% величина $(a_\infty^2 - a_0^2)^2$ падает от $0,13 \cdot 10^{20}$ до $0,08 \cdot 10^{20}$ и, таким образом, $\frac{(a_\infty^2 - a_0^2)^2}{\mu}$ растёт от $20 \cdot 10^{20}$ до $25 \cdot 10^{20}$.

Поэтому для большинства жидкостей в рассматриваемой области (больших вязкостей и частот) можно предполагать падение α с увеличением μ .

Таким образом, сравнение простейшей схемы релаксационной теории с экспериментальными данными указывает на качественное согласие теории с экспериментом.

Обратимся снова к экспериментальным данным, приведённым на рис. 13.

Когда коэффициент поглощения в зависимости от вязкости (а следовательно; и от τ) достигает максимума, время релаксации τ становится равным $\frac{1}{\omega}$ ($\omega\tau = 1$).

Зная τ , а также величину и положение максимума, можно легко подсчитать некоторые важные константы жидкостей. Эти данные для канифоли приведены в таблице VIII.

Таблица VIII

ν Мгц	μ пуаз	α	τ	G	a	$a_\infty^2 - a_0^2$	Возрастание скорости в %
0,66	10^8	1,5—2	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^9$	$\frac{1,5}{1,6} \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^9$	8

Для других, более высоких частот эти вычисления не были сделаны, так как для них положение максимума неопределенно. Тем не менее из рис. 13 следует, что при переходе от $\nu = 0,66$ Мгц к $\nu = 1,52$ Мгц максимум смещается в сторону меньших вязкостей. Этот факт легко объясняется релаксационной теорией. Действительно, так как максимум поглощения соответствует $\omega\tau \sim 1$, то при возрастании ω условие $\omega\tau \sim 1$ будет выполнено тогда, когда значение τ уменьшится, что произойдёт при уменьшении вязкости.

Рассмотренная нами релаксационная теория является приближённой (поскольку приближённой является максвелловская схема релаксации обычной вязкости^{*)}), и от неё можно требовать лишь качественно-го согласия с экспериментом. Однако эта теория и в её простейшем виде даёт возможность правильно объяснить ряд наблюдаемых явлений.

Несоответствие теории и эксперимента, обнаруженное при изучении зависимости α от ν в жидкостях с большой вязкостью, вероятно можно будет устранить при дальнейшем развитии теории.

7. ТЕОРИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЖИДКОСТЯХ

Рассмотренная выше релаксационная теория поглощения не связывалась с каким-либо определённым механизмом поглощения.

Имеющиеся экспериментальные данные в некоторых случаях позволяют сделать ориентировочные заключения о характере процессов в жидкости, вызывающих поглощение ультразвуковых волн.

Ещё до опубликования теории Мандельштама и Леонтовича, Леонтовичем было высказано предположение, что в жидкостях могут иметь место процессы, подобные кнезеровским процессам в газах. Дебай⁶⁸, а также Френкель и Образцов⁷ предположили, что поглощение может быть вызвано изменением ближнего порядка. Ниже мы рассмотрим, насколько те или иные процессы могут влиять на поглощение.

Влияние на поглощение кнезеровских эффектов обсуждалось Герцфельдом⁶⁹. Он получил следующее выражение:

$$\alpha/\nu^2 = \frac{2\pi^2}{a^2} \epsilon \tau. \quad (7.1)$$

В случае не слишком больших частот, когда α/ν^2 сохраняет постоянное значение

$$\epsilon_0 = \frac{C_i \Delta}{C_p (C_p - \Delta)}, \quad (7.2)$$

где величина C_i — теплоёмкость при постоянном объёме, обусловленная только внутренними степенями свободы, — может быть получена из спектроскопических исследований, C_p — из непосредственных измерений, $\Delta = C_p - C_v$ — из данных для сжимаемостей и для C_p . В таблице IX приведены данные для воды (C_i , C_p и Δ в кал/моль·град, ϵ — безразмерная величина). Для того чтобы теперь вычислить α/ν^2 ,

*) Я. И. Френкель и Ю. Н. Образцов рассматривали, кроме вязкой чисто упругой деформации, ещё и исследованную Кобеко, Кувшинским и Гуревич, так называемую релаксационную упругую деформацию. Однако полученное ими выражение при весьма больших вязкостях (больших τ) приводит к той же зависимости от частоты, что и простейшая схема релаксационной теории.

надо знать ещё τ . Пользуясь измерениями в ультразвуковой области, можно утверждать, что для воды τ не должно быть больше, чем $\sim 10^{-9}$. Таким образом, величина α/ν^2 , обусловленная кнезеровскими эффектами, не может превышать $\alpha/\nu^2 = \frac{2\pi^2}{1,5 \cdot 10^5} \cdot 5 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-9} \cong \cong 0,6 \cdot 10^{-17}$, т. е. примерно в 30 раз меньшую, чем α''/ν^2 . Более вероятно, что τ ещё меньше, чем 10^{-9} , и таким образом влияние

Таблица IX

C_i	C_p	Δ	ω
0,152	18	0,11	0,00005

кнезеровских эффектов в случае воды ничтожно мало. Попытке приписать кнезеровским эффектам поглощение, обусловленное объёмной вязкостью, противоречит также тот факт, что при 4°C , когда для воды $\Delta=0$, α''/ν^2 не только не равно нулю, но даже больше, чем при 20°C .

Обратимся теперь к случаю бензола. По данным Фокса и Рокка⁴², ϵ для бензола при 20° равно 0,146. Чтобы не противоречить экспериментальным данным в ультразвуковой области, следует считать, что $\tau < 10^{-9}$. Нетрудно убедиться, что подсчитанное α/ν^2 удовлетворяет экспериментальному значению, если положить $\tau = 4 \cdot 10^{-10}$. Такое значение τ вполне вероятно, так как из наблюдений тонкой структуры следует, что τ должно быть не меньше, чем $1,5 \cdot 10^{-10}$. Таким образом, весьма вероятно, что поглощение в бензоле может быть объяснено релаксационными процессами, связанными с обменом энергией между внутренними и внешними степенями свободы. При этом, конечно, ещё нельзя утверждать, что только эти процессы ответственны за поглощение.

Как уже указывалось, существенную роль в поглощении, связанном с объёмной вязкостью, может, по мнению Дебая, а также Френкеля и Образцова, играть изменение «ближнего порядка».

А. И. Ансельм⁷⁰ произвёл расчёт такого рода поглощения, воспользовавшись для этого выражением для свободной энергии Эйринга и выражением для «свободного объёма» молекулы в жидкости Ленарда-Джонса. «Свободный объём» зависит от параметра ξ , который можно характеризовать как «фактор упаковки».

Считая, что единственной причиной поглощения, вызванного второй вязкостью, является изменение «фактора упаковки» при распространении волны, А. И. Ансельм подсчитал все величины, входящие в выражение (2.5) Мандельштама и Леонтовича и вычислил значение α''/ν^2 .

Эти расчёты имеют, конечно, весьма приближённый характер. Однако, несмотря на это, вычисления, произведённые для одноатомной ртути, дали для τ величину $\sim 10^{-12}$ сек., следующую также из других расчётов (например, из формулы Френкеля⁷¹). Кроме того, расчёты показали, что поглощение, вызванное изменением ближнего порядка, относительно мало и должно проявляться заметным образом только при очень больших частотах.

Возможно, что одной из наиболее важных причин поглощения является ориентация молекул или групп молекул в ультразвуковом поле.

Существование двойного лучепреломления в ультразвуковом поле⁷²⁻⁷⁴ указывает на то, что ориентация молекул действительно имеет место. Как известно, ориентация, сопровождающаяся трением, а следовательно, и диссипацией энергии, играет роль в эффекте Керра, а также является одной из важнейших причин, вызывающих дисперсию диэлектрической постоянной⁷⁵. Несомненно, что во всех этих случаях имеет место один и тот же процесс (ориентация молекул), так что для одних и тех же веществ во всех этих эффектах время релаксации должно быть одного порядка. В связи с этим представляет интерес параллельное исследование поглощения ультразвуковых волн и эффектов, в которых проявляется ориентация.

Возможно, хотя этот вопрос детально ещё и не исследовался, что за поглощение в жидкостях ответственна также ассоциация.

В ряде специальных случаев, например, поглощения в сильных и слабых электролитах, релаксационным процессам можно приписать определённый специфический характер (см., например, работы Шапошникова и Леонтовича⁷⁶ и Леонтовича⁷⁷).

Имеющийся в настоящее время экспериментальный материал ещё недостаточен, чтобы определённо указать на то, какие именно эффекты играют наиболее важную роль в процессе поглощения.

ДОПОЛНЕНИЕ

После того как эта статья была закончена, авторы познакомились с некоторыми работами по поглощению ультразвуковых волн в жидкостях, появившимися в самое последнее время.

Приведём здесь краткий обзор этих работ.

Пеллам и Сквайр²² измеряли поглощение и скорость ультразвуковых волн в жидком гелии в зависимости от температуры в интервале от $1,57^\circ\text{K}$ до $4,5^\circ\text{K}$. Поглощение измерялось при частоте 15 Мгц , а скорость при частотах 15 Мгц и $1,3\text{ Мгц}$. Было установлено, что скорость при указанных частотах имеет одно и то же значение. При измерении коэффициента поглощения были получены следующие результаты: 1) В верхнем температурном интервале HeI измеренный коэффициент поглощения согласуется с коэффициентом поглощения, вычисленным по формуле Стокса; 2) в λ -точке

поглощение резко возрастает, повидимому до бесконечности, 3) ниже λ -точки (первый звук HeII) коэффициент поглощения при понижении температуры увеличивается.

Пинкертон⁷⁸ исследовал поглощение ультразвуковых волн в воде в диапазоне частот от 7,37 Мгц до 66,1 Мгц и в интервале температур от 0 до 60°С. Им было установлено, что во всём исследованном диапазоне частот $(\alpha/\nu^2)_{\text{эксп}}$ не зависит от частоты. При увеличении температуры $(\alpha/\nu^2)_{\text{эксп}}$ уменьшается, изменяясь от $56,9 \cdot 10^{-17}$

при 0°С до $10,24 \cdot 10^{-17}$ при 60°С. Отношение $\frac{\alpha_{\text{эксп}}}{\alpha_{\text{стокс}}}$ при всех температурах остаётся приблизительно постоянным и равным ~ 3 , немного увеличиваясь только в интервале температур от 0 до 10°С. Пинкертон, как и некоторые другие авторы, применял новый, так называемый импульсный метод. Точность измерения коэффициента поглощения этим методом равна 0,5—1,0%.

Галль⁷⁹ дал теорию поглощения ультразвуковых волн в воде, рассматривая релаксацию сжимаемости.

Наконец, упомянем здесь о дискуссии⁸⁰ по вопросу о поглощении ультразвуковых волн в жидкостях, проведённой 13 ноября 1947 г. Акустической группой Физического общества в Imperial College (Англия). В отдельных выступлениях на этой дискуссии был высказан ряд спорных и ошибочных мнений. Так, например, Ричардсон заявил, что Тисса был первый, кто обратил внимание на важность учёта второй вязкости при объяснении экспериментальных результатов по поглощению. Напомним здесь ещё раз, что работа Тисса была опубликована в 1942 г., в то время как основная работа Л. И. Мандельштама и М. А. Леонтовича — в 1937 г. К тому же Тисса не добавил ничего нового к теории Л. И. Мандельштама и М. А. Леонтовича.

Пинкертон в своём выступлении предложил разделить все жидкости, в которых производились измерения поглощения, на 4 класса: 1) жидкости, в которых α/ν^2 , найденное экспериментально, больше α/ν^2 , вычисленного по Стоксу, в 1500—10 раз; 2) жидкости, в которых $(\alpha/\nu^2)_{\text{эксп}}$ больше, чем $(\alpha/\nu^2)_{\text{стокс}}$ в 10—3 раза, 3) жидкости, в которых отношение $(\alpha/\nu^2)_{\text{эксп}}$ к $(\alpha/\nu^2)_{\text{стокс}}$ имеет величину от 3 до 1 и, наконец, 4) весьма вязкие жидкости, в которых $(\alpha/\nu^2)_{\text{эксп}}$ приблизительно равно $(\alpha/\nu^2)_{\text{стокс}}$.

Предложенная классификация является искусственной, так как не учитывает некоторых теоретически важных и характерных особенностей поглощения ультразвуковых волн в жидкостях. Действительно, такие жидкости, как уксусная кислота и этилацетат, с одной стороны, бензол и четырёххлористый углерод, с другой, оказываются в одной группе, в то время как поглощение в них имеет совершенно разный характер. В исследованной области частот (10^6 — 10^8 Мгц) $(\alpha/\nu^2)_{\text{эксп}}$ в уксусной кислоте и в этилацетате зависит от

частоты, а в бензоле и CCl_4 не зависит. С другой стороны, такие жидкости, как бензол и толуол, поглощение в которых имеет аналогичный характер, оказываются в различных группах.

Нам кажется, что для понимания процессов, происходящих при поглощении ультразвуковых волн в жидкостях, более удобна классификация, приведённая в § 4, так как она основана на релаксационной теории, в основном правильно объясняющей экспериментальные результаты.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. G. Stokes, *Camb. Trans. Phil. Soc.*, **8**, 287 (1845).
2. Релей, Теория звука, т. II, Гостехиздат (1944).
3. G. Kirchhoff, *Pogg. Ann.*, **177**, 1934 (1868).
4. R. Lucas, *C. R.* **203**, 611 (1936).
5. R. Biquard, *Ann. d. Physique*, **9**, 195 (1936).
6. Л. И. Мандельштам и М. А. Леонтович, *ЖЭТФ*, **7**, 498 (1937).
7. Я. И. Френкель и Ю. Н. Образцов, *ЖЭТФ*, **9**, 1081 (1939).
8. М. А. Исакович, *ДАН*, **23**, 782 (1939).
9. G. Stokes, *Math. Phys. Pap.*, **1**, 68 (1889).
10. L. Brillouin, *Leçons sur la viscosité des liquides et des gaz*. Paris (1907).
11. Л. И. Мандельштам и М. А. Леонтович, *ДАН*, **3**, 111 (1936).
12. М. А. Леонтович, *Изв. АН (сер. физ.)*, **5**, 633 (1938); *ЖЭТФ*, **6**, 561 (1936).
13. N. Kneser, *Ann. d. Phys.*, **37**, 177 (1938).
14. N. Kneser, *Phys. Zeits.*, **39**, 860 (1938).
15. N. Kneser, *Ann. d. Phys.*, **16**, 337 (1933).
16. Z. Tisza, *Phys. Rev.* **61**, 531 (1942).
17. Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкости*. Изд. АН СССР, 1945.
18. C. Maxwell, *Phil. Trans.*, **157**, 49 (1867).
19. R. Bär, *Helv. Phys. Acta.*, **10**, 332 (1936).
20. Rickmann, *Phys. Zeits.*, **40**, 582 (1939).
21. G. R. Ringo, I. W. Fitzgerald and B. G. Hurdle, *Phys. Rev.*, **72**, 87 (1947).
22. I. R. Pellam and G. F. Squire, *Phys. Rev.*, **72**, 1242 (1947).
23. П. А. Бажулин, *ЖЭТФ*, **8**, 437 (1938).
24. J. Claves, J. Errera and N. Sack, *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 136, (1939).
25. G. Grobe, *Phys. Zeits.*, **39**, 333 (1938).
26. G. J. Willard, *J. Ac. Soc. Am.*, **12**, 438 (1941).
27. E. F. Fox and G. D. Rock, *J. Ac. Soc. Am.*, **12**, 505 (1941).
28. E. T. Hsu, *J. Ac. Soc. Am.*, **17**, 127 (1945).
29. П. А. Бажулин и Ю. М. Мерсон, *ДАН*, **24**, 107 (1939).
30. S. Pachtasagathy, *Curr. Sci.* **6**, 501 (1937).
31. A. Lindberg, *Phys. Zeits.*, **71**, 457 (1940).
32. И. Г. Михайлов и С. Б. Гуревич, *ДАН*, **52**, 630 (1946).
33. I. R. Pellam and I. Galt, *J. Chem. Phys.*, **14**, 608 (1946).
34. R. A. Rapuano, *Phys. Rev.*, **72**, 78 (1947).
35. J. Quinn, *J. Ac. Soc. Am.*, **18**, 185 (1946).
36. E. Baumgardt, *C. R.* **204**, 416 (1937).
37. E. I. Gregg, *Phys. Rev.*, **58**, 208 (1940); *Rev. Sci. Instr.*, **12**, 149 (1941).
38. E. T. Beyer and M. Smith, *J. Ac. Soc. Am.*, **18** (№ 2) (1946).

39. J. I. Hunter, J. Ac. Soc. Am., 13, 36 (1941).
 40. П. А. Бажулин, ДАН, 31, 114 (1941).
 41. L. Zichoval, J. de Physique, 10, 350 (1939).
 42. E. F. Fox and G. D. Rock, Phys. Rev., 70, 68 (1946).
 43. E. Baumgardt, C. R., 202, 203 (1936).
 44. П. А. Бажулин, ЖЭТФ, 9, 1151 (1939).
 45. П. А. Бажулин, ДАН, 19, 153 (1938).
 46. F. H. Willis, J. Ac. Soc. Am., 19, 242 (1947).
 47. W. Bus, Ann. d. Physik., 13, 193 (1938).
 48. Rüfer, Ann. d. Physik., 41, 301 (1942).
 49. С. М. Рытов, В. В. Владимирский, А. Галанин, ЖЭТФ, 8, 614 (1938).
 50. В. В. Владимирский и А. Галанин, ЖЭТФ, 9, 233 (1939).
 51. P. Biquard, C. R., 206, 797 (1938).
 52. Л. И. Мандельштам, ЖРФХО, 58, 381 (1928).
 53. L. Brillouin, Ann. d. Physique, 17, 88 (1922).
 54. Е. Гросс, Nature, 126, 201, 400, 603 (1930); 129, 722 (1932).
 55. C. V. Raman and C. S. Venkateswaran, Nature, 142, 791 (1938); 143, 728 (1939).
 56. C. S. Venkateswaran, Proc. Ind. Ac. Sci. (A), 15, 360 (1942).
 57. М. Леонтович, Zeits. f. Phys., 72, 247 (1931).
 58. Л. Ландау и Г. Плачек, Sow. Phys., 5, 172 (1934).
 59. Е. Ф. Гросс, ЖЭТФ, 16, 129 (1946).
 60. В. Л. Гинзбург, Изв. АН (сер. физ.), 9, 174 (1945).
 61. R. S. Bai, Proc. Ind. Acad. Sci. (A), 15, 349 (1942).
 62. C. S. Venkateswaran, Proc. Ind. Acad. Sci. (A), 15, 371 (1942).
 63. Bhagavantam and Rao, Proc. Ind. Acad. Sci. (A), 9, 312 (1939).
 64. И. Г. Михайлов и С. Б. Гуревич, ДАН, 58, 221 (1947).
 65. И. Г. Михайлов, Вестник Лен. Университета № 3, 5 (1947).
 66. С. Б. Гуревич, Диссертация, ЛГУ (1947).
 67. П. Прозоров и В. Ноздрёв, ЖЭТФ, 9, 625 (1939).
 68. P. Debye, Zeits. f. Electrochem., 45, 174 (1939).
 69. R. F. Herzfeld, J. Ac. Soc. Am., 13, 33 (1941).
 70. А. И. Ансельм, ЖЭТФ, 15, 751 (1945).
 71. Я. И. Френкель, Изв. АН (сер. физ.), 3, 287 (1937).
 72. R. Lucas, J. d. Physique, 206, 827 (1938).
 73. N. Petralia, Euc. Am., 348 (1940).
 74. В. Цветков, А. Миндлина, Г. Макаров, ЖЭТФ, 10, 891 (1946).
В. Цветков и В. Эскин, ДАН, 59, 1089 (1948).
 75. Дебай и Зак, Теория электрических свойств молекул, ОНТИ (1936).
 76. Шапошников и Леонтович, ЖФХ, 13, 781 (1938).
 77. М. А. Леонтович, ЖЭТФ, 18, 40 (1938).
 78. Pinkerton, Nature, 160, 128 (1947).
 79. Hall, Phys. Rev., 71, 318 (1947).
 80. Hall, Nature, 160, 913 (1947).
-