ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1972
Seria: MATEMATYKA-FIZYKA z. 17 Nr kol.318

Franciszek Kuczera
Katedra Fizyki Politechnika Śląska

O PROBLEMATYCE AKUSTYKI MOLEKULARNEJ
(Referat inauguracyjny)

Streszczenie. 1. Charakterystyka przedmiotu badań akustyki molekularnej wraz z przedstawieniem niektórych zasadniczych idei tej dyscypliny. 2. Zwięzły przegląd dorobku autora i jego współpracowników w zakresie akustyki molekularnej.

Zagadnienia akustyki molekularnej stanowią problematykę badawczą sporej części pracowników naukowych Katedry Fizyki A Politechniki Śląskiej.

Z tego względu oraz zważywszy charakter dzisiejszego zebrania Gliwickiego Oddziału PTF pragnąłbym:

a) Scharakteryzować przedmiot badań tej na ogół mało znanej gałęzi współczesnej fizyki molekularnej,
b) wskazać na perspektywy zastosowań technicznych, oraz
c) przedstawić pokrótce wyniki badań, uzyskanych w naszym środowisku (niektóre prace oryginalne referowane będą przez autorów osobno).

Akustyka molekularna rozporządza dziś tak wielką liczbą nagromadzonych faktów eksperymentalnych oraz rozwiązań teoretycznych, że w krótkim - z natury rzeczy - wykładzie trudno pokusić się o jakiś generalny i wyczerpujący przegląd. W tej sytuacji zachodzi konieczność ograniczenia tematyki do niektórych tylko problemów. Wybór, którego dokonałem jest oczywiście dowolny.

Akustykę uważa się czasem za część mechaniki ośrodków ciągłych. Propagację fal akustycznych opisuje się w akustyce liniowej ("starej" tzw. klasycznej) przez przyjęcie szeregu upraszczających założeń. Zakłada się przede wszystkim, że zmiany gęstości wywołane w ośrodku przez falę akustyczną oraz występujące prędkości cząsteczkowe są małe. Założenia te pozwalają zlinearyzować równania hydrodynamiki. Małe - w rozumieniu hydrodynamiki - cząstki winny jednak zawierać jeszcze wielkie liczby cząsteczek (molekuł) tak, aby stosować można było do nich prawa termodynamiki.

Wypada jeszcze podkreślić, że w akustyce molekularnej rozumie się przez falę akustyczną falę sprężystą o dowolnej częstotliwości od infradźwięku do hiperdźwięku. Zakłada się też, że przemiany akustyczne (w ściślejszym znaczeniu tego słowa) oraz ultraakustyczne są przemianami adiabatycznymi. Przemiany bardzo powolne są oczywiście przemianami izotermicznymi, można jednak przypuszczać, że w przypadku bardzo wysokich częstotliwości np. w zakresie hiperdźwięku znowu mamy do czynienia z przemianami izotermiczny-

mi. Gradient temperatury staje się bowiem wtedy bardzo wielki. Sprawa wymaga oczywiście w każdym przypadku szczegółowego zbadania.

Zakłada się też, że w zakresie akustycznym (w ściślejszym rozumieniu tego słowa) czaz ultraakustycznym przemiany są adiabatyczne, tak, że prędkość propagacji fali określona jest uzyskanym z rozważań mechaniki ośrodków ciągłych wyrażeniem

$$w^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_s \tag{1}$$

$$w^2_{GAZ} = \frac{pk}{\rho} \tag{1a}$$

gdzie:

- w - oznacza prędkość propagacji
- p - ciśnienie
- ρ - gęstość
- s - entropię
- k - stosunek ciepł właściwych

Tak więc mechanika ośrodków ciągłych opisywać miała wszystko co zasadnicze, jeśli chodzi o propagację fal akustycznych. Fale te - przypuszczano - są zbyt wielkie, aby mogły ujawnić osobliwości struktury molekularnej substancji.

Fakt, że wzór (1) spełniony jest w zakresie akustyki słyszalnej wydawał się potwierdzić cośmy wyżej powiedzieli. Dopiero w wyniku postępu metod eksperymentalnych - zwłaszcza w zakresie generacji i miernictwa ultradźwiękowego - ukazało się, że wzór Laplace'a (1a) spełniony jest tylko dla gazów jednoatomowych. W przypadku gazów wieloatomowych stwierdza się wyraźną dyspersję.

Podobnie przedstawia się sprawa z absorpcją. Klasyczne rozważania Stokes'a i Kirchhoffa prowadzą do następującego wyrażenia na współczynnik absorpcji:

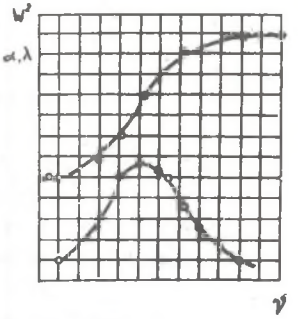
$$\alpha = \frac{\omega^2}{2\rho w^3}\left(\frac{4}{3}\eta + \frac{k-1}{k}\cdot\frac{\gamma}{c_v}\right) \tag{2}$$

Przy czym

- ω - częstość cykliczna
- η - współczynnik lepkości
- k - stosunek ciepł właściwych
- γ - przewodnictwo cieplne
- c_v - ciepło właściwe w stałej objętości

Okazuje się, że eksperymentalne wartości współczynnika absorpcji są większe, czasem setki razy większe, niż wyliczone klasycznie prócz tego zaś wyrażenie $\frac{\alpha}{\omega^2}$ nie jest niezależnie od częstotliwości jakby to wynikać winno z teorii klasycznej

Poniższy wykres przedstawia krzywą dyspersji i absorpcji dla CO_2. Punkt przegięcia krzywej dyspersji odpowiada maksimum zmierzonej absorpcji. W zakresie częstotliwości, dla których prędkość jest stała, wartości zmierzone absorpcji i wyliczone klasycznie są zgodne, można więc przypuszczać, że odstępstwa od teorii klasycznej spowodowane są jakimiś efektami molekularnymi, których nie uwzględniono w klasycznych rozważaniach. Stosunki przedstawione na rys. 1 wyjaśnik Kneser.



Rys. 1

Idee, które leżą u podstaw rozumowania Knesera są następujące (szczegółowych rachunków nie możemy tu oczywiście podać):

Doprowadźmy pewną porcję energii do określonej masy gazu np. przez szybkie sprężenie. Fakt ten ujawni się w pierwszej chwili w postaci przyrostu energii kinetycznej ruchu postępowego cząsteczek. Dopiero po pewnym czasie, w wyniku pewnej ilości zderzeń pomiędzy cząsteczkami, część uzyskanej energii przejdzie na inne stopnie swobody oscylacji wzgl. rotacji (wewnętrzne stopnie swobody). Po osiągnięciu stanu równowagi termodynamicznej każdej temperaturze odpowiada zupełnie określony rozkład energii na poszczególne stopnie swobody. Od momentu doprowadzenia energii z zewnątrz do momentu osiągnięcia stanu równowagi termodynamicznej mija pewien czas. Bezpośrednio po doprowadzeniu energii z zewnątrz jest energia translacji nieco większa, niżby to odpowiadało stanowi równowagi. Gaz staje się mniej ściśliwy, a więc prędkość propagacji fali nieco większą. Podczas szybkiego sprężenia wykonywa się więc większą pracę, niż ta którą się uzyskuje w następnym półokresie dylatacji. Widać więc, że przyczyną dyspersji i dodatkowej absorpcji fal akustycznych jest skończony czas ustalania się równowagi termodynamicznej.

Opisany rodzaj relaksacji nosi nazwę relaksacji termicznej. Przesunięcie fazowe pomiędzy gęstością a ciśnieniem zależeć winno od wydajności zderzeń, podczas których następuje przejście energii z jednego rodzaju stopnia swobody na inny, a więc od średniego czasu życia cząsteczki w odpowiednim stanie kwantowym. Istotnie szczegółowy rachunek Knesera prowadzi do następnego wzoru dyspersyjnego

$$W^2 = \frac{p}{\rho}\left(1 + R\,\frac{C + \omega^2\beta^2 C_a}{C^2 + \omega^2\beta^2 C_a^2}\right)$$

C_a - ciepło właściwe odpowiadające zewnętrznym stopniom swobody
β - średni czas życia kwantu energii wewn.

Z elementarnej analizy tego związku widać, że średni czas życia cząsteczki w odpowiednim stanie kwantowym pozostaje w prostej zależności od częstotliwości odpowiadającej punktowi przegięcia krzywej dyspersji.

$$\omega_p = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{C}{C_2}$$

Z bogatej problematyki akustyki molekularnej gazów, która się w wyniku powyższych badań rozwinęła, wskazać by tu można np. na zagadnienie wpływu domieszek obcych gazów na wydajność zderzeń, a więc na przebieg krzywej dyspersji. Np. niewielkie zmiany wilgotności powietrza mogą wywoływać zmiany współczynnika absorpcji o kilkaset procent. Procentowy udział cząsteczek wody nie może, sam przez się, zjawiska tego tłumaczyć. Konsekwentne zastosowanie idei Knesera wyjaśniło tą sprawę. Można więc powiedzieć, że "właśnie o mechanizmie zderzeń cząsteczek, o efektach które odbywają się w miliardowych częściach sekundy, podczas których cząsteczki się stykają dostarczyły nam metody akustyczne więcej informacji, niż jakiekolwiek inne".

A teraz kilka uwag, któreby rzuciły pewne światło na problematykę akustyki molekularnej cieczy. Absorpcja fal akustycznych w cieczy może mieć podobne, jak opisane wyżej przyczyny. Relaksacja termiczna jest jednak tylko pewnym szczególnym przypadkiem możliwych zjawisk relaksacyjnych. Przyczyną przesunięcia fazowego pomiędzy zgęszczeniem a ciśnieniem może np. być relaksacja strukturowa. Istnieje wiele możliwych mechanizmów molekularnych odpowiedzialnych za ten rodzaj relaksacji. Tak np. zmianom zagęszczenia wywołanym przejściem fali akustycznej może towarzyszyć zmiana geometrycznego charakteru bliskiego porządku cieczy, albo też zmiana orientacji cząsteczek.
Może się też zdarzyć, że ciecz składa się z dwu lub kilku modyfikacji. Przejście fali akustycznej zakłócać może równowagę istniejącą pomiędzy tymi modyfikacjami.

Zjawiska relaksacyjne nie są zresztą jedynymi zjawiskami odpowiedzialnymi za absorpcję. Pochłanianie fal akustycznych może być wywołane np. rezonansem wewnętrznym, który zachodzi wtedy, gdy częstotliwość fal zgodna jest z jakąś częstotliwością cząsteczek lub ich kompleksów. Zjawiska takie obserwuje się przede wszystkim w ciałach stałych. Opisuje się je tam formalnie jako oddziaływanie typu fonon-elektron, względnie fonon-jądro. Sprawy te omówione będą osobno[x]. Inny zupełnie problem badań akustyki molekularnej stanowi zagadnienie: Prędkość propagacji a konstytucja chemiczna. Postawienie takiego problemu usprawiedliwiają następujące fakty:

---

[x] W Katedrze Fizyki A prowadzone są badania akustyczne w dwu zasadniczych kierunkach: akustyka cieczy i akustyka ciała stałego, Podziału tego dokonano ze względu na konieczność specjalizacji. Nie można przy tym odmówić pewnej racji tym, którzy - wychodząc z trudności określenia pojęcia cząsteczki dla ciała stałego - proponują następujące nazewnictwo: akustyka molekularna - dla badań z zakresu cieczy i gazów akustyka kwantowa - dla badań z zakresu ciała stałego.

1. Efekt dyspersyjny jest w przypadku cieczy bardzo mały.
2. Różnym rodzajom cieczy odpowiadają różniące się znacznie wartości prędkości. Nawet w przypadku niewielkich różnic w konstytucji chemicznej różnice prędkości są łatwo wykrywalne, jak to wynika z poniższej tabeli:

Tabela 1

Nazwa cieczy	Wzór strukturalny	Prędkość głosu w m/sek przy 20°C
Dwuchloroetylen cis	H - C - Cl ‖ H - C - Cl	1.090
Dwuchloroetylen trans.	Cl - C - H ‖ H - C - Cl	1.031
Dwubromoetylen cis	H - C - Br ‖ H - C - Br	957
Dwubromoetylen trans	Br - C - H ‖ H - C - Br	936

Można więc traktować prędkość głosu jako stałą materiałową. Ciecze stanowią o wiele bardziej złożony problem badawczy, niż gazy lub ciała stałe. Związane jest to z faktem, że teoria stanu ciekłego daleka jest od tego stopnia doskonałości i kompletności, jak to zachodzi w przypadku gazów lub ciał stałych. Zwykle posługujemy się pomocniczymi, uproszczonymi modelami Z takich modelowych przybliżeń wychodzi m.in. teoria dziurowa (Frankla), teoria objętości swobodnej, teoria quasikrystalicznej struktury i in.

Przy pomocy tych przybliżeń usiłuje się tłumaczyć liczne zauważone prawidłowości właściwości akustycznych cieczy, ale też oczywiście rozwijać i uzupełniać wspomniane teorie w oparciu o informacje akustyczne.

Poniższa tabelka zawiera zestawienie niektórych obszernych dziedzin badawczych fizyki molekularnej, dla których znajomość (zmierzonych) parametrów akustycznych prowadzi do nowych najczęściej nieosiągalnych przy pomocy innych metod wniosków.

Wielkości mierzone	Problematyka
Prędkość głosu	Wzajemne oddziaływanie cząsteczek objętość swobodna Hydratacja i solwatacja Analiza mieszanin Struktura cząsteczek Oddziaływanie chemiczne
Dyspersja, anomalne pochłanianie	Izomeria obrotowa Kinetyka dysocjacji i asocjacji

Wielkości mierzone	Problematyka
Tłumienie głosu	Procesy wzbudzania cząsteczek Powstawanie fluktuacyjnych kompleksów

Z wniosków, do których doszliśmy w naszym zespole wymienić można m.in. następujące:

1. Z pomiarów współczynnika temperaturowego prędkości głosu w cieczy wyznaczyć można wykładnik odpychania w wyrażeniu na potencjał Lennarda-Jonesa.

2. Współczynnik temperaturowy prędkości głosu mierzony przy stałym ciśnieniu powstaje w określonym związku z takim samym współczynnikiem mierzonym w stałej objętości, zaś badania propagacji fal akustycznych w cieczach o stałej gęstości prowadzi do wyznaczania wykładnika przyciągania w wyrażeniu na potencjał Lennarda-Jonesa.

3. Tzw. stała Rao nie jest stałą uniwersalną, lecz indywidualna i pozostaje w prostym związku ze stałą Gruneisena.

W rozważaniach powyższych przyjmowaliśmy, że właściwości makroskopowe cieczy opisać można przy przyjście struktury quasikrystalicznej, ograniczając rozważania do tych cieczy, dla których pole sił międzycząsteczkowych uważać można za pole centralne.

W wyniku pewnych uzupełnień wniesionych do teorii objętości swobodnej Eyringa pokazaliśmy, że:

4. Pomiary akustyczne pozwalają w prosty stosunkowo sposób wyznaczyć średnicę cząsteczki. Jest interesujące, że wyznaczone w taki sposób średnice, pozostają w bardzo dobrej zgodności ze średnicami wyznaczonymi metodą Clausiusa-Mossottiego.

Poszukiwania związków pomiędzy parametrami akustycznymi a charakterystykami molekularnymi ważne są zarówno ze względu na cel poznawczy, jako też ze względu na szanse wykorzystania w gospodarce narodowej. Mam tu na myśli zarówno kontrolę techniczną jako też i automatyzację procesów technologicznych.

Sformułowane wyżej uwagi stanowią oczywiście tylko pierwsze spojrzenie na problematykę akustyki molekularnej małych amplitud. Fale akustyczne o amplitudzie skończonej wywołują zmiany - często bardzo intensywne - w ośrodku przez który przechodzą. Efekty te zostały już w wielu wypadkach praktycznie wykorzystane. W środowisku naszym nie zajmujemy się tymi sprawami i dlatego w niniejszym krótkim przeglądzie nie zostały one uwzględnione. Wyjątek stanowi problematyka koagulacji aerozoli w turbulentnym polu ultradźwiękowym. Krótkie sprawozdanie z tych prac przedstawione będzie osobno.

Chciałbym na koniec podkreślić, że współczesne metody generacji i miernictwa ultradźwiękowego wraz z molekularną interpretacją mierzonych parametrów akustycznych stwarzają duże możliwości zastosowań praktycznych, nie ustępując w tym względzie a może przewyższając metody izotopowe. Wiele z tych metod ma dziś już charakter rutynowy a odpowiednie urządzenia dostępne są w handlu (defektoskopy, betonoskopy, echosondy, metanomierze i wiele wiele innych). Można też przy pomocy pomiarów ultradźwiękowych wyznaczać np. m.in. temperaturę, współczynnik lepkości, szybkość przepływu, a więc i ilość przepływającej substancji, grubość niedostępnych warstw i inne.

О ПРОБЛЕМАТИКЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ АКУСТИКИ

Р е з ю м е

Доклад на вышеупомянутую тему был прочитан 29 ноября 1969 г. на юбилейной научной сессии по случаю XX-летия Польского Физического Общества Гливицкого отделения.

Доклад имел наглядный характер и содержал:

1. Характеристику предмета исследований молекулярной акустики вместе с представлением некоторых основных идей этой области.
2. Содержательный обзор научного достижения автора и его сотрудников по молекулярной акустике.

ON THE PROBLEMS OF MOLECULAR ACOUSTICS

S u m m a r y

This paper is a review of the problems of molecular acoustics, containing the following two subjects:

1. Chief features of investigations into molecular acoustics,
2. A short account of the author's and his coworkers' scientific achievements within the range of molecular acoustics.