АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том 38 1992 Вып. 2

УДК 538.951; 533.75

© 1992 г. А.И. Липкин

ДЫРОЧНЫЙ МЕХАНИЗМ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ОБЪЕМА И СКОРОСТИ ЗВУКА В ЖИДКОСТИ

Показано, что простая дырочная модель, исходящая из предположения о наличии ближнего топологического порядка в жидкости, позволяет описывать температурные изменения объема, скорости звука, теплоты парообразования и теплоемкости в жидкостях. На основании имеющихся экспериментальных данных получены оценки энергии активации дырок ($\sim 2-4 k_Б T_{кр}$) и их концентрации вблизи тройной ($\sim 3\%$) и критической ($\sim 50\%$) точек. Обсуждается сценарий перехода из критического в газообразное состояние через жидкое.

Отсутствие малого параметра не позволяет построить строгую и полную теорию жидкости, описывающую процессы плавления и течения. В работе показано, что простая дырочная модель жидкости [1] является не столь уж грубой и позволяет эффективно описывать целый ряд явлений. Суть этой модели состоит в том, что ближний порядок в жидкости определяется наличием локальной квазирешетки, окружающей каждую молекулу (речь идет о картине, усредненной по колебательному движению молекул). Отсутствие молекулы в локальной квазирешетке назовем "топологической дыркой". Предположим (это является главным предположением, лежащим в основе данной работы), что при повышении температуры T в жидкости такая квазирешетка не изменяется с точностью до ангармонических эффектов, а все основные температурные изменения связаны с увеличением концентрации топологических дырок, приводящим к уменьшению среднего числа ближайших соседей Z. Этот ближний порядок (квазирешетка) распадается лишь в окрестности критической точки.

Экспериментальным подтверждением такой дырочной модели служат рентгенографические данные по температурному измерению структуры сжиженных инертных газов в широком диапазоне температур [2]. Согласно [2–4], расстояние между ближайшими соседями в аргоне, равное 3,8 А, практически не изменяется при плавлении и дальнейшем нагревании вплоть до $T = T_{кр} - \delta$ (где $T_{кр}$ – критическая температура, $\delta \simeq 0{,}04 T_{кр}$), а координационное число (Z) при этом монотонно убывает с 10 до 4.

Теоретически описанную дырочную модель можно обосновать тем, что свойства конденсированной среды определяются парным молекулярным взаимодействием (скажем, Леннарда-Джонса), сочетающим и притяжение, и отталкивание, т.е. взаимодействием с достаточно глубокой потенциальной ямой. В этом случае отличие конденсированного состояния от газообразного заключается в том, что молекулы находятся в "слипшемся" состоянии, т.е. межмолекулярное расстояние d определяется положением минимума парного межмолекулярного взаимодействия $u(r)$ (r – расстояние между молекулами), а не размером сосуда (т.е. средней плотностью).

Наряду с механизмом, связанным с появлением топологических дырок (число которых будем обозначать $n_h(T)$), можно указать на еще два механизма увеличения объема жидкости. Один из них связан с появлением из-за разрушения дальнего порядка при плавлении кристалла дефектов упаковки (которые назовем "геометрическими дырками"). Этот эффект выявляется в чисто геометрической модели стальных шаров, дающей при разупорядочении системы увеличение объема на 16% [5],

практически совпадающее с 15%-ным увеличением объема при плавлении аргона. Эти же геометрические дырки могут объяснять наблюдавшееся в [2] при плавлении кристалла уменьшение 1-го координационного числа Z с 12 до 10 с одновременным появлением небольшого максимума между 1-й и 2-й координационными сферами. Таким образом, введение геометрических дырок позволяет описать увеличение объема вещества при плавлении кристалла. Однако они не дают вклада в увеличение объема жидкости при дальнейшем нагревании.

Второй механизм обусловлен ангармоническими эффектами. Заметим, что связанная с ангармонизмом часть коэффициента объемного расширения пропорциональна теплоемкости C_V [6], которая при температурах плавления, как правило, достигает насыщения. Тогда, учитывая ангармонический [6] и дырочный [1, 7] механизмы, можно получить следующие выражения для изменения объема жидкости и количества топологических дырок в ней:

$$\left.\begin{aligned} V(T) &= (V_0 - V_{h0})(1 + b_0\Delta T) + (1 + b_0\Delta T)v_{h0}n_h(T), \\ n_h(T) &= A\exp(-H_h/k_Б T), \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

где V_0 — объем жидкости при температуре плавления $T_{пл}$; V_{h0} — объем топологических дырок в жидкости при $T = T_{пл}$; b_0 — температурный коэффициент объемного расширения твердого тела в окрестности тройной точки; $\Delta T = T - T_{пл}$; $H_h = U_h + pv_{h0}$ — энтальпия дыркообразования; p — внешнее давление; U_h — энергия активации дырки; v_{h0} — ее объем в жидкости вблизи тройной точки; A — постоянная.

Для проверки гипотезы о дырочном механизме температурного расширения, описываемого вторым слагаемым в (1), и оценки величины H_h рассмотрим величину

$$V_h(T) = V(T)/(1 + b_0\Delta T) - (V_0 - V_{h0}) = v_{h0}n_h(T) = \\ = v_{h0}A\exp(-H_h/k_Б T). \quad (2)$$

На рис. 1 приведены графики $\lg(V_h/V_1)$ как функции $T_{кр}/T$ для ряда веществ [8, 9]. В качестве нормировочного объема V_1 взят объем V_h при $b_0 = 0$, $T_{кр}/T = 1{,}2$. В таком представлении экспоненциальной зависимости (2) отвечает линейный график, по наклону которого определяется H_h. Из рис. 1 видно, что отклонения от линейности имеют место только в окрестности тройной и критической точек. В первом случае это связано с пренебрежением величины V_{h0} (согласно приведенной ниже оценке $V_{h0} \sim 0{,}03$), и b_0 (учет соответствующих поправок продемонстрирован на примере аргона, азота и метана, на рис. 1). Отклонение же в δ-окрестности ($\delta \sim 0{,}05\,T_{кр}$) критической точки отвечает, по-видимому, разрушению ближнего порядка (локальной квазирешетки). Это подтверждается и экспериментальными данными [2], из которых видно, что в аргоне именно в этой окрестности перестает сохраняться неизменность расстояния между ближайшими соседями при росте $V(T)$. Таким образом, экспериментальные графики $V_h(T)$ и $V(T)$ описываются выражениями (2) и (1) при постоянном H_h (учет $V_{h0} \neq 0$ и $b_0 \neq 0$, как видно из соответствующих графиков для аргона, азота и метана, не меняют этого утверждения и оценки H_h). При этом $H_h \simeq U_h$, поскольку при $v_{h0} \sim 5 \cdot 10^{-24}$ см^3 имеем $pv_{h0} \lesssim k_Б T_{кр} \ll H_h$. Энергия активации дырки U_h есть энергия, требуемая на разрыв одной связи. Поэтому она не столь уж сильно зависит от окружения соседних молекул, в отличие от энергии, требуемой на испарение молекулы. Так что отмеченное постоянство H_h вполне объяснимо.

Для определения значения H_h мы пользовались участком графиков вне непосредственной окрестности тройной точки, где можно пренебречь неизвестной величиной V_{h0}. Для оценки V_{h0} рассмотрим изменение объема (1) вблизи тройной точки:

$$\Delta V = V(T) - V_0 \simeq (b_0 V_0 + V_{h0}H_h/k_Б T_{пл}^2)\Delta T. \quad (3)$$

Воспользовавшись значениями b_0 для азота, метана и аргона из [10–12] и графиками на рис. 1, получим $V_{h0}/V_0 \sim 0{,}03$, $H_h/k_Б T_{пл} \sim 8$. Из этих оценок и выражения (3) следует, что даже в окрестности тройной точки, где $V_{h0} \sim 0{,}03\,V_0$, вклад дыроч-

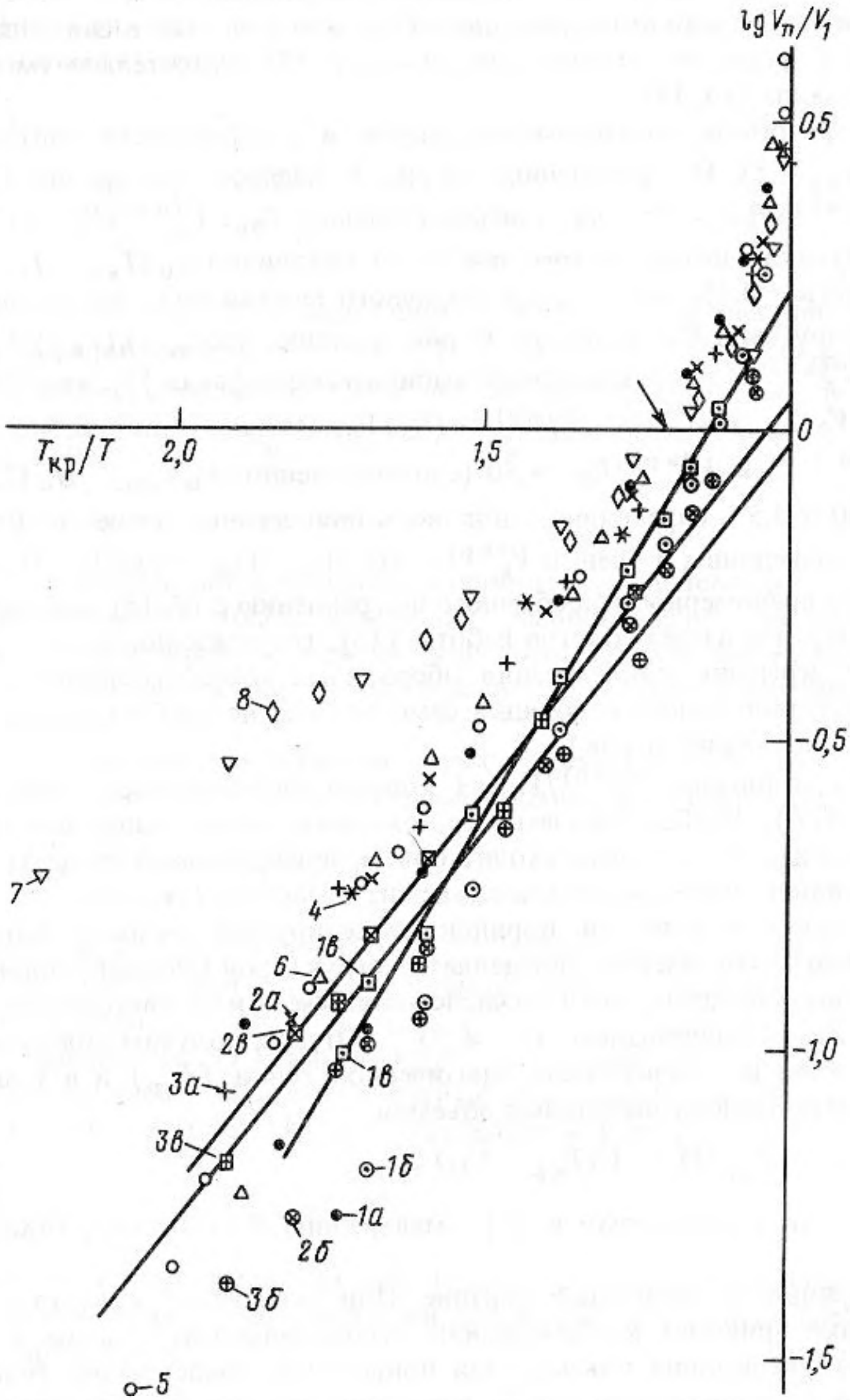

Рис. 1. Зависимость величин V_h/V_1 от относительной обратной температуры $T_{кр}/T$ при давлениях насыщенных паров (стрелочка указывает точку, общую для графиков 1, *а*, 2, *а*, 3, *а*, *4–8* в силу выбора: *1* – Ar (1,8; 3,9); *а* – $b_0 = 0$, $V_{h0} = 0$; *б* – $b_0 = 0{,}0018$ град$^{-1}$ [12], $V_{h0} = 0$; *в* – $b_0 = 0{,}0018$ град$^{-1}$, $V_{h0}/V_0 = 0{,}03$; *2* – N_2 (2,0; 3,0); *а* – $b_0 = 0$; $V_{h0} = 0$; *б* – $b_0 = 0{,}0023$ град$^{-1}$ [10]; $V_{h0} = 0$; *в* – $b_0 = 0{,}0023$ град$^{-1}$. $V_{h0}/V_0 = 0{,}03$; *3* – CH_4 (2,1; 3,0); *а* – $b_0 = 0$, $V_{h0} = 0$; *б* – $b_0 = 0{,}0015$ град$^{-1}$ [11], $V_{h0} = 0$; *в* – $b_0 = 0{,}0015$ град$^{-1}$, $V_{h0}/V_0 = 0{,}025$; *4* – CO (1,95; 3,7); *5* – H_2O (2,4; 3,7); *6* – CH_3COOH (2,05; 3,7); *7* – B_2H_6 (2,7; 1,6); *8* – C_2H_5OH (3,25; 1,6) (в скобках указаны соответственно значения $T_{кр}/T$ и $H_h/k_Б T_{кр}$, графики *4–8* отвечают $b_0 = 0$, $V_{h0} = 0$); для графиков 1, *в*, 2, *в*, 3, *в* приведены аппроксимирующие прямые в диапазоне температур от $T_{пл}$ до $T_{кр}$)

ного механизма составляет около 60%, а ангармонический дает около 40%. Заметим, что в кристалле вклад дырочного механизма, по-видимому, мал из-за существенно большего значения энергии активации дырки U_h, которая, как и связанная с ней энергия активации в формуле Андраде для вязкости [7], значительно уменьшается при плавлении кристалла [13, 14].

Оценим теперь объем топологических дырок в δ-окрестности критической точки $V_h^{(\text{кр})} = V_h(T_{\text{кр}} - \delta)$. Из приведенных на рис. 1 графиков для аргона, азота и метана видно, что $V_h^{(\text{кр})}/V_{h0} \simeq 25$ или, учитывая оценку V_{h0}, $V_h^{(\text{кр})}/V_0 \sim 0{,}75$ (отметим, что соответствующий вклад ангармонического механизма $b_0(T_{\text{кр}} - T_{\text{пл}})$ составляет для этих веществ $\sim 0{,}15$, т.е. $\sim {}^1/_5$ от дырочного механизма). Эти же оценки можно получить и по-другому. Из графиков на рис. 1 видно, что $\lg(V_h(T_{\text{кр}})/V_h^{(\text{кр})}) \sim 0{,}5$, т.е. $V_h(T_{\text{кр}})/V_h^{(\text{кр})} \sim 3$. Из известного эмпирического факта [7], что $V(T_{\text{кр}})/V_0 \sim 3$ следует, что $V_h(T_{\text{кр}}) \simeq 2V_0$, $V_h^{(\text{кр})} \sim ({}^2/_3)V_0$. Из рис. 1 видно, что соотношения $V_h(T_{\text{кр}})/V_h^{(\text{кр})} \sim 3$ и $V_h^{(\text{кр})}/V_{h0} \sim 30$ (соответственно $(k_{\text{Б}}T_{\text{кр}})^{-1}H_h(T_{\text{кр}}/T_{\text{пл}} - 1) \sim \ln 10 \cdot \lg 30 \simeq 3{,}5$ справедливы для всех приведенных веществ. Следовательно, для всех них справедливы и оценки $V_h^{(\text{кр})} \sim 0{,}75V_0$; $V_{h0} \sim 0{,}03V_0$. Последняя оценка подтверждает правомерность необычного по сравнению с [7, 15] выбора значения V_0. Добавим к этому, что из результатов работы [16], где показано, что в хороших образцах аморфного кремния концентрация оборванных связей составляет $\sim 10^{-5}\%$, вытекает, что отсутствие дальнего порядка само по себе не требует обрыва связей (т.е. появления топологических дырок).

Полученное соотношение $V_h^{(\text{кр})}/V_0 \sim 1$ хорошо согласуется с полученной в [2, 3] зависимостью $Z(T)$. Чтобы показать это, разобьем объем, занимаемый веществом, на ячейки, в каждую из которых входит объем, приходящийся на центральную молекулу и Z половинок объемов, приходящихся на ее соседей (это возможно для простых структур, в которых ближний порядок моделируется ячейкой Вигнера-Зейтца). Поскольку объем такой ячейки определяется структурой ближнего порядка и фиксирован, как и общее число молекул, то число таких ячеек и соответственно объем растут с убыванием Z пропорционально $(1 + Z/2)^{-1}$. Отсюда получим связь между числом ближайших соседей в δ-окрестности критической точки ($Z_{\text{кр}}$) и в точке плавления ($Z_{\text{пл}}$) и соответствующими значениями объемов:

$$(1 + Z_{\text{пл}}/2)/(1 + Z_{\text{кр}}/2) \simeq V(T_{\text{кр}} - \delta)/V_0. \tag{4}$$

Из (4) следует, что полученному в [2] уменьшению Z от 10 до 4 отвечает $V(T_{\text{кр}} - \delta)/V_0 \sim 2$.

Итак, мы пришли к следующей картине. При плавлении кристалла разрушение дальнего порядка приводит к образованию "геометрических" дырок и соответствующему ($\sim 15\%$) увеличению объема. При повышении температуры (или понижении в случае переохлажденных жидкостей) изменение объема сначала определяется выражением (3), где вклады ангармонического и дырочного механизмов сравнимы. По мере удаления от тройной точки вклад ангармонического механизма в соответствии с выражением (1) становится все менее значимым, составляя вблизи критической точки $\sim {}^1/_5$ от дырочного. В δ-окрестности ($\delta \sim 0{,}05T_{\text{кр}}$) критической точки топологический ближний порядок разрушается и затем осуществляется переход в газообразное состояние, где молекулы не слипаются, а сталкиваются и разлетаются и где теряют смысл понятия "число ближайших соседей" и "топологическая дырка".

Модель топологических дырок хорошо описывает температурные изменения теплоты парообразования $R(T)$, теплоемкости $C_p(T)$ и скорости звука $c(T)$. Она дает простое объяснение наблюдающемуся уменьшению теплоты парообразования по мере приближения к критической точке. Эта энергия пропорциональна энергии отрыва молекулы от поверхности жидкости, которая в свою очередь пропорциональна числу обрываемых при этом связей. Последнее составляет $\sim Z$, т.е. уменьшается по мере приближения к критической точке. И действительно, наблюдавшееся в [2] в

аргоне уменьшение Z в 2,5 раза в диапазоне от $T_{пл} = 84$ К до $T_{кр} - \delta \simeq 145$ К хорошо согласуется с уменьшением приблизительно во столько же раз теплоты парообразования [9]. Связанный с возникновением топологических дырок вклад в теплоемкость согласно (1) составляет

$$\Delta C_p(T) \simeq (H_h/v_{h0})(\partial V/\partial T)_p \simeq$$

$$\simeq k_Б \frac{V_0}{v_{h0}} \left(\frac{H_h}{k_Б T_{кр}}\right)^2 \frac{V(T) - V_p}{V_0} \left(\frac{T_{кр}}{T}\right)^2. \qquad (5)$$

Ниже приведено сравнение ΔC_p, полученного из (5) для аргона при $H_h/k_Б T_{кр} = 3{,}7$ (см. рис. 1) и экспериментальных данных [9]. $\Delta C_p^э = C_p(T) - C_p(T_{пл})$. Видно, что выражение (5) неплохо описывает ~100%-ное увеличение C_p.

T (К)	90	100	110	120	130	140	145
$\Delta C_p^{(э)}$	0,05	0,13	0,225	0,365	0,61	1,0	1,47
$\Delta C_p^{(т)}$	0,16	0,36	0,53	0,69	0,89	1,2	1,4

При попытках объяснения изменения скорости звука с температурой наибольшей популярностью пользуется модель однородно расширяющейся жидкости [15, 17], применимость которой вдали от критической точки, в свете вышеизложенного, весьма сомнительна. Попытаемся описать эти явления с помощью развитой выше дырочной модели жидкости.

Температурная зависимость скорости звука (сжимаемости) в жидкости в довольно широком диапазоне температур описывается эмпирическим правилом Рао [17, 18]:

$$\frac{1}{c}\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_p \Big/ \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\alpha, \qquad (6)$$

где c – скорость звука при температуре T, V – объем жидкости при той же температуре, α – постоянная, равная ~3 для широкого круга жидкостей [17, 18] (но для азота, кислорода и воды $\alpha \simeq 2$).

Считая, что зависимость $c(T)$, как и $V(T)$, по крайней мере вдали от тройной точки, определяется главным образом концентрацией топологических дырок $\varphi_h(T) \simeq V_h/(V_0 + V_h) \simeq (V - V_0)/V$, ($V_h(T)$ определяется формулой (2)), в соответствии с (6) полагаем:

$$c/c_0 = (V_0/V)^\alpha \simeq (1 - \varphi_h)^\alpha, \qquad (7)$$

где c_0 – скорость звука в жидкости при $T = T_{пл}$. Для выяснения физического смысла правила Рао и величины α представим жидкость как двухфазную среду, состоящую из молекул и дырок. Тогда

$$c/c_0 \simeq \{(1 - \varphi_h)[1 + (\tilde{\beta}_h - 1)\varphi_h]\}^{-1/2}, \qquad (8)$$

где $\tilde{\beta}_h = \beta_h/\beta_0$; β_h, β_0 – адиабатические сжимаемости соответственно квазичастиц-дырок (некая эффективная величина) и молекул (т.е. среды в точке плавления, где концентрация дырок пренебрежимо мала). Подставляя (8) в (6) и пренебрегая $\partial\tilde{\beta}_h/\partial T$ и членами $\sim(\tilde{\beta}_h \varphi)^2$, получим

$$\alpha \simeq (\tilde{\beta}_h/2 - 1). \qquad (9)$$

Иными словами, физическая сущность эмпирического правила Рао (6) в рамках описанной нами модели заключается в неизменности в основном расположения молекул в пределах ближнего порядка, что определяет слабую зависимость величины β_h от температуры по сравнению с зависимостью $\varphi_h(T)$.

На рис. 2, *а* приведены экспериментальные зависимости $c(T)$ вдоль кривой насыщения $p_н(T)$ для различных веществ [8, 18, 19]. На примере метана показано, что

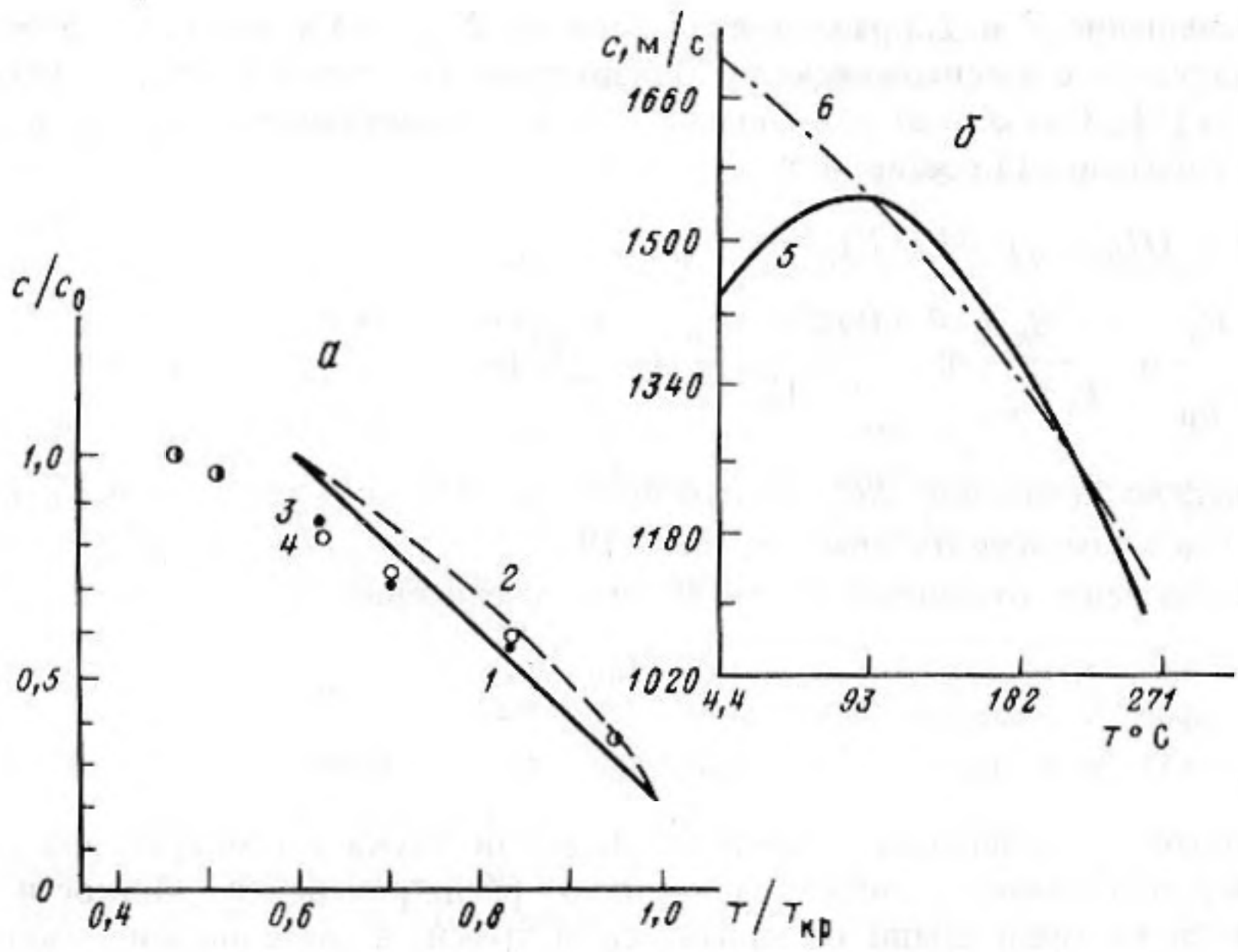

Рис. 2. Изменение скорости звука с температурой: *а* – *1* – нормальные органические жидкости (n-C_6H_{14}; $C_3H_6O_2$; $C_4H_8O_2$; CCL_4; C_6H_6; $C_6H_{12}O_2$ [18]; *2* – спирты (метиловый, этиловый, пропиловый, бутиловый, изобутиловый) [18]; *3* – метан [8]; *4* – теоретические значения для метана (при $\alpha = 3$) согласно формуле (7); *б* – *5* – вода [19]; *6* – теоретическое значение для воды (при $\alpha = 2$) согласно формуле (7)

выражение (7) хорошо описывает экспериментальные результаты. У нас, к сожалению, нет данных одновременно по $V(T)$ и $c(T)$ в широком диапазоне температур вплоть до $T_{кр}$ (а желательно еще и данных о b_0) для других веществ. Однако, как видно из рис. 1 и 2, *а*, приведенные на них графики близки для целого ряда веществ. Поэтому мы предполагаем, что выражение (7) справедливо не только для метана.

Выражения (1) и (7) или (8), в основе которых лежит модель топологических дырок, дают правильный знак "структурно чувствительной" величины $(\partial c/\partial T)_p \simeq -c\alpha(\partial\varphi_n/\partial T)_p < 0$, что с трудом удается получить в рамках других моделей [15]. Отсюда вытекает объяснение инверсии знака $(\partial c/\partial T)$, наступающей при достаточно высокой температуре. В рамках описанной в работе модели, где качественным отличием конденсированной среды является "слипшееся" состояние молекул, инверсия знака величины $(\partial c/\partial T)_p$ связана с разрушением ближнего порядка в окрестности критической точки и переходом в газообразное состояние, характеризующееся положительным знаком этой производной. Что касается величины

$$c^{-1}(\partial c/\partial T)_V = c^{-1}(\partial c/\partial T)_p + c^{-1}(\partial c/\partial P)_T(\partial p/\partial T)_V, \tag{10}$$

то инверсия ее знака связана с ростом с температурой второго положительного слагаемого. Взяв, например, экспериментальные значения для этилового спирта $c^{-1}(\partial c/\partial p) \sim 5\cdot 10^{-4}$ ат$^{-1}$ [18], $c^{-1}(\partial c/\partial T)_p \sim 3\cdot 10^{-3}$ град$^{-1}$ и $(\partial p/\partial T)_V$ из [18], получим, что точка инверсии знака величины, определяемой формулой (10), происходит вблизи 140 °C, что соответствует экспериментальным данным [18]. Заметим, что чем больше $(\partial p/\partial T)_V$ (т.е. чем больше плотность), тем при более низких температурах происходит изменение знака производной $(\partial c/\partial T)_V$ и тем меньше глубина минимума. Все эти результаты согласуются с приведенными в [18] экспериментальными данными.

Как видно из рис. 1 и 2, *б*, описанная дырочная модель, по-видимому, применима даже к воде. При этом интерпретация рис. 2, *б* в области $T \lesssim 100$ °C сводится

к наличию $\partial c_0/\partial T \sim 1$ м/с град, что связано, как мы полагаем, с какими-то структурными перестройками типа упоминаемых в [15].

Таким образом, простая дырочная модель, в основе которой лежит приближение парного межмолекулярного взаимодействия с достаточно сильным притяжением, обусловливающим слипание молекул, дает довольно хорошее описание ряда температурных зависимостей в жидкости, совокупность которых трудно объяснить в рамках других известных моделей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cernuschi F., Eyring H.* An Elementary Theory of the Liquid State // J. Chem. Phys. 1939. V. 7. № 7. P. 547–551.
2. *Eisenstein A., Gingrich N.S.* Diffraction of X-rays by Argon in Liquid, Vapor, and Critical Regions // Phys. Rev. 1942. V. 62. № 5–6. P. 261–270.
3. *Скрышевский А.Ф.* Структурный анализ жидкостей. М.: Высш. шк., 1971. С. 256.
4. *Mueller Ch.R., Stupegia D.C.* Lattice Vacancy Theory of the Liquid State // J. Chem. Phys. 1957. V. 26. P. 1522–1525.
5. *Бернал Дж., Кинг С.* Экспериментальное моделирование простых жидкостей // Физика простых жидкостей. М.: Мир, 1971. С. 116–135.
6. *Займан Дж.* Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1974. С. 472.
7. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. С. 426.
8. Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. Кикоина И.К. М.: Атомиздат, 1976. С. 1006.
9. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. С. 720.
10. *Крупский И.Н., Прохватилов А.И., Эренбург А.И.* Рентгеновские исследования структуры и теплового расширения твердого N_2 // ФНТ. 1975. Т. 1. № 3. С. 359–367.
11. *Прохватилов А.И., Исакина А.П.* Параметры решетки, коэффициенты теплового расширения и плотность вакансий в твердом CH_4 // ФНТ. 1983. Т. 9. № 4. С. 419–427.
12. *Peterson O.G., Batchelder D.N., Simons R.O.* Measurements of X-ray lattice constants thermal expansivity and isotermal compressibility of argon crystals // Chem. Phys. 1976. V. 12. № 1. P. 139–151.
13. *Немилов С.В.* Валентно-конфигурационная теория вязкого течения переохлажденных стеклообразующих жидкостей и ее экспериментальное обоснование // Физика и химия стекла. 1978. Т. 4. № 2. С. 129–148.
14. *Липкин А.И.* Сдвиговая модель плавления и вязкости: Препринт № 27. М.: ИОФАН, 1989. С. 33.
15. *Михайлов И.Г., Соловьев В.А., Сырников Ю.П.* Основы молекулярной акустики. М.: Наука, 1964. С. 514.
16. *Knights J.S., Biegelsen D.K.* Optically induced electron spin resonance in doped amorphous silicon // Solid State Commun. 1977. V. 22. № 2. P. 133–137.
17. *Кудрявцев Б.Б.* Правило Рао и его обоснование. Обзор // Акуст. журн. 1956. Т. 2. № 4. С. 331–340.
18. *Ноздрев В.Ф.* Применение ультраакустики в молекулярной физике. М.: Физматгиз, 1958. С. 456.
19. *Landolt-Börnstein.* Numerical data and functional relations in science and technology // New Series. Gr 2/5; 4/4. Berlin: Heidelberg. N.Y.: 1967.

Институт общей физики
Российской Академии наук

Поступила в редакцию
03.05.89
После исправления
17.05.91

A.I. Lipkin

HOLE MECHANISM OF A TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE SOUND VELOCITY AND VOLUME IN A LIQUID

It is shown that a simple model of "topological" holes based on an assumption that there is a close topological order in a liquid describes, very well the temperature changes of a volume, thermal capacity, evaporation heat and sound velocity in liquids. Such assumption allows to consider a number of close neighbours of a liquid molecule and a "topological" hole as a place that is not occupied by a molecule. Evaluations of activation energy of the "topological holes" ($\sim 1-4kT_{cr}$) and their concentration near the melting point ($\sim$50%) are obtained on a basis of known experimental data. The volume alteration ($\sim$15%) due to melting of simple substances is explained by an appearance of small "geometrical" holes (cavities) arising due to geometrical distortions of a local quasi-lattice in the process of the crystal melting. A comparison of contributions to thermal expansion by an unharmonic effect and by the described "topological" holes mechanism is conducted. It follows out of this analysis that even near the melting point the unharmonic effect contribution is only $\sim$40%. A transfer scheme from a crystalline state to gaseous through liquid is discussed.