

УДК 534.286.2

О ПОГЛОЩЕНИИ ЗВУКА ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

В. И. Романов, В. А. Соловьев

Вычисляется коэффициент поглощения звуковой волны за счет взаимодействия с флюктуациями плотности в окрестности критической точки. В разложении свободной энергии по степеням отклонения плотности от среднего значения методом самосогласованного поля учитывается член четвертого порядка. Показано, что характерное время затухания флюктуационных волн в основном определяется тепловой волной.

Вблизи критической точки в ряде экспериментов (см., например, работы [1, 2]) наблюдалось увеличение поглощения звука. Одна из возможных причин этого явления заключается в аномальном возрастании флюктуаций плотности при $T \rightarrow T_k$. Взаимодействие звуковой волны с флюктуациями было рассмотрено в ряде работ [3—6]. В частности, работы [3, 4] посвящены критическим флюктуациям плотности. Однако расчет, проведенный в работах [3, 4], относится только к случаю, когда флюктуации плотности и связанные с ними добавки в термодинамические функции малы. В критической точке мы имеем дело как раз с обратным явлением, и поэтому такое рассмотрение не вполне законно.

В настоящей работе вычисляется коэффициент поглощения звука без предположения о малости флюктуаций. Характерные времена затухания флюктуационных волн определяются в гидродинамическом приближении из решения дисперсионного уравнения. Полученные результаты дают возможность утверждать, что флюктуационный механизм составляет значительную часть в общей величине поглощения звука.

Процесс поглощения звука, связанный с флюктуациями, можно представить себе следующим образом. Изменение плотности ρ и температуры T в звуковой волне вызывает периодическое изменение равновесного уровня флюктуаций плотности. Новое равновесное значение достигается не мгновенно, а с некоторым запаздыванием. Поскольку с флюктуациями связано добавочное давление p и дополнительная внутренняя энергия U , то адиабатический модуль сжатия становится комплексным, т. е. должна появиться дисперсия и поглощение звука.

Для учета влияния флюктуаций на распространение звука следует включить в систему акустических уравнений, во-первых, выражения для термодинамических функций, учитывающие неоднородное распределение плотности, и, во-вторых, уравнения, описывающие изменение средних флюктуаций во времени.

Удельная свободная энергия «в точке» связана с отклонениями плотности от средней $\delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \rho_0$ разложением [7]

$$F = F_0 + \delta F = F_0 + \frac{1}{2} a (\delta\rho)^2 + \frac{1}{2} b (\nabla\rho)^2 + \dots, \quad (1)$$

где F_0 — среднее значение свободной энергии, постоянное вдоль тела,

$a = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T$, $b = \frac{l^2 RT}{6\rho M}$, M — молекулярный вес, l — так называемый радиус ближней корреляции Орнштейна — Цернике [8] (см. также работу [4]).

Если ограничиться написанными здесь членами и разложить $\delta\rho(\mathbf{r})$ в спектр Фурье, то для свободной энергии всего объема мы получаем выражение:

$$\int (F - F_0) dV = \frac{V}{2} \sum_{\mathbf{f}} (a + bf^2) \rho_{\mathbf{f}}^2. \quad (2)$$

Отсюда нетрудно найти величину среднего квадрата амплитуды f -компоненты флуктуаций

$$\overline{\rho_{\mathbf{f}}^2} = \frac{kT}{V(a + bf^2)}. \quad (3)$$

Если продифференцировать выражение (2), то мы получим уравнение состояния

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = p_0 + \frac{V\rho^2}{2M} \sum_{\mathbf{f}} \left[\frac{\partial}{\partial \rho} (a\rho^2 + b\rho^2 f^2) \right] \left(\frac{\rho_{\mathbf{f}}}{\rho} \right)^2, \quad (4)$$

связывающее среднее давление в объеме со средней неоднородностью плотности. Отсюда получаем выражения для изотермического модуля и температурного коэффициента давления:

$$K_T = \rho \frac{\partial p}{\partial \rho} - \frac{kT}{4\pi^2 \rho^2} \int_0^{f_m} \frac{\left[\frac{\partial}{\partial \rho} (a\rho^2 + b\rho^2 f^2) \right]^2}{[a + bf^2]^2} f^2 df, \quad (5)$$

$$p_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho - \frac{kT^2}{4\pi^2 \rho^3} \int_0^{f_m} \frac{\left\{ \frac{\partial}{\partial \rho} (a\rho^2 + b\rho^2 f^2) \right\} \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{a\rho^2 + b\rho^2 f^2}{T} \right) \right\}}{(a + bf^2)^2} f^2 df.$$

Совершенно аналогично вычисляются внутренняя энергия U и флуктуационная теплоемкость ΔC_v :

$$U = - T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \cdot \frac{\int F dV}{T} \right)_\rho = U_0 - \frac{VT^2}{2} \sum_{\mathbf{f}} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{a + bf^2}{T} \right) \right] \rho_{\mathbf{f}}^2,$$

$$\Delta C_v = \frac{kT^4 V}{4\pi^2} \int_0^{f_m} \frac{f^2 df}{(a + bf^2)^2} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{a + bf^2}{T} \right) \right]. \quad (6)$$

В формулах (5) и (6) мы от суммы перешли к интегралу с использованием дебаевского распределения по волновым числам.

Если таким способом вычислять теплоемкость C_v в критической точке, то она обращается в бесконечность как $(T - T_K)^{-1/2}$. Такое поведение C_v возникло из-за того, что при $T \rightarrow T_K$ длинноволновые флуктуации плотности неограниченно растут. В действительности при конечных значениях плотности флуктуации не могут стать бесконечными. Для учета этого, согласно работе [9], можно сохранить в разложении (1) следующий член $\frac{1}{24} m \delta\rho^4$, где $m = \frac{\partial^4 F}{\partial \rho^4} \approx \frac{1}{\rho} \frac{\partial^3 p}{\partial \rho^3}$ (вблизи критической точки). Вероятность флуктуации $\delta\rho(\mathbf{r})$ в этом случае будет

$$w \sim \exp \left[- \int \left(a\delta\rho^2 + b(\nabla\rho)^2 + \frac{m}{12} \delta\rho^4 \right) dV / 2kT \right]. \quad (7)$$

При такой функции распределения определить строго средний уровень флюктуаций затруднительно, и мы ограничимся поэтому полуколичественными оценками.

Будем по-прежнему разлагать неоднородность $\delta\rho(\mathbf{r})$ в спектр Фурье. При вычислении вклада в свободную энергию какой-либо компоненты флюктуационного спектра необходимо оценить ее взаимодействие со всеми остальными флюктуациями. В качестве первого приближения заменим амплитуды других компонент $\rho_{f'}$ ($f' \neq f$) их средними значениями. Тогда распределение плотности при заданном значении ρ_f будет

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho + \Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho_0 + \rho_f e^{i(\mathbf{f}\cdot\mathbf{r})} \pm \sqrt{\overline{\delta\rho^2}}, \quad (8)$$

где $\overline{\delta\rho^2} = \sum_{f' \neq f} \overline{\rho_{f'}^2} \approx \sum_f \overline{\rho_f^2}$. Вклад неоднородности в свободную энергию элемента объема, вносимый членом четвертого порядка, равен

$$\frac{1}{24} m |\rho_f e^{i(\mathbf{f}\cdot\mathbf{r})} \pm \sqrt{\overline{\delta\rho^2}}|^4 = \frac{m}{24} (\overline{\delta\rho^2})^2 + \frac{m}{4} \overline{\delta\rho^2} \cdot \rho_f^2,$$

где отброшен малый член с ρ_f^4 и члены с нечетными степенями ρ_f и $\sqrt{\overline{\delta\rho^2}}$, исчезающие при интегрировании по объему. Таким образом, вклад флюктуации в свободную энергию системы равен $V \left[\frac{1}{2} (a + bf^2) \rho_f^2 + \frac{m}{4} \overline{\delta\rho^2} \rho_f^2 \right]$

и ее вероятность

$$w \sim \exp \left[-\rho_f^2 V \left(a + bf^2 + \frac{m}{2} \sum_f \overline{\rho_f^2} \right) / 2kT \right]. \quad (9)$$

Отсюда

$$\overline{\rho_f^2} = \frac{kT}{V(a + bf^2 + \psi)}, \quad (10)$$

где $\psi = m/2 \sum_f \overline{\rho_f^2}$.

Для того, чтобы найти величину ψ , умножим обе части равенства (6) на $m/2$, а затем просуммируем по всем f . Переходя от суммы к интегралу, мы получаем окончательно уравнение для определения ψ :

$$\psi = \frac{mkT}{4\pi^2} \int_0^{f_m} \frac{f^2 df}{a + bf^2 + \psi} = \frac{mkT}{4\pi^2 b} \left\{ f_m - \sqrt{\frac{\psi + a}{b}} \operatorname{arctg} \frac{f_m}{\sqrt{(\psi + a)/b}} \right\}. \quad (11)$$

Поправку ψ нужно будет учитывать во всех случаях, когда пренебрежение членом четвертого порядка приводит к расходимости в критической точке.

Решение уравнения (11) в численной форме позволяет найти ΔC_v как функцию a , т. е. от температуры, поскольку в критической области можно считать $a \sim (T - T_c)$. Отсюда флюктуационная теплоемкость ΔC_v имеет вид

$$\Delta C_v = \frac{kT^4 V}{4\pi^2} \left(\frac{\partial a}{\partial T} \frac{1}{T} \right)^2 \int_0^{f_m} \frac{f^2 df}{(a + bf^2 + \psi)^2}. \quad (12)$$

Вычисляя ΔC_v по формуле (12), удастся при разумном выборе параметров l и f_m получить удовлетворительное согласие с экспериментом [9].

Использованный здесь способ самосогласования справедлив только в окрестности критической точки. Это видно хотя бы из того, что при замене всех флюктуаций, кроме данной, их средними значениями, мы рассматриваем возникновение флюктуации ρ_f в неоднородной среде $\rho_0 \pm \sqrt{\overline{\delta\rho^2}}$. При этом мы можем попасть из однофазной системы в двухфазную, где наше

рассмотрение не справедливо. Нетрудно видеть, что пределом применимо-

сти такой модели будет условие $\rho_f - \rho_0 \geq \sqrt{\overline{\delta\rho^2}} = \sqrt{\frac{2\psi}{m}}$, откуда, напри-

мер, для аргона мы получаем, что наше рассмотрение законно при $T - T_k \geq 3 \cdot 10^{-2}$ град.

При изменении внешних условий флюктуации плотности стремятся прийти к новому равновесному значению. Если $\sqrt{\overline{\rho_f^2}}$ — средняя амплитуда флюктуаций с волновым числом f , $\sqrt{\overline{\rho_f^2}}$ — равновесная для данных условий средняя амплитуда, то скорость $\dot{\overline{\rho_f^2}}$ изменения $\overline{\rho_f^2}$ в линейном приближении можно считать пропорциональной разности $\overline{\rho_f^2} - \overline{\rho_f^2}$, т. е.

$$\dot{\overline{\rho_f^2}} = -\frac{1}{\tau_f} (\overline{\rho_f^2} - \overline{\rho_f^2}), \quad (13)$$

где τ_f — время релаксации.

В силу уравнения (13) флюктуационные добавки к величинам K_T , p_T и C_v будут при синусоидальном изменении внешних условий (в звуковой волне) комплексными, т. е. в формулах (5) и (12) появится под интегралом сомножитель $1 / (1 + i\omega\tau_f)$ (ср. [4, 10]). Комплексные выражения для модулей, теплоемкостей и т. д. будут в дальнейшем обозначаться знаком \sim (например, \tilde{K}_T , \tilde{C}_v).

В работе [4] было показано, что объемная вязкость, связанная с \tilde{K}_T , мала даже вблизи критической точки. Что касается p_T , то принимая, например, для аргона $a = 8 \cdot 10^8$, $p_T = 2 \cdot 10^6$, $l = 10 \text{ \AA}$, $b = 10^{-6}$, $f_m = 5 \cdot 10^6$ (там, где не указана размерность, величины выражены в системе CGS), получаем, что флюктуационная добавка в p_T изменяется от $4 \cdot 10^3$ вдали до $5 \cdot 10^4$ в непосредственной окрестности критической точки, что пренебрежимо мало по сравнению с p_T . Таким образом, при вычислении комплексного адиабатического модуля $\tilde{K}_S = \tilde{K}_T + T \tilde{p}_T^2 / \rho \tilde{C}_v$ достаточно учесть флюктуационную часть $\Delta \tilde{C}_v$, которая вблизи критической точки гораздо больше, чем C_v однородной системы.

$$\tilde{K}_S = K_T + \frac{T p_T^2}{\rho} \left\{ C_{v\infty} + \frac{kT^4}{4\pi^2 b^2 \rho} \left(\frac{\partial a}{\partial T} \frac{1}{T} \right)^2 \int_0^{f_m} \frac{f^2 df}{(a + bf^2 + \psi)^2} \frac{1}{(1 + i\omega\tau_f)} \right\}^{-1} \quad (14)$$

Разделяя вещественную и мнимую части $\tilde{K}_S = K_S(\omega) + i\omega\eta(\omega)$, мы приходим к довольно громоздким выражениям для динамического модуля $K(\omega)$ и динамической объемной вязкости $\eta(\omega)$.

Для определения времен релаксации τ_f будем полагать, что затухание флюктуационных волн вплоть до самых высоких частот описывается уравнениями гидродинамики. Полная система гидродинамических уравнений включает уравнение движения, энергии, теплопроводности

$$\begin{aligned} -\Omega^2 \delta\rho + f^2 \delta p + \frac{i\Omega\eta}{\rho} f^2 \delta\rho = 0; \quad T\delta S - C_v \delta T + \frac{T p_T}{\rho^2} \delta\rho = 0; \\ i\Omega T \delta S + \frac{\kappa}{\rho} f^2 \delta T = 0 \end{aligned} \quad (15)$$

и уравнение состояния. В это последнее уравнение необходимо включить члены, учитывающие пространственную дисперсию [4, 10, 11] и поправку на нелинейность, которая вводится так же, как и выше при выводе формулы (12):

$$\delta p - \rho(a + bf^2 + \psi)\delta\rho - p_T \delta T = 0. \quad (16)$$

В формулах (15) и (16) δS , δT , δp и $\delta\rho$ — приращения энтропии, температуры и т. д. в флюктуационной волне, Ω — комплексная частота этой стоячей волны.

Коэффициент вязкости η , теплопроводность κ и теплоемкость C_v , определяющие затухание флюктуационных волн, вообще говоря, зависят от частоты, вследствие взаимодействия данной флюктуационной волны со всеми другими флюктуациями. Однако учесть этот эффект затруднительно, и пока мы будем считать, как это обычно делается [3, 4, 11, 12], что κ , C_v и η не зависят от частоты и имеют такие же значения, как и вдали от критической точки.

Для того, чтобы система имела не нулевое решение, необходимо, чтобы определитель системы был равен нулю. Это приводит к дисперсионному уравнению

$$\Omega^2 = f^2 \rho (a + bf^2 + \psi) + \frac{if^2 T p_T^2 \Omega}{C_v \rho^2 (\Omega_0 + i\Omega)} + \frac{i\Omega \eta}{\rho} f^2, \quad (17)$$

где $\Omega_0 \equiv \kappa f^2 / \rho C_v$.

Поскольку нас интересуют времена релаксации, соответствующие Фурье-гармоникам флюктуаций ρ_f , необходимо решать это уравнение относительно Ω при вещественном f , т. е. мы будем искать решение уравнения (17) в виде волн, затухающих во времени, а не в пространстве.

Относительно Ω это уравнение кубичное и решать его в общем случае затруднительно. Поэтому мы воспользуемся тем, что в интересующей нас окрестности критической точки $a \rightarrow 0$, а член bf^2 существенен только по сравнению с исчезающими при $T \rightarrow T_K$ членами. При этом уравнение решается приближенно и при $T \rightarrow T_K$ мы получаем

$$\Omega_{1,2} \approx \frac{1}{2} \left(\Omega_0 + \frac{\eta f^2}{\rho} \right) \left\{ i \pm \sqrt{\frac{4f^2 \left(\frac{T p_T^2}{\rho^2 C_v} + \frac{\eta}{\rho} \Omega_0 \right)}{\left(\Omega_0 + \frac{\eta f^2}{\rho} \right)^2} - 1} \right\}, \quad (18)$$

$$\Omega_3 \approx i\Omega_0 (a + bf^2 + \psi) \rho \left/ \left(\frac{T p_T^2}{\rho^2 C_v} + \frac{\eta}{\rho} \Omega_0 \right) \right. . \quad (19)$$

Таким образом, каждому ρ_f соответствуют три волны Ω_1 , Ω_2 и Ω_3 . Легко видеть, что волны Ω_1 и Ω_2 — адиабатические со скоростью примерно равной $(T p_T^2 / \rho^2 C_v)^{1/2}$ и Ω_3 — тепловая волна.

Чтобы определить с какими из этих волн в основном связано затухание флюктуаций, можно воспользоваться флюктуационно-диссипационной теоремой, из которой определяется связь Ω , f — компонент флюктуаций плотности $\rho_{\Omega, f}^2$ с диссипативными свойствами системы при внешнем воздействии на нее [12, 13]. Если проинтегрировать $\rho_{\Omega, f}^2$ по всем Ω с использованием теоремы о вычетах, то получим $\bar{\rho}_f^2$ в виде суммы членов, связанных с волнами Ω_1 , Ω_2 и Ω_3 . Анализ полученных решений показывает, что связанный с волной Ω_3 вклад в $\bar{\rho}_f^2$ примерно в 10^2 — 10^3 раз превышает вклад двух других волн, т. е. вблизи критической точки затухание флюктуационных волн в основном связано с тепловой волной Ω_3 с временем релаксации

$$\tau_f = \left(\frac{T p_T^2}{\rho^2 C_v} + \frac{\eta}{\rho} \Omega_0 \right) / [\Omega_0 \rho (a + bf^2 + \psi)]. \quad (20)$$

Максимальный вклад в значение интеграла в (14) дает та область значений f , при которой $bf^2 \sim \psi + a$. Поэтому можно приближенно заменить релаксационный спектр одним временем релаксации τ , соответствующим

$$f = \sqrt{\frac{a + \psi}{b}} \quad \text{Для аргона } \tau \text{ изменяется от } 3 \cdot 10^{-9} \text{ при } T - T_K \sim 10 \text{ град}$$

до $1,5 \cdot 10^{-7}$ при $T \sim T_K$. Отсюда следует, что релаксационная область по мере приближения к критической точке сдвигается в сторону низких час-

тот и при T , близких к T_k лежит примерно при $5 \cdot 10^5$ гц. Сравнение величины поглощения на длину волны $\alpha \lambda$ для аргона как функции $\frac{T - T_k}{T_k}$

с экспериментальными значениями для ксенона [1], пересчитанными на аргон по закону соответственных состояний, показывает, что теоретические значения в 2—3 раза меньше экспериментальных, но имеют тот же характер зависимости от $T - T_k$. Причина такого расхождения, помимо не очень надежного способа пересчета, заключается в том, что в действительности в формуле (20) необходимо учесть флюктуационную добавку к вязкости, которая не мала. Кроме того, здесь существенны и другие механизмы затухания, такие как выпрямление [14] и рассеяние.

Относительно частотной зависимости $\tilde{K}_S(\omega)$ еще интересно отметить, что, как следует из работы [5], в диапазоне частот

$$\frac{\eta}{\rho^2(a + \psi)} \ll \omega \ll \frac{2\rho}{\eta} [b^2 f_m^4 - (a + \psi)^2]^{1/2}$$

коэффициент поглощения α ведет себя как $\omega^{1/2}$. Численные оценки показывают, что вблизи T_k эта область частот лежит в экспериментально измеряемом интервале $10^8 - 10^9 \gg \omega \gg 10^4 - 10^5$, в то время, как вдали от критической точки она чрезвычайно узка и практически не достижима: $10^8 \ll \omega \ll 10^9$.

Если бы вблизи критической точки были известны из эксперимента значения $\eta(\omega) = \eta(1/\tau)$, то уравнение (20) можно было бы рассматривать как алгебраическое уравнение для определения значений τ .

В заключение нам бы хотелось отметить, что предложенный здесь способ вычисления \tilde{K}_S удобно применять и для бинарных систем, у которых в поведении термодинамических функций наблюдается сильное отклонение от идеальности.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. S. Chynoweth, W. G. Schneider. Ultrasonic propagation in xenon in the region of its critical temperature. J. Chem. Phys., 1952, 20, 1777.
2. M. A. Breaseale. Sound propagation in the critical temperature region of hydrogen chloride. J. Chem. Phys., 1962, 36, 2530—2533.
3. W. Botch, M. Fixman. Sound absorption in gases in the critical region. J. Chem. Phys., 1965, 42, 199.
4. В. П. Романов, В. А. Соловьев. Критические флюктуации плотности и их влияние на поглощение звука. Укр. физ. ж., 1967, 12, 2022—2027.
5. А. П. Леванюк. К феноменологической теории поглощения звука вблизи точек фазового перехода второго рода. Ж. эксперим. и теор. физ., 1966, 49, 1304—1312.
6. M. Fixman. Density, correlation, critical opalescence and the free energy of non-uniform fluids. J. Chem. Phys., 1961, 33, 1357—1362.
7. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Статистическая физика. М., Физматгиз, 1964.
8. А. Мюнстер. Теория флуктуаций. В сб. «Термодинамика необратимых процессов», М., ИЛ, 1962, стр. 36—146.
9. В. П. Романов, В. А. Соловьев. О теплоемкости в критической точке. Тр. II Всесоюзного совещания по физике жидкого состояния, Самарканд, 1966.
10. В. П. Романов, В. А. Соловьев. О поглощении звука в растворах. Акуст. ж., 1965, 11, 1, 84—88.
11. В. В. Владимирский. О влиянии молекулярного взаимодействия на распространение звука и рассеяние света в жидкости. Ж. эксперим. и теор. физ., 1939, 9, 1226—1237.
12. М. Ш. Гитерман, В. М. Канторович. О влиянии пространственной дисперсии на распространение и рассеяние волн вблизи критической точки. Ж. эксперим. и теор. физ., 1964, 47, 2134—2149.
13. С. М. Рытов. Корреляционная теория тепловых шумов в изотропной среде. Ж. эксперим. и теор. физ., 1957, 33, 166—178.
14. И. З. Фишер. О распространении звука в критической точке. Акуст. ж., 1957, 32, 206—207.

Ленинградский государственный университет

Поступила в редакцию
3 ноября 1966 г.