АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XX 1974 Вып. 4

УДК 534.231.1–14

К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ СИЛЬНОВЯЗКИХ ЖИДКОСТЕЙ

Е. Н. Кожевников, И. А. Чабан

Проведено сравнение с нелокальной теорией нового экспериментального материала по распространению сдвиговых волн в органических сильновязких жидкостях и по распространению звуковых и сдвиговых волн в неорганических стеклах. На основании этой теории рассмотрены скачки различных величин в точке стеклования. Обсуждается альтернативная теория Монтроуза и Литовица.

Как известно, аномальное поглощение и дисперсия скорости звуковых и сдвиговых волн в сильновязких жидкостях обладают рядом характерных особенностей (рост коэффициента поглощения на высоких частотах по закону $\sqrt{\Omega}$ (Ω – частота), большая ширина дисперсионной области и др.), которые не поддаются объяснению в рамках релаксационной теории с одним или двумя временами релаксации. В работах [1, 2] была предложена нелокальная теория распространения волн в сильновязких жидкостях, базирующаяся на модели сильновязкой жидкости как двухфазной среды – неупорядоченной жидкости с помещенными в нее упорядоченными областями. Теория исходит из того, что при каждой температуре степень порядка упорядоченных областей определяется давлением и сдвиговыми напряжениями; при изменении давления и сдвиговых напряжений равновесное значение упорядоченности нарушается и восстанавливается диффузионным путем через границы упорядоченных областей. Запаздывание такого выравнивания от давления или сдвигового напряжения и приводит к аномальному поглощению и дисперсии волн. Выполненное в работах [1–5] сравнение экспериментальных данных с нелокальной теорией показало хорошее совпадение теоретических данных с опытом для ряда сильновязких жидкостей.

В настоящей статье мы приведем сравнение с нелокальной теорией нового экспериментального материала, появившегося за последнее время в печати, а именно данных по распространению сдвиговых волн в органических сильновязких жидкостях [6–9] и данных по распространению звуковых и сдвиговых волн в неорганических сильновязких жидкостях (расплавленных стеклах) [10, 11]. Кроме того, поскольку нелокальная теория позволяет дать физическую картину стеклования (все рассмотренные жидкости с данным типом акустических аномалий являются стеклующимися), приведем сравнение с экспериментальными данными также и скачков различных физических величин в точке стеклования. В настоящей работе такое сравнение произведено для глицерина и для B_2O_3. Как данные по акустическому поведению, так и данные по скачкам в точке стеклования согласуются с картиной двухфазной среды и с нелокальной теорией. В статье также обсуждается альтернативная теория, предложенная Монтроузом и Литовицем.

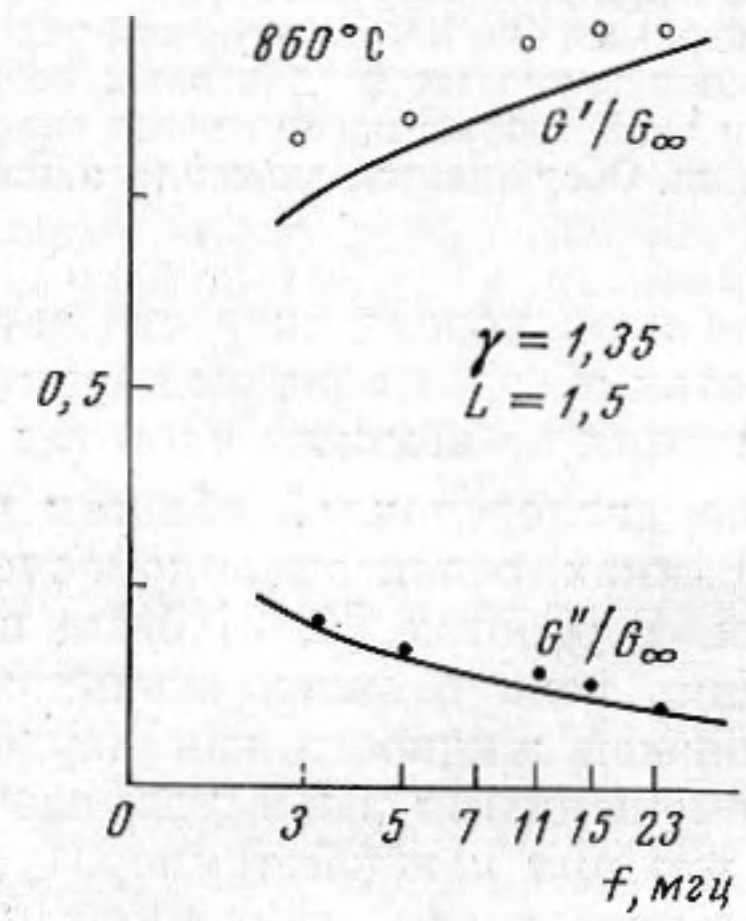
Начнем с работ [6–8], содержащих экспериментальный материал по сдвиговым волнам в 25 органических сильновязких жидкостях. В этих работах измерялся комплексный импеданц этих жидкостей при различных температурах, позволяющих пройти значительный диапазон вязко-

стей. Оказалось, что для 22 из исследованных жидкостей данные эксперимента хорошо описываются одной и той же эмпирической формулой для комплексного модуля сдвига каждой жидкости

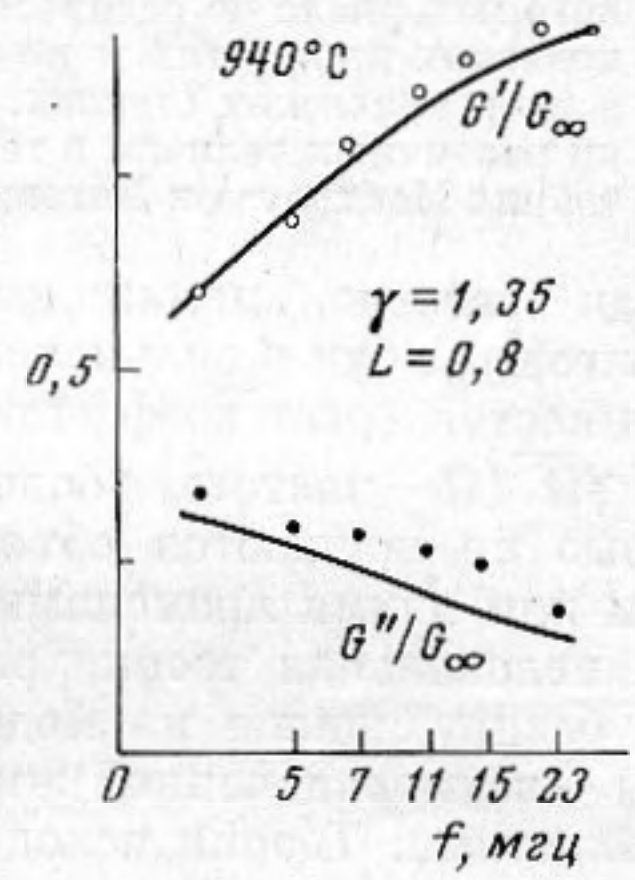
$$(1)\qquad \frac{1}{G^*}=\frac{1}{G_\infty}\left[1+\frac{1}{i\Omega\tau_{\text{м}}}+\frac{2K}{\sqrt{i\Omega\tau_{\text{м}}}}\right].$$

Здесь $\tau_{\text{м}}$ — максвелловское время релаксации η/G_∞, η — сдвиговая вязкость, G_∞ — предельный модуль сдвига на высоких частотах, K — эмпирический коэффициент, оказавшийся для этих 22 жидкостей равным единице. Для остальных трех исследованных жидкостей справедлива та же эмпирическая формула, но с другими значениями коэффициента K.

Эти результаты можно считать согласующимися с нелокальной теорией распространения волн в сильновязких жидкостях, так как эмпири-



Фиг. 1



Фиг. 2

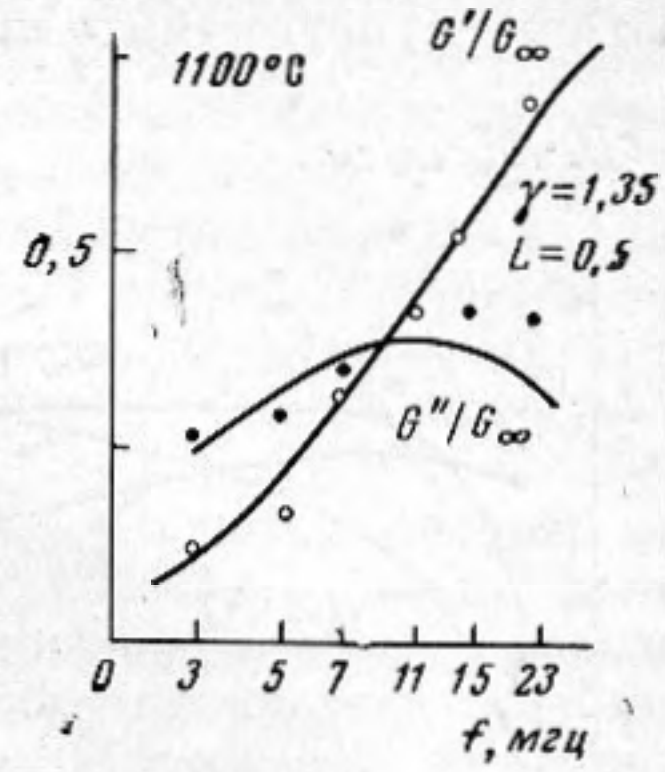
ческая формула (1) является аппроксимацией соответственной формулы нелокальной теории (формулы (17) работы [2]) для сравнительно высокочастотной области. Действительно, подставляя в формулу (17) работы [2] вместо универсальной функции нелокальной теории $F(\Omega\tau)$ ее высокочастотную асимптотику $\frac{3\sqrt{2}}{4}\cdot\frac{1}{\sqrt{i\Omega\tau}}$, приходим как раз к формуле (1), причем коэффициент K оказывается равным

$$(2)\qquad K=3\sqrt{2}/8(G_\infty/G_0-1)\sqrt{\tau_{\text{м}}/\tau}.$$

Здесь G_0 — значение сдвигового модуля при $\Omega\tau\to 0$, τ — характерное время диффузного процесса. При малых $\Omega\tau$ имеется существенное расхождение между нелокальной теорией и формулой (1). Соответственное расхождение между экспериментом и формулой (1) было действительно обнаружено при использовании усовершенствованной техники эксперимента в работе [9], в которой приведены результаты измерений мнимой и действительной частей комплексного импеданца в 6 жидкостях из 25, исследованных в работах [6—8]. Результаты измерений для четырех жидкостей хорошо ложатся на кривые нелокальной теории. Поскольку данные о G_0 и τ отсутствуют, то при сравнении с нелокальной теорией параметры $\alpha=G_\infty/G_0-1$ и $\gamma=\sqrt{\tau_M/\tau}$ подбирались нами так, чтобы получить наилучшее согласие с экспериментом. Заметим, однако, что для двух жидкостей (сквалена и три-β-хлорэтилфосфата) эксперимент дает высокочастотную асимптотику обратного модуля сдвига и коэффициента

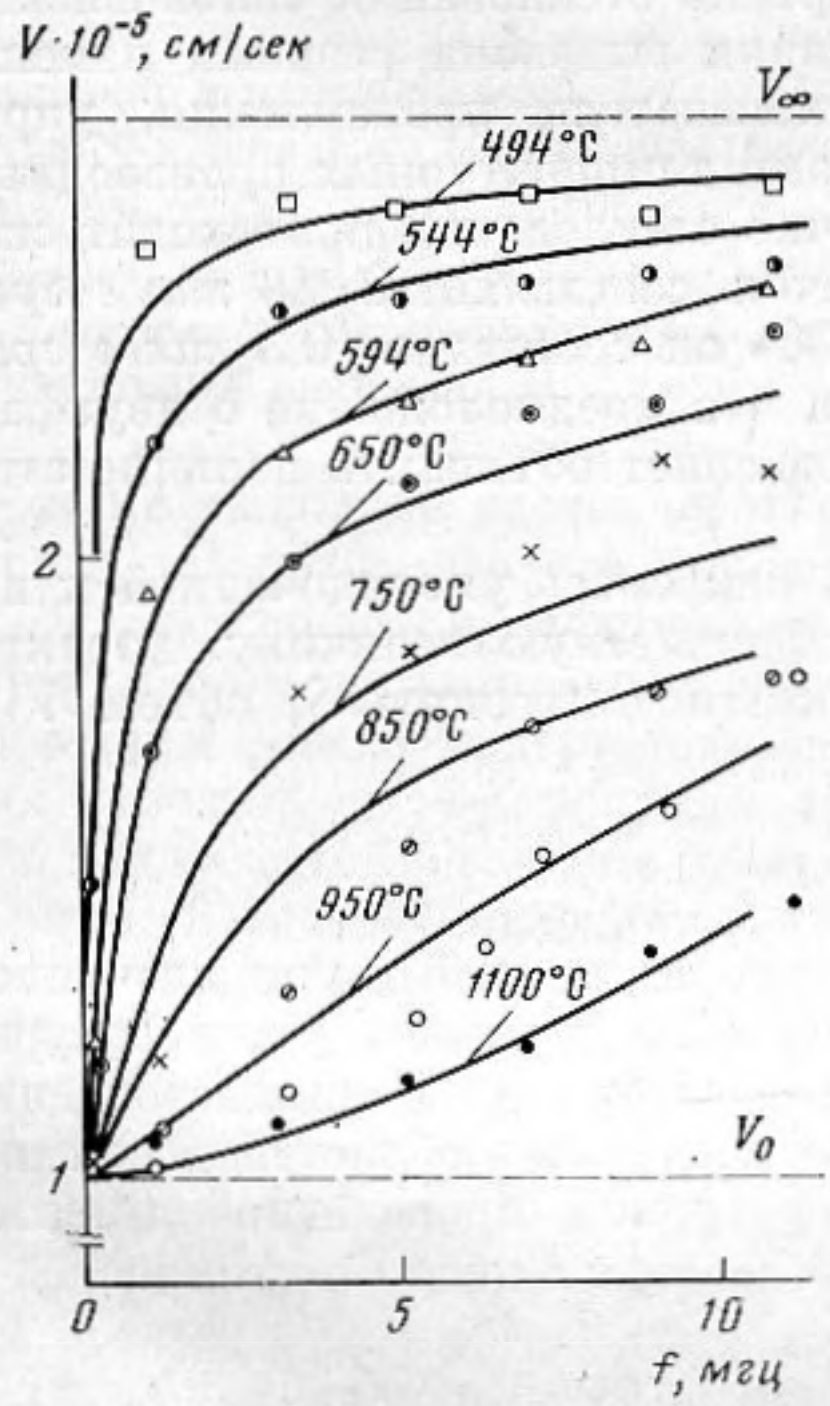
поглощения, отнесенного к частоте, несколько отличную от той, которая дается нелокальной теорией: $\Omega^{-0,6}$ и $\Omega^{-0,4}$ соответственно вместо $\Omega^{-0,5}$.

Перейдем к анализу данных по акустическому поведению неорганических расплавленных стекол. В работе [10] приведены экспериментальные данные для отношений действительной и мнимой частей комплексного модуля сдвига к предельному высокочастотному модулю сдвига G'/G_0 и G''/G_∞ для расплавленного стекла $Na_2O \cdot SiO_2 \cdot B_2O_3$ при разных температурах и частотах. Так как и в этих экспериментах нет данных по модулю сдвига при нулевой частоте и по низкочастотному поглощению, в нелокальной теории снова остаются те же два свободных параметра L и γ, которые и подбирались так, чтобы получить наилучшее согласие с экспериментом. Теоретические кривые, полученные при таком подборе из формулы (17) работы [2], изображены сплошными линиями вместе с экспериментальными точками на фиг. 1—3. Значение параметра γ было выбрано равным 1,35 для всех температур. Значения параметра L, дающие наилучшее согласие с экспериментом, оказались различными, убывающими с повышением температуры, что отражает температурную зависимость предельных модулей. (Эти значения L приведены на фиг. 1—3.) Как видно из сравнения теоретических и экспериментальных данных, нелокальная теория и здесь согласуется с опытом.

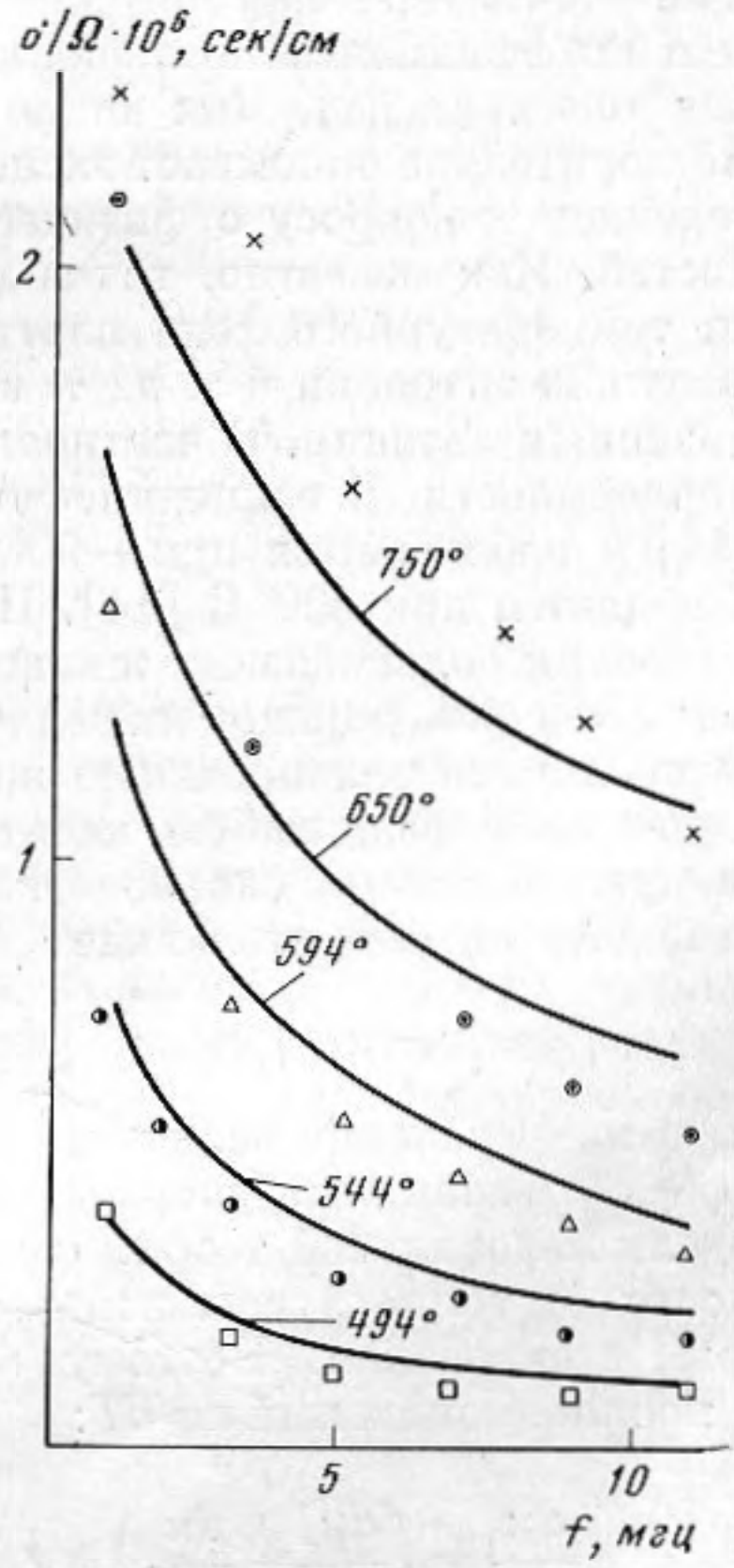


Фиг. 3

В работе [11] приводятся экспериментальные данные по измерениям скорости и коэффициента поглощения звуковых волн в расплавленном

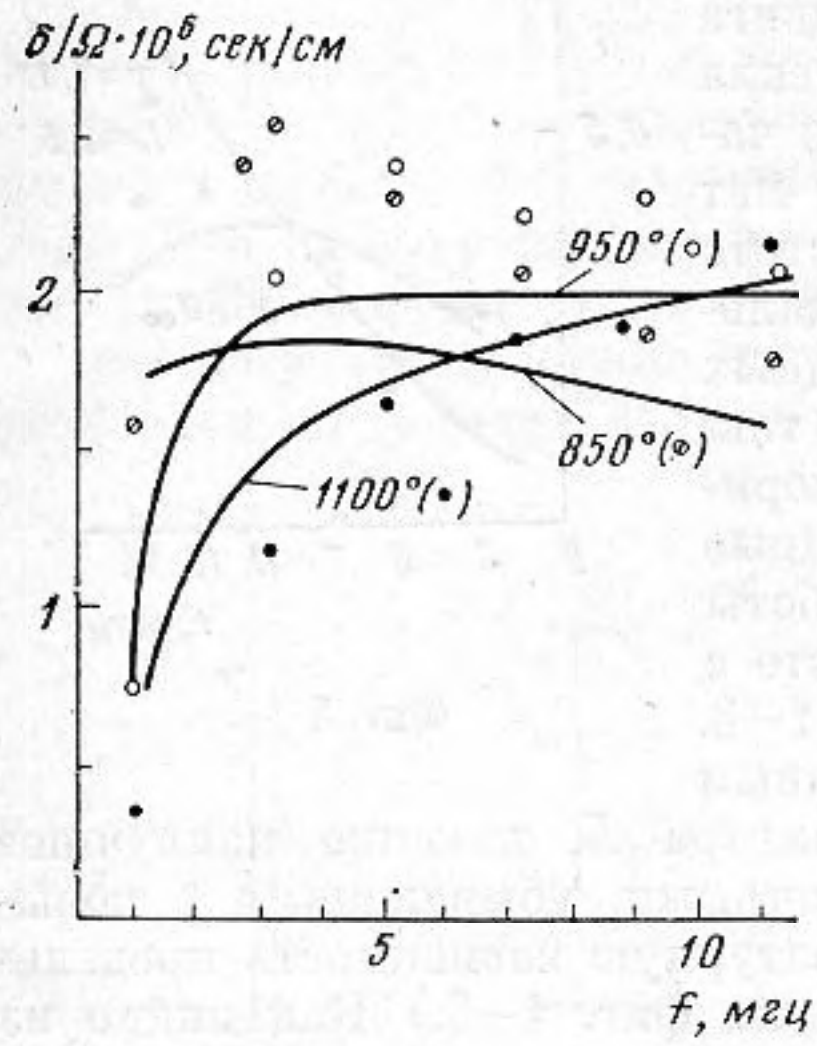


Фиг. 4



Фиг. 5

B_2O_3 в интервале температур 500—1100° С и интервале частот 1—11 *мгц*. Значения сдвиговой вязкости и плотности даны в работе [12]. Так как для расплавленных стекол в отличие от органических сильновязких жидкостей модуль сдвига составляет по порядку всего около 0,1 от модуля объемной упругости, то при применении нелокальной теории можно пользоваться ее простейшим вариантом, не учитывающим сдвиговых напряжений, а именно формулой (11) работы [2]. Ввиду отсутствия низкочастотных измерений, данных для полного сравнения с нелокальной теорией оказывается недостаточно, и один параметр — отношение коэффициентов объемной и сдвиговой вязкости η'/η — остается свободным. Мы предположили, что как и для органических сильновязких жидкостей эта величина не зависит от температуры и подобрали эту величину так, чтобы получить наилучшее согласие с экспериментом. Оказалось, что наилучшее согласие имеет место при $\eta'/\eta=11$. Ввиду отсутствия соответственных данных пришлось также пренебречь изменением предельного высокочастотного значения скорости звука с температурой и пользоваться во всем температурном интервале значением $2{,}7\cdot10^5$ *см/сек*, измеренным на низких температурах. На фиг. 4—6 даны экспериментальные (точки) и теоретические (линии) частотные зависимости скорости v и коэффициента поглощения, отнесенного к частоте δ/Ω, при различных температурах. Как видно из этих фигур, нелокальная теория удовлетворительно описывает эксперимент.



Фиг. 6

Перейдем к вопросу о физической картине стеклования сильновязких жидкостей. Как известно, точка стеклования выделена резкими изменениями температурного хода плотности, показателя преломления, упругих модулей, энтропии и т. д., т. е. скачками температурных производных от указанных величин. В частности, в точке стеклования происходит скачок теплоемкости. В глицерине этот скачок составляет 0,216 *кал/г·град* [13, 14] и наблюдается при —90° С. В B_2O_3 он составляет 0,3 *кал/г·град* и наблюдается при 300° С [14]. Покажем, что предположение о двухфазном строении сильновязких жидкостей позволяет объяснить наличие этих скачков и оценить порядок их величины.

Рассматривая сильновязкую жидкость как смесь упорядоченной и неупорядоченной фаз, любую аддитивную физическую величину, характеризующую состояние сильновязкой жидкости (энтропию S, объем V и т. д.), можно представить в виде

$$\varkappa=(\varkappa_2-\varkappa_1)\varphi+\varkappa_1,$$

где $\varkappa_1$ и $\varkappa_2$ — значения величины $\varkappa$ для неупорядоченной и упорядоченной фаз, φ — объемная доля упорядоченной фазы, зависящая от температуры. В модели нелокальной теории φ увеличивается от 0 до 1 при охлаждении жидкости от температуры появления упорядоченных областей до температуры стеклования. Поэтому в температурной производной имеется член, пропорциональный $d\varphi/dT$:

$$\frac{d\varkappa}{dT}=\left(\frac{d\varkappa_2}{dT}-\frac{d\varkappa_1}{dT}\right)\varphi+\frac{d\varkappa_1}{dT}+(\varkappa_2-\varkappa_1)\frac{d\varphi}{dT}.$$

За точкой стеклования, в которой φ становится примерно равным единице, исчезает вклад в температурную зависимость различных величин, связанный с изменением φ, а в температурной производной исчезает член, пропорциональный $d\varphi/dT$. Это и объясняет переломы в температурной зависимости плотности, упругих модулей и т. д., а также скачки теплоемкости, коэффициента теплового расширения и т. д. в точке стеклования. Так, скачок теплоемкости Δc должен быть равен $\Delta c = a d\varphi/dT$, где $a = T(S_2 - S_1)$ — величина, примерно равная теплоте плавления кристалла (для глицерина $a = 47$ *кал/г*, для B_2O_3 $a = 77$ *кал/г*); скачок коэффициента теплового расширения должен быть равен $\Delta\alpha = b d\varphi/dT$, где b — величина, примерно равная разности удельных объемов жидкости и кристалла (для B_2O_3 $b = 0{,}108$ *см³/г*).

Имея необходимые экспериментальные данные, мы можем оценить величину $d\varphi/dT$ в точке стеклования различными способами: а) из величины скачка теплоемкости, б) из скачка коэффициента теплового расширения, в) из перелома в температурной зависимости упругих модулей и т. д. Если наше представление о природе стеклования верно, то все эти способы должны давать одинаковую величину $d\varphi/dT$.

Кроме этих способов есть еще один способ оценки $d\varphi/dT$, непосредственно связанный с расчетом, проведенным в работе [2]. Согласно этому расчету, разность сжимаемостей на нулевой и бесконечной частоте $\beta_0 - \beta_\infty$ пропорциональна относительному объему φ, занятому упорядоченными областями. Предполагая, что температурная зависимость $\beta_0 - \beta_\infty$ в основном определяется температурной зависимостью φ, а также, что φ линейно изменяется с температурой, можем определить $d\varphi/dT$ соотношением $1/(T_0 - T_{ст})$, где $T_{ст}$ — температура стеклования, T_0 — температура пересечения прямых температурной зависимости β_0 и β_∞.

Способ определения	Глицерин		B_2O_3	
	$d\varphi/dT$ *град*$^{-1}\cdot 10^3$	литература	$d\varphi/dT$ *град*$^{-1}\cdot 10^4$	литература
По скачку теплоемкости	—4,5	[14, 15]	—4,8	[16]
По скачку теплового коэффициента расширения			—4,3	[13]
По переломам температурного хода упругих модулей	—6,6	[17]		
По температуре пересечения предельных сжимаемостей	—4	[18]		

Нами выполнен расчет $d\varphi/dT$ различными способами для B_2O_3 и глицерина. Данные расчета приведены в таблице. Как видно, значения $d\varphi/dT$, полученные различными способами, оказываются близкими друг другу. Таким образом, если взять значение величины $d\varphi/dT$, полученное последним способом, и подставить его в выражение для скачков различных величин, то мы получим значения, близкие к экспериментальным. Мы видим, что поведение неакустических данных — скачков различных величин в точке стеклования, также согласуется с моделью, лежащей в основе нелокальной теории.

Итак, экспериментальное исследование акустических свойств более широкого класса веществ, так же как и рассмотрение неакустических данных — скачков различных величин в точке стеклования, независимым образом подтверждает двухфазную модель сильновязкой жидкости. Тем не менее важно проанализировать и другие возможные модели сильновязкой среды.

Подобная модель была предложена Монтроузем и Литовицем [19]. Как и в работах [1, 2], они считают, что удельный объем сильновязкой жидкости зависит не только от давления и температуры, но и от парамет-

ра порядка ξ, который меняется от точки к точке. В отличие от [1, 2] они отказываются от представления о квазистационарных неоднородностях и считают, что изменения параметра порядка носят флуктуационный характер, причем флуктуации имеют конечный радиус корреляции σ. Предполагается далее, что как средний квадрат, так и функция корреляции зависят от давления и устанавливаются с некоторым запаздыванием по отношению к давлению. Поскольку объем вещества зависит от флуктуаций параметра порядка, такое запаздывание в переменном поле давлений звуковой волны приведет к аномальному поглощению и к дисперсии скорости звука.

Такая модель в основном совпадает с картиной аномального распространения звука вблизи критических точек [20], где, однако, значительный эффект получается в результате резкого увеличения интенсивности флуктуаций и их радиуса корреляции по мере приближения к критической точке и выражается в резком изменении поглощения и дисперсии скорости по мере этого приближения. В сильновязких же жидкостях поглощение и дисперсия мало изменяются в широком диапазоне температур и мало зависят от давления, так что нет оснований ожидать и аномальной величины флуктуаций параметра порядка и резкого изменения радиуса корреляции с давлением и температурой. Таким образом, мала вероятность того, что указанная модель сможет объяснить количественно аномальное поведение сильновязких жидкостей. Тем не менее мы проведем подробный анализ этой модели и покажем, что она могла бы быть ответственна только за ничтожную часть наблюдаемой дисперсии и аномального поглощения таких жидкостей. При этом, поскольку расчет, проведенный Литовицем и Монтроузем для своей модели, неверен (как можно показать, предположенное ими соотношение между функцией корреляции сжатия и функцией корреляции параметра порядка не имеет места), проведем весь анализ этой модели заново.

Ограничиваясь квадратичными членами по параметру порядка, можем написать термодинамический потенциал рассматриваемой системы в виде

$$\Phi=\Phi_0+V\frac{B}{(2\pi)^3}\int\limits_{(\infty)}\overline{|\xi(q)|^2}\frac{d\mathbf{q}}{\chi(q\sigma)}, \tag{3}$$

где Φ_0 — часть термодинамического потенциала, не зависящая от флуктуаций параметра порядка, V — объем системы, B — некоторая функция давления, $\xi(q)$ — спектральная компонента параметра порядка для волнового числа q, $\chi(q\sigma)$ — функция, учитывающая нелокальность зависимости термодинамических величин от параметра порядка, нормированная так, что $\chi(q\sigma)=1$ при $q\sigma=0$. Интегрирование ведется по всем направлениям $\mathbf{q}$ и по всем значениям q от 0 до ∞; черта означает усреднение.

Пусть в системе распространяется звуковая волна $p=p_0e^{i\omega t}$ с длиной волны, много большей радиуса корреляции σ. Для расчета акустических характеристик достаточно определить комплексную адиабатическую сжимаемость среды $\beta=-\frac{1}{V}\left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial\Phi}{\partial p}\right)_T\right]_S$ в объеме с линейными размерами, малыми по сравнению с длиной волны, но большими по отношению к радиусу корреляции. Согласно (3), имеем

$$\beta=\beta_0-\frac{1}{(2\pi)^3}\int\limits_{(\infty)}\frac{\partial^2}{\partial p^2}\left[\frac{B}{\chi(q\sigma)}\right]\overline{|\xi_0(q)|^2}d\mathbf{q}-$$

$$-\frac{1}{4\pi^3p}\int\limits_{(\infty)}\frac{\partial}{\partial p}\left[\frac{B}{\chi(q\sigma)}\right]\overline{\xi_0(q)\xi_p(q)}d\mathbf{q}. \tag{4}$$

В этой формуле ξ_0 и ξ_p — соответственно не зависящая и зависящая от p часть ξ; производные по p берутся при неизменной энтропии S_0, отвечающей только членам, не зависящим от параметра порядка (мы ограничимся лишь квадратичными по ξ членами). Сумма первых двух слагаемых равна β_∞ — сжимаемости при бесконечной частоте. Очевидно

$$\beta=\beta_\infty-\frac{1}{4\pi^3 p}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\int\limits_{(\infty)}\int\frac{\partial}{\partial p}\left[\frac{B}{\chi(q\sigma)}\right]e^{i(\omega+\omega')t}\overline{\xi_0(q\omega)\xi_p(q,\omega')}\,d\mathbf{q}\,d\omega\,d\omega' \tag{5}$$

где $\xi_0(q,\omega)$ и $\xi_p(q,\omega)$ — компоненты разложения Фурье по времени величин $\xi_0(q)$ и $\xi_p(q)$. Для расчета величины $\xi_p(q,\omega')$ обратимся к уравнению для ξ, заимствуя его из работы Литовица и Монтроуза. В соответствии с формулой (26) работы [19] это уравнение можно записать в виде

$$\dot{\xi}(q)+Dq^2\xi(q)+\frac{1}{\tau_0}\xi(q)=-\frac{\dot{f}(q)\chi(q\sigma)}{2B}. \tag{6}$$

Уравнение (6) учитывает два механизма рассасывания флуктуации параметра порядка — диффузионный и релаксационный. Природа последнего механизма остается неясной.

Согласно принятому выражению для термодинамического потенциала, $f(q)$ — сопряженная $\xi(q)$ флуктуационная сила [21]. Пользуясь малостью p, получим отсюда следующие уравнения для $\xi_0(q)$ и $\xi_p(q)$:

$$\dot{\xi}_0(q)+Dq^2\xi_0(q)+\frac{1}{\tau_0}\xi_0(q)=-\frac{\dot{f}_0(q)\chi(q\sigma)}{2B}, \tag{7}$$

$$\dot{\xi}_p(q)+Dq^2\xi_p(q)+\frac{1}{\tau_0}\xi_p(q)=\left\{-\frac{\partial D}{\partial p}q^2\xi_0(q)-\right.$$
$$\left.-\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{1}{\tau_0}\right)\xi_0(q)-\frac{\partial}{\partial p}\left[\frac{\dot{f}_0(q)\chi(q\sigma)}{2B}\right]\right\}p, \tag{8}$$

где $f_0(q)$ — не зависящая от давления часть сопряженной флуктуационной силы. Из первого уравнения, используя флуктуационно-диссипационную теорему [21], получаем следующие выражения:

$$\overline{|\xi_0(q,\omega)|^2}=\frac{k_\text{Б}T}{\pi}\cdot\frac{1}{2B}\frac{(Dq^2+1/\tau_0)\chi(q\sigma)}{\omega^2+(Dq^2+1/\tau_0)^2}, \tag{9}$$

$$\overline{|f_0(q,\omega)|^2}=\frac{k_\text{Б}T2B(Dq^2+1/\tau_0)}{\pi\omega^2\chi(q\sigma)}. \tag{10}$$

Из уравнения (8) получаем

$$\xi_p(q,\omega)=-p_0\frac{\partial}{\partial p}\left[\frac{\chi(q\sigma)}{2B}f_0(q,\omega-\Omega)\right]\frac{i(\omega-\Omega)}{i\omega+Dq^2+1/\tau_0}+$$
$$+p_0\left[\frac{\partial D}{\partial p}q^2+\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{1}{\tau_0}\right)\right]\frac{i(\omega-\Omega)\dfrac{\chi(q\sigma)}{2B}f_0(q,\omega-\Omega)}{[i\omega+Dq^2+1/\tau_0][i(\omega-\Omega)+Dq^2+1/\tau_0]}. \tag{11}$$

Подставляя это выражение в формулу (5), используя стационарность флуктуаций и соотношение (10), а также интегрируя по частоте, получаем следующее окончательное выражение для сжимаемости:

$$\beta=\beta_\infty+\frac{k_\text{Б}T}{2\pi^2}\int\limits_0^\infty\left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{B}{\chi(q\sigma)}\right)\right]^2\left(\frac{\chi(q\sigma)}{B}\right)^2\frac{(Dq^2+1/\tau_0)q^2dq}{i\Omega+2(Dq^2+1/\tau_0)} \tag{12}$$

Интегрируя выражение (9) по частоте, получаем

$$\xi_0(q,0)\,\xi_0(q,t)=\frac{k_{\text{B}}T}{2B}\chi(q\sigma)\,e^{-(Dq^2+1/\tau_0)t}. \tag{13}$$

Сравнивая это соотношение с выражением (27) работы [19], найдем

$$\chi(q\sigma)=\frac{1}{[1+(q\sigma)^2]^2}. \tag{14}$$

Подставляя формулу (14) в соотношение (12), получаем

$$\beta=\beta_\infty+\frac{k_{\text{B}}T}{2\pi^2B^2}\int\limits_0^\infty\left\{\frac{\partial}{\partial p}[B(1+q^2\sigma^2)^2]\right\}^2\frac{1}{[1+(q\sigma)^2]^4}\times \tag{15}$$

$$\times\frac{Dq^2+1/\tau_0}{i\Omega+2(Dq^2+1/\tau_0)}q^2dq.$$

Проанализируем полученное выражение для β. Чтобы получить правильную частотную зависимость, необходимо предположить, что $B\sigma^4$ не зависит от давления *. Тогда

$$\beta=\beta_\infty+\frac{4k_{\text{B}}T}{\pi^2\sigma^3}\left[\frac{1}{\sigma}\cdot\frac{\partial\sigma}{\partial p}\right]^2\int\limits_0^\infty\frac{(x^2+a)x^2dx}{(1+x^2)^2[i\Omega\tau+a+x^2]}, \tag{16}$$

где $\tau=\sigma^2/2D$, $a=\sigma^2/D\tau_0$, $x=q\sigma$. Из формулы (16) получаем следующие выражения для скорости звука v и коэффициента поглощения δ:

$$v=v_\infty\left\{1-M\int\limits_0^\infty\frac{(x^2+a)^2x^2dx}{(1+x^2)^2[(\Omega\tau)^2+(a+x^2)^2]}\right\}, \tag{17}$$

$$\delta=\frac{M\tau\Omega^2}{v_\infty}\int\limits_0^\infty\frac{(x^2+a)x^2dx}{(1+x^2)^2[(\Omega\tau)^2+(a+x^2)^2]} \tag{18}$$

где $M=\dfrac{2k_{\text{B}}Tgv_\infty^2}{\pi^2\sigma^3}\left[\dfrac{1}{\sigma}\cdot\dfrac{\partial\sigma}{\partial p}\right]^2$ g — плотность.

Можно показать, что при соответственном подборе величины a ($a=4$) частотные зависимости скорости звука и коэффициента поглощения, рассчитанные по формулам (17) и (18), близки к наблюдаемым на опыте в сильновязких жидкостях. Легко видеть, однако, что величина расчетного дисперсионного скачка и максимального значения коэффициента поглощения, отнесенного к частоте, составляют лишь малую часть значений, наблюдаемых на опыте. В самом деле, проведем для примера соответственный расчет для глицерина, акустическое поведение и термодинамические характеристики которого хорошо известны.

Дисперсионный скачок и максимальное значение коэффициента поглощения, отнесенного к частоте, как следует из формул (17) и (18), даются выражениями

$$\frac{v_\infty-v_0}{v_\infty}=M\frac{\pi}{4},\quad\left(\frac{\delta}{\Omega}\right)_{\max}=\frac{1}{3}\frac{M}{v_\infty}, \tag{19}$$

* Если бы в качестве пространственной функции корреляции была выбрана Орнштейн-Церниковская функция, то $\chi(q\sigma)$ равнялась бы $1/1+(q\sigma)^2$ и не зависящей от давления величиной следовало бы считать $B\sigma^2$. (Постоянство $B\sigma^2$ подтверждено экспериментально для критических точек.) При этом выражение для $\beta-\beta_\infty$ изменилось бы по сравнению с выражением (15) лишь на постоянный множитель.

где v_0 — скорость звука при $\Omega\tau \to 0$. В глицерине дисперсионный скачок скорости составляет 45% при −100° С и линейно уменьшается с температурой, исчезая при температуре, близкой к 150° С [2, 18]. При частоте 22,3 *мгц* и температуре 0° С $(\delta/\Omega)_{max}$ равно $5{,}7 \cdot 10^{-7}$ *см*$^{-1}$*сек*. С изменением частоты $(\delta/\Omega)_{max}$ смещается по температуре и несколько меняется по величине. При этом, однако, сохраняется порядок этой величины в интервале температур −100 — 100° С [2, 8]. Как следует из данных Михайлова и Полунина [22], при изменении давления от 1 до 1000 *ат* отношение объемной вязкости к сдвиговой изменяется на 6%, а скорость звука изменяется на 10%. Таким образом, в таком диапазоне давлений $(\delta/\Omega)_{max}$ и дисперсионный скачок скорости мало изменяются. Можно считать, что $(\delta/\Omega)_{max}$ и дисперсионный скачок скорости будут сохранять порядок величины в интервале давлений 1—10 000 *ат*. Поскольку рассмотренный флуктуационный механизм должен описывать акустическое поведение глицерина в интервале температур −100 — 100° С и интервале давлений 1÷10 000 *ат*, то радиус корреляции не должен исчезать в этих интервалах. Это дает для средних значений производных следующие оценки:

$$\frac{1}{\sigma}\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_p \lesssim \frac{1}{200}\,\text{град}^{-1}, \quad \frac{1}{\sigma}\left(\frac{d\sigma}{dp}\right)_T \lesssim 10^{-10}\,\text{дин}^{-1}\cdot\text{см}^2.$$

Для глицерина $(dT/dp) = 6{,}6 \cdot 10^{-9}$ *град·дин*$^{-1}$·*см*^{2} при 0° С. Таким образом, для величины $\frac{1}{\sigma}\cdot\frac{d\sigma}{dp}$ получаем

$$\frac{1}{\sigma}\cdot\frac{d\sigma}{dp} = \frac{1}{\sigma}\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_p\left(\frac{dT}{dp}\right)_{S_0} + \frac{1}{\sigma}\left(\frac{d\sigma}{dp}\right)_T \lesssim 10^{-10}\,\text{дин}^{-1}\cdot\text{см}^2.$$

Завышая значения $(v_\infty - v_0)/v_\infty$ и $(\delta/\Omega)_{max}$, положим σ равным минимальному возможному значению $\sigma = 10^{-7}$ *см*, а $\frac{1}{\sigma}\cdot\frac{d\sigma}{dp} = 10^{-10}$ *дин*$^{-1}$ · *см*^{2}. Подставляя эти цифры в выражение (19), получаем для температуры 0° С $(v_\infty - v_0)/v_\infty = 10^{-2}$, $(\delta/\Omega)_{max} = 10^{-8}$ *см*$^{-1}$*сек*. Эти верхние предельные оценки значений $(v_\infty - v_0)/v_\infty$ и $(\delta/\Omega)_{max}$ на два порядка меньше наблюдаемых на опыте значений.

Из приведенных оценок ясно, что хотя флуктуации параметра порядка и могут привести к частотной зависимости, аналогичной наблюдаемой на опыте, но абсолютные значения дисперсии скорости и аномального поглощения не могут быть объяснены ими.

В заключение пользуемся случаем выразить благодарность М. А. Исаковичу за обсуждение работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *М. А. Исакович, И. А. Чабан.* Акустическое поведение сильновязких жидкостей и теория жидкости. Докл. АН СССР, 1965, *165*, 2, 299—302.
2. *М. А. Исакович, И. А. Чабан.* Распространение волн в сильновязких жидкостях. ЖЭТФ, 1965, *50*, 5, 1343—1363.
3. *И. Ш. Златин, В. В. Кривохижа, И. Л. Фабелинский.* Вынужденное рассеяние Мандельштама — Бриллюэна и распространение гиперзвука в вязких жидкостях. ЖЭТФ, 1969, *56*, 4, 1186—1194.
4. *G. C. Knollman, A. S. Hamomoto.* Study of Isakovitch-Chabon Theory in Viscoelastic Relaxation. J. Chem. Phys., 1967, *47*, 12, 5232—5240.
5. *Л. М. Сабиров, В. С. Старунов, И. Л. Фабелинский.* Определение скорости и поглощения гиперзвука в вязких жидкостях по степени рассеяния света. ЖЭТФ, 1961, *60*, 1, 146—159.
6. *A. J. Barlow, J. Lamb.* Viscoelastic Relaxation in Supercooled Liquids. Disc. Faraday Soc., 1967, *43*, 223—229.
7. *A. J. Barlow, J. Lamb, A. J. Matheson, P. R. K. Padmini, J. Richter.* Viscoelastic Relaxation in Supercooled Liquids. I. Proc. Roy. Soc., 1967, *298*, 1455, 467—480.

8. *A. J. Barlow, A. Frginsav, J. Lamb.* Viscoelastic Relaxation in Supercooled Liquids II. Proc. Roy. Soc., 1967, *298*, 1455, 481–494.
9. *A. J. Barlow, A. Erginsav.* Viscoelastic retardation of Supercooled Liquids. Proc. Roy. Soc., 1972, *A327*, 175–190.
10. *P. B. Macedo, J. H. Simmons, W. Haller.* Spectrum of Relaxation Times and Fluctuation Theory; Ultrasonic Studies on Alkali-Borosilicate Melt. Phys. and Chem. Glasses, 1968, *9*, 5, 156.
11. *P. B. Macedo, T. A. Litovitz.* Ultrasonic Viscous Relaxation in Molten B_2O_3. Phys. and Chem. Glasses, 1965, *6*, 3, 69–80.
12. *A. Napolitano, P. B. Macedo, E. G. Hawkins.* Viscosity and Density of Boron Trioxide J. Amer. Ceram. Soc., 1965, *48*, 12, 613–616.
13. *P. B. Macedo, W. Gapps, T. A. Litovitz.* Two-State Model for the Free-Volume of Vitreous B_2O_3. J. Chem. Phys., 1966, *44*, 9, 3357–3364.
14. *G. E. Gibbson, W. F. Giduque.* The Third Law of Thermodinamics. Evidence from the Specific Heat of Glycerol that the Entropy of a Glass Exeed that of a Crystal at the Absolute Zero. J. Amer. Chem. Soc., 1923, *45*, 93.
15. *А. Убеллоде.* Плавление и кристаллическая структура, гл. 15, М., «Мир», 1969.
16. *О. К. Ботвинкин.* Физическая химия силикатов, М., Промстройиздат, 1969.
17. *T. A. Litovitz, T. Lion.* Velosity in the Liquid-Glass Transition Region. JASA, 1958, *30*, 9, 856–859.
18. *T. A. Litovitz, P. Piccerelly.* Ultrasonic Shear and Compressional Relaxation in Liquid Glycerol. JASA, 1957, *29*, 9, 1009–1020.
19. *C. J. Montrose, T. A. Litovitz.* Structural-Relaxation Dinamics in Liquids. JASA, 1970, *47*, 5(2), 1250–1257.
20. *K. Kawasaki.* Sound Absorption and Dispersion near the Liquid-Gas Critical Point. Phys. Rev., 1970, *1A*, 6, 1750–1757.
21. *М. А. Левин, С. М. Рытов.* Теория равновесных тепловых флуктуаций в электродинамике. Приложение 1. М., «Наука», 1967.
22. *И. Г. Михайлов, В. М. Полунин.* К вопросу о структурной релаксации в жидкостях. Акуст. ж., 1972, *18*, 2, 286–291.

Акустический институт
Академии наук СССР

Поступила
19 января 1973 г.