АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XXV 1979 Вып. 1

УДК 534–8

О ПОГЛОЩЕНИИ ЗВУКА В ОКРЕСТНОСТИ КРИТИЧЕСКИХ ТОЧЕК

Л. В. Аджемян, Л. Ц. Аджемян, В. П. Романов, В. А. Соловьев

Вычислен кубичный по флуктуациям параметра порядка вклад в комплексную объемную вязкость. Характерная частота этого вклада более чем на порядок превосходит частоту обычно рассматриваемого квадратичного вклада. Показано, что на высоких частотах кубичный вклад может стать определяющим; его учет приводит к хорошему согласию с экспериментальными данными по дисперсии скорости и поглощению звука.

В последние годы было проведено экспериментальное исследование дисперсии скорости и поглощения звука в окрестности критических точек конденсации (К) и расслаивания жидких смесей (Р) в широком интервале частот и температур [1, 2]. В работах [1, 3] было показано, что в рамках теории Кавасаки [4] с учетом квадратичного члена разложения давления по флуктуациям параметра порядка удается удовлетворительно оценить величину и объяснить частотную зависимость дисперсии скорости и поглощения звука только в области относительно низких частот $\omega \lesssim 10\omega_c$, где ω_c — характерная частота рассасывания флуктуаций параметра порядка. В области высоких частот вычисленные значения гораздо меньше экспериментальных. Использование модифицированной корреляционной функции [3, 5] также не приводит к существенному улучшению согласия теории с опытом. Попытки учесть члены разложения более высокого порядка до сих пор не проводились. Известно только, что динамическая теория подобия требует одинакового предельного поведения всех членов ряда в области высоких и низких частот [6].

В настоящей работе мы проанализируем наблюдаемое на опыте поведение дисперсии скорости и поглощения звука с точки зрения динамической теории подобия. Далее обсудим возможность описания экспериментальных данных во всем исследованном диапазоне частот и температур с помощью квадратичного и кубичного членов разложения.

Как известно, комплексный коэффициент объемной вязкости ζ равен

$$\zeta(i\omega)=\zeta'(\omega)+i\zeta''(\omega)= \tag{1}$$

$$=\frac{1}{Vk_{\text{Б}}T}\int\limits_0^\infty dt e^{i\omega t}\int\limits_V\int\limits_V d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2 \langle \delta P'(\mathbf{r}_1)\,\delta P'(\mathbf{r}_2, t)\rangle,$$

где V — объем системы, $k_{\text{Б}}$ — постоянная Больцмана, T — температура, $\delta P'$ — разность между флуктуацией полного давления и ее термодинамической частью δP, связанной линеаризованными термодинамическими уравнениями состояния с флуктуациями определяющих переменных — плотности $\delta\rho$, энергии единицы объема δe, а в случае смесей — также и концентрации δc. Скобки $\langle\ \rangle$ означают усреднение по равновесному ансамблю.

Согласно динамической теории подобия [6, 7] имеем вблизи критической точки

$$\zeta(i\omega)\sim\tau^{\alpha}\omega_c^{-1}f(\omega/\omega_c)\sim\omega_c^{-1+\alpha/3\nu}\,[f'(\omega/\omega_c)+if''(\omega/\omega_c)]. \tag{2}$$

В первом выражении (и ниже в выражениях, содержащих τ) мы для определенности считаем, что плотность ρ или концентрация c равна критической ($\rho_{кр}$ или $c_{кр}$). Здесь $\tau=|T-T_{кр}|/T_{кр}$ — приведенная температура, α и $\nu=(2-\alpha)/3$ — критические индексы теплоемкости C_V или $C_{P,c}\sim\tau^{-\alpha}$ и корреляционной длины $\varkappa^{-1}=r_0\tau^{-\nu}$, $\omega_c\sim\varkappa^3$ [4].

Формула (2) предсказывает, что с точностью до слабо изменяющегося множителя $\tau^{\alpha}\sim\omega_c^{\alpha/3\nu}$ или $\omega^{\alpha/3\nu}$ величины $\omega\zeta'(\omega,\omega_c)$ и $\omega\zeta''(\omega,\omega_c)$ зависят от единственного аргумента — приведенной частоты $\tilde{\omega}=\omega/\omega_c$. Слабое отклонение от этой универсальной зависимости в случае К можно устранить, если перейти к поглощению звука на длину волны α_λ и относительной дисперсии $\Delta v/v_0$ ($\Delta v=v(\omega)-v_0$, $v(\omega)$ — скорость звука, $v(0)\equiv v_0$). Действительно, обе эти величины являются функциями только от отношений ζ'/ζ'' и $\omega\zeta''/\rho v_0^2$. В частности, при обычно выполняющемся условии $\alpha_\lambda\ll 2\pi$

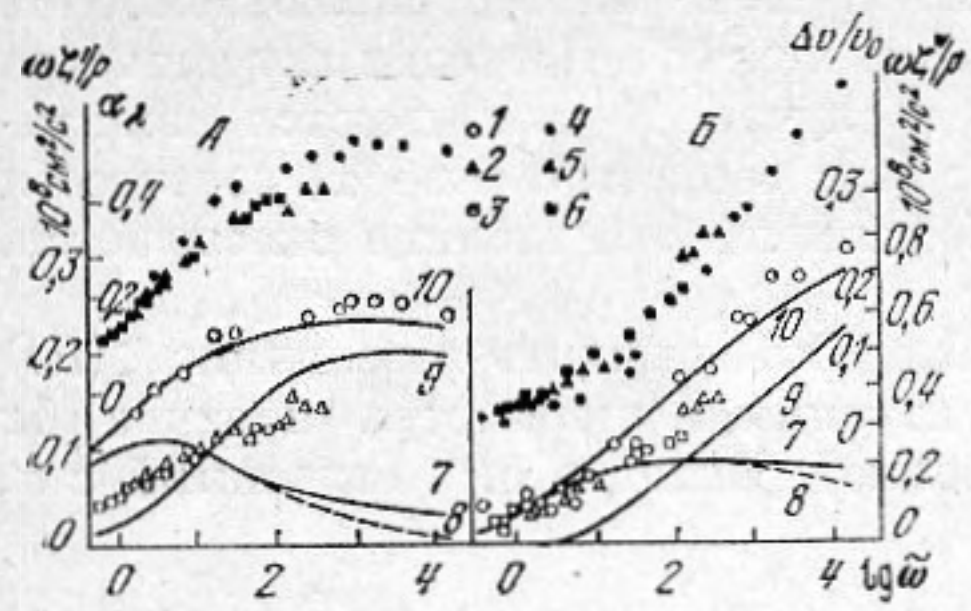
$$\alpha_\lambda\approx\pi\omega\zeta'(\omega)/[\rho v_0^2+\omega\zeta''(\omega)],$$
$$[v^2(\omega)-v_0^2]/v_0^2=(\Delta v/v_0)\,(2+\Delta v/v_0)\approx\omega\zeta''(\omega)/\rho v_0^2$$

(точные формулы см., например, в [8]). Поскольку в случае К $v_0^2\sim\tau^{\alpha}$, нарушающий универсальность множитель сокращается.

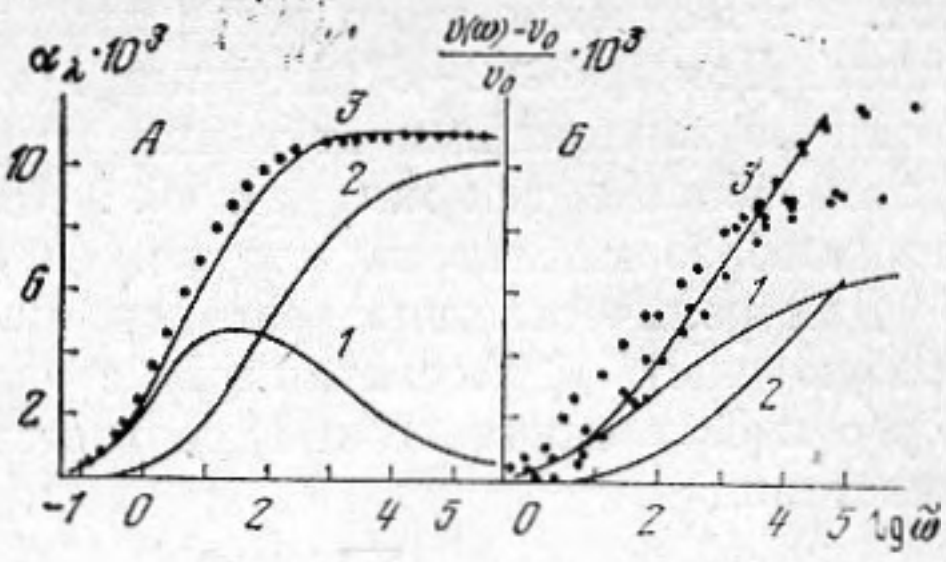
Динамическая теория подобия устанавливает также асимптотическое поведение функций f' и f'' при $\tilde{\omega}\to 0$ и $\tilde{\omega}\to\infty$. Если исходить из естественных физических требований, чтобы при $\omega\to 0$, $\tau\neq 0$ вязкость была конечной и вещественной, а при $\tilde{\omega}\gg 1$ она переставала зависеть от близости к критической точке, то получим при $\tilde{\omega}\to 0$ $f''(\tilde{\omega})\to 0$, $f'(\tilde{\omega})\to\mathrm{const}$; при $\tilde{\omega}\to\infty$ $f''(\tilde{\omega})\sim f'(\tilde{\omega})\sim\tilde{\omega}^{\alpha/3\nu-1}$. Вытекающее из этих требований асимптотическое поведение величин $\omega\zeta'$, $\omega\zeta''$, а для случая К также $v^2(\omega)$, α_λ и относительной дисперсии показано в таблице. (Для случая Р v_0 остается в критической точке конечным, а $\Delta v\ll v_0$, поэтому поведение α_λ и $\Delta v/v_0$ аналогично поведению $\omega\zeta'$ и $\omega\zeta''$.) Формулы даны в форме, соответствующей проведению эксперимента при фиксированной частоте ω ($\tilde{\omega}$ изменяется за счет приближения к критической точке). Для эксперимента при фиксированном состоянии следует заменить ω на $\omega_c\tilde{\omega}$.

	$\tilde{\omega}\ll 1$	$\tilde{\omega}\gg 1$
$\omega\zeta'$	$\sim\omega^{\alpha/3\nu}\tilde{\omega}^{1-\alpha/3\nu}\times$ $\times(1-a\omega^{1/2})$	$\sim\omega^{\alpha/3\nu}$
$\omega\zeta''$	$\sim\omega^{\alpha/3\nu}\tilde{\omega}^{3/2-\alpha/3\nu}$	$\sim\omega^{\alpha/3\nu}\left(1-\frac{g}{a}\tilde{\omega}^{-\alpha/3\nu}\right)$
$v^2(\omega)$	$\sim\omega^{\alpha/3\nu}\tilde{\omega}^{-\alpha/3\nu}\times$ $\times(1+b\tilde{\omega}^{3/2})$	$\sim\omega^{\alpha/3\nu}(1+h\tilde{\omega}^{-\alpha/3\nu})$
α_λ	$\sim\tilde{\omega}(1-a\tilde{\omega}^{1/2})$	$1/(1+h\tilde{\omega}^{-\alpha/3\nu})$
$\frac{v^2(\omega)-v_0^2}{v_0^2}$	$\sim\tilde{\omega}^{3/2}$	$\sim\tilde{\omega}^{\alpha/3\nu}\left(1-\frac{g}{a}\tilde{\omega}^{-\alpha/3\nu}\right)$

Кроме главных асимптотических выражений, в таблицу включены также следующие поправочные члены, которые находятся не из общих требований теории подобия, а из приведенных ниже модельных расчетов; однако они связаны с очень общими чертами модели и могут, по-видимому, считаться столь же достоверными, как и главные члены. Поправочные



Фиг. 1



Фиг. 2

Фиг. 1. Коэффициент затухания (*А*) и дисперсия (*Б*) звука на критической изохоре ксенона. Экспериментальные точки для $\omega\zeta'$ и $\omega\zeta''$ [2]: *1* – $\omega/2\pi=500$ *Мгц*, *2* – $\omega/2\pi=3$ *Мгц*, *3* – $\omega/2\pi=1$ *Мгц*, *4–6* – значения $\Delta v/v_0$ и α_λ для тех же частот. Теоретические кривые $\omega\zeta'$ и $\omega\zeta''$ для 500 *Мгц*: *7* – квадратичный вклад по (24), *8* – то же в приближении Орнштейна – Цернике, *9* – кубичный вклад, *10* – сумма кривых *7* и *9*

Фиг. 2. Коэффициент затухания (*А*) и относительная дисперсия звука (*Б*) в смеси нитроэтан-изооктан. Экспериментальные точки – из [1]. Теоретические кривые: *1* – квадратичный вклад в приближении Орнштейна – Цернике, *2* – кубичный вклад, *3* – сумма вкладов

члены при $\tilde{\omega}\to 0$ связаны с асимптотикой $t^{-3/2}$ временных корреляционных функций при $t\to\infty$ [9]; модельные расчеты позволяют выразить их только через макроскопические величины [10], что может быть полезным для количественной проверки теории. В области $\tilde{\omega}\to\infty$ (см. ниже) поправка дана только для случаев, где она ответственна за медленное приближение к асимптоте, оставаясь большой во всей экспериментально достижимой области. Она дает практически логарифмический рост $\omega\zeta''(\omega)$ при $\lg\tilde{\omega}<1/\alpha$. Величина и знак постоянной h в $v^2(\omega)$ и α_λ определяются соотношением между скоростью убывания v_0^2 при приближении к критической точке и скоростью роста $\omega\zeta''$; ее величина и знак не определяются из априорных соображений. Постоянные a, b, g положительны.

Предсказания теории для $\tilde{\omega}\to\infty$ относятся, конечно, только к экспериментам, где большие значения $\tilde{\omega}$ достигаются путем уменьшения ω_c. Частота ω должна оставаться во всяком случае ниже частот рассасывания флуктуаций, размеры которых сравнимы с межмолекулярными расстояниями: $\sim 10^9$ *сек*$^{-1}$ в случае Р и $\sim 10^{11}$ *сек*$^{-1}$ в случае К. С другой стороны, не слишком близко к критической точке, где слабо расходящиеся ($\sim\tau^{-\alpha}$) вклады в термодинамические величины еще не стали преобладающими, следует ожидать отклонений от предсказаний масштабной теории. В частности, для случая Р в экспериментально достигнутой области такие вклады в теплоемкость, v_0^2 и т. д. являются еще малыми поправками. Модельные расчеты показывают, что предсказания динамической масштабной теории для ζ в этом случае должны быть справедливыми с точностью до множителя вида $\tau^{\pm\alpha}$.

На фиг. 1, 2 приведены экспериментальные данные, полученные в работах [1, 2] *. Для случая К (фиг. 1) видно заметное отклонение от универсальной зависимости $\omega\zeta'$, $\omega\zeta''$ от $\tilde{\omega}$ и существенное улучшение универсальности при переходе к α_λ и $\Delta v/v_0$. В случае Р (фиг. 2) диапазон частот сравнительно узок, но на кривой $\alpha_\lambda(\omega\zeta')$, где экспериментальный разброс мал, наличие множителей вида $\omega^{\pm\alpha/3\nu}$ могло бы быть заметным. На опыте соответствующих отклонений от универсальности не наблюдалось. Величина $\omega\zeta'$, начиная с $\lg\tilde{\omega}\approx 2-3$, как в случае К, так и в случае Р принимает постоянное значение в соответствии с предсказаниями динамической теории подобия. В области больших $\tilde{\omega}$ виден приблизительно логарифмический рост $\omega\zeta''$ и $\Delta v/v_0$, что говорит о большой величине ука-

* Для α_λ на фиг. 2 приведена, чтобы не затемнять график, только часть точек.

занного в таблице поправочного члена (g/α не мало); наблюдаемое на фиг. 2 замедление этого роста при $\lg \tilde{\omega} \sim 5$ лежит в пределах погрешности опыта. Для $\lg \tilde{\omega} \geqslant 2-3$ значения $v(\omega)$ в случае К оказываются практически не зависящими от температуры [2]; соответственно α_λ ведет себя в этой области так же, как $\omega\zeta'$. Коэффициент h в таблице оказывается, таким образом, близким к нулю.

Для количественных расчетов необходимо выделить в величине $\zeta(i\omega)$ особую часть $\zeta^{(x)}$, связанную с флуктуациями параметра порядка δx ($\delta\rho/\rho$ и δc в случае К и Р соответственно). Вклад в $\delta P'$, связанный с x, имеет вид

$$\delta P'(\mathbf{r}, t) = \sum_n \frac{1}{n!} \int d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_n B_n(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_n) a_n(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_n, t), \tag{3}$$

где

$$\begin{aligned} &a_1(\mathbf{r}_1) = \delta x(\mathbf{r}_1), \\ &a_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \delta x(\mathbf{r}_1)\delta x(\mathbf{r}_2) - \langle \delta x(\mathbf{r}_1)\delta x(\mathbf{r}_2)\rangle - \\ &- \int d\mathbf{r}_3\, d\mathbf{r}_4 \langle \delta x(\mathbf{r}_1)\delta x(\mathbf{r}_2) a_1(\mathbf{r}_3)\rangle \langle a_1 a_1\rangle^{-1}_{\mathbf{r}_3,\mathbf{r}_4} a_1(\mathbf{r}_4) \end{aligned} \tag{4}$$

и т. д. Здесь матрица $\langle a_1 a_1\rangle^{-1}_{\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2}$ определена равенством

$$\int d\mathbf{r}_2 \langle a_1 a_1\rangle^{-1}_{\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2} \langle a_1(\mathbf{r}_2) a_1(\mathbf{r}_3)\rangle = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3).$$

Разложение по ортогонализованным переменным a_n [11] ($\langle a_n a_m\rangle \sim \delta_{mn}$) удобнее, чем разложение по степеням δx [6], так как для a_n можно ввести непротиворечивое обобщение гипотезы Онзагера: если для макроскопических возмущений развитие пространственных фурье-компонент x ($x_\mathbf{k} = (1/V)\int d\mathbf{r}\delta x(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}$) описывается уравнением вида $x_\mathbf{k}(t) = x_\mathbf{k}(0) \times g_\mathbf{k}(t)$, то для любого Y справедливо равенство

$$\langle Y a_{n,\mathbf{k}_1 \ldots \mathbf{k}_n}(t)\rangle = \langle Y a_{n,\mathbf{k}_1 \ldots \mathbf{k}_n}\rangle g_{k_1}(t) \ldots g_{k_n}(t) \quad (t > 0). \tag{5}$$

Наоборот, предположение, что кинетика $x_{\mathbf{k}_1}(t) \ldots x_{\mathbf{k}_n}(t)$ описывается произведением функций $g_k(t)$, в общем случае привело бы к противоречию.

Для интересующих нас здесь случаев кинетический сомножитель имеет вид

$$g_k(t) = \exp(-k^2 \Gamma_k t), \tag{6}$$

где $\Gamma_k = \Gamma_0 K(k/\varkappa)\varkappa^2/k^2$, $K(z) = \frac{3}{4}[1 + z^2 + (z^3 - z^{-1}) \operatorname{arctg} z]$ [11], Γ_k — коэффициент температуропроводности в случае К и диффузии в случае Р.

Подставляя (3) и (5) в (1), получаем

$$\begin{aligned} \zeta^{(x)}(i\omega) = \frac{V}{k_\text{Б} T} \sum_n \left(\frac{1}{n!}\right)^2 \sum_{[\mathbf{k}]} \sum_{[\mathbf{q}]} B_{n,[\mathbf{k}]} B_{n,[\mathbf{q}]} \times \\ \times \langle a_{n,[\mathbf{k}]} a_{n,[\mathbf{q}]}\rangle \int dt e^{i\omega t} g_{q_1}(t) \ldots g_{q_n}(t), \end{aligned} \tag{7}$$

где $[\mathbf{k}] = \mathbf{k}_1, \ldots, \mathbf{k}_n$; $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \ldots + \mathbf{k}_n = 0$;

$$B_{n,[\mathbf{k}]} = n! \sum_{[\mathbf{q}]} \langle \delta P'_{\mathbf{q}=0} a_{n,[\mathbf{q}]}\rangle \langle a_n a_n\rangle^{-1}_{[\mathbf{q}],[\mathbf{k}]}. \tag{8}$$

В формуле (8) $\delta P'$ можно заменить на $-\delta P$, поскольку, как нетрудно показать, корреляционные функции, содержащие флуктуации полного давления $\langle(\delta P' + \delta P) a_n\rangle$, имеют более слабую особенность в критической области, чем $\langle \delta P a_n\rangle$ [7]; это уже было использовано выше при получении формулы (2).

Для явного вычисления членов ряда предположим, что флуктуации параметра порядка распределены по гауссову закону. Такое предположение позволяет свести корреляционные функции высших порядков к произведениям парных. В этом случае из (7) и (8) с учетом (6) получаем

$$\zeta^{(x)}(i\omega)=\sum_n \frac{V^n}{k_{\text{Б}}T}\frac{1}{n!}\frac{1}{(2\pi)^{3n-3}}\int d\mathbf{k}_1\ldots d\mathbf{k}_{n-1}\times$$

(9)

$$\times B^2_{n,[\mathbf{k}]}\frac{\langle|x_{\mathbf{k}_1}|^2\rangle\ldots\langle|x_{\mathbf{k}_n}|^2\rangle}{-i\omega+k_1^2\Gamma_{k_1}+\ldots+k_n^2\Gamma_{k_n}}$$

$$(\mathbf{k}_n=-\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_2-\ldots-\mathbf{k}_{n-1}),$$

где

(10) $$B_{n,[\mathbf{k}]}=-\langle\delta P_{\mathbf{q}=0}a_{n,[\mathbf{k}]}\rangle\prod_{i=1}\langle|x_{\mathbf{k}_i}|^2\rangle^{-1}.$$

Прежде всего определим параметр, по которому проводится разложение (9). Для этого пренебрежем дисперсией коэффициентов B_n и получим

(11) $$B_{n,[\mathbf{k}]=0}=-\rho^2\left[\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\frac{\partial^{n-1}\mu}{\partial x^{n-1}}\right)_{T,\{P\}}\right]_{S,\{c\}}.$$

Здесь μ — химический потенциал единицы массы (в случае Р $\mu=\mu_1/m_1-\mu_2/m_2$, где μ_1, μ_2 и m_1, m_2 — химические потенциалы и молекулярные массы компонент), S — энтропия единицы массы. Части формул, заключенные в фигурные скобки, здесь и далее относятся только к случаю Р. Доказательство термодинамической формулы (11) основано на многократном применении в правой части формулы (10) при $[\mathbf{k}]=0$ соотношений [7]:

(12) $$(\partial Y/\partial\mu)_{T,\{P\}}=(V\rho/k_{\text{Б}}T)\langle\delta Y x_{\mathbf{q}=0}\rangle,$$

(13) $$(\partial Y/\partial\rho)_{S,\{c\}}=(V/k_{\text{Б}}T\rho)\langle\delta Y\delta P_{\mathbf{q}=0}\rangle.$$

Воспользуемся уравнением состояния в параметрической форме [12] (так называемая линейная модель)

(14) $$\Delta\mu=a\theta(1-\theta^2)r^{\beta\delta},\quad \tau=(1-b^2\theta^2)r,$$
$$\Delta x=k\theta r^{\beta}.$$

Здесь в случае К $\Delta\mu=\mu(\rho,T)-\mu(\rho,T_{\text{кр}})$, а в случае Р $\Delta\mu=\mu(c,T,P)-\mu[c,T_{\text{кр}}(P_{\text{кр}})]$, β и $\delta=3\nu/\beta-1$ — критические индексы, a и k — константы данного вещества, θ и r — «угловая» и «радиальная» переменные, описывающие окрестность критической точки, $b=(\delta-3)/[(\delta-1)(1-2\beta)]$. В рамках принятой модели величина $\langle|x_{\mathbf{k}=0}|^2\rangle(k_{\text{Б}}T/\rho V)(\partial x/\partial\mu)_{T,\{P\}}$ представляется в виде [5]

(15) $$\langle|x_{\mathbf{k}=0}|^2\rangle=\frac{k_{\text{Б}}T}{\rho V}\frac{k}{a\chi(\theta)}r^{2\beta-3\nu},\quad \chi(\theta)=1+\frac{2\beta\delta-3}{1-2\beta}\theta^2.$$

В формуле (9) каждый последующий член разложения содержит лишний множитель (15), а также две дополнительные операции дифференцирования $(\partial/\partial x)_{T,\{P\}}\sim\frac{1}{k}r^{-\beta}$; кроме того, появляется дополнительное суммирование по $\mathbf{k}$, дающее множитель порядка $\frac{4\pi}{(2\pi)^3}\varkappa^3=\frac{\varkappa^3}{2\pi^2}$. Учитывая, что

$\varkappa^{-1}=r_0 r^{-\nu}\varphi(\theta)$, где φ — некоторая функция, получаем параметр разложения

(16) $$R\sim k_Б T/2\pi^2 k a r_0^3.$$

Коэффициенты разложения являются функциями θ. Учитывая, что особая часть слабо расходящейся теплоемкости $C_{x,\{P\}}-C_0=akr^{-\alpha}/T_{кр}\equiv A\tau^{-\alpha}$, имеем

(17) $$R\sim k_Б/(2\pi^2 A\rho_{кр} r_0^3).$$

Для ксенона, где $A\approx 4\cdot 10^6$ *эрг/г·град*, $r_0\approx 2$ Å, $\rho_{кр}\approx 1{,}1$ *г/см*^{3}, получаем $R\sim 0{,}2$, а для смеси нитроэтан-изооктан ($A\approx 0{,}85\cdot 10^6$ *эрг/г·град*, $r_0\approx 2{,}6$ Å, $\rho_{кр}\approx 0{,}8$ *г/см*^{3}) $R\sim 0{,}5$. Учитывая, что члены ряда (9) содержат множитель $1/n!$, можно ожидать, что ряд сходится достаточно быстро, так что на низких частотах, по-видимому, достаточно учитывать квадратичный член. На высоких же частотах могут стать существенными следующие члены ряда. Действительно, из (9) видно, что при $\omega\gg\omega_c$ основной вклад вносит область $k_1^2+k_2^2+\ldots+k_n^2\gg\varkappa^2$. В членах с $n>2$ эта область включает участок, где $k_n\approx 0$. При этом соответствующий вклад в интеграл велик.

При количественных расчетах для парной корреляционной функции обычно принимается приближение Орнштейна — Цернике:

(18) $$\langle|x_{\mathbf{k}}|^2\rangle=\frac{k_Б T}{V\varkappa^{2-\eta}}\frac{l}{1+k^2/\varkappa^2}\text{(а)}\quad\text{или}\quad\langle|x_{\mathbf{k}}|^2\rangle=\frac{k_Б T}{V}\frac{l}{(k^2+\varkappa^2)^{1-\eta/2}}\text{(б)}$$

$$(l=(\partial x/\partial\mu)_{T,\{P\}}\varkappa^{2-\eta}/\rho).$$

Вторая формула часто используется как интерполяционная для учета вытекающего из теории подобия поведения при $k/\varkappa\to\infty$: $\langle|x_{\mathbf{k}}|^2\rangle\sim 1/k^{2-\eta}$. Поскольку критический индекс η мал ($\eta\sim 0{,}05$), учет различия между двумя формулами почти не влияет на проводимые ниже количественные результаты.

Существенную трудность представляет учет пространственной дисперсии величин $B_{n,[\mathbf{k}]}$. Последовательное применение гауссова приближения в (10) дало бы $B_{n,[\mathbf{k}]}=0$ для всех $n>2$; для $n=2$ получаем из (18б)

(19) $$B_{2,k}=-(k_Б T\rho/l)\left(1-\frac{\eta}{2}\right)(\partial\varkappa^2/\partial\rho)_{S,\{c\}}(k^2+\varkappa^2)^{-\eta/2}\sim$$

$$\sim\varkappa^{1/2-\alpha/2\nu-\eta}(k^2+\varkappa^2)^{-\eta/2}.$$

С другой стороны, применение теории подобия к (10) дает

(20) $$B_{n,[\mathbf{k}]}\sim\varkappa^{3/2-n/2+\alpha/2\nu-n\eta/2}f_n(\mathbf{k}_1/\varkappa,\ldots,\mathbf{k}_{n-1}/\varkappa).$$

Здесь $f_n(\mathbf{y}_1,\mathbf{y}_2\ldots)$ — функции, конечные при $y_1=y_2=\ldots=0$ и обеспечивающие независимость $B_{n,[\mathbf{k}]}$ от близости к критической точке при $y_1, y_2\ldots\to\infty$. Таким образом, при больших $y_1, y_2\ldots$ для всех $n\neq 3$ должна наблюдаться значительная дисперсия. В частности, $B_{2,[\mathbf{k}]}\sim k^{1/2+\alpha/2\nu-\eta}$, тогда как приближение Орнштейна — Цернике предсказывает практическое отсутствие дисперсии $B_{2,\mathbf{k}}$.

Дисперсия $B_{3,[\mathbf{k}]}$ при больших $y_1, y_2\ldots$ очень слаба, так как $\alpha/2\nu-3\eta/2=(1-3\beta)/\nu$ — малая величина (значение β очень близко к $1/3$ [13]). Представляется допустимым поэтому принять $B_{3,[\mathbf{k}]}$ при $y_1, y_2>1$ приближенно равным некоторой постоянной величине $B_{3,\infty}$, которую естественно считать сравнимой по порядку величины с термодинамическим значением $B_{3,0}$, даваемым формулой (11).

В дальнейшем мы ограничимся квадратичным $\zeta^{(2)}$ и кубичным $\zeta^{(3)}$ членами разложения (9). Подставляя (18), (19) и учитывая, что при сохра-

нении главных по критической особенности членов имеет место соотношение

$$(21)\qquad \left(\frac{\partial}{\partial\rho}\right)_{S,\{c\}}=\frac{T}{\rho^2C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\rho,\{c\}}\left[1-\left\{\frac{dT_{\text{кр}}}{dP}\frac{\rho C_p}{\alpha_T}\right\}\right]\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_{x,\{P\}}\equiv$$

$$\equiv H\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_{x,\{P\}}$$

(α_T — коэффициент теплового расширения), получаем

$$(22)\qquad \omega\zeta^{(2)}(i\omega)=\frac{k_{\text{Б}}T\rho^2H^2}{4\pi^2}\frac{1}{\varkappa}\left(\frac{\partial\varkappa^2}{\partial T}\right)_{x,\{P\}}I_2(i\tilde{\omega}),$$

$$(23)\qquad \omega\zeta^{(3)}(i\omega)=c_3I_3(i\tilde{\omega})=$$

$$=\frac{k_{\text{Б}}^2T^2\rho H^2}{48\pi^4}\varkappa^6\left(\frac{\partial x}{\partial\mu}\right)^3_{T,\{P\}}\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial x^2}\right)_{T,\{P\}}\right]^2_{x,\{P\}}I_3(i\tilde{\omega}),$$

(24)

$$I_2(i\tilde{\omega})=\tilde{\omega}\left[\int_0^{y_0}\frac{y^2dy}{(1+y^2)^2[-i\tilde{\omega}+2K(y)]}+\frac{p^2D_1^2}{4}\int_{y_0}^{\infty}\frac{y^2dy}{(y^p-D_1)^2[-i\tilde{\omega}+2K(y)]}\right],$$

$$(25)\qquad I_3(i\tilde{\omega})=\tilde{\omega}\int_0^{\infty}dy_1\,dy_2\int_{-1}^{+1}d\xi\,\frac{y_1^2y_2^2}{(1+y_1^2)^{1-\eta/2}(1+y_2^2)^{1-\eta/2}}\times$$

$$\times\frac{1}{(1+y_1^2+y_2^2+2y_1y_2\xi)^{1-\eta/2}[-i\tilde{\omega}+K(y_1)+K(y_2)+K(\sqrt{y_1^2+y_2^2+2y_1y_2\xi})]}.$$

В формуле (24) использована введенная в [5] модель корреляционной функции для учета требуемого теорией подобия предельного поведения $B_{2,\,\mathbf{k}}$ при $y=k/\varkappa\gg1$:

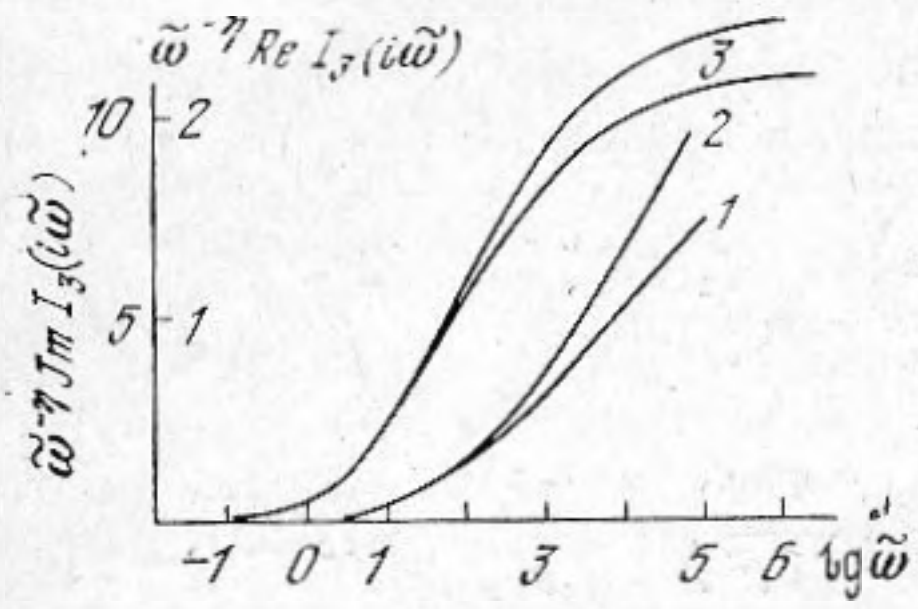
$$(26)\qquad \langle|x_{\mathbf{k}}|^2\rangle=\begin{cases}\dfrac{l}{V\varkappa^{2-\eta}}\dfrac{1}{1+y^2} & \text{при } y\leqslant y_0,\\[2ex] \dfrac{l_\infty}{Vk^{2-\eta}}\left(1-\dfrac{D_1}{y^p}\right) & \text{при } y>y_0.\end{cases}$$

Здесь $p=\dfrac{3}{2}-\dfrac{\alpha}{2\nu}$ (гипотеза «сильного скэйлинга» [6, 5]), D_1 — подгоночный параметр, y_0 и l_∞ выбираются из условия непрерывности функции $\langle|x_{\mathbf{k}}|^2\rangle$ и ее производной по y. При $p=1{,}41$, $D_1=0{,}57$ (максимальное значение, совместимое с условием непрерывности) получаем $y_0=2{,}40$ *. Для упрощения расчетов в (23), (25) положено $\beta={}^1/_3$ и соответственно $\alpha/3\nu=\eta$, а в (22), (24) — $\eta=0$. Нетрудно показать, что $c_3\sim\omega_c^{\eta}$ и поэтому вид зависимости $\omega\zeta^{(3)}(i\omega)$ от $\tilde{\omega}$ при фиксированной частоте определяется функцией $\tilde{\omega}^{-\eta}I_3(i\tilde{\omega})$, мало чувствительной к значению η. Ход этой функции приведен на фиг. 3. Относительное расхождение между кривыми с $\eta=0$ и $\eta\neq0$ велико только в области $\tilde{\omega}\ll1$, где $\omega\zeta^{(3)}\to0$.

Результаты расчетов по формулам (22), (24) представлены на фиг. 1; пунктиром показаны результаты аналогичного расчета с функцией (18) (т. е. при $y_0=\infty$). Видно, что хотя использование модели (26) позволяет устранить расхождение с теорией подобия для $\omega\zeta'$ в области высоких частот, но численно эта поправка слишком мала, чтобы объяснить расхожде-

* В работе [5] было принято несколько иное значение p, что несущественно влияет на результат. Полученное в [5] количественное согласие относится к неправильно обработанному эксперименту [3].

ние с опытом. Возможно, что это связано с указанным выше ограничением на величину D_1. Однако независимо от способа сшивания ясно, что для описания эксперимента необходимо было бы предположить большие отклонения от формулы Орнштейна — Цернике при не слишком больших y_0, что, по-видимому, противоречит результатам оптических измерений. Заметим, что отличие (26) с указанными параметрами от (18а) при $k/\varkappa = 10$ составляет 8%, что уже близко к различию между (18а) и (18б) (14%).



Фиг. 3. Стандартные интегралы, определяющие частотную зависимость кубичного вклада: кривые *1*, *3* — значения $\tilde{\omega}^{-\eta}\,\mathrm{Im}\, I_3$, $\tilde{\omega}^{-\eta}\,\mathrm{Re}\, I_3$ при $\eta=0{,}058$, кривые *2*, *4* — то же, при $\eta=0$

Кривые *9* на фиг. 1, 2 показывают частотную зависимость кубичного вклада в $\zeta(i\omega)$. Значения B_3 выбраны так, чтобы согласовать теорию с опытом для поглощения звука при больших значениях $\tilde{\omega}$. Термодинамические параметры и сдвиговая вязкость, так же как и при вычислении квадратичных вкладов, выбирались теми же, что и в работах [1, 2]; только для r_0 в случае P, которое в работе [1] использовалось как подгоночный параметр, было взято приведенное в этой работе экспериментальное значение 2,6 Å.

Как видно из фиг. 1—2, суммарные кривые *10* и *3* хорошо описывают поглощение и дисперсию скорости звука во всем исследованном интервале частот.

Для случая K можно провести оценку $\zeta^{(3)}$, используя термодинамическое значение $B_{3,0}$ в (11), вычисленное с помощью уравнения (14). Для коэффициента c_3 в (23) получаем

$$c_3 = \frac{k_Б T \rho^2}{24\pi^2} H^2 \frac{1}{r_0^3} \frac{r^{-\alpha}}{T_{кр}^2} \varphi_3^2(\theta), \tag{27}$$

где функция $\varphi_3(\theta)$ определяет «угловую» зависимость производной $[\partial(\partial^2\mu/\partial x^2)_{T,\{P\}}/\partial T]_{x,\{P\}}$. Отметим, что на высоких частотах существенны значения $B_{3,[k]}$ при больших k, которые не зависят от близости к критической точке и, следовательно, не должны зависеть от θ. Использованное на фиг. 1 численное значение B_3 соответствует подстановке в (27) $\varphi_3(\theta)=3{,}5$; максимальное термодинамическое значение $\varphi_3(1)=3$. Для случая P расчет проводился в пренебрежении малыми индексами α и η. Для c_3 было взято значение $c_3 = 1{,}3\cdot 10^7$ *дин/см*^{2}. Воспользоваться уравнением (11) в этом случае не представляется возможным из-за недостатка информации об уравнении состояния; ограничиваться уравнением (14) здесь нельзя из-за существенной роли неособых частей термодинамических коэффициентов.

Приведенные оценки дают верхний предел для возможной величины кубичного члена $\zeta^{(3)}(i\tilde{\omega})$. Они подтверждают, таким образом, предположение о возможности ограничиваться квадратичным вкладом на низких частотах. На высоких частотах относительная роль кубичного вклада, как видно из графиков, очень сильно возрастает.

В заключение обсудим происхождение близкого к логарифмическому роста $\omega\zeta''(\omega)$ при больших $\tilde{\omega}$. Рассмотрим в качестве примера квадратичный вклад. Формула (24) дает в этой области

$$\mathrm{Im}\, I_2 \approx \int\limits_{y_0}^{\infty} \frac{\tilde{\omega}\, dy}{y^{1-\alpha/\nu}[\tilde{\omega}^2 + (3\pi/8)\, y^6]} \sim \int\limits_{z_0}^{\infty} \frac{dz\, \tilde{\omega}^{\alpha/3\nu-1}}{z^{1-\alpha/\nu}(1+z^6)},$$

где $z_0 = y_0 \tilde{\omega}^{-1/3} (3\pi/8)^{1/6}$. Интегрируя по частям и заменяя нижний предел в хорошо сходящемся интеграле на нуль, получаем

$$\operatorname{Im} I_2 \sim \tilde{\omega}^{\alpha/3\nu-1} \left[\frac{6\nu}{\alpha} \int_0^\infty \frac{dz\, z^{5+\alpha/\nu}}{(1+z^6)^2} - \frac{\nu}{\alpha} \frac{z_0^{\alpha/\nu}}{1+z_0^6} \right].$$

Выражение в квадратных скобках имеет вид, указанный в таблице. Аналогичным образом анализируется и кубичный вклад.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Анисимов М. А., Воронов В. П., Малышев В. М., Свадковский В. В.* Экспериментальная проверка динамической масштабной теории критической точки. Письма в ЖЭТФ, 1973, *18*, 4, 224–229.
2. *Thoen J., Garland C. W.* Sound absorption and dispersion as a function of density near the critical point of xenon. Phys. Rev., 1974, *A10*, 4, 1311–1327.
3. *Sarid D., Cannell D. S.* Analysis of sound propagation in xenon near the critical point. Phys. Rev., 1977, *A15*, 2, 735–743.
4. *Kawasaki K.* Sound attenuation and dispersion near the liquid-gas critical point. Phys. Rev., 1970, *A1*, 6, 1750–1757.
5. *Tartaglia P., Thoen J.* Effect of deviations from Ornstein — Zernike on sound propagation in xenon. Phys. Rev., 1975, *A11*, 6, 2061–2065.
6. *Kawasaki K.* High-frequency sound attenuation and dispersion in the critical region. Phys. Rev., 1971, *A3*, 3, 1097–1104.
7. *Аджемян Л. В., Аджемян Л. Ц., Романов В. П., Соловьев В. А.* О высокочастотном поглощении звука в окрестности критической точки расслаивания. Акуст. ж., 1977, *23*, 6, 840–845.
8. *Михайлов И. Г., Соловьев В. А., Сырников Ю. П.* Основы молекулярной акустики. М., «Наука», 1964.
9. *Pomeau Y., Résibois P.* Time dependent correlation functions and mode-mode coupling theories. Phys. Rept., 1975, *19*, 2, 63–139.
10. *Романов В. П., Соловьев В. А.* Флуктуации концентрации и их влияние на поглощение звука. В сб.: Структура и роль воды в живом организме. Изд-во ЛГУ, 1966, 36.
11. *Kawasaki K.* Kinetic equations and time correlation functions of critical fluctuations. Ann. Phys., 1970, *61*, 1, 1–56.
12. *Hohenberg P. C., Barmatz M.* Gravity effects near the gas-liquid critical point. Phys. Rev., 1972, *A6*, 1, 289–313.
13. *Паташинский А. З., Покровский В. Л.* Флуктуационная теория фазовых переходов. М. «Наука», 1975.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова,
физический факультет

Поступила
18 октября 1977 г.
После доработки
27 июля 1978 г.