АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XXI 1975 Вып. 1

УДК 534.231.1–14

О РАСПРОСТРАНЕНИИ ЗВУКА В СМЕСЯХ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ РАССЛАИВАНИЯ

И. А. Чабан

Рассчитаны коэффициент поглощения и скорость звука в однофазном состоянии двухкомпонентной жидкой смеси вблизи критической точки расслаивания. Метод расчета отличен от использовавшихся ранее. Комплексная сжимаемость найдена непосредственно из термодинамического потенциала системы, спектр интенсивности флуктуаций определяется с помощью флуктуационно-диссипационной теоремы, а его изменение под влиянием звуковой волны находится методом малых возмущений.

Исследование аномального поглощения и дисперсии скорости звука вблизи критической точки расслаивания жидких бинарных смесей является удобным средством изучения кинетики фазовых переходов второго рода. Благодаря близости критических температур расслаивания к комнатной температуре, что значительно облегчает эксперимент, для критической точки расслаивания накоплен больший, чем для других переходов, экспериментальный материал о распространении звука.

Экспериментальные данные для различных расслаивающихся смесей [1–14] позволяют установить следующие характерные особенности аномального поглощения в однофазном состоянии, рассмотрением которого мы ограничимся в настоящей работе. На высоких частотах, обычно больших нескольких Мгц, отношение δ/Ω^2 коэффициента поглощения к квадрату частоты звука мало и слабо зависит от частоты, температуры и концентрации; на меньших частотах это отношение быстро увеличивается при приближении температуры и концентрации к критическим значениям, достигая максимума при критической концентрации для любой фиксированной температуры; частотный ход поглощения имеет при этом вид $\delta/\Omega^2 \sim \Omega^{-\varepsilon}$, где ε меняется в пределах $1 \geqslant \varepsilon \geqslant 0$. Скорость звука в низкочастотной области уменьшается, а в высокочастотной, по-видимому, растет при приближении температуры и концентрации к критическим значениям, несколько изменяясь с частотой [1, 13, 14]. В связи с тем, что изменение скорости звука невелико, экспериментальные данные для скорости значительно беднее экспериментальных данных для поглощения.

Общепринято, что причиной указанных аномалий является зависимость объема смеси, приходящегося на одну молекулу, от концентрации (наиболее ясно эта зависимость проявляется в изменении объема смеси при расслаивании [1, 15]), в результате чего объем оказывается зависящим от флуктуаций концентрации. Давление в звуковой волне, приближая и удаляя состояние смеси от критического, изменяет характер этих флуктуаций, поскольку радиус и время корреляции растут по мере приближения к критической точке. Так как изменение флуктуаций концентрации происходит с диффузионным запаздыванием, то связанное с ними изменение объема будет также запаздывать относительно звукового давления и приведет к аномальному поглощению и дисперсии скорости звука.

Указанный механизм аномального поглощения и дисперсии скорости звука вблизи критической точки расслаивания был впервые детально рассмотрен Фиксманом [16, 17]. Однако расчет Фиксмана базировался на произвольном предположении относительно изменения спектра флуктуаций под влиянием звуковой волны. Это изменение спектра, как было показано последующими работами, оказалось несколько иным. Кроме этого основного недостатка в работе Фиксмана учитывалось изменение характера флуктуаций лишь под влиянием адиабатического изменения температуры в звуковой волне, в то время как не меньшее, а в ряде смесей во много раз большее (например, в смеси триэтиламин-вода) изменение связано со смещением критической температуры под влиянием давления. Некоторые детали расчета Фиксмана, не затрагивающие его основы, уточнялись в работах [18—20]. Кавасаки [21] провел расчет, базирующийся на том же механизме, используя результаты работы Каданова и Свифта [22], а также новейшие экспериментальные данные по рассеянию света. Однако результат расчета дисперсии, полученный Кавасаки, не вполне верен. Кроме того, им также не учитывалось изменение критической температуры под влиянием давления *.

Мы заново провели расчет аномального поглощения и дисперсии скорости звука вблизи критической точки расслаивания. Полученные результаты для дисперсии скорости звука существенно отличаются от результатов Кавасаки. Для коэффициента поглощения получено выражение, которое отличается от формул Кавасаки лишь учетом изменения критической температуры под влиянием давления и небольшим изменением индекса, определяющего температурную и концентрационную зависимость. Это вызвано тем, что задача решается строго в квадратичном по флуктуациям концентрации приближении. В данной работе рассчитана также высокочастотная скорость звука, особенность температурной и концентрационной зависимости которой необходимо учитывать при сравнении с экспериментом.

Будем рассматривать звуковые волны с длинами много большими радиуса корреляции флуктуаций концентрации ρ. Для нахождения дисперсии и аномального поглощения таких волн достаточно рассчитать среднюю по объему комплексную адиабатическую сжимаемость среды. Метод расчета, используемый нами, отличен от методов Фиксмана и Кавасаки и представляется более простым и физически ясным: комплексная сжимаемость находится непосредственно из термодинамического потенциала системы, спектр интенсивности флуктуаций определяется с помощью флуктуационно-диссипационной теоремы, а его изменение под влиянием звуковой волны находится методом малых возмущений. При построении этого метода, помимо указанных выше работ, использованы работы [25—28].

Итак, рассмотрим некоторый элемент среды с размерами, много большими ρ. Для расчета комплексной адиабатической сжимаемости необходимо знать зависимость объема и энтропии такого элемента от флуктуаций концентрации c. Эта зависимость определяется видом термодинамического потенциала, к рассмотрению которого мы и переходим.

С учетом нелокальности, ограничиваясь квадратичными по флуктуациям концентрации членами **, средний по совокупности термодинамический потенциал данного элемента можно представить в следующем виде:

$$\Phi=\Phi_0+B'\int_V\int_V G\left(\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}{\rho}\right)\overline{c(\mathbf{r})\,c(\mathbf{r}')}\,d\mathbf{r}\,d\mathbf{r}', \tag{1}$$

где Φ_0 — часть термодинамического потенциала, не зависящая от флуктуаций концентрации, B' — величина, не зависящая от флуктуаций концентрации, $G\left(\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}{\rho}\right)$ — функция, учитывающая нелокальность; в соответ-

* Теории Фиксмана и Кавасаки обсуждаются в работах [23, 24].

** Как показано в работе [21], при расчете коэффициента поглощения и дисперсии скорости вблизи критической точки расслаивания можно не учитывать связь флуктуаций концентрации с флуктуациями других термодинамических величин.

ствии с принципом масштабных преобразований («скэйлингом») эта функция зависит от $|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|$ и ρ лишь в комбинации $|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|/\rho$. Интегрирование ведется по объему V рассматриваемого элемента. Разлагая $c(\mathbf{r})$ и $G\left(\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}{\rho}\right)$ в интегралы Фурье по волновым векторам и подставляя результаты в формулу (1), получаем

$$\Phi=\Phi_0+(2\pi)^3B'V\int_{(\infty)}G_{\mathbf{k}}\overline{|c_{\mathbf{k}}|^2}\,d\mathbf{k}, \tag{2}$$

где $\overline{|c_{\mathbf{k}}|^2}$ — спектральная интенсивность флуктуаций, соответствующая волновому числу $\mathbf{k}$,

$$G_{\mathbf{k}}=\frac{1}{(2\pi)^3}\int_{V}e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}G\left(\frac{r}{\rho}\right)d\mathbf{r}=\frac{A\rho^3}{(2\pi)^3}\frac{1}{\chi(k\rho)}.$$

Здесь A — постоянная, $\chi(k\rho)$ — функция, зависящая от k и ρ только в комбинации $k\rho$, которую будем считать нормированной таким образом, чтобы она обращалась в единицу при $k\rho=0$. Интегрирование в формуле (2) ведется по всем направлениям k и всем k от 0 до ∞.

Подставляя выражение для $G_{\mathbf{k}}$ в формулу (2) и вводя новый коэффициент $B=AB'\rho^3(2\pi)^3$, напишем термодинамический потенциал в виде

$$\Phi=\Phi_0+\frac{VB}{(2\pi)^3}\int_{(\infty)}\overline{|c_{\mathbf{k}}|^2}\,\frac{1}{\chi(k\rho)}\,d\mathbf{k}. \tag{3}$$

Как показывает эксперимент, спектральные интенсивности флуктуаций при малых $k\rho$ (пропорциональные B^{-1}) растут по мере приближения к бинодали *, поэтому далее будем полагать $B\sim|T-T_б|^{\gamma}$, где $T_б$ — температура, соответствующая на бинодали точке с абсциссой, равной средней концентрации в смеси $\bar{c}$; γ — критический индекс. Для большинства смесей бинодаль можно считать кубической параболой с вершиной в критической точке, соответствующей температуре T_k и концентрации $\bar{c}_k$:

$$T_б=T_k\mp d|\bar{c}-\bar{c}_k|^3,$$

где d — слабо зависящая от температуры и концентрации величина **, верхний знак относится к верхней критической точке, нижний — к нижней критической точке. Подставляя $T_б$ в выражение для B, получаем

$$B=B_1[|T-T_k|+d|\bar{c}-\bar{c}_k|^3]^{\gamma}, \tag{4}$$

где B_1 — величина, слабо зависящая от температуры и концентрации.

В системе, объем которой V, одно возможное значение $\mathbf{k}$ приходится на фазовый объем $d\mathbf{k}$, равный $(2\pi)^3/V$. Величины $c_{\mathbf{k}}$, соответствующие этим возможным значениям $\mathbf{k}$, будем считать обобщенными координатами системы, связанными с флуктуациями концентрации. Так как среднее значение термодинамического потенциала, приходящегося на одну степень свободы (на одну координату), равно $k_БT/2$, где $k_Б$ — постоянная Больцмана, то из формулы (3) получаем

$$\overline{|c_{\mathbf{k}}|^2}=\frac{k_БT}{2B}\chi(k\rho). \tag{5}$$

---

* Считаем бинодаль и спинодаль практически совпадающими.

** Величины, зависимость которых от температуры и концентрации в критической области определяется некоторой отличной от нуля степенью $|T-T_б|$, будем считать сильно зависящими от температуры и концентрации. Величины же, не входящие в этот класс, будем считать слабо зависящими от температуры и концентрации.

Находя производные от термодинамического потенциала по давлению и температуре при фиксированных обобщенных координатах системы, связанных с флуктуациями концентрации, мы получаем следующие выражения для объема и энтропии рассматриваемого элемента среды:

$$V=\left(\frac{\partial\Phi_0}{\partial p}\right)_T+\frac{V}{(2\pi)^3}\int\limits_{(\infty)}\left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{B}{\chi(k\rho)}\right)\right]_T\overline{|c_{\mathbf{k}}|^2}\,d\mathbf{k}, \tag{6}$$

$$S=-\left(\frac{\partial\Phi_0}{\partial T}\right)_p-\frac{V}{(2\pi)^3}\int\limits_{(\infty)}\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{B}{\chi(k\rho)}\right)\right]_p\overline{|c_{\mathbf{k}}|^2}\,d\mathbf{k}. \tag{7}$$

В дальнейшем мы будем пользоваться спектральным разложением $c_{\mathbf{k}}=c_{\mathbf{k}}(t)$

$$c_{\mathbf{k}}(t)=\int\limits_{-\infty}^{\infty}c_{\mathbf{k}}(\omega)e^{i\omega t}\,d\omega.$$

Средние спектральные интенсивности $\overline{|c_{\mathbf{k}}(\omega)|^2}$ определяются, согласно флуктуационно-диссипационной теореме [29], видом уравнения, связывающего обобщенные координаты $c_{\mathbf{k}}$ с сопряженными флуктуационными силами $f_{\mathbf{k}}$. Это уравнение при малых $k\rho$ представляет собой обычное уравнение диффузии. При произвольных $k\rho$, ввиду наличия нелокальности, это уравнение имеет следующий вид:

$$\dot{c}_{\mathbf{k}}+Dk^2\varphi(k\rho)c_{\mathbf{k}}=-f_{\mathbf{k}}\chi(k\rho)/2B, \tag{8}$$

где D – коэффициент диффузии ($D\to0$ при приближении к критической точке), $\varphi(k\rho)$ – функция, учитывающая нелокальность, стремящаяся к 1 при $k\rho\to0$. Вид функции $\varphi(k\rho)$ можно найти из анализа ширины центральной линии рассеянного света. Проверим, действительно ли введенная уравнением (8) флуктуационная сила является сопряженной координате $c_{\mathbf{k}}$. Для этого умножим правую и левую части уравнения (8) на $(2Bc_{-k}/\chi(k\rho))\cdot(V/(2\pi)^3)$, усредним и проинтегрируем по $\mathbf{k}$. В результате мы получим

$$\frac{\partial(\Phi-\Phi_0)}{\partial t}+\frac{V}{(2\pi)^3}\int\limits_{(\infty)}Dk^2\varphi(k\rho)\frac{2B}{\chi(k\rho)}\overline{|c_{\mathbf{k}}|^2}\,d\mathbf{k}=$$

$$=-\frac{V}{(2\pi)^3}\int\limits_{(\infty)}\overline{f_{\mathbf{k}}c_{-\mathbf{k}}}\,d\mathbf{k}.$$

Первое слагаемое слева равно нулю. Поскольку в отсутствие флуктуационных сил производная по времени от термодинамического потенциала квазиравновесного состояния, при постоянном давлении и температуре, равна диссипируемой мощности с обратным знаком, то

$$\overline{Q}=\frac{V}{(2\pi)^3}\int\limits_{(\infty)}Dk^2\varphi(k\rho)\,\frac{2B}{\chi(k\rho)}\,\overline{|c_{\mathbf{k}}|^2}d\mathbf{k}$$

представляет собой среднюю диссипируемую мощность. При $\rho\to0$ $\overline{Q}$ превращается в обычное выражение для средней диссипируемой мощности без учета нелокальности [30, 31]. Таким образом,

$$\overline{Q}=-\frac{V}{(2\pi)^3}\int\limits_{(\infty)}\overline{f_{\mathbf{k}}c_{-\mathbf{k}}}d\mathbf{k}$$

и, следовательно, $f_{\mathbf{k}}$ действительно является сопряженной $c_{\mathbf{k}}$ флуктуационной силой.

Из уравнения (8) находим следующее выражение для обобщенной восприимчивости $a_{\mathbf{k}}(\omega)=c_{\mathbf{k}}(\omega)/f_{\mathbf{k}}(\omega)$:

$$a_k(\omega)=a_k'(\omega)-ia_k''(\omega)=-\frac{\chi(k\rho)}{2B}\frac{i\omega}{i\omega+Dk^2\varphi(k\rho)}. \tag{9}$$

Согласно флуктуационно-диссипационной теореме спектральная интенсивность $\overline{|c_{\mathbf{k}}(\omega)|^2}$ связана с мнимой частью обобщенной восприимчивости следующим образом:

$$\overline{|c_{\mathbf{k}}(\omega)|^2}=\frac{k_{\text{Б}}T}{\pi\omega}a_{\mathbf{k}}''(\omega). \tag{10}$$

Определяя $a_{\mathbf{k}}''(\omega)$ из формулы (9) и подставляя результат в формулу (10), мы получаем

$$\overline{|c_k(\omega)|^2}=\frac{k_{\text{Б}}T}{\pi}\frac{1}{2B}\frac{Dk^2\varphi(k\rho)\chi(k\rho)}{\omega^2+(Dk^2\varphi(k\rho))^2}. \tag{11}$$

Легко проверить, что при интегрировании этого выражения по частоте снова получается выражение (5) для $\overline{|c_{\mathbf{k}}|^2}$. Далее, согласно той же теореме, спектральная интенсивность флуктуационных сил равна

$$\overline{|f_{\mathbf{k}}(\omega)|^2}=\frac{k_{\text{Б}}Ta_{\mathbf{k}}''(\omega)}{\pi\omega|a_{\mathbf{k}}(\omega)|^2}=\frac{k_{\text{Б}}T2BDk^2\varphi(k\rho)}{\pi\omega^2\chi(k\rho)}. \tag{12}$$

Полученных данных достаточно для расчета коэффициента поглощения и скорости звука. Рассмотрим элемент среды, размеры которого много меньше длины звуковой волны, но много больше радиуса корреляции. На такой элемент действует периодическое звуковое давление $p=p_0e^{i\Omega t}$. Вычисляя изменение объема этого элемента под влиянием звукового давления и пренебрегая несущественными малыми членами, найдем выражение для комплексной адиабатической сжимаемости β среды. Пользуясь формулами (6) и (7), получаем

$$\beta=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S=$$
$$=\beta_0-\frac{1}{(2\pi)^3}\int\limits_{(\infty)}\left\{\frac{\partial}{\partial p}\left[\left(\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{B}{\chi(k\rho)}\right)\right)_{S_0}\overline{|c_{\mathbf{k}}|^2}\right]\right\}_{S_0}d\mathbf{k}, \tag{13}$$

где $S_0=-(\partial\Phi_0/\partial T)_p$ — не зависящая от флуктуаций концентрации часть энтропии

$$\beta_0=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2\Phi_0}{\partial p^2}\right)_T-\frac{1}{V}\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial\Phi_0}{\partial p}\right)_T\right]_p\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S_0}$$

— не зависящая от флуктуаций концентрации часть сжимаемости.

Введем обозначение

$$\beta_1=-\frac{1}{(2\pi)^3}\int\limits_{(\infty)}\left[\frac{\partial^2}{\partial p^2}\left(\frac{B}{\chi(k\rho)}\right)\right]_{S_0}\overline{|c_{\mathbf{k}}|^2}d\mathbf{k}. \tag{14}$$

Поскольку все производные по давлению, фигурирующие далее, берутся при постоянной энтропии S_0, то индекс S_0 у этих производных мы будем опускать. Используя формулу (14), напишем выражение (13) в виде:

$$\beta=\beta_0+\beta_1-\frac{1}{(2\pi)^3}\int\limits_{(\infty)}\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{B}{\chi(k\rho)}\right)\frac{\partial}{\partial p}\overline{|c_{\mathbf{k}}|^2}d\mathbf{k}= \tag{15}$$
$$=\beta_0+\beta_1-\frac{1}{(2\pi)^3}\iint\limits_{-\infty}^{\infty}\int\limits_{(\infty)}\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{B}{\chi(k\rho)}\right)\frac{\partial}{\partial p}\overline{[c_{\mathbf{k}}(\omega)c_{-\mathbf{k}}(\omega')]}e^{i(\omega+\omega')t}d\omega\,d\omega' d\mathbf{k}.$$

Разобьем $c_{\mathbf{k}}=c_{\mathbf{k}}(t)$ на две части — не зависящую от звукового давления часть $c_{\mathbf{k},0}$ и зависящую от звукового давления часть $c_{\mathbf{k},p}$; $c_{\mathbf{k}}=c_{\mathbf{k},0}+c_{\mathbf{k},p}$. Аналогичным образом разобьем $f_{\mathbf{k}}$: $f_{\mathbf{k}}=f_{\mathbf{k},0}+f_{\mathbf{k},p}$. Компоненты Фурье частоты ω величин $c_{\mathbf{k},0}$, $f_{\mathbf{k},0}$ и $c_{\mathbf{k},p}$, $f_{\mathbf{k},p}$ обозначим соответственно как $c_{\mathbf{k},0}(\omega)$, $f_{\mathbf{k},0}(\omega)$ и $c_{\mathbf{k},p}(\omega)$, $f_{\mathbf{k},p}(\omega)$. В силу малости звукового давления мы ограничимся лишь линейными по звуковому давлению членами и будем считать $c_{\mathbf{k},p}$ и $f_{\mathbf{k},p}$ величинами, пропорциональными p. Подставляя результаты разбиения в формулу (15), получаем

$$\beta=\beta_0+\beta_1-\frac{1}{4\pi^3 p}\iint\limits_{-\infty}^{\infty}\int\limits_{(\infty)}\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{B}{\chi(k\rho)}\right)\times \tag{16}$$

$$\times\overline{c_{\mathbf{k},0}(\omega)c_{-\mathbf{k},p}(\omega')}e^{i(\omega+\omega')t}d\omega\, d\omega'\, d\mathbf{k}.$$

Интересующие нас дисперсия и аномальное поглощение обусловлены последним слагаемым, к вычислению которого мы и переходим. Найдем прежде всего $c_{\mathbf{k},p}$. Подставляя результаты разбиения в уравнение (8) и разделяя члены разных порядков по p, получаем

$$\dot{c}_{\mathbf{k},0}+Dk^2\varphi(k\rho)c_{\mathbf{k},0}=-\frac{\chi(k\rho)}{2B}f_{\mathbf{k},0}, \tag{17}$$

$$\dot{c}_{\mathbf{k},p}+Dk^2\varphi(k\rho)c_{\mathbf{k},p}=-p\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\chi(k\rho)}{2B}f_{\mathbf{k},0}\right)- \tag{18}$$

$$-pk^2\frac{\partial}{\partial p}(D\varphi(k\rho))c_{\mathbf{k},0}.$$

Изменение флуктуационных сил, а также коэффициента диффузии и радиуса корреляции под влиянием давления происходит в фазе со звуковым давлением, в то время как изменение $c_{\mathbf{k},p}$ отстает от него по фазе. Поскольку объем зависит от $c_{\mathbf{k},p}$, то это приводит к отставанию по фазе изменения объема от давления и, следовательно, к аномальному поглощению и дисперсии скорости звука. Из формул (17) и (18) мы получаем

$$c_{\mathbf{k},p}(\omega)=-p_0\frac{i(\omega-\Omega)\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\chi(k\rho)}{2B}f_{\mathbf{k},0}(\omega-\Omega)\right)}{i\omega+Dk^2\varphi(k\rho)}+ \tag{19}$$

$$+p_0\frac{\partial}{\partial p}(D\varphi(k\rho))\frac{i(\omega-\Omega)\frac{\chi(k\rho)}{2B}k^2f_{\mathbf{k},0}(\omega-\Omega)}{[i\omega+Dk^2\varphi(k\rho)][i(\omega-\Omega)+Dk^2\varphi(k\rho)]},$$

$$c_{\mathbf{k},0}(\omega)=-\frac{\chi(k\rho)}{2B}\frac{i\omega f_{\mathbf{k},0}(\omega)}{i\omega+Dk^2\varphi(k\rho)}. \tag{20}$$

Подставляя выражения (19) и (20) в формулу (16), получаем

$$\beta=\beta_0+\beta_1+\frac{1}{4\pi^3}\iint\limits_{-\infty}^{\infty}\int\limits_{(\infty)}\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{B}{\chi(k\rho)}\right)(\omega'-\Omega)\omega\times \tag{21}$$

$$\times\frac{\overline{\frac{\chi(k\rho)}{2B}f_{\mathbf{k},0}(\omega)\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\chi(k\rho)}{2B}f_{-\mathbf{k},0}(\omega'-\Omega)\right)}}{[i\omega+Dk^2\varphi(k\rho)][i\omega'+Dk^2\varphi(k\rho)]}e^{i(\omega+\omega'-\Omega)t}d\omega\, d\omega'\, d\mathbf{k}-$$

$$-\frac{1}{4\pi^3}\iint\limits_{-\infty}^{\infty}\int\limits_{(\infty)}\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{B}{\chi(k\rho)}\right)\left[\frac{\chi(k\rho)}{2B}\right]^2\frac{\partial}{\partial p}(D\varphi(k\rho))\,\omega(\omega'-\Omega)k^2\times$$

$$\times\frac{\overline{f_{\mathbf{k},0}(\omega)f_{-\mathbf{k},0}(\omega'-\Omega)}\exp[i(\omega+\omega'-\Omega)t]d\omega\,d\omega'd\mathbf{k}}{[i\omega+Dk^2\varphi(k\rho)][i\omega'+Dk^2\varphi(k\rho)][i(\omega'-\Omega)+Dk^2\varphi(k\rho)]}.$$

В силу стационарности флуктуаций концентрации в отсутствие звуковой волны имеют место следующие соотношения:

$$\overline{f_{\mathbf{k},0}(\omega)f_{-\mathbf{k},0}(\omega'-\Omega)}=\overline{|f_{\mathbf{k},0}(\omega)|^2}\delta(\omega+\omega'-\Omega), \tag{22}$$

$$\overline{\frac{\chi(k\rho)}{2B}f_{\mathbf{k},0}(\omega)\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\chi(k\rho)}{2B}f_{-\mathbf{k},0}(\omega'-\Omega)\right)}= \tag{23}$$

$$=\overline{\frac{\chi(k\rho)}{2B}f_{-\mathbf{k},0}(\omega'-\Omega)\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\chi(k\rho)}{2B}f_{\mathbf{k},0}(\omega)\right)}=$$

$$=\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial p}\left[\frac{(\chi(k\rho))^2}{4B^2}\overline{|f_{\mathbf{k},0}(\omega)|^2}\right]\delta(\omega+\omega'-\Omega).$$

Подставляя эти выражения в формулу (21) и используя выражение (12) для $\overline{|f_{\mathbf{k},0}(\omega)|^2}$, получаем

$$\beta=\beta_0+\beta_1-\frac{k_\text{Б}T}{2\pi^3}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\int\limits_{0}^{\infty}\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{B}{\chi(k\rho)}\right)\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\chi(k\rho)}{2B}D\varphi(k\rho)\right)\times \tag{24}$$

$$\times\frac{k^4dkd\omega}{[i(\Omega-\omega)+Dk^2\varphi(k\rho)][i\omega+Dk^2\varphi(k\rho)]}+$$

$$+\frac{1}{\pi^3}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\int\limits_{0}^{\infty}\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{B}{\chi(k\rho)}\right)\frac{\chi(k\rho)}{2B}\frac{\partial}{\partial p}(D\varphi(k\rho))D\varphi(k\rho)\times$$

$$\times\frac{k^6dkd\omega}{[i(\Omega-\omega)+Dk^2\varphi(k\rho)][\omega^2+(Dk^2\varphi(k\rho))^2]}$$

и, производя интегрирование по частоте, имеем

$$\beta=\beta_0+\beta_1+\frac{k_\text{Б}TD}{2\pi^2}\int\limits_0^\infty\left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{B}{\chi(k\rho)}\right)\right]^2\left(\frac{\chi(k\rho)}{B}\right)^2\frac{k^4\varphi(k\rho)dk}{i\Omega+2Dk^2\varphi(k\rho)} \tag{25}$$

Обозначая через τ величину ρ^2/D, имеющую смысл времени корреляции, можно представить это выражение в следующем виде:

$$\beta=\beta_0+\beta_1+\frac{k_\text{Б}T}{2\pi^2\rho^3}\int\limits_0\left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{B}{\chi(x)}\right)\right]^2\left(\frac{\chi(x)}{B}\right)^2\frac{x^4\varphi(x)dx}{i\Omega\tau+2x^2\varphi(x)} \tag{26}$$

где через x обозначена величина $k\rho$.

Метод расчета комплексной адиабатической сжимаемости является общим для всех фазовых переходов второго рода и критических точек, однако для каждого конкретного перехода уравнение (8) должно быть заменено уравнением движения соответствующего параметра порядка.

ЛИТЕРАТУРА

1. *A. G. Chynoweth, W. G. Shneider*. Ultrasonic Propagation in Binary Liquid Systems Near their Critical Solution Temperature. J. Chem. Phys., 1951, *19*, 12, 1566—1569.
2. *D. Sette*. Structural Effects in Ultrasonic Absorption of Liquid Mixtures. Nuovo Cimento, 1955, *1*, 5, 800—821; Handbuch der Physik, ed. S. Flüge. XI/I, Akustic I.

3. *G. F. Alfrey, W. G. Shneider.* Ultrasonic Absorption in Binary Liquid Systems Near the Critical Solution Temperature. Dis. Faraday Soc., 1953, *15*, 218—225.
4. *A. V. Anantarman, A. B. Walters, P. D. Edmonds, C. J. Pings.* Absorption of Sound Near the Critical Point of Nitrobenzene — Iso — Octane Systems. J. Chem. Phys., 1966, *44*, 7, 2651—2658.
5. *G. D'Arrigo, D. Sette.* Ultrasonic Absorption in Nitrobenzene — n — Hexane Critical Mixtures. Proc. Fifth Intern. Congr. Acoust. Liege, 1965, D-54.
6. *R. P. Singh, G. S. Darbary, G. S. Verma.* Acoustical Behavior of Critical Mixtures. Phys. Rev. Lett., 1966, *16*, 25, 1150—1151.
7. *R. P. Singh, G. S. Verma.* Acoustic Behavior of a Critical Mixture of Methyl Alcohol and Cyclohexane. Proc. Phys. Soc., 1968, *1C*, 1476.
8. *G. D'Arrigo, L. Mistura, D. Sette, J. L. Hunter.* Absorption and Velocity of Ultrasonic in Critical Mixture of Aniline and Cyclohexane. The 6th Intern. Congr. of Acoust., Tokyo, Japan, 1968, August 21—28, J-5-16.
9. *М. И. Шахпаронов, Ю. Г. Шорошев, С. С. Алиев, М. Халиулин, П. К. Хабибуллаев.* Исследование акустических свойств растворов с критической точкой расслаивания. Ж. физ. химии, 1969, *43*, 10, 2543—2548.
10. *П. К. Хабибуллаев.* О кинетике флуктуаций концентрации в растворах триэтиламин — вода, имеющих критическую точку расслаивания. Ж. физ. химии, 1969, *43*, 11, 2953—2954.
11. *S. S. Jun.* Ultrasonic Absorption in Triethylamine — Water Solution Near Its Critical Solution Temperature. J. Chem. Phys., 1970, *52*, 10, 5200—5203.
12. *С. С. Алиев, П. К. Хабибуллаев.* Акустическая релаксация в растворах нитробензол-*n*-гексан, имеющих критическую точку расслаивания. Акуст. ж., 1970, *16*, 1, 137—138.
13. *G. D' Arrigo, D. Sette, P. Tartaglia.* Sound Velocity in Binary Liquid Mixtures Near the Critical Point. The 7th Intern. Congr. of Acoust., Budapest, 1971, 19M7.
14. *И. М. Арефьев.* Скорость гиперзвука и дисперсия скорости звука вблизи критической точки расслаивания бинарного раствора триэтиламин — вода. Письма в ЖЭТФ, 1968, 7, 10, 361—364.
15. *R. G. Quinn, C. P. Smyth.* Dielectrical Dispertion of a Polar — Nonpolar Liquid Mixture Near the Critical Solution Temperature. J. Chem. Phys., 1963, *39*, 12, 3285—3288.
16. *M. Fixman.* Absorption and Dispertion of Sound in Critical Mixtures. J. Chem. Phys., 1962, *36*, 8, 1961—1964.
17. *M. Fixman.* The Critical Region. Adv. Chem. Phys., 1964, *6*, 175—228.
18. *A. P. Kendig, R. N. Bigelow, P. D. Edmonds, C. J. Pings.* Comment on Absorption and Dispertion of Sound in Critical Mixtures. J. Chem. Phys., 1964, *40*, 5, 1451.
19. *K. Kawasaki. M. Tanaka.* Correlation Function Approach to Bulk Viscosity and Sound Propagation in Critical Mixtures. Proc. Phys. Soc., 1967, *90*, 569, 791—800.
20. *L. Mistura, P. Tartaglia.* Sound Propagation in Critical Mixtures. Phys. Lett., 1971, *36A*, 4, 345—348.
21. *K. Kawasaki.* Sound Attenuation and Dispertion Near the Liquid — Gas Critical Point. Phys. Rev., 1970, *1A*, 6,1750—1757.
22. *L. P. Kadanoff, J. Swift.* Transport Coefficients Near the Liquid — Gas Critical Point. Phys. Rev., 1968, *166*, 1, 89—101.
23. *G. D' Arrigo, L. Mistura, P. Tartaglia.* Sound Absorption in Critical Mixtures. Phys. Rev., 1971, *3A*, 5, 1718—1721.
24. *V. P. Gutschick, C. J. Ping.* Rederivation and Analysis of Fixman's Theory of Excess Sound Absorption Near Fluid Critical Points. J. Chem. Phys., 1971, *55*, 8, 3840—3844.
25. *В. П. Романов, В. А. Соловьев.* О поглощении звука в растворах. Акуст. ж., 1965, *11*, 1, 84—88.
26. *В. П. Романов, В. А. Соловьев.* О поглощении звука вблизи критической точки. Акуст. ж., 1968, *14*, 2, 262—267.
27. *В. П. Романов, В. А. Соловьев.* Сб. Структура и роль воды в живом организме, ЛГУ, 1966, 36—57.
28. *А. П. Леванюк.* К феноменологической теории поглощения звука вблизи точек фазовых переходов второго рода. ЖЭТФ, 1965, *49*, 4(10), 1304—1312.
29. *М. Л. Левин, С. М. Рытов.* Теория равновесных тепловых флуктуаций в электродинамике, М., «Наука», 1967, приложение 1.
30. *Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц.* Механика сплошных сред. М., Гостехтеориздат, 1954, гл. VI.
31. *С. М. Рытов.* Релаксационная теория релеевского рассеяния. ЖЭТФ, 1970, *58*, 6(6), 2154—2170.

Акустический институт
Академии наук СССР

Поступила
30 марта 1973 г.