

СКОРОСТЬ И ЗАТУХАНИЕ ГИПЕРЗВУКА В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ РАСТВОРА

С. В. Кривохижа^a, И. А. Чабан^{b,}, Л. Л. Чайков^a*

^a *Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук
119991, Москва, Россия*

^b *Акустический институт им. Н. Н. Андреева
117036, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 28 июля 2004 г.

Приводятся результаты исследования затухания гиперзвука в критических растворах с замкнутой областью расслаивания при температурах ниже нижней и выше верхней критических точек. Имеющиеся теории распространения звука при фазовых переходах не описывают экспериментальные результаты в гиперзвуковой области частот, когда длина волны звука сравнима с размерами флуктуаций концентрации. На основании полученных экспериментальных данных предложено новое теоретическое описание затухания гиперзвука при приближении к критическим точкам, основанное на рассеянии звуковой волны развитыми флуктуациями концентрации.

PACS: 62.80.+f, 62.60.+v, 43.35.+d, 64.75.+g, 64.60.-i

1. ВВЕДЕНИЕ

Приблизительно через сто лет после первых наблюдений и попыток объяснить критическую опалесценцию Смолуховский нашел [1] правильное физическое объяснение этому замечательному явлению. Смолуховский указал на то, что при приближении к критической точке увеличивается средний размер флуктуаций определенных параметров и, следовательно, растет интенсивность света, рассеянного на этих флуктуациях. Эйнштейн [2] дал способ расчета величины таких флуктуаций и интенсивности света, рассеянного на них.

Экспериментальное и теоретическое исследование процессов в критической области тем более интересно, что теория конденсированного состояния недостаточно развита, а сами явления в области критической точки и вблизи фазовых переходов второго рода в различных средах протекают очень похожим образом или, как говорят, существует изоморфизм критических явлений.

Это важное свойство критических явлений дает возможность выбора удобного объекта исследования и распространения полученных результатов

на другие, не изученные объекты. При таком подходе к решению вопроса в целом необходимо следить за тем, чтобы был адекватно выбран параметр порядка, т. е. параметр, изменяющийся при фазовом переходе и сильно флуктуирующий в критической области [3, 4]. В бинарном растворе таким параметром является концентрация.

Существенную информацию о динамике процессов, протекающих вблизи критических точек, дают исследования распространения ультра- и гиперзвука. Данные о скорости и затухании гиперзвука получают обычно из спектров рассеяния Мандельштама–Бриллюэна. Эти спектры возникают вследствие рассеяния света на тепловых флуктуациях давления.

В действительности тепловой гиперзвук, т. е. гиперзвуковая дебаевская волна, в среднем не затухает [5, 6]. Раз возникшая флуктуация плотности или ее пространственная фурье-компонента (дебаевская волна) постепенно разрушается, а вместо нее возникает волна с другой начальной фазой. Рассеяние света на таких волнах и есть рассеяние Мандельштама–Бриллюэна. Спектр интенсивности этого рассеяния определяется функцией корреляции дебаевских волн [7, 8]. Флуктуацион-

*E-mail: chaik@sci.lebedev.ru

но-диссипационная теорема утверждает, что указанная функция корреляции уменьшается экспоненциально с увеличением временного интервала. При этом показатель экспоненты — полуширина линий Манделъштама–Бриллюэна — равен произведению скорости звука V на коэффициент затухания α искусственно вызванной звуковой волны той же частоты [5, 7, 8]. Вопрос о ширине линий Манделъштама–Бриллюэна подробно разобрал Леонтович [5] еще до того, как была доказана флуктуационно-диссипационная теорема. Леонтович показал, что раз возникшая фурье-компонента флуктуаций плотности $\Delta\rho(t)$, имеющая волновой вектор \mathbf{q} , частоту ω и начальную фазу ϕ , изменяется во времени следующим образом [5]:

$$\Delta\rho(t) = A \exp(-\alpha V t) \exp[i(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r} + \phi)],$$

где A — среднеквадратичная амплитуда флуктуаций [5]. Проведенный в [5] расчет коррелятора $\langle \delta\rho(t)\delta\rho(t+\tau) \rangle$ и спектра рассеянного на такой волне света показывает, что ширина линии Манделъштама–Бриллюэна определяется коэффициентом затухания α . Термин «коэффициент затухания гиперзвука» будем далее использовать именно в указанном смысле.

В настоящей работе приведены результаты экспериментальных исследований температурной зависимости скорости гиперзвука в критических растворах гваякол–глицерин с областью расслаивания, т. е. с двумя критическими точками расслаивания, и температурной зависимости коэффициента затухания гиперзвука, определявшегося по ширине спектральной линии рассеяния Манделъштама–Бриллюэна. Развита новая теория, описывающая поведение коэффициента затухания гиперзвука вблизи критических точек, и приведены результаты аппроксимации экспериментальных данных формулами новой теории.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объекта исследования был выбран раствор гваякол–глицерин с замкнутой областью расслаивания и двумя критическими точками. Он удобен, во-первых, тем, что его критические температуры близки к комнатной, а во-вторых, тем, что он имеет широкую критическую область размером в несколько градусов, в то время как в монокристаллах и растворах с одной критической точкой вся критическая область укладывается в температурный интервал всего в доли градуса [4]. Нали-

чие у этого раствора одновременно двух критических точек расслаивания, верхней T_U и нижней T_L , приводит к необычно сильному росту радиуса корреляции r_c флуктуаций концентрации и характерного времени τ их рассасывания. Так, например, если величина $r_c = 1000 \text{ \AA}$ вблизи критической точки жидкость–пар достигается при температуре примерно на 0.013°C больше критической температуры, то в растворе гваякол–глицерин при малом расстоянии между критическими точками такое же значение радиуса корреляции достигается при $|T - T_L| \approx 1.34^\circ\text{C}$ или $|T - T_U| \approx 1.34^\circ\text{C}$. Благодаря этому в таком растворе относительно просто удается очень близко подойти к критическому состоянию, т. е. выполнять исследования в среде с большим радиусом корреляции параметра порядка.

Раствор гваякол ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$)–глицерин ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$), составленный из хорошо очищенных компонент, гомогенен на всей фазовой плоскости температура T –концентрация c . Но если в такой раствор добавить немного третьего вещества (одну молекулу воды на 27 молекул раствора или одну молекулу CCl_4 на 170 молекул раствора), то на фазовой плоскости раствора возникает замкнутая область (петля), внутри которой раствор гетерогенен (расслоен на две фазы), а вне этой области раствор гомогенен. Размер замкнутой области расслаивания зависит от количества добавленного третьего вещества.

Схематически трехмерная фазовая диаграмма такого раствора представлена на рис. 1 [9, 10] в координатах температура T , концентрация c и концентрация C_x третьего вещества. Диаграмма имеет вид перевернутого купола. Внутри купола раствор расслоен, вне его гомогенен. Сечения купола плоскостями T – c образуют области расслаивания с двумя критическими точками: верхней и нижней. На поверхности купола эти точки образуют линии критических точек. В вершине купола линии верхней и нижней критических точек сливаются и образуют двойную критическую точку.

При тех концентрациях C_x третьего вещества, при которых в растворе уже не возникает область расслаивания, на каждой плоскости T – c имеется точка, вблизи которой наблюдается рост интенсивности рассеянного света и радиуса корреляции флуктуаций концентрации. Такая точка на плоскости T – c , лежащая на вертикали, опущенной из двойной критической точки на эту плоскость, и расположенная ближе всего к двойной критической точке в трехмерном фазовом пространстве, называется особой точкой. Особые точки образуют линию особых

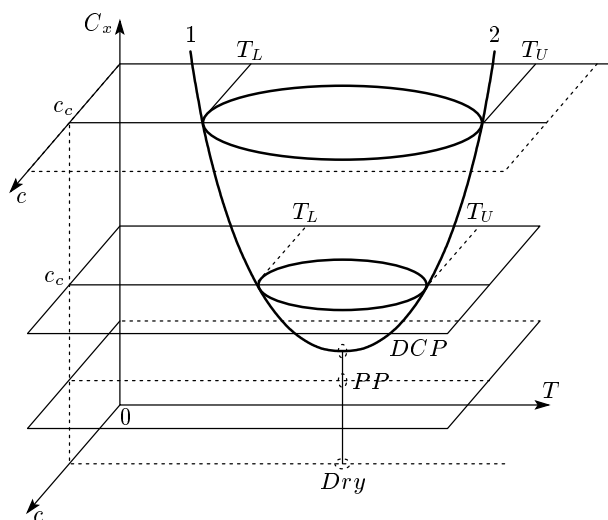


Рис. 1. Схематическая трехмерная фазовая диаграмма раствора с замкнутой областью расслаивания: c — концентрация; T — температура; C_x — концентрация добавки; c_c — критическая концентрация; T_L и T_U — нижняя и верхняя критические температуры; Dry — плоскость, соответствующая раствору без добавки; DCP — двойная критическая точка; PP — особая точка

точек между двойной критической точкой и особой точкой плоскости T - c , соответствующей $C_x = 0$.

Нами были изучены температурные зависимости скорости и коэффициента затухания гиперзвука выше верхней критической точки и ниже нижней в растворе с областью расслаивания и в растворах с двойной критической и особой точками [11–14].

Скорость гиперзвука определялась по смещению компонент Мандельштама–Бриллюэна в спектре молекулярного рассеяния света, а коэффициент затухания — по ширине этих компонент. Спектры исследовались на установке с многопроходным пьезосканируемым интерферометром Фабри–Перо фирмы «Burleigh» [11].

Температурные зависимости скорости и коэффициента затухания гиперзвука [11–14], а также и скорости распространения ультразвука в таком растворе [13, 15] имеют ряд особенностей.

а) Температурный коэффициент скорости гиперзвука, dV/dT , при $T > T_U$ в два раза меньше, чем при $T < T_L$.

б) Вблизи двойной критической и особой точек есть область температур, где $dV/dT = 0$.

в) Температурные коэффициенты скорости ультразвука при $T > T_U$ и $T < T_L$ одинаковы.

г) При $T < T_L$ наблюдается необычно боль-

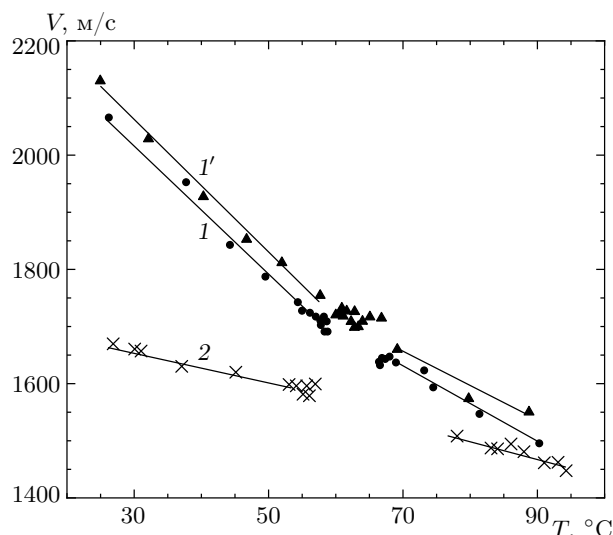


Рис. 2. Зависимости скорости распространения гиперзвука ($1 - \Delta T = 7.28^\circ\text{C}$, $1' - \Delta T = 0.062^\circ\text{C}$ [11, 13]) и ультразвука с частотой 2.8 МГц ($2 - \Delta T = 7.2^\circ\text{C}$ [15]) в растворах гваякол–глицерин с различными областями расслаивания

шая дисперсия скорости звука, достигающая 22 % (рис. 2).

д) Коэффициент затухания гиперзвука при приближении к верхней, нижней и двойной критическим точкам резко увеличивается. Это увеличение наблюдается на фоне широкого плавного максимума затухания. Такое фоновое затухание определяется особенностями основных компонент раствора и не связано с критическими явлениями (рис. 3).

е) При приближении к особой точке также наблюдается рост коэффициента затухания в виде узкого максимума на широком максимуме фонового затухания (рис. 4).

Все эти яркие особенности, характеризующие распространение гиперзвука в растворе с замкнутой областью расслаивания, до настоящего времени не нашли теоретического объяснения. Попытки воспользоваться имеющимися теориями не привели к успеху.

3. ТЕОРИЯ

Экспериментальные и теоретические исследования распространения ультра- и гиперзвука вблизи критических точек и фазовых переходов второго рода предпринимались уже давно [16–18].

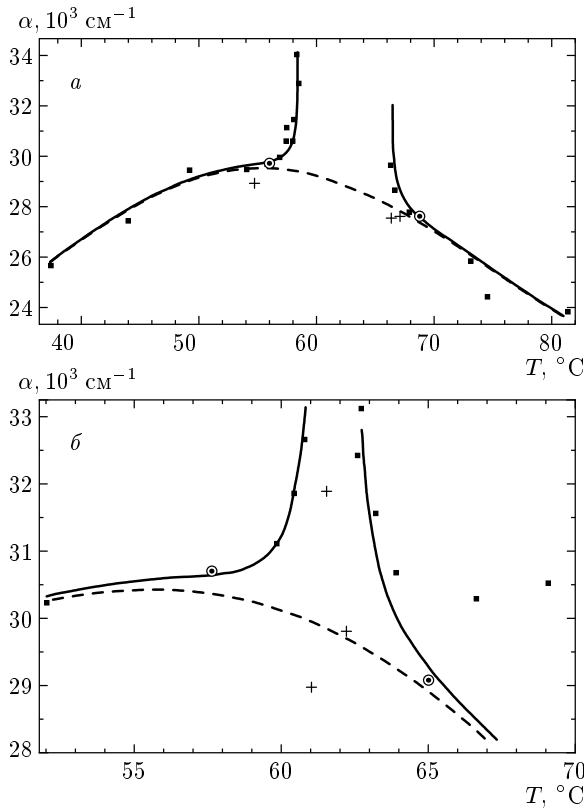


Рис. 3. Результаты аппроксимации формулами (31)–(36) экспериментальных кривых $\alpha(T)$ для растворов с $\Delta T = 7.28^\circ\text{C}$ [11] (а) и $\Delta T = 0.062^\circ\text{C}$ (двойная критическая точка) [11] (б). Сплошные линии — результат подгонки, штриховые — фоновое затухание α_B . Точки, отмеченные крестиками, при аппроксимации не учитываются. Кружками обведены точки, ограничивающие область аппроксимации

Фиксман [17] и Кавасаки [18] на основе теории взаимодействующих мод описали поведение скорости и поглощения ультразвука вблизи критических точек расслаивания. Формулы этих теорий удовлетворительно согласуются с экспериментальными результатами, полученными в ультразвуковом диапазоне частот, где $\Omega\tau \leq 1$ (Ω — частота звука, τ — время релаксации критических флуктуаций).

Однако в области высоких частот, где $\Omega\tau > 1$, формулы указанных теорий дают уменьшение затухания звука при приближении к критическим точкам, между тем как в нашем эксперименте наблюдается его резкий рост.

Ранее одним из авторов была разработана [19, 20] теория распространения звука вблизи критических точек расслаивания с учетом нелокальности, ко-

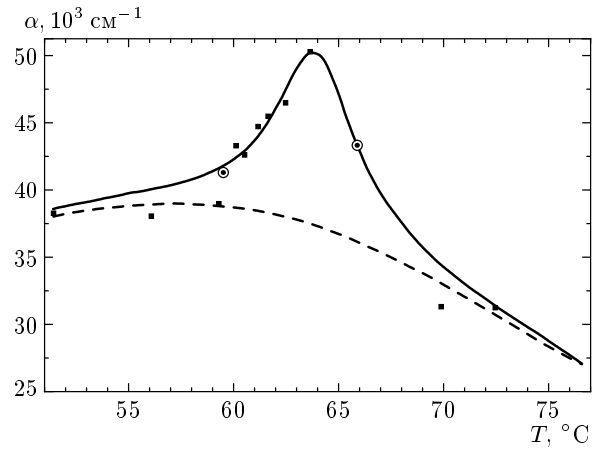


Рис. 4. Результат аппроксимации формулами (32)–(37) экспериментальных кривых $\alpha(T)$ для раствора с особой точкой [14]. Сплошная линия — результат подгонки, штриховая — фоновое затухание α_B . Кружками обведены точки, ограничивающие область аппроксимации

торая в сочетании с теорией взаимодействующих мод позволила получить выражения, описывающие экспериментальные данные также и при $\Omega\tau > 1$. Сравнение с экспериментом проводилось в области $0 \leq \Omega\tau \leq 50$ (частоты ультразвука до 75 МГц).

В теории Чабан [19, 20] флуктуации концентрации разлагаются в спектр Фурье по волновому вектору \mathbf{k} . Тогда термодинамический потенциал Φ (на единицу объема), связанный с флуктуациями концентрации, имеет следующий вид [21]:

$$\Phi - \Phi_0 = \frac{B}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \frac{|\overline{c_{\mathbf{k}}}|^2}{\chi(kr_c)}.$$

Здесь $|\overline{c_{\mathbf{k}}}|^2$ — спектральная интенсивность флуктуаций концентрации с волновым вектором \mathbf{k} , $\chi(kr_c) = 1/[1 + (kr_c)^2]$ — функция Орнштейна–Цернике, r_c — радиус корреляции флуктуаций концентрации. Величина B при критических концентрациях стремится к нулю при приближении к критическим точкам. Приведем выражения для B при приближении к обычной критической точке, к критическим точкам замкнутой области расслаивания, к двойной критической точке и к особой точке:

$$B = B'_1 [(T - T_c) + d_1(c - c_c)^2]^\gamma, \quad (1)$$

$$B = B_1 [(T - T_U)(T - T_1) + d_1(c - c_c)^2]^\gamma, \quad (2)$$

$$B = B_1^0 [(T - T_0)^2 + d_0(c - c_c)^2]^\gamma, \quad (3)$$

$$B = B_1^{PP} [(T - T_{PP})^2 + a_1(c - c_{PP})^2 + a_2]^\gamma. \quad (4)$$

Здесь γ — критический индекс обобщенной восприимчивости, c — средняя концентрация, T_c , c_c , T_0 , c_0 и T_{PP} , c_{PP} — абсолютные температуры и концентрации соответственно обычной, критической, двойной критической и особой точек, d , d_1 , d_0 , a_1 , a_2 и B_1 , B'_1 , B_1^0 , B_1^{PP} — некоторые постоянные. Сглаживание вершины бинодали вблизи критической точки, приводящее к зависимости $B \propto (c - c_c)^3$, здесь не учитывается. Для критических точек в случае больших замкнутых областей расслаивания $\gamma = 1.25$. Интенсивность рассеянного света I , радиус корреляции r_c , коэффициент диффузии D и характерное время $\tau = r_c^2/D$ релаксации флуктуаций выражаются через B следующими формулами:

$$I = A \left(\frac{d\varepsilon}{dc} \right)^2 \frac{k_B T}{2B}, \quad (5)$$

$$r_c = r_{c1} (B_1/B)^{1/2}, \quad (6)$$

$$D = \left[6\pi\eta r_c (B_1/B)^{1/2} \right]^{-1}, \quad (7)$$

$$\tau = \tau_1 (B_1/B)^{3/2}. \quad (8)$$

Здесь ε — диэлектрическая постоянная, k_B — постоянная Больцмана, η — сдвиговая вязкость, r_{c1} , τ_1 , A — постоянные. Для двойной критической и особой точек в этих формулах следует заменить B_1 соответственно на B_1^0 и B_1^{PP} .

Как показано в [19, 20], коэффициент поглощения ультразвука, отнесенный к квадрату частоты Ω , как функция температуры и концентрации описывается следующим выражением:

$$\frac{\alpha}{\Omega^2} = \frac{k_B T \rho V_0 \tau}{4\pi^2 r_c^3 B^2} \left(\frac{\partial B}{\partial p} \right)^2 F_1(\Omega\tau). \quad (9)$$

Здесь ρ — плотность раствора, V_0 — скорость звука, экстраполированная из области, далекой от критической точки, $F_1(\Omega\tau)$ — функция $\Omega\tau$, приведенная в [20] в интегральной форме. Там же приведен график этой функции в интервале $0 < \Omega\tau \leq 40$. С помощью этой теории удается достаточно хорошо описать поведение дисперсии скорости и коэффициента поглощения ультразвука вблизи критических точек вплоть до $\Omega\tau \approx 50$.

Однако попытки применить теорию, развитую в работах [19, 20], к расчету коэффициента затухания гиперзвука в растворе с куполом расслаивания не увенчались успехом [22]. Экспериментальные данные [11–14] относятся к диапазону $10^4 \leq \Omega\tau \leq 10^{10}$. В этом диапазоне верхний предел интегрирования функции $F_1(\Omega\tau)$ нельзя считать равным бесконечности, а следует полагать равным обрезающему фактору $b = 5$, введенному в работе [20]. Это значение

примерно соответствует условию равенства радиуса корреляции и длины волны фурье-компоненты флуктуаций концентрации. При таком верхнем пределе в интервале $10^4 \leq \Omega\tau \leq 10^{10}$ функция $F_1(\Omega\tau)$ оказывается пропорциональной $(\Omega\tau)^{-2}$. Эта зависимость приводит к резкому уменьшению коэффициента затухания при приближении к критическим и особой точкам. Коэффициент затухания оказывается пропорциональным $B^{(-2+3\gamma)/\gamma}$ и уменьшается в критической области.

Неудача в попытке описать поведение коэффициента затухания гиперзвука с помощью теории работ [19, 20] стимулировала поиск иного механизма, ответственного за экспериментальные факты, установленные в [11–14].

Заметим, что указанные выше теории [17–20] описывали именно поглощение ультразвука, т. е. потери звуковой волны из-за перехода ее энергии в тепло. Такой переход обусловлен запаздыванием изменения плотности среды относительно изменения давления в волне при наличии релаксации в среде — релаксации флуктуаций концентрации в данном случае. Однако затухание звуковой волны может быть обусловлено как поглощением, так и рассеянием звука на неоднородностях. Мы предположили, что основным механизмом затухания гиперзвука в среде с развитыми флуктуациями при больших величинах $\Omega\tau$ является рассеяние гиперзвуковой волны на флуктуациях концентрации. Коэффициент затухания, вызванный рассеянием звуковой волны, будет описывать ширину компонент Мандельштама–Бриллюэна подобно коэффициенту поглощения звука в [5]. Для ультразвука этот механизм был несуществен, поскольку длина волны ультразвука много больше радиуса корреляции в условиях стандартных экспериментов. Длина гиперзвуковой волны в экспериментах [11–14] сравнима с радиусом корреляции. Это обстоятельство приводит к сильному рассеянию гиперзвука, связанному с некогерентным сложением рассеянных волн (складываются их интенсивности).

Рассчитаем коэффициент затухания гиперзвука, связанный с его рассеянием на флуктуациях концентрации. Эти вычисления будут во многом повторять расчет интенсивности света, рассеянного на флуктуациях концентрации вблизи критических точек, приведенный Фабелинским [8].

При изменении концентрации меняются сжимаемость β жидкости и ее плотность. Для простоты изложения считаем, что относительное изменение сжимаемости значительно больше относительного изме-

нения плотности. Полученные окончательные формулы нетрудно обобщить на случай учета изменения плотности. Пусть в среде имеется сферическая область радиуса a , в которой сжимаемость β_1 отличается от средней по объему сжимаемости β . Давление в рассеянной на этой области звуковой волне дается известным выражением [23]

$$p_{sc} = p_0 \frac{q^2 a^3}{3} \frac{\beta_1 - \beta}{\beta} \frac{\exp(iqr)}{r}, \quad (10)$$

где p_0 — давление в падающей плоской звуковой волне, q — волновое число звуковой волны, r — расстояние от центра этой области до рассматриваемой точки. Интенсивностью I_{sc} рассеянной волны будем считать средний по времени поток энергии через какую-либо сферу радиуса L с центром в центре рассматриваемой области:

$$I_{sc} = 4\pi L^2 \overline{\rho v_s}|_{r=L} = \frac{2\pi p_0^2}{\rho V_0} \left(\frac{q^2 a^3}{3} \frac{\beta_1 - \beta}{\beta} \right)^2, \quad (11)$$

где v_s — скорость смещения частиц в звуковой волне.

Представим отношение $(\beta_1 - \beta)/\beta$ в следующем виде:

$$\frac{\beta_1 - \beta}{\beta} = \frac{\partial \beta}{\partial c} \frac{\Delta c}{\beta},$$

где Δc — отклонение концентрации от средней внутри рассматриваемой области. Далее под областью радиуса a будем понимать область с радиусом корреляции r_c . Интенсивность рассеянного на флуктуациях концентрации гиперзвука, приходящаяся на единицу объема, описывается выражением

$$I_{sc} = I_0 \frac{2(2\pi)^3 r_c^3}{9\Lambda^4} \left(\frac{\partial \beta}{\partial c} \right)^2 \frac{(\Delta c)^2}{\beta^2}. \quad (12)$$

Здесь I_0 — интенсивность падающей звуковой волны, Λ — длина волны гиперзвука, $(\Delta c)^2$ — средний по объему квадрат отклонения концентрации от средней:

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta c)^2} &= \frac{2\pi k_B T}{B} \int_0^b \chi(kr_c) k^2 dk = \\ &= \frac{2\pi k_B T}{B r_c^3} (b - \arctg b). \end{aligned} \quad (13)$$

Здесь b , как и выше, — обрезаящий фактор. Подставляя (13) в (12) и полагая $b = 5$, получаем

$$I_{sc} = I_0 G / B,$$

где

$$G = \frac{7.3(2\pi)^4 k_B T (\partial \beta / \partial c)^2}{9\Lambda^4 \beta^2}.$$

По истечении времени, равного 1 с, интенсивность гиперзвуковой волны станет равной

$$I = I_0 (1 - GV_0/B), \quad (14)$$

что соответствует следующему коэффициенту затухания гиперзвука в расчете на единицу длины:

$$\alpha = G/B. \quad (15)$$

Подставляя в (15) выражения для B вблизи обычных критических точек, критических точек раствора с замкнутой областью расслаивания, двойной критической и особой точек, находим соответственно

$$\alpha = \frac{G}{B_1} [|T - T_c| + d_1(c - c_c)^2]^{-\gamma}, \quad (16)$$

$$\alpha = \frac{G}{B_1} [(T - T_U)(T - T_L) + d_1(c - c_c)^2]^{-\gamma}, \quad (17)$$

$$\alpha = \frac{G}{B_1^0} [(T - T_0)^2 + d_0(c - c_c)^2]^{-\gamma}, \quad (18)$$

$$\alpha = \frac{G}{B_1^{PP}} [(T - T_{PP})^2 + a_{PP}(c - c_{PP})^2 + a_2]^{-\gamma}. \quad (19)$$

Эти формулы различаются в основном лишь выражениями, стоящими в квадратных скобках. Учет изменения плотности с концентрацией приведет лишь к некоторому изменению множителей, стоящих перед квадратной скобкой.

При приближении к температуре двойной критической точки формула (18) при $c = c_c$ дает следующую зависимость α от температуры:

$$\alpha \propto (T - T_0)^{-2\gamma}. \quad (20)$$

Обсудим теперь, какое значение γ следует брать в этой формуле. Для обычных критических точек расслаивания $\gamma = 1.25$. Для двойной критической точки значение γ , по-видимому, другое. В работах [24, 25] было показано, что критический индекс радиуса корреляции вблизи двойной критической точки приблизительно равен 0.5. В этой области $r_c \propto B^{-1/2} \propto (T - T_0)^{-1}$, следовательно $\gamma = 1$ и

$$\alpha \propto (T - T_0)^{-2}. \quad (21)$$

Для достаточно больших замкнутых областей расслаивания коэффициент затухания гиперзвука будет описываться формулой (17), где $T - T_L \approx \text{const}$ (или $T - T_U \approx \text{const}$), и при $c = c_c$ зависимость $\alpha(T)$ при приближении к температуре T_c имеет вид

$$\alpha \propto |T - T_c|^{-\gamma},$$

где $\gamma = 1.25$. Для малых областей расслаивания выражение, стоящее в квадратных скобках в (17), удобно представить в виде

$$\alpha \propto B^{-1} \propto [(T - T_0)^2 - \Delta T^2/4 + d(c - c_c)^2]^{-\gamma}, \quad (22)$$

где $\Delta T = T_U - T_L$, а T_0 , — по-прежнему температура, соответствующая двойной критической точке и совпадающая с центром области расслаивания. Таким образом, для малых областей расслаивания при $c = c_c$ имеем

$$\alpha \propto [(T - T_0)^2 - \Delta T^2/4]^{-\gamma}, \quad (23)$$

а для особой точки —

$$\alpha \propto [(T - T_{PP})^2 + a_2]^{-\gamma}. \quad (24)$$

Остается открытым вопрос, какое значение γ следует брать в этих выражениях. Для замкнутых областей расслаивания различной ширины оно должно меняться от 1 до 1.25.

4. СРАВНЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ С ТЕОРИЕЙ

Обсудим вначале поведение скорости гиперзвука вблизи критических и особой точек, а затем сравним экспериментальные данные по затуханию с теоретическими зависимостями, полученными в предыдущем разделе.

Рассеяние гиперзвука на флуктуациях концентрации не приводит к изменению скорости гиперзвука. Механизм же, рассмотренный в работах [19, 20], дает следующее выражение для скорости звука:

$$V = V_0 \left[1 - \frac{k_B T \rho V_0^2}{4\pi^2 r_c^3 B^2} \left(\frac{\partial B}{\partial p} \right)^2 F_2(\Omega\tau) + \frac{k_B T \rho V_0^2}{8\pi^2 r_c^3 B} \frac{\partial^2 B}{\partial p^2} (b - \operatorname{arctg} b) \right]. \quad (25)$$

Функция $F_2(\Omega\tau)$ в интегральной форме приведена в [20]. При $\Omega\tau$ в диапазоне $10^4 - 10^{10}$ функция $F_2(\Omega\tau)$, как и $F_1(\Omega\tau)$, пропорциональна $(\Omega\tau)^{-2}$. Оценки показывают, что второе слагаемое в квадратных скобках много меньше последнего. Поэтому имеем

$$\frac{V - V_0}{V_0} = \frac{k_B T \rho V_0^2}{8\pi^2 r_c^3 B} \frac{\partial^2 B}{\partial p^2} (b - \operatorname{arctg} b). \quad (26)$$

Зависимость B^{-1} от температуры и концентрации для малых областей расслаивания имеет вид

(22), и единственный член в этом выражении, зависящий от p , есть ΔT . Для нашего раствора зависимость $\Delta T(p)$ не измерялась, но для аналогичного раствора α -пиколин — D_2O она имеет вид

$$\Delta T = A_p \sqrt{p_0 - p}, \quad (27)$$

где $p_0 = 208$ атм, $A_p = (2.01 \pm 0.12) \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{см} \cdot \text{дин}^{-1/2}$ [22, 26]. Заметим, что в нашем случае аналогичный вид имеет измеренная зависимость $\Delta T(C_x)$ [9, 10].

Полагая, что в растворе гваякол–глицерин зависимость $\Delta T(p)$ имеет вид, аналогичный (27), получаем

$$\frac{1}{B} \frac{\partial^2 B}{\partial p^2} = \frac{A_p^4}{16} \gamma(\gamma - 1) \times \left[(T - T_0)^2 - \frac{\Delta T^2}{4} + d(c - c_c)^2 \right]^{-2}. \quad (28)$$

Поскольку

$$r_c^{-3} = r_0^{-3} \left[(T - T_0)^2 - \frac{\Delta T^2}{4} + d(c - c_c)^2 \right]^{3\nu}, \quad (29)$$

подставляя выражения (28) и (29) в (26), получаем

$$\frac{V - V_0}{V_0} = \frac{k_B T \rho V_0^2}{128\pi^2 r_0^3} A_p^4 \gamma(\gamma - 1) (b - \operatorname{arctg} b) \times \left[(T - T_0)^2 - \frac{\Delta T^2}{4} + d(c - c_c)^2 \right]^{3\nu - 2}, \quad (30)$$

где ν — критический индекс радиуса корреляции, $3\nu - 2 < 0$.

Таким образом, согласно формуле (30), при постоянной температуре на концентрационной зависимости скорости гиперзвука на фоне плавного изменения скорости от ее значения в глицерине до значения в гваяколе должен наблюдаться максимум при критической концентрации. Ширина этого максимума уменьшается, а величина растет по мере приближения температуры к критической. Качественно именно такой характер концентрационных зависимостей скорости гиперзвука наблюдался ранее [27].

Результаты измерений коэффициента затухания гиперзвука [11–14] позволили сделать не только качественное, но и количественное сравнение приведенного выше теоретического описания с экспериментом. Для этого была проведена аппроксимация формулами (17)–(24) экспериментально измеренной температурной зависимости затухания гиперзвука в растворах гваякол–глицерин с областями расслаивания $\Delta T = 7.28 \text{ } ^\circ\text{C}$ и $\Delta T = 0.062 \text{ } ^\circ\text{C}$ (т. е. с двойной критической точкой) и с особой точкой [11, 14] при критической концентрации.

Для удобства аппроксимации измеренных зависимостей $\alpha(T)$ формулами (17)–(24) была введена нормированная приведенная температура:

$$\varepsilon = \frac{(T-T_L)(T-T_U)}{T_0^2} = \frac{(T-T_0)^2 - (\Delta T/2)^2}{T_0^2}. \quad (31)$$

Тогда $B = B_0\varepsilon^\gamma$, где $B_0 = B_1T_0^{2\gamma}$ — постоянная. С учетом того, что $\beta = 1/\rho V^2$ и что полное затухание $\alpha(T)$ складывается из части, связанной с критическими флуктуациями и описываемой формулой (16), и из фонового затухания $\alpha_B(T)$, получим выражение

$$\alpha(\varepsilon) = \alpha_B(T) + 0.811k_B T q^4 \rho^2 V_0^4 \left(\frac{\partial \beta}{\partial c} \right)^2 \frac{\varepsilon^{-\gamma}}{B_0}. \quad (32)$$

Заметим, что если обычно фоновое затухание определяется как затухание в отсутствие критических флуктуаций, то в данном случае в качестве $\alpha_B(T)$ нужно использовать эффективное фоновое затухание. В него кроме затухания, обусловленного механизмами, не связанными с критическими флуктуациями (релаксация в вязкой жидкости и т. д.), должно входить и поглощение, обусловленное всеми другими механизмами. Поэтому вне критической области, т. е. при $T - T_U > 7^\circ\text{C}$ и при $T_L - T > 7^\circ\text{C}$, эффективное фоновое затухание $\alpha_B(T)$ проведено непосредственно по экспериментальным точкам (см. рис. 3, 4).

Аппроксимация экспериментальных данных проводилась по методу наименьших квадратов для линейной зависимости логарифма нормированного критического затухания,

$$\ln \frac{\alpha(T) - \alpha_B(T)}{0.811k_B T q^4 \rho^2 V_0^4 (\partial \beta / \partial c)^2}, \quad (33)$$

от логарифма приведенной температуры (31).

Входящие в (33) значения ρ , V_0 и показателя преломления n , необходимого для вычисления значений q , для различных растворов и температур известны [11–14] и составляют (индекс «7.28» соответствует ширине области расслаивания)

$$\begin{aligned} \rho_{7.28} [\text{г/см}^3] &= 1.1892 - (T - 20^\circ\text{C}) \cdot 8.912 \cdot 10^{-4}, \\ \rho_{DCP} [\text{г/см}^3] &= 1.1892 - (T - 20^\circ\text{C}) \cdot 8.9075 \cdot 10^{-4}, \\ n_{7.28} &= 1.497 - (T - 50^\circ\text{C}) \cdot 4.6 \cdot 10^{-4}, \\ n_{DCP} &= 1.497 - (T - 50^\circ\text{C}) \cdot 4.593 \cdot 10^{-4}, \\ V_{0L} [\text{м/с}] &= 2410 - 11.83T [^\circ\text{C}], \\ V_{0U} [\text{м/с}] &= 2129 - 6.77T [^\circ\text{C}] \end{aligned}$$

для раствора с $\Delta T = 7.28^\circ\text{C}$ и для раствора с двойной критической точкой

$$\begin{aligned} V_{0L} [\text{м/с}] &= 2410 - 11.39T [^\circ\text{C}], \\ V_{0U} [\text{м/с}] &= 2046 - 5.67T [^\circ\text{C}]. \end{aligned}$$

Здесь V_{0L} и V_{0U} — скорости гиперзвука соответственно при $T < T_L$ и $T > T_U$.

Температурная зависимость величины $\partial \beta / \partial c$ определяется через величины $\partial V / \partial c$ и $\partial \rho / \partial c$ при различных температурах:

$$\frac{\partial \beta}{\partial c} = -\frac{1}{\rho^2} \frac{\partial \rho}{\partial c} \frac{1}{V_0^2} - \frac{2}{\rho V_0^3} \frac{\partial V_0}{\partial c}. \quad (34)$$

Оказалось, что если концентрация c измеряется в объемных долях, то во всем интересующем нас температурном интервале $33^\circ\text{C} < T < 85^\circ\text{C}$ температурная зависимость величины $\partial V_0 / \partial c$, полученная из данных работы [27], хорошо описывается выражением

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_0}{\partial c}(T) \left[\frac{\text{см}}{\text{с}} \right] &= -1.4644 \cdot 10^6 + 7.9280 \cdot 10^4 T - \\ &- 1783T^2 + 18.3067T^3 - 0.0708T^4, \quad (35) \end{aligned}$$

где T выражено в $^\circ\text{C}$. При том же условии выражение (34) можно записать через разность плотностей компонент раствора $\Delta \rho = 0.126 \text{ г/см}^3$:

$$\frac{\partial \beta}{\partial c} = \left(\frac{0.126}{\rho} - 2 \frac{\partial V_0}{\partial c} \frac{1}{V_0} \right) \frac{1}{\rho V_0^2}. \quad (36)$$

Подставляя сюда выражение (35) и приведенные выше значения $\rho(T)$, получим эмпирическое выражение для температурной зависимости величины $\partial \beta / \partial c$, используемое для нормировки (33).

По результатам аппроксимации экспериментальных значений, приведенных на рис. 3а для раствора с $\Delta T = 7.28^\circ\text{C}$ и на рис. 3б для раствора с двойной критической точкой, выражением (32) определялись значения γ и B_0 .

Для раствора с особой точкой аппроксимация проводилась так же, только приведенная температура вместо (31) имела вид

$$\varepsilon_{PP} = \frac{(T - T_{PP})^2 + a_2}{T_{PP}^2}. \quad (37)$$

Параметр a_2 , имеющий смысл квадрата расстояния от особой точки до двойной критической точки вдоль оси C_x (см. рис. 1), заранее был не известен и определялся с помощью минимизации

остаточной среднеквадратичной ошибки аппроксимации: $\sqrt{a_2} = 2.39^\circ\text{C}$. Значения ρ и n были такими же, как для раствора с двойной критической точкой, а скорость гиперзвука ниже и выше особой точки определялась как $V_{0L} = 2332 - 11.26T [^\circ\text{C}]$, $V_{0U} [\text{м/с}] = 2008 - 6.167T [^\circ\text{C}]$ [14]. Результат аппроксимации приведен выше на рис. 4.

Заметим, что формулы (10)–(19) описывают ослабление звука за счет рассеяния на шарообразных флуктуациях и верны до тех пор, пока $r_c \ll \Lambda$. При размерах рассеивателей $r \geq \Lambda/4$ рост коэффициента рассеяния с ростом r значительно замедляется, при $r \approx 1.5\Lambda$ коэффициент рассеяния имеет максимум, а затем уменьшается [28]. Поэтому экспериментальные точки, для которых $r_c > 2500 \text{ \AA}$, при аппроксимации не учитывались (см. рис. 3). Заметим, что полученная теоретически в [28] зависимость коэффициента рассеяния от размера частицы объясняет и немонотонность поведения зависимости $\alpha(T)$ в непосредственной близости к верхней и нижней критическим точкам расслаивания, когда величина r_c становится сравнимой с Λ .

В результате аппроксимации получены следующие критические индексы γ : $\gamma = 1.14 \pm 0.21$ (или $\gamma = 1.22 \pm 0.22$ при минимизации остаточной ошибки аппроксимации α путем варьирования величин T_U и T_L) для раствора с $\Delta T = 7.28^\circ\text{C}$, $\gamma = 0.90 \pm 0.21$ для раствора с двойной критической точкой, $\gamma = 1.03 \pm 0.10$ для раствора с особой точкой. Эти значения γ соответствуют теоретическому предсказанию, даваемому формулами (17)–(19), (23), (24), (32).

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучено поведение скорости и коэффициента затухания гиперзвука в растворах с замкнутой областью расслаивания, двойной критической и особой точками и предложено объяснение наблюдавшемуся резкому возрастанию коэффициента затухания гиперзвука при приближении к критическим и особой точкам. Предложена теория, описывающая поведение гиперзвука в критической области, основанная на механизме рассеяния гиперзвука на флуктуациях концентрации. Сравнение полученных формул с экспериментальными данными обнаружило хорошее согласие.

Авторы выражают глубокую благодарность

И. Л. Фабелинскому за постоянное внимание и полезные обсуждения работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 02-02-16118, 03-02-17499).

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Smoluchowsky, *Ann. der Phys.* **25**, 205 (1908).
2. А. Einstein, *Ann. der Phys.* **33**, 1275 (1910).
3. М. А. Анисимов, *Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах*, Наука, Москва (1987), с. 47.
4. О. А. Шустин, *Письма в ЖЭТФ* **12**, 491 (1966).
5. М. А. Леонтович, *сб. Избранные труды. Теоретическая физика*, Наука, Москва (1965), с. 100.
6. И. Л. Фабелинский, *ДАН* **377**, 180 (2001).
7. М. Л. Левин, С. М. Рытов, *Теория равновесных тепловых флуктуаций в электродинамике*, Наука, Москва (1967).
8. И. Л. Фабелинский, *Молекулярное рассеяние света*, Наука, Москва (1965).
9. С. В. Кривохижа, О. А. Луговая, И. Л. Фабелинский, Л. Л. Чайков, *ЖЭТФ* **89**, 85 (1985).
10. R. G. Johnston, M. A. Clark, P. Wiltzius, and D. S. Cannall, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 49 (1985).
11. К. В. Коваленко, С. В. Кривохижа, И. Л. Фабелинский, Л. Л. Чайков, *Письма в ЖЭТФ* **58**, 395 (1993).
12. К. В. Коваленко, С. В. Кривохижа, И. Л. Фабелинский, Л. Л. Чайков, *ДАН* **347**, 327 (1996).
13. С. В. Кривохижа, И. Л. Фабелинский, Л. Л. Чайков, *Акуст. ж.* **47**, 238 (2001).
14. К. В. Коваленко, С. В. Кривохижа, Л. Л. Чайков, *Кратк. сообщ. по физике ФИАН*, вып. 2, 40 (2001).
15. С. В. Кривохижа, И. Л. Фабелинский, Л. Л. Чайков, А. А. Шубин, *Письма в ЖЭТФ* **64**, 166 (1996).
16. Y. Garrabos, G. Zalczer, and D. Beysens, *Phys. Rev. A* **25**, 1147 (1982).
17. М. Fixman, *J. Chem. Phys.* **36**, 1961 (1962).
18. К. Kawasaki, in *Phase Transition and Critical Phenomena*, ed by M. S. Green and C. Dome, Acad. Press, New York–London (1976), Vol. 5A, p. 165.
19. И. А. Чабан, *Акуст. ж.* **21**, 104 (1975).
20. И. А. Чабан, *Акуст. ж.* **21**, 286 (1975).

21. А. З. Паташинский, В. Л. Покровский, *Флуктуационная теория фазовых переходов*, Наука, Москва (1982).
22. С. В. Кривохижа, Л. Л. Чайков, Кратк. сообщ. по физике ФИАН, вып. 1, 32 (2004).
23. М. А. Исакович, *Общая акустика*, Наука, Москва (1973).
24. L. L. Chaikov, I. L. Fabelinskii, S. V. Krivokhizha et al., *J. Raman Spectr.* **25**, 463 (1994).
25. С. В. Кривохижа, О. А. Луговая, И. Л. Фабелинский и др., *ЖЭТФ* **103**, 115 (1993).
26. C. W. Garland and K. Nishigaki, *J. Chem. Phys.* **65**, 5298 (1976).
27. К. В. Коваленко, С. В. Кривохижа, И. Л. Фабелинский, Л. Л. Чайков, Кратк. сообщ. по физике ФИАН, вып. 11, 19 (2002).
28. К. С. Шифрин, *Рассеяние света в мутной среде*, Гостехиздат, Москва (1951).