

К ТЕОРИИ ПОГЛОЩЕНИЯ ЗВУКА В ЖИДКОСТЯХ

Л. И. Манделыштам и М. А. Леонович

В настоящей статье делается попытка распространить представления, объясняющие поглощение звука в многоатомных газах, на случай жидкостей.

В другом месте¹⁾ нами было указано на то, что целый ряд явлений, связанных с поглощением звука в жидкостях, качественно может быть объяснен, если исходить из допущения, что поглощение звука в жидкостях в основном вызывается процессами, в известной мере аналогичными процессам, определяющим поглощение в многоатомных газах.

В настоящей заметке делается попытка развить эту точку зрения на распространение звука в жидкостях, поставив задачу в возможно более общем виде.

Предварительно сделаем несколько общих замечаний. Вопрос можно поставить в несколько иной форме. Дело идет об учете „вязкости“ в гидродинамических уравнениях для тех случаев, когда плотность меняется во времени. Как известно, формальная теория вязких жидкостей допускает два коэффициента вязкости.²⁾ Один — обычный η , учитывающий касательные напряжения при скольжении, и другой (будем обозначать его η'), учитывающий „вязкие“ напряжения при равномерном расширении. Очень часто полагают $\eta' = 0$ и в таких случаях, когда плотность изменяется, например в акустике. В своей основной работе³⁾ Стокс пишет:

„Можно, конечно, без дальнейшего положить $\eta' = 0$, если предположить, что в случае равномерного расширения давление в каждый момент времени зависит только от величины плотности и температуры в этот момент, а не от скорости расширения. Для большинства случаев, для которых применение теории вязкой жидкости представляет интерес, плотность или остается постоянной, или может считаться без заметной погрешности постоянной, или наконец медленно меняется со временем. В первых двух случаях результат будет одинаков, в третьем почти одинаков, будем ли мы считать $\eta' = 0$ или нет. Следовательно, если теория и эксперимент в этих случаях совпадают, то это не может рассматриваться как подтверждение правильности предположения, что $\eta' = 0$.“

Таким образом Стокс сам не считал возможным положить $\eta' = 0$ при применении теории к таким например вопросам, как распространение звука, и вряд ли правильно поступают авторы, делающие предположение $\eta' = 0$ при рассмотрении явлений, связанных с изменением плотности, ссылаясь при этом на Стокса.

1) М. Леонович, Д. А. Н. III, 111, 1936; ЖЭТФ 6, 561, 1936.

2) См. например Rayleigh, Theory of Sound., II, § 345.

3) Stokes, On the Friction of Fluids in Motion, Sol. Pap. I, стр. 88.

как развитие замечания Стокса, содержащегося в первой фразе выше-приведенной цитаты. Мы предполагаем, что в уравнение состояния входит помимо давления p , плотности ρ и температуры T еще некоторый параметр ξ (или несколько параметров), являющихся в равновесном состоянии функцией от ρ и T . В общем же случае отсутствия равновесия он подчиняется некоторому уравнению „реакции“. При этих предположениях возникают, как и следовало ожидать, вязкие напряжения при равномерном расширении.

Если процессы протекают достаточно медленно, то эти напряжения, как оказывается, могут быть учтены вторым коэффициентом вязкости, т. е. для них справедливы уравнения Стокса с $\eta' \neq 0$. Отсюда следует, между прочим, что, вообще говоря, пренебрегать влиянием этого второго коэффициента нельзя, как бы медленно процессы ни протекали, поскольку, конечно, нас интересует влияние вязкости вообще. Дело в том, что с замедлением процесса влияние этой „второй вязкости“ конечно стремится к нулю, но одновременно стремится к нулю и влияние обычной вязкости. Так например, для упругих волн малой частоты коэффициент поглощения пропорционален $(\frac{4}{3}\eta + \eta')\omega^2$ (где ω — частота акустической волны) и таким образом относительное влияние „второй вязкости“ в области малых частот от частоты вообще не зависит.

При быстрых процессах, как показано ниже, влияние вязкости не может быть просто учтено введением второго коэффициента. Для затухания коротких акустических волн получается например, что коэффициент поглощения уже не пропорционален квадрату частоты. В простейшем случае оказывается, что характер зависимости поглощения от частоты по форме совпадает с соответствующей зависимостью, выведенной для многоатомных газов Кнезером и другими.

§ 1

Мы допускаем, что состояние жидкости в данной точке определяется не только заданием ее температуры T и плотности ρ , но еще заданием некоторой величины ξ (или нескольких величин ξ_1, ξ_2, \dots), определяющей внутреннее состояние жидкости. Величины ξ могут быть, например, концентрациями компонент, из которых состоит жидкость, концентрациями возбужденных или ассоциированных молекул. Можно считать также, что ξ вообще как-то определяет внутреннюю структуру жидкости. Пока нет надобности приписывать этим переменным тот или иной специальный смысл. Мы будем сначала предполагать, что внутреннее состояние жидкости может быть описано одним переменным ξ , подобно тому, как это имеет место для многоатомных газов в том случае, когда можно ограничиться рассмотрением одной степени возбуждения.

Мы рассматриваем состояния, отличные от равновесного. Поэтому состояние системы не определяется одной температурой (и плотностью). Так например, в кнезеровском случае, когда в газе имеются возбужденные молекулы, состояние системы зависит не только от температуры T , определяющей среднюю энергию $3kT/2$ поступательного движения молекул, но также и от концентрации возбужденных молекул ξ , которая может отличаться от значения

$$\xi_0 = \frac{e^{-\epsilon/kT}}{1 + e^{-\epsilon/kT}},$$

имеющего место при равновесии. Это обстоятельство можно было бы учесть иначе, если считать, что состояние системы определяется двумя

температурами T и T_1 , вторая из которых определяет внутреннюю энергию системы. В общем случае температура T так же, как в приведенном примере, связана (при постоянной плотности) с энергией системы так, что ее изменение определяет изменение энергии системы при постоянном значении ξ :

$$\Delta E = C\Delta T,$$

где C теплоемкость системы при постоянной ξ (и при постоянной плотности). Заметим еще, что для дальнейших выводов можно вообще не вводить понятия температуры для неравновесных состояний, а определять состояние заданием энергии (единицы массы), плотностью и параметром ξ . Ход дальнейших выводов и результаты остаются при таком выборе переменных теми же самыми, нужно только вместо свободной энергии $\Psi(T, \rho, \xi)$ пользоваться термодинамической характеристической функцией, соответствующей новому выбору переменных, т. е. энтропией $S(E, \rho, \xi)$.

При равновесии переменное ξ имеет определенное значение, зависящее от плотности и температуры; это значение находится из условия термодинамического равновесия:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \xi} = 0,$$

где $\Psi(T, \rho, \xi)$ — свободная энергия единицы массы. При распространении звука исчезающие малых частот можно считать, что в каждый момент состояние соответствует равновесию, и поэтому скорость звука определяется статическим значением адиабатической сжимаемости. В противоположном случае очень больших частот внутреннее состояние жидкости, т. е. величина ξ , не успевает изменяться за время одного периода колебаний, и скорость звука определяется адиабатической сжимаемостью при постоянном значении ξ . В промежуточной области частот имеет место дисперсия звука.

Чтобы решить задачу, необходимо иметь уравнение, согласно которому величина ξ изменяется при процессах, протекающих в жидкости. Это уравнение должно соответствовать „уравнению реакции возбуждения“ кинезеровской теории. Оно может быть написано на основании следующих соображений.

Во-первых, поскольку нас интересуют малые отклонения от равновесного состояния (малые амплитуды звука) — это уравнение должно быть линейным.

Во-вторых, это уравнение можно считать уравнением первого порядка в отношении производных T, ρ, ξ , по времени. Это допущение естественно, когда ξ — концентрация той или иной компоненты и когда следовательно интересующее нас уравнение представляет собой уравнение для скорости реакции. В общем же случае это допущение означает, что изменение ξ происходит безинерционно.

В-третьих, условием равновесия при постоянных ρ, T , т. е. условием постоянства ξ является равенство нулю $\frac{\partial \Psi}{\partial \xi}$.

Из этих трех требований вытекает, что искомое „уравнение реакций“ при подходящем выборе переменной ξ должно иметь вид:

$$\xi = -K \frac{\partial \Psi}{\partial \xi}, \quad (1)$$

где K — постоянная. Здесь, в выражении $\frac{\partial \Psi}{\partial \xi}$ нужно удержать только члены линейные (а в самом Ψ — квадратичные) относительно $\Delta T, \Delta \rho, \Delta \xi$, причем

$\Delta \rho, \Delta T, \Delta \xi$ — отклонения плотности, температуры и ξ от их равновесных значений.

К уравнению (1) можно притти на основании следующих соображений.

При постоянных, не зависящих от времени, плотности и температуре — уравнение реакции при любом выборе переменной ξ должно иметь вид (1), так как в этом случае в силу сделанных допущений уравнение должно быть линейное и ξ должно обращаться в нуль вместе с $\frac{\partial \Psi}{\partial \xi}$. В этом случае

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \xi} = \Psi_{\xi\xi} \Delta \xi,$$

где $\Delta \xi = \xi - \xi_0$, а ξ_0 равновесное значение ξ .

Нас интересует уравнение реакции в случае, когда ΔT и $\Delta \rho$ меняются со временем. В этом случае, кроме членов имеющихся в случае, когда они постоянны, могут войти еще члены, зависящие от T и ρ , и в рамках наших допущений наиболее общий вид уравнения будет следующий

$$\xi = a\rho + bT = -K \frac{\partial \Psi}{\partial \xi},$$

причем a и b — постоянные.

Путем простой замены переменного, взяв вместо $\Delta \xi$ в качестве нового параметра $\Delta \xi + a\Delta \rho + b\Delta T$, мы приведем уравнение опять к виду (1), где $\frac{\partial \Psi}{\partial \xi}$ имеет значение

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \xi} = \Psi_{\xi\xi} \Delta \xi + \Psi_{\xi T} \Delta T + \Psi_{\xi \rho} \Delta \rho. \quad (1')$$

В случае, когда добавочное переменное так или иначе определяет концентрацию определенной компоненты жидкости, параметр ξ удовлетворяет последнему условию, если в качестве ξ взять относительную концентрацию этой компоненты.

Действительно, пусть например первоначально в качестве переменной выбрана объемная концентрация h . При постоянных T и ρ уравнение реакции имеет вид

$$h = -K' \frac{\partial \Psi}{\partial h}.$$

При переменной плотности, кроме изменения количества рассматриваемой компоненты, даваемого этим уравнением, будет еще изменение, вызванное потоком вещества, и уравнение примет вид:

$$h + \operatorname{div} hu = -K' \frac{\partial \Psi}{\partial h}$$

(и скорость жидкости). Так как при малых скоростях и малых изменениях h :

$$\operatorname{div} hu = h \operatorname{div} u = -\frac{h}{\rho} \dot{\rho},$$

то уравнение можно написать так:

$$h - \frac{h}{\rho} \dot{\rho} = -K' \frac{\partial \Psi}{\partial h},$$

но

$$\dot{h} - \frac{h}{\rho} \dot{\rho} = \rho \dot{\xi},$$

где ξ — относительная концентрация $\xi = h/\rho$.

Кроме того,

$$\frac{\partial \Psi}{\partial h} = \frac{\partial \Psi}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial h} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \Psi}{\partial \xi},$$

так что уравнение реакции приобретает вид (1):

$$\dot{\xi} = -K \frac{\partial \Psi}{\partial \xi},$$

где

$$K = \frac{1}{\rho^2} K'.$$

Кроме „уравнения реакции (1)“, необходимо написать еще уравнение энергии. Если не принимать во внимание ни обычной вязкости, ни теплопроводности, влияние которых на поглощение звука для большинства жидкостей с нашей точки зрения в несколько раз меньше влияния рассматриваемых здесь процессов, то уравнение энергии имеет вид:

$$\rho \dot{E} - p \frac{\dot{\rho}}{\rho} = 0, \quad (2)$$

где E — энергия единицы массы, p — давление.

Выполняя дифференцирование, получим:

$$\rho E_T \dot{T} + \left(\rho E_p - \frac{p}{\rho} \right) \dot{\rho} + \rho E_\xi \dot{\xi} = 0.$$

Вторые производные от Ψ (взятые для состояния равновесия), входящие в выражение $\partial \Psi / \partial \xi$, и производные от энергии, входящие в последнее уравнение, можно выразить через другие величины, если воспользоваться тем, что, зная свободную энергию как функцию от T , ρ , ξ , мы имеем:

$$E(T, \rho, \xi) = \Psi - T\Psi_T;$$

$$p = P(T, \rho, \xi) = \rho^2 \Psi_p;$$

(при этом $P(T, \rho, \xi)$ обозначает давление как функцию от T , ρ и ξ) и следовательно для равновесия, когда $\frac{\partial \Psi}{\partial \xi} = \Psi_\xi = 0$:

$$E_\xi = -T\Psi_{\xi T},$$

$$P_\xi = \rho^2 \Psi_{\xi \rho},$$

$$\rho^2 E_p - p = -TP_T.$$

Пользуясь этими соотношениями, легко привести уравнение (1) к виду:

$$\dot{\xi} = -\frac{1}{\tau} \left(\xi - \frac{E_\xi}{T\Psi_{\xi \xi}} \Delta T + \frac{P_\xi}{\rho^2 \Psi_{\xi \xi}} \Delta \rho \right), \quad (3)$$

где $\frac{1}{\tau} = K\Psi_{\xi \xi}$, τ — постоянная, определяющая время установления равновесия. Уравнение (2) можно написать в виде:

$$E_\xi \dot{\xi} + E_T \dot{T} - \frac{TP_T}{\rho^2} \dot{\rho} = 0. \quad (4)$$

Нужно иметь в виду, что входящие в это уравнение производные E_T и P_T взяты при постоянном ξ . Таким образом, например, $C = E_T$ представляет собой теплоемкость при постоянном ξ (и при постоянном ρ , т. е. при постоянном объеме). Эта величина не равна теплоемкости, получающейся из статических измерений. Обычная теплоемкость c соответствует равновесному состоянию; она равна поэтому производной $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_\mu$, взятой при постоянном (и притом равном нулю) значении величины $\mu = \Psi_\xi$, т. е.

$$c = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_\mu.$$

Точно также производная

$$P_T = \frac{\partial P(T, \rho, \xi)}{\partial T}$$

не равна производной

$$p_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\mu,$$

заятой для состояния равновесия.

Легко найти связь между производными, взятыми при постоянном ξ , и при постоянном μ , равном нулю. Мы имеем:

$$C = E_T = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_\xi = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_\mu + \frac{\partial E}{\partial \mu} \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_\xi = c + \frac{\partial E}{\partial \mu} \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_\xi.$$

Пользуясь вышеприведенным выражением для $\Psi_{\xi T}$:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_\xi = \Psi_{\xi T} = -\frac{E_\xi}{T}$$

$$E_\xi = \frac{\partial E}{\partial \mu} \frac{\partial \mu}{\partial \xi} = \frac{\partial E}{\partial \mu} \Psi_{\xi \xi},$$

получим

$$\frac{\partial E}{\partial \mu} = \frac{E_\xi}{\Psi_{\xi \xi}}$$

и следовательно:

$$C = c - \frac{E_\xi^2}{T\Psi_{\xi \xi}}. \quad (5)$$

Аналогичным путем получаются соотношения:

$$P_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\xi = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\mu - \frac{P_\xi E_\xi}{T\Psi_{\xi \xi}} = p_T - \frac{P_\xi E_\xi}{T\Psi_{\xi \xi}}, \quad (6)$$

$$P_p = p_p + \frac{P_\xi^2}{T\Psi_{\xi \xi}}; \quad (7)$$

при этом $p(T, \rho)$ обозначает зависимость p от T и ρ при равновесии, так что, например,

$$p_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\mu \quad \text{и} \quad p_p = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_\mu.$$

Заметим еще, что при рассматриваемой постановке задачи отклонения состояния жидкости от равновесного состояния можно еще учитывать иначе, именно так, как это делалось некоторыми авторами для газов, введением второй температуры T_1 . Это сводится к простой замене переменных. Мы можем ввести температуру T_1 как температуру, при которой в равновесии внутреннее состояние жидкости определяется определенным значением ξ . Тогда отклонение ΔT_1 этой температуры определится из условия:

$$\frac{\partial \Psi(T_1, p, \xi)}{\partial \xi} = 0,$$

или

$$\Psi_{\xi\xi}\Delta\xi + \Psi_{\xi T}\Delta T_1 + \Psi_{\xi p}\Delta p = 0.$$

Пользуясь этим уравнением и вводя ΔT_1 вместо $\Delta\xi$ в (1) и (4), получим следующие уравнения, определяющие изменение обеих температур:

$$T_1 - \frac{P_\xi}{T_p^2 E_\xi} \dot{p} = \frac{1}{\tau} (\Delta T - \Delta T_1),$$

$$CT + (c - C) T_1 + \frac{TP_T}{p^2} \dot{p} = 0.$$

§ 2

При распространении звука частоты ω величины ΔT , Δp , $\Delta\xi$ пропорциональны $e^{i\omega t}$ и уравнения (3) и (4) обращаются в

$$(1 + i\omega\tau)\xi = \frac{E_\xi}{T\Psi_{\xi\xi}} \Delta T - \frac{P_\xi}{p^2 \Psi_{\xi\xi}} \Delta p, \quad (8)$$

$$E_\xi = -C\Delta T + \frac{TP_T}{p^2} \Delta p. \quad (9)$$

Квадрат комплексной скорости распространения звука определяется отношением изменения давления Δp к изменению плотности Δp и равен:

$$W^2 = \frac{\Delta p}{\Delta p} = P_p + p_T \frac{\Delta T}{\Delta p} + P_\xi \frac{\Delta\xi}{\Delta p}. \quad (10)$$

Определяя отношения $\Delta T/\Delta p$ и $\Delta\xi/\Delta p$ из (8) и (9) и вставляя их в (10) после ряда преобразований, при которых приходится пользоваться выражениями (5), (6) и (7), а также термодинамическим соотношением:

$$\frac{c_p}{c} = 1 + \frac{Tp_T^2}{cp^2 p_0},$$

$$W^2 = V_0^2 \left\{ 1 + \frac{i\omega\tau' \left[\left(\frac{V_\infty}{V_0} \right)^2 - 1 \right]}{1 + i\omega\tau'} \right\}. \quad (11)$$

Здесь:

$$V_0^2 = \frac{c_p}{c} p_0 = P_p + \frac{Tp_T^2}{cp^2},$$

так что V_0 — обыкновенное лапласово значение скорости звука,

$$V_\infty^2 = \frac{C_p}{C} P_p = P_p + \frac{TP_T^2}{C_p^2},$$

т. е. V_∞ — то же, что и V_0 — функция производных от давления и теплоемкостей, но взятых при постоянном ξ ; кроме того, $\tau' = \tau C/c$.

При очень малых частотах ω , как видно из (10), W становится действительным и равным лапласову значению V_0 . При $\omega \rightarrow \infty$, W также стремится к действительному значению V_∞ .

Действительную скорость распространения V и коэффициент поглощения, на единицу длины a получим из соотношений:

$$\frac{1}{V} = \operatorname{Re} \frac{1}{W}; \quad a = \omega \operatorname{Im} \frac{1}{W}.$$

Отделяя действительную и мнимую часть $1/W$ и при этом принимая во внимание, что W всегда мало отличается от V_0 (V_∞/V_0 близко к единице), получим с достаточной точностью:

$$\frac{V_0}{V} = 1 - \frac{1}{2} \frac{\omega^2 \tau'^2 \left[\left(\frac{V_\infty}{V_0} \right)^2 - 1 \right]}{1 + \omega^2 \tau'^2}, \quad (12)$$

$$a = \frac{1}{2V_0} \frac{\omega^2 \tau' \left[\left(\frac{V_\infty}{V_0} \right)^2 - 1 \right]}{1 + \omega^2 \tau'^2}. \quad (13)$$

Выражения (10), (11) и (12) имеют тот же вид, что и выражение для соответствующих величин в кнезеровской теории для газов, и отличаются лишь значением постоянной V_∞ .

В случае газов

$$\left(\frac{V_\infty}{V_0} \right)^2 = \frac{c}{C}, \quad (14)$$

где C — теплоемкость, соответствующая поступательному движению молекул газа. В нашем же более общем случае

$$\left(\frac{V_\infty}{V_0} \right)^2 - 1 = \frac{1}{p^2 V_0^2} \left\{ \frac{P_\xi^2}{\Psi_{\xi\xi}} + \frac{T \left(p_T - \frac{P_\xi E_\xi}{T\Psi_{\xi\xi}} \right)^2}{c - \frac{E_\xi^2}{T\Psi_{\xi\xi}}} - \frac{Tp_T^2}{c} \right\}. \quad (15)$$

Эта величина зависит таким образом, во первых, от величин c и p_T , относящихся к термодинамическому равновесию — значение их для жидкостей можно считать известным, — и, кроме того, от величин E_ξ , P_ξ , определяющих изменение энергии и давления при изменении ξ при реакции. Эти величины можно было бы получить только, сделав те или иные гипотезы о характере процессов в жидкостях. Кроме того, в (15) входит величина $\Psi_{\xi\xi}$; она могла бы быть определена, если бы из каких-либо наблюдений была известна величина тепловых флюктуаций параметра ξ . Действительно, средний квадрат флюктуаций $\overline{\Delta\xi^2}$ равен $kT/\Psi_{\xi\xi}$. Постоянная τ , определяющая величину поглощения и положение максимума кривой поглощений на одну длину

волны в зависимости от частоты, обратно пропорциональна скорости реакции, происходящей в жидкости. Как известно, величину скоростей реакций в жидкостях во многих случаях качественно можно оценить, исходя из представлений Смолуховского, развитых им в теории коагуляции коллоидов. Известно например, что процессы во флуоресцирующих жидкостях могут быть поняты с этой точки зрения. С этой точки зрения величина τ должна быть пропорциональна обычной вязкости жидкости η . Поэтому согласно (13) и коэффициент поглощения α (при малых частотах, когда члены $\omega^2 \tau^2$ в знаменателе можно отбросить) должен быть приблизительно пропорционален обычной вязкости η . Следовательно в тех случаях, когда вязкость сильно меняется с температурой, так что ее изменение при этом перекрывает изменение всех других величин, определяющих коэффициент поглощения α , этот последний должен быть приблизительно пропорционален вязкости η , и при изменении вязкости η должен изменяться пропорционально коэффициенту поглощения, вычисленному по Стоксу. Возможно, что с этой точки зрения может быть понята температурная зависимость поглощения, наблюденная Баумгардтом¹⁾ для воды при частоте $8 \cdot 10^6$ Hz.

В частном случае газа, если при этом рассматриваемая реакция — переход частиц в возбужденное состояние и $\xi = n_2/n$, т. е. ξ — относительная концентрация возбужденных молекул, мы имеем:

$$E_\xi = \epsilon,$$

где ϵ — энергия возбуждения, и в силу того, что реакция не сопровождается изменением числа частиц, а следовательно и давления:

$$P_\xi = 0.$$

Кроме того, в этом случае

$$\Psi = RT \{ \xi \ln \xi + (1 - \xi) \ln (1 - \xi) + \xi \Psi_1(T) + (1 - \xi) \Psi_2(T) + \ln p \}$$

и в силу (5)

$$\Psi_{\xi\xi} = \frac{RT}{\xi(1-\xi)} \cong \frac{RT}{\xi}; \quad c = C + \frac{\epsilon^2}{RT^2} \xi.$$

Вставляя эти значения в (15), получим кнезеровское выражение (14).

§ 3

Рассмотренный нами случай, когда неравновесное состояние жидкости, возникающее при распространении в ней звука, может быть определено одним дополнительным параметром ξ , конечно представляет собой только простейший частный случай. Вообще говоря, мы должны вести несколько дополнительных параметров ξ_1, ξ_2, \dots

В газе этому соответствует например случай, когда необходимо учитывать возбуждение различных собственных колебаний молекулы, ξ_1, ξ_2, \dots представляют собой тогда концентрации молекул в различных возбужденных состояниях. В этих случаях ход кривых абсорбции и дисперсии в зависимости от частоты, а также зависимость поглощения от температуры может существенно отличаться от того, что имеет место в случае учета одного параметра. Поэтому мы укажем здесь вкратце путь решения задач в этом более общем случае.

Путем рассуждений, совершенно аналогичных вышеприведенным, можно

притти к выводу, что для малых возмущений равновесного состояния „уравнения реакций“, т. е. уравнения для ξ_1, ξ_2, \dots , должны иметь вид:

$$\dot{\xi}_i = - \sum_j K_{ij} \frac{\partial \Psi}{\partial \xi_j}. \quad (15)$$

При этом, на основании известных общих соображений,¹⁾ коэффициенты K_{ij} должны быть симметричны: $K_{ij} = K_{ji}$. Благодаря этому условию при соответствующем выборе переменных ξ_1, ξ_2, \dots система уравнений (15) может быть приведена к очень простому виду, так что в каждое из уравнений системы войдет только одно из переменных ξ_i . Для доказательства этого заметим, во-первых, что если положить

$$2K = \sum_{ij} K_{ij} \Psi_i \Psi_j,$$

где

$$\Psi_i = \frac{\partial \Psi}{\partial \xi_i},$$

то уравнения (15) можно написать в виде:

$$\dot{\xi}_i = - \frac{\partial K}{\partial \Psi_i}. \quad (16)$$

Интересующая нас квадратичная в $\Delta T, \Delta p, \Delta \xi_i$ часть Ψ может быть написана в виде

$$2\Psi = \sum_{ij} \Psi_{ij} \Delta \xi_i \Delta \xi_j + 2 \sum_i \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial \xi_i \partial T} \Delta \xi_i \Delta T + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \xi_i \partial p} \Delta \xi_i \Delta p \right), \quad (17)$$

где

$$\Psi_{ij} = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \xi_i \partial \xi_j}.$$

Путем линейного преобразования переменных всегда можно привести выражение Ψ (17) к сумме квадратов, так что в новых переменных $\Psi_{ij} = \delta_{ij}$ и Ψ будет иметь вид

$$2\Psi = \sum_i \xi_i^2 + 2 \sum_i (\Psi_{iT} \Delta T \xi_i + \Psi_{ip} \Delta p \xi_i), \quad (17')$$

где

$$\Psi_{iT} = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \xi_i \partial T}; \quad \Psi_{ip} = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \xi_i \partial p}; \quad \xi_i = \Delta \xi_i.$$

Теперь с помощью второго преобразования, которое должно быть ортогональным и потому оставлять вид выражения (17') неизменным и при котором величины Ψ_i будут преобразовываться так же, как ξ_i , мы можем привести квадратичную форму K к виду:

$$2K = \sum_i \frac{\Psi_i^2}{\tau_i}, \quad (18)$$

где τ_i — некоторые постоянные.

¹⁾ Ср. например L. Onsager, Phys. Rev. 37, 405, 1931; 38, 2265, 1931.

В этих окончательных переменных в силу (17) и (18) — уравнения реакции (16) будут иметь вид:

$$\dot{\xi}_i = -\frac{1}{\tau_i} (\xi_i + \Psi_{iT} \Delta T + \Psi_{i\rho} \Delta \rho). \quad (19)$$

Уравнение энергии будет иметь вид, как легко убедиться, вполне аналогичный (3):

$$E_T \dot{T} - \frac{TP_T}{\rho^2} \dot{\rho} + \sum_i E_i \dot{\xi}_i = 0, \quad (20)$$

где

$$E_i = \frac{\partial E}{\partial \xi_i}.$$

Для случая распространения звука частоты ω эти уравнения обращаются в

$$\xi_i (1 + i\omega\tau_i) = -(\Psi_{iT} \Delta T + \Psi_{i\rho} \Delta \rho), \quad (21)$$

$$E_T \Delta T - \frac{TP_T}{\rho^2} \Delta \rho + \sum_i E_i \xi_i = 0. \quad (22)$$

Квадрат комплексной скорости распространения звука равен

$$W^2 = \frac{\Delta p}{\Delta \rho} = P_\rho + P_T \frac{\Delta T}{\Delta \rho} + \sum_i P_i \frac{\xi_i}{\Delta \rho}, \quad (23)$$

где

$$P_i = \frac{\partial P}{\partial \xi_i}.$$

Определяя $\Delta T/\Delta \rho$ и $\xi_i/\Delta \rho$ из уравнений (21), (22) и вставляя в (23) получим:

$$W^2 = P_\rho + \frac{i\omega}{\rho^2} \sum_k \frac{P_k^2 \tau_k}{1 + i\omega\tau_k} + \frac{T}{\rho^2} \frac{\left[P_T + \frac{1}{T} \sum_k \frac{P_k E_k}{1 + i\omega\tau_k} \right]^2}{C + \frac{1}{T} \sum_k \frac{E_k^2}{1 + i\omega\tau_k}}. \quad (24)$$

Для случая Кнезера (возбужденные молекулы в газе) $P_k = 0$, и мы получим:

$$W^2 = V_0^2 + (V_\infty^2 - V_0^2) \frac{C}{c - C} \frac{\frac{i\omega}{TC} \sum_k \frac{E_k^2 \tau_k}{1 + i\omega\tau_k}}{1 - \frac{i\omega}{TC} \sum_k \frac{E_k^2 \tau_k}{1 + i\omega\tau_k}}, \quad (25)$$

где

$$V_0^2 = p_\rho + \frac{Tp_T}{cp} = \frac{c_p}{c} p_\rho,$$

$$V_\infty^2 = \frac{C_p}{C} p_\rho; \quad c = C + \sum_k \frac{E_k^2}{T}.$$

Обсуждение этих выражений будет дано в другом месте.

Как уже было упомянуто выше, для медленных процессов разбираемые здесь явления проявляются в появлении „объемной вязкости“. Покажем вкратце, как это получается из наших уравнений, ограничиваясь при этом случаем одного параметра ξ . Дифференцируя уравнение (3) по времени и затем исключая из полученного таким образом и уравнения (3) — первую производную ξ , получим:

$$\Delta \dot{\xi} - \tau^2 \ddot{\xi} = \frac{E_\xi}{TP_\xi} (\Delta T - \tau \dot{T}) - \frac{P_T}{\rho^2 \Psi_\xi} (\Delta \rho - \tau \dot{\rho}). \quad (26)$$

Для медленных процессов мы отбрасываем член $\tau^2 \ddot{\xi}$. С помощью (26), (4) и соотношения

$$E_\xi \Delta \dot{\xi} + E_T \Delta T - \frac{TP_T}{\rho^2} \Delta \rho = 0,$$

[получающегося интегрированием уравнения (4)], можно ΔT и ξ выразить через $\Delta \rho$ и $\dot{\rho}$. Вставляя затем эти выражения в Δp (10) после ряда преобразований, получим:

$$\Delta p = V_0^2 \Delta \rho + \tau' (V_\infty^2 - V_0^2) \dot{\rho}.$$

Принимая во внимание, что

$$\dot{\rho} = -\rho \operatorname{div} u,$$

где u — скорость жидкости, Δp можно написать в виде

$$\Delta p = V_0^2 \Delta \rho - \eta' \operatorname{div} u,$$

где η' — „второй коэффициент вязкости“, равный

$$\eta' = \tau' (V_\infty^2 - V_0^2) \rho.$$

Москва
Физический Институт
Академии Наук

Поступило в Редакцию
16 декабря 1936 г.