

## ПРОДОЛЬНЫЙ ГИПЕРЗВУК В РАСТВОРАХ ВЯЗКОЙ ЖИДКОСТИ В МАЛОВЯЗКОЙ

Г. И. Зайцев<sup>1</sup>, С. В. Кривохижа<sup>2</sup>, Л. Л. Чайков<sup>2,3</sup>

*Приведены результаты измерения скорости и поглощения гиперзвука по спектрам Мандельштама–Бриллюэна в растворах глицерина в воде в широком интервале температур (вязкости). Показано, что результаты опытов хорошо описываются формулами нелокальной теории Исаковича и Чабан, основывающейся на предположении о двухкомпонентном строении вязкой жидкости, в которой существуют кластеры с резкими границами, “плавающие” в неупорядоченной жидкости. В эксперименте менялась концентрация вязкого компонента в маловязкой среде, что соответствовало изменению концентрации кластеров в ней. Показано, что кластеры являются устойчивыми образованиями. Количество кластеров уменьшается с добавлением маловязкого растворителя, а их размер остается неизменным.*

**Ключевые слова:** вязкая жидкость, кластеры, теория Исаковича–Чабан, гиперзвук.

На основании экспериментальных результатов и эмпирических зависимостей, полученных при изучении распространения ультразвука в широком интервале температур в вязких жидкостях, выполненных И.Л. Фабелинским и одним из авторов настоящей работы [1], М. А. Исаковичем и И. А. Чабан была создана нелокальная теория распространения звуковых и электромагнитных волн в вязких жидкостях [2]. Согласно этой теории вязкая жидкость, начиная с некоторой температуры, представляет собой неоднородную двухкомпонентную среду. Одна компонента имеет ближний порядок (класте-

<sup>1</sup> Кемеровский государственный технический университет, 650026 Россия, Кемерово, ул. Весенняя, 22; e-mail: geniz2039@gmail.com.

<sup>2</sup> ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: skrivokh@sci.lebedev.ru, chaik@sci.lebedev.ru.

<sup>3</sup> Научно-исследовательский ядерный университет МИФИ, 115409 Россия, Москва, Каширское шоссе, 31.

ры или нанонеоднородности (НН)) и вторая компонента – неупорядоченная, в которой эти кластеры “плавают”. Кластеры имеют размеры порядка нанометров. При распространении звуковой волны кластеры (НН) перестраиваются, и молекулы переходят из кластеров в неупорядоченную жидкость и обратно. Поток определяется числом “дырок” (свободных мест)  $\xi$  в обеих компонентах. Нарушенное волной равновесие по  $\xi$  восстанавливается за счет диффузии между компонентами.

Состояние среды определяется не только давлением  $p$  и энтропией  $s$ , но и концентрацией “дырок” в упорядоченной компоненте  $\xi_1$ , в неупорядоченной  $\xi_2$ . Если  $p$  изменяется быстро, то  $\xi_1$  и  $\xi_2$  не успевают принимать равновесные при текущем  $p$  значения и отличаются от них на  $\xi_1' = \xi_1 - \xi_1^0$  и на  $\xi_2' = \xi_2 - \xi_2^0$  соответственно. В отсутствие звука равновесное значение величины  $\xi_1 = \xi_1^{00}$ . При изменении давления идет перестройка первой компоненты в сторону большей или меньшей упорядоченности. Дырки (и молекулы) при этом переходят из НН в неупорядоченную фазу и обратно диффузионно.

Коэффициент диффузии дырок  $D$  совпадает с коэффициентом диффузии молекул и обратно пропорционален вязкости  $\eta$ ,  $D = kT/b\eta$ . Время релаксации концентрации дырок для сферы радиуса  $a$  (размер кластера)  $\tau = a^2/2D$  или  $\tau = \frac{ba^2\eta}{2kT}$ ;  $b = 6\pi r$  для сферической частицы (молекулы) с гидродинамическим радиусом  $r$ . Запаздывание выравнивания  $\xi$  относительно возмущающей волны приводит к аномальному поглощению и дисперсии скорости звука. Авторы [2], создавшие теорию, выполнив расчет скорости и поглощения ультразвука для четырех вязких жидкостей и сравнив их с опытными данными, показали обнадеживающее согласие теории и эксперимента.

Впоследствии выводы теории неоднократно проверялись на жидкостях различной природы в условиях изменения в широких пределах вязкости [3, 4] и частоты звуковых волн [5]. Исследовались химически чистые вещества, смеси и растворы сложного состава (масла органического происхождения, растворы с областью расслаивания). Авторы ряда таких работ показали, что нелокальная теория достаточно хорошо описывает сложный и своеобразный характер распространения звука в этих средах. Однако предположение о двухкомпонентном строении вязкой жидкости с резкими границами кластеров до сих пор вызывает возражения, а эксперименты по непосредственному обнаружению НН, например по рассеянию тепловых нейтронов, очень сложны и имеют ряд принципиальных ограничений. Структура вязких жидкостей по-прежнему изучается лишь косвенным путем.

В работе [4] в триацетине и 1,2-пропиленгликоле сделана попытка путем сильного нагрева и последующего резкого охлаждения перевести вязкую жидкость в состояние без кластеров. Но исследования скорости гиперзвука при таком экстремальном воздействии не дали однозначного результата, хотя некоторые изменения характера распространения гиперзвука наблюдались. По-видимому, кластеры (НН) быстро возникают при охлаждении вязкой жидкости ниже некоторой температуры и весьма устойчивы.

Другим способом концентрацию НН в жидкости, определяющую ее акустические свойства, можно менять, добавляя в вязкую жидкость маловязкую. Составляя растворы с различным содержанием маловязкого компонента, концентрацию НН можно менять контролируемым образом.

Проведение такого эксперимента и являлось целью настоящей работы.

*Нелокальная теория [2].* Пусть звуковая волна частотой  $\omega$  распространяется в вязкой жидкости, концентрация нанонеоднородностей в которой равна  $\Phi = V_1/(V_1 + V_2)$ . Здесь  $V_1$  и  $V_2$  – объемы, занимаемые упорядоченной и неупорядоченной компонентами, соответственно. В [2] получено выражение для адиабатического модуля объемной упругости:

$$\frac{1}{K} = \Phi \left( \frac{1}{K_1} - f_1 \frac{\partial \xi_1^{00}}{\partial p} \right) + \frac{1 - \Phi}{K_2} + i\Phi(f_2 - f_1) \frac{\partial \xi_1^{00}}{\partial p} F(\omega\tau). \quad (1)$$

В этом выражении  $f = (\partial S / \partial \xi)_p$  ( $S$  – сжатие той или иной компоненты в каждом месте),  $F(\omega\tau)$  представляет собой комплексную функцию  $\omega\tau$ :

$$F(\omega\tau) = \frac{3}{2\omega\tau} \frac{(1+x)(x - \operatorname{th} x)}{x(1 + \operatorname{th} x)}, \quad x = (1-i)\sqrt{\omega\tau}. \quad (2)$$

Устремив частоту к нулю и к бесконечности, можно получить предельные значения модуля упругости среды:

$$\frac{1}{K_0} = \Phi \left( \frac{1}{K_1} - f_2 \frac{\partial \xi_1^{00}}{\partial p} \right) + \frac{1 - \Phi}{K_2}; \quad \frac{1}{K_\infty} = \Phi \left( \frac{1}{K_1} - f_1 \frac{\partial \xi_1^{00}}{\partial p} \right) + \frac{1 - \Phi}{K_2}. \quad (3)$$

Тогда выражение (1) можно представить в виде:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_\infty} + i \left( \frac{1}{K_0} - \frac{1}{K_\infty} \right) F(\omega\tau). \quad (4)$$

Отсюда получается выражение для комплексной скорости распространения звука:

$$\frac{1}{v} + i \frac{\alpha}{\omega} = \left[ \frac{1}{v_\infty^2} + i \left( \frac{1}{v_0^2} - \frac{1}{v_\infty^2} \right) F(\omega\tau) \right]^{1/2}, \quad (5)$$

$v_0$  и  $v_\infty$  – асимптотические предельные значения скорости  $v$ . Величины  $v$  и  $\alpha$  удобно выразить в виде [4]:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_\infty} \sqrt[4]{a^2 + b^2} \cos\left(\frac{\varphi}{2}\right); \quad \frac{\alpha}{\omega} = \frac{1}{v_\infty} \sqrt[4]{a^2 + b^2} \sin\left(\frac{\varphi}{2}\right), \quad (6)$$

где  $a = 1 + \frac{v_\infty^2 - v_0^2}{v_0^2} \text{Im}F(\omega\tau)$ ;  $b = \frac{v_\infty^2 - v_0^2}{v_0^2} \text{Re}F(\omega\tau)$ ;  $\varphi = \arctg \frac{b}{a}$ .

Все приведенные соотношения вытекают из упрощенного варианта теории без учета влияния сдвиговых напряжений на распространение продольных звуковых волн. В этом варианте теории время  $\tau$  релаксации  $\xi$ , т.е. её диффузионного выравнивания, равно:

$$\tau = \frac{5}{3} \beta \frac{\eta v_\infty^2}{\rho v_0^2 (v_\infty^2 - v_0^2)}, \quad (7)$$

где  $\rho$  – плотность,  $\beta$  – отношение асимптотического коэффициента поглощения звука  $\alpha$  при  $\omega\tau \ll 1$  к его стоксову значению,  $\beta = (\alpha/\alpha_\eta)_{\omega\tau \ll 1}$ ,  $\alpha_\eta = \frac{\omega^2}{2\rho v^3} \left(\frac{4}{3}\eta + \eta'\right)$ ,  $\eta$  – сдвиговая вязкость,  $\eta'$  – объемная вязкость.

Предельные значения модуля упругости среды  $K_0$  и  $K_\infty$  (а значит и  $v_0$ ,  $v_\infty$  и  $\alpha$ ) зависят от концентрации  $\Phi$  кластеров. Изменение величины  $\Phi$  должно приводить к изменению характера распространения звука, т.е.  $v$  и  $\alpha$ .

*Эксперимент.* В качестве вязкой жидкости был выбран глицерин, а растворителя – вода. В растворах четырех концентраций изучалась температурная зависимость скорости распространения  $v$  и коэффициента поглощения  $\alpha$  продольного гиперзвука методом мандельштам–бриллюэновского рассеяния света [5, 6]. Полученные экспериментальные данные сравнивались с выводами нелокальной теории [2]. Спектр рассеянного света исследовался на установке с интерферометром Фабри–Перо, сканируемом давлением, в интервале температур от  $-90$  до  $150$  °C [8]. Из спектра рассеяния определялись  $v$  и  $\alpha$  [3, 5]. Для сравнения результатов с формулами теории измерялись также: 1) показатель преломления  $n$  – рефрактометром ИРФ-23 при  $\lambda = 632.8$  нм в интервале температур  $5$ – $40$  °C, за этими пределами  $n$  экстраполировалась линейной функцией, 2) плотность растворов – денситометром, она экстраполировалась формулой  $\rho = \rho_0(d\rho/dT)T$ , 3) вязкость – вискозиметром Хепслера от  $20$  до  $85$  °C, а ниже  $\eta$  экстраполировалась формулой  $\lg \eta = -A + B/(T - T_\infty)$ .  $A$ ,  $B$  и  $T_\infty$  – постоянные величины.

*Результаты измерений.* Результаты определения скорости гиперзвука  $v$  и его поглощения на длине волны  $\alpha\lambda$  для растворов с  $C = 0.94$  и  $C = 0.53$  (по объёму) приведены на рис. 1. Для растворов  $C = 0.88$  и  $0.75$  результаты аналогичные. Из графиков видно,

что температурная зависимость скорости типична для вязких жидкостей [3–5]: нелинейная зависимость  $v$  от  $T$  в середине температурного интервала на краях переходит в линейные предельные значения  $v_\infty$  при низких и  $v_0$  при высоких температурах. Температурные коэффициенты  $v_0$  и  $v_\infty$  всегда разные, причем  $|dv_\infty/dT| > |dv_0/dT|$ . Точка пересечения экстраполированных прямых  $v_\infty(T)$  и  $v_0(T)$  смещается вниз по температуре по мере уменьшения  $C$ . Начиная с температуры пересечения  $v_0$  и  $v_\infty$ , в вязкой жидкости возникают кластеры.

Амплитудное поглощение на длине волны  $\alpha\Lambda$  проходит через максимум. Максимум  $\alpha\Lambda$  при больших  $C$  смещен от середины нелинейного участка  $v(T)$  в сторону высоких температур, что типично для вязких сред, и приближается к середине этого участка с уменьшением  $C$ .

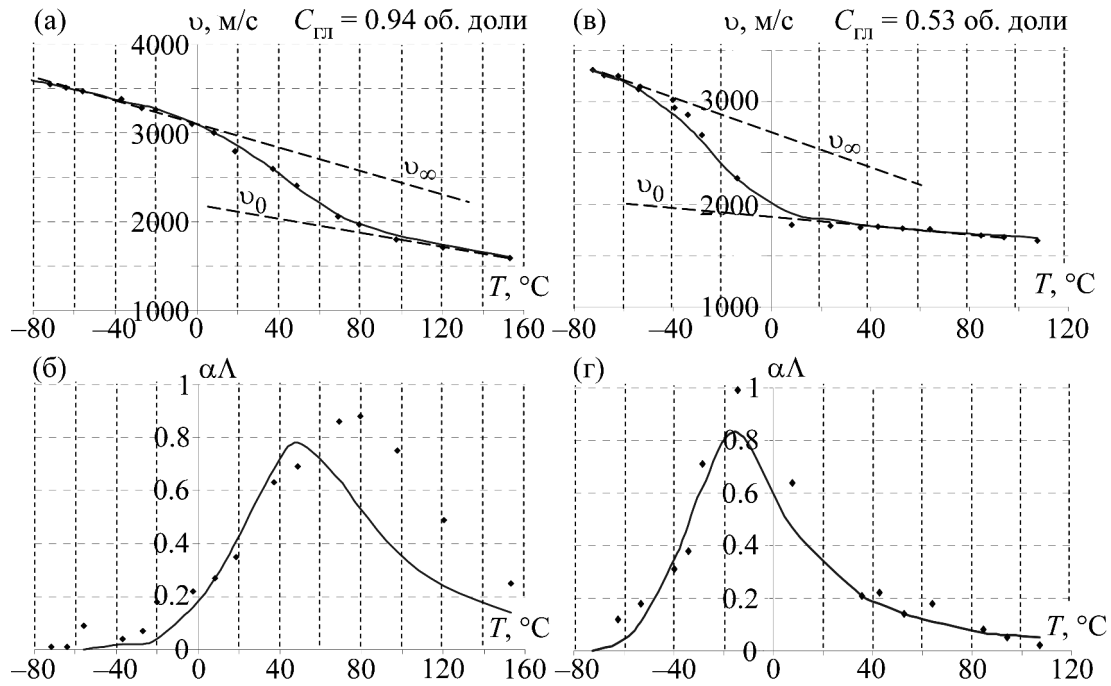


Рис. 1: Зависимость скорости ((а), (в)) и поглощения на длине волны ((б), (г)) продольного гиперзвука от температуры: в растворе с концентрацией глицерина  $C = 0.94$  об.д. ((а), (б)); в растворе с  $C = 0.53$  об.д. ((в), (г)). Точки – экспериментальные значения; сплошные линии построены по формулам теории Исаковича и Чабан [2].

*Обсуждение результатов.* Экспериментально полученные температурные зависимости скорости и поглощения гиперзвука сравнивались с  $v(T)$  и  $\alpha\Lambda(T)$ , рассчитанными по формулам (2)–(7) нелокальной теории [2]. Температурные зависимости  $v_0(T)$  и

$v_\infty(T)$  определялись путем экстраполяции, как показано на рис. 1. Значение величины  $\beta = (\alpha/\alpha_n)_{\omega\tau \ll 1}$  определялось способом, описанным в [3, 5]. Как и в чистых жидкостях, во всех наших случаях  $\beta$  оказалась независимой от температуры величиной в каждом растворе. Время релаксации  $\tau$  вычислялось по формуле (7). Из соотношений (2) находилась величина действительной и мнимой частей функции  $F(\omega\tau)$ . Расчетные значения  $v$  и  $\alpha$  в области их быстрого изменения получены по формулам (6) и приведены на рис. 1 в виде непрерывных кривых.

Из рис. 1 видно, что во всем интервале изменения температуры (и вязкости) для скорости гиперзвука есть хорошее согласие между теорией и экспериментом как при  $C = 0.94$ , так и при  $C = 0.53$  (по объёму).

Однако такого хорошего согласия между измеренными и вычисленными значениями  $\alpha\Lambda(T)$  нет. Экспериментальные и теоретические кривые зависимости  $\alpha\Lambda$  от  $T$  похожи друг на друга, но, как и в случае чистых вязких жидкостей, максимальное значение  $\alpha\Lambda$  на экспериментальной кривой больше теоретического по величине, и расчётный максимум смещен в сторону низких температур [2, 3]. Такое различие выражено тем сильнее, чем выше содержание глицерина (рис. 1(б)). В слабом растворе (рис. 1(г)) положения максимумов по оси  $t$  обеих кривых совпадают, хотя теоретическое значение  $\alpha\Lambda$  несколько ниже измеренного.

Теоретические кривые для всех растворов построены без учета сдвиговых деформаций. Учет сдвиговых деформаций, как показано Исаковичем и Чабан, влияет на положение и величину максимума  $\alpha\Lambda$ , и согласие между теорией и экспериментом становится лучше. Однако в настоящее время такой учет в большинстве случаев провести не удастся из-за отсутствия данных о предельном модуле сдвига. Тот факт, что в растворе с  $C = 0.53$  об. д. положение теоретического и экспериментального максимумов  $\alpha\Lambda$  совпадают, означает, что сдвиговые деформации в этой смеси меньше, и упрощенный вариант нелокальной теории [2] лучше согласуется с экспериментом.

Несколько неожиданный результат был получен при построении зависимости  $\lg \tau$  от  $\lg(\eta/T)$ , рис. 2. Экспериментальные значения  $\tau$  во всех растворах группируются практически в одну прямую линию. Видно, что прямая на рис. 2 пересекает ось ординат при  $\lg(ba^2/2k) \approx -7.6$ . Поскольку  $b$  и  $k$  постоянные величины, значит размер  $a$  неоднородностей остается величиной неизменной как при добавлении воды в глицерин, так и при нагревании смеси. По-видимому, НН являются образованиями, устойчивыми к изменению внешних условий. Об этом же свидетельствует упоминавшийся выше результат опыта [3], в котором вязкая жидкость находилась в экстремальных условиях.

Оценим размер НН из величины  $\lg(ba^2/2k)$ . При  $t = 10^\circ\text{C}$  коэффициент диффузии  $D$  глицерина в воде равен  $0.63 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  [9]. При этой температуре вязкость раствора с  $C = 0.94$  глицерина равна 11.0 Пз. Из формулы  $D = kT/b\eta$  определяется  $b$ , и получаем  $a = 1.1 \text{ нм}$ . Авторы теории [2] также получили величину  $a$ , близкую по величине – 1.22 нм.

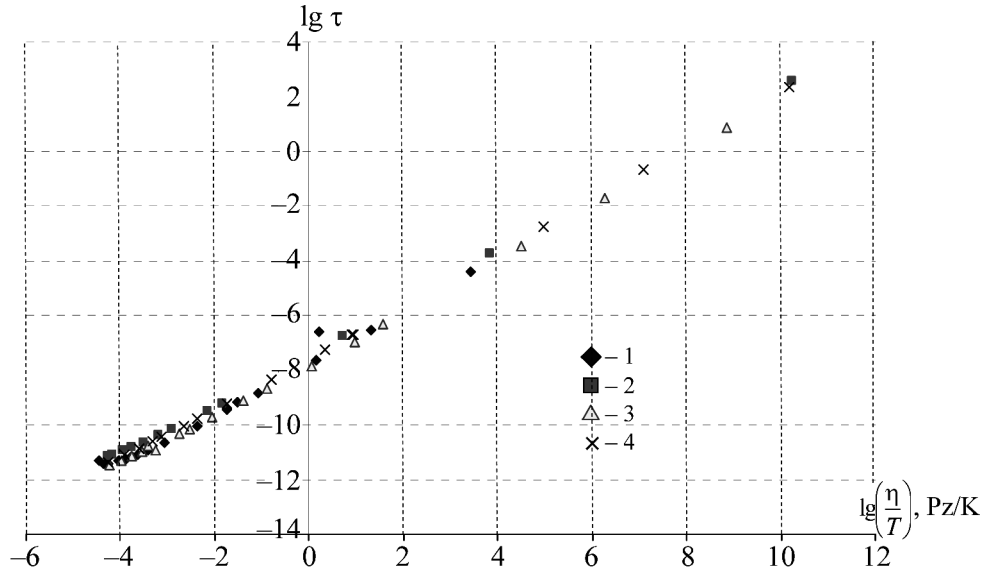


Рис. 2: Зависимость времени выравнивания  $\tau$  от отношения  $\frac{\eta}{T}$ : 1 –  $C = 0.53$ ; 2 –  $C = 0.75$ ; 3 –  $C = 0.88$ ; 4 –  $C = 0.94$  об. доли глицерина.

Концентрация НН  $\Phi$  должна изменяться при нагревании жидкости, или, как мы предположили, при ее растворении. Из (3) следует, что  $\delta K = (K_\infty - K_0)/K_0 K_\infty$  зависит от  $\Phi$

$$\delta K = \Phi(f_1 - f_2) \frac{\partial \xi_1^{00}}{\partial p}. \quad (8)$$

Для раствора  $\Phi$  нужно заменить на  $\Phi C$ . В табл. 1 приведены значения  $\delta K$  для разных концентраций и температур растворов. В чистом глицерине и растворах, где мало воды,  $\delta K$  несколько растет с нагреванием, и не изменяется в более разведенных растворах.

При низких температурах  $\delta K$  увеличивается с добавлением воды, а при высоких – не изменяется. Так как при  $t = \text{const}$   $\Phi$  тоже не изменяется, то большее количество маловязкой компоненты, по-видимому, увеличивает  $f_2 = (\partial S / \partial \xi_2')_p$ , и это несколько затеняет предполагаемую связь величины  $\delta K$  с  $\Phi$ .

Т а б л и ц а 1

Зависимости величин  $\delta K$  ( $10^{-9} \text{ м}^2/\text{Н}$ ) от концентрации и температуры раствора

$t, \text{ }^\circ\text{C}$	-70	-20	0	40	70
$C, \text{ об.д.}$					
1.00	0.08	0.10	0.10	0.11	0.13
0.94	0.07	0.09	0.10	0.11	0.13
0.88	0.09	0.10	0.11	0.11	0.12
0.75	0.11	0.13	0.12	0.13	0.12
0.53	0.13	0.14	0.14	0.13	0.13

Таким образом, нелокальная теория [2], разработанная для чистых вязких жидкостей с нанонеоднородной структурой, хорошо описывает характер распространения продольного гиперзвука в растворах. При этом количество НН уменьшается с добавлением маловязкого растворителя, а их размер остается неизменным. Почему нанонеоднородности являются устойчивыми образованиями, предстоит выяснить в дальнейшем.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] С. В. Кривохижа, И. Л. Фабелинский, *ЖЭТФ* **50**(5), 3 (1966).
- [2] М. А. Исакович, И. А. Чабан, *ЖЭТФ* **50**(5), 1343 (1966).
- [3] К. В. Коваленко, С. В. Кривохижа, И. А. Чабан, *ЖЭТФ* **135**(5), 993 (2009).
- [4] С. В. Кривохижа, *Труды ФИАН* **72**, 3 (1974).
- [5] G. S. Knolman, A. S. Hamamoto, *J. Chem. Phys.* **47**, 12 (1967).
- [6] Л. И. Сабиров, *Труды ФИАН* **72**, 107 (1974).
- [7] И. Л. Фабелинский, *Избранные труды*, Т. 1 (Москва, ФИЗМАТЛИТ, 2005).
- [8] Г. И. Зайцев, Г. И. Колесников, С. В. Кривохижа, Л. Л. Чайков, *Краткие сообщения по физике ФИАН* **39**(6), 3 (2012).
- [9] А. П. Бабичев и др., *Физические величины: Справочник* (Москва, Энергоатомиздат, 1991).

Поступила в редакцию 9 сентября 2015 г.