

О нелинейных акустических характеристиках кристаллизирующейся жидкости

В.А. Буланов*

Тихоокеанский океанологический институт имени В.И. Ильичева ДВО РАН,
Россия, 690041, Владивосток, ул. Балтийская, д.43
(Статья поступила 17.11.2014; Подписана в печать 26.12.2014)

Представлены результаты теоретических исследований нелинейного распространения звука в кристаллизирующейся жидкости, содержащей центры кристаллизации. Выявлено аномальное поведение частотных и концентрационных зависимостей параметра акустической нелинейности, существенно отличающихся по своему характеру от таковых в случае жидкости с частицами без фазовых превращений. Показано, что фазовые превращения оказывают сильное влияние на динамику центров кристаллизации с размерами, характерными для экспериментов с кристаллизующимися жидкостями в пористых средах, в которых ранее экспериментально были установлены аномалии в поведении поглощения и дисперсии скорости звука при кристаллизации и плавлении. Показано, что особенностью параметра акустической нелинейности в кристаллизирующейся воде при монодисперсном распределении центров кристаллизации по размерам функции является резкое возрастание нелинейности при малых размерах от десятка до сотни нанометров. Отмечено, что важной особенностью является провал при размерах в несколько сотен нанометров, когда сжимаемость зародышей кристаллизации вследствие фазовых превращений становится отрицательной. В целом фазовые превращения увеличивают акустическую нелинейность кристаллизующихся жидкостей. Обнаружено, что наиболее значительное влияние фазовых превращений наблюдается на относительно низких частотах и при малых размерах центров кристаллизации.

PACS: 43.25.+y; 43.20.Fn; 43.20.Nq; 43.20.Tb; 43.25.Ba; 43.25.Cb; 64.60.Q УДК: 534.2; 536.421

Ключевые слова: кристаллизирующаяся жидкость, центры кристаллизации, сжимаемость, нелинейное распространение звука, параметр акустической нелинейности.

ВВЕДЕНИЕ

Поведение линейных и нелинейных акустических характеристик сред вблизи точек фазового перехода, например, жидкостей вблизи температуры кипения или температуры кристаллизации представляет особый интерес. Известно, что в линейном случае при определении акустических характеристик следует учитывать фазовые превращения [1]. Оказывается, они существенно влияют на поведение многих акустических характеристик в зависимости от частоты звука и от концентрации включений, приводя в целом ряде случаев к аномально высокому увеличению поглощения, рассеяния и дисперсии скорости звука [1–6].

Следует ожидать подобного сильного влияния фазовых превращений также и на нелинейные акустические характеристики микроненормодных жидкостей [7, 8]. Известно, что акустическая нелинейность в микроненормодных жидкостях имеет сложное динамическое и термодинамическое происхождение и для нее характерным является сочетание термодинамической нелинейности (уравнения состояния) собственно фазовых включений и динамической нелинейности, обусловленной нелинейным характером уравнений гидродинамики (нелинейная динамика включений в акустическом поле). Интересным частным случаем фазового перехода жидкости является случай кристаллизации жидкости в пористых средах, который порой существенно

отличаются по своему характеру от фазовых переходов, происходящих в гомогенных средах [5–7]. Выяснилось, что в таких средах наблюдаются существенные размерные эффекты, приводящие к аномальному поведению поглощения и дисперсии скорости звука, к смещению температуры фазового превращения.

Представляет интерес теоретически выяснить природу и характер акустических эффектов в зависимости от размеров зародышей кристаллизации и их распределения по размерам. Особый интерес представляет теоретическое описание новых аномалий нелинейных акустических характеристик кристаллизующихся жидкостей.

1. СЖИМАЕМОСТЬ ЦЕНТРОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Физическую картину взаимодействия звука с фазовыми включениями в присутствии фазовых превращений можно пояснить на примере центров кристаллизации следующим образом [1, 8]. Для простоты будем считать включение сферическим по форме с радиусом R . Пусть на него падает гармоническая звуковая волна $P_m \exp(-i\omega t + ik_1 r)$. Температура поверхности центров кристаллизации T_R при квазиравновесном фазовом переходе в каждый момент времени изображается точками, лежащими на кривой фазового равновесия $P_\sigma(T)$. Температура жидкости вблизи поверхности центров кристаллизации следует звуковому давлению вдоль адиабаты $P_s(T)$. Жидкость, прилегающая к поверхности центров кристаллизации, периодически оказывается локально переохлажденной или перегретой

*E-mail: bulanov@poi.dvo.ru

на величину $\Delta T_0 = T_\sigma - T_s$, что приводит к чередующимся процессам кристаллизации и плавления. Массообмен, возникающий в результате этих процессов, приводит к дополнительному изменению объема зародышей. При увеличении давления жидкость кристаллизуется — дополнительное изменение объема положительно, т. е. оно конкурирует с уменьшением объема центров кристаллизации в результате механического сжатия. Можно представить ситуацию, когда изменение объема центров кристаллизации, вызванное массообменом, станет больше изменения объема за счет только механического сжатия — возникнет эффективная отрицательная сжимаемость центров кристаллизации. Поскольку массообмен происходит на поверхности центров кристаллизации, а его сжатие осуществляется по всему объему, то ожидаемый случай может возникнуть лишь при достаточно малых радиусах, когда влияние поверхности велико. Именно в этом случае следует ожидать значительное увеличение амплитуды колебаний центров кристаллизации в звуковом

поле. Очевидно, что при этом важно также рассмотрение процессов теплопередачи вблизи поверхности зародыша, т. к. явления кристаллизации и плавления существенным образом зависят от условий отвода теплоты фазового перехода от межфазной границы.

Таким образом, колебания центров кристаллизации в звуковом поле можно рассмотреть, решая совместно гидродинамические уравнения, описывающие кинетику фазового перехода. Для решения полученной системы уравнений в работе используется теория возмущений в квадратичном приближении. В работах [1, 8] такая процедура была выполнена и сжимаемость включений K согласно [1, 8] имеет вид $K(R, \omega) = K(R, \omega)/Q(R, \omega) \equiv |K|e^{-i\theta}$, где K — собственная сжимаемость ФВ, $K = -(1/V)(dV/dP')$, Q — инерционный множитель, имеющие сложную зависимость от частоты ω и радиуса R , от теплоты фазового превращения L , и кинетического коэффициента Λ , определяющего неравновесность фазового превращения:

$$K(R, \omega) = \beta_0 - \frac{C'_\sigma}{L} \left(\varphi - \frac{C_\sigma C'_P}{C'_\sigma C_P} \Phi \right) d_\sigma \xi, \quad Q(R, \omega) = 1 - \frac{K}{3} \frac{\rho \omega^2 R^2}{1 - k_1 R} - \frac{G}{3} \left(\frac{2\sigma}{R} + 4i\eta\omega \right), \quad (1)$$

$$\phi(k_2 R) = 3 \frac{(k_2 R) \operatorname{cth}(k_2 R) - 1}{(k_2 R)^2}, \quad \Phi = 3 \frac{\rho C_P}{\rho' L} \frac{1 - ik_2 R}{(k_2 R)^2}, \quad k_2 = \sqrt{i\omega/\chi}, \quad (2)$$

$$G = \frac{\beta'}{\gamma'} + \frac{C'_P}{L} \frac{\rho}{\Delta\rho} \Phi d_\sigma \xi, \quad \beta_0 = \frac{\beta'}{\gamma'} + \alpha' (d_S - d'_S) \frac{\phi\Phi}{\phi - \Phi}, \quad (3)$$

$$\xi = (1 - i\omega\tau)^{-1}, \quad \tau = \frac{C'_P}{L} \frac{R}{3\Lambda} (\phi - \Phi), \quad \xi = \xi(R, \omega) \Rightarrow \begin{cases} \rightarrow 0 \\ \Lambda \rightarrow 0 \\ \rightarrow 1 \\ \Lambda \rightarrow \infty \end{cases} \quad (4)$$

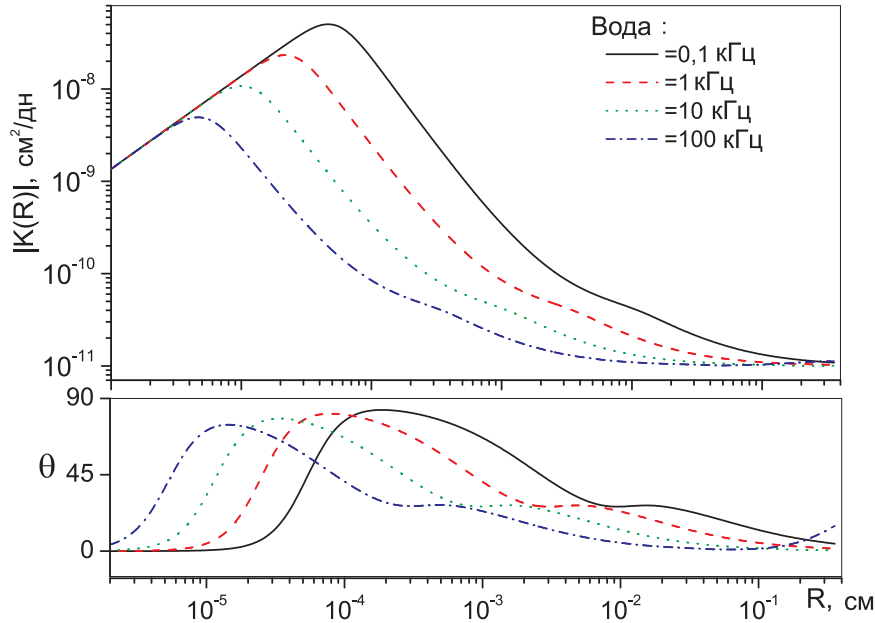
Здесь ρ — плотность, σ — коэффициент поверхностного натяжения жидкость-кристалл, χ — коэффициент температуропроводности жидкости, L — теплота плавления, C_P и C'_P — теплоемкости при постоянном давлении и вдоль кривой фазового равновесия, соответственно, штрихи относятся к ФВ, коэффициент Λ равен $\Lambda = aL\rho/\eta T_\sigma$, a — параметр кристаллической решетки, η — коэффициент вязкости, нижний индекс σ у величины означает, что она определена в точке фазового перехода, так, например, $d_\sigma = (dT/dP)_\sigma = \Delta\rho T/\rho\rho' L$ — характеризует наклон кривой фазового равновесия, $\Delta\rho = \rho' - \rho$.

На рис. 1 представлена зависимость $K(R, \omega)$, полученные по формулам (1)–(4) для центров кристаллизации воды. Виден максимум $|K(R)|$ на так называемом тепловом резонансе, располагающимся в окрестности радиусов, сравнимых с длиной тепловой волны. Наличие примеси в жидкости подобно присутствию газовой

компоненты в парогазовых пузырьках оказывает демпфирующее влияние на фазовые превращения. Как видно из рис. 1 последнее приводит к уменьшению сжимаемости $|K(R)|$. Следует обратить внимание на то, что все аномальные эффекты резкого увеличения сжимаемости наблюдаются при малых R . Именно здесь проявляется новый эффект — отрицательная сжимаемость центров кристаллизации, обусловленная фазовым превращением [1, 8, 9]. Последнее особенно хорошо видно из поведения фазы $\theta(R)$ сжимаемости $K(R)$.

2. ПОГЛОЩЕНИЕ И ДИСПЕРСИЯ СКОРОСТИ ЗВУКА КРИСТАЛЛИЗУЮЩЕЙСЯ ЖИДКОСТИ

Прежде чем определять нелинейные характеристики (вторые производные параметров среды), следует предварительно определить линейные параметры кристал-

Рис. 1: Сжимаемость $K(R)$ центров кристаллизации воды

лизующейся жидкости — поглощение и дисперсию скорости звука. Это можно получить, используя гомогенную модель сплошной среды — среды с эффективными параметрами, такими как эффективная сжимаемость, скорость звука, плотность и т. п. жидкости с распределенными в ней центрами кристаллизации [8, 9]. Мы воспользуемся такой моделью, чтобы получить результаты для коэффициента поглощения и дисперсии скорости звука, в том числе и при больших концентрациях ФВ, когда известная модель Фолди [1, 8–10] неприменима. Принимая во внимание, что эффективная сжимаемость гомогенной среды β_e без фазовых превращений хорошо изучена, достаточно просто обобщить известное выражение для β_e на случай кристаллизующейся жидкости:

$$\beta_e = \beta(1 - x) + \beta'x + (\Delta\rho/\rho)(\beta' - K)x, \quad (5)$$

где $x = (4\pi/3) \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} R^3 g(R) dR$ — объемная концентрация, $g(R)$ — функция распределения ФВ по размерам R .

Обобщение формулы Вуда [8, 10] для скорости звука в жидкости с фазовыми превращениями можно записать в виде $c_e = (\partial\rho_e/\partial P)^{-1/2} = (\rho_e\beta_e)^{-1/2}$, который формально выглядит также, как известная формула Вуда, но с измененными эффективными параметрами $\rho_e = \rho(1 - x) + \rho'x$ и β_e . Формулу для эффективной скорости звука удобно написать в виде

$$\frac{c_e}{c} = \left(1 + x \frac{\Delta\rho}{\rho}\right)^{-1/2} \left[1 + x \left(\frac{\rho'\beta'}{\rho\beta} - \frac{\Delta\rho K}{\rho\beta}\right)\right]^{-1/2}. \quad (6)$$

При этом следует иметь в виду, что операция умножения концентрации на скобку в выражении (5) в слу-

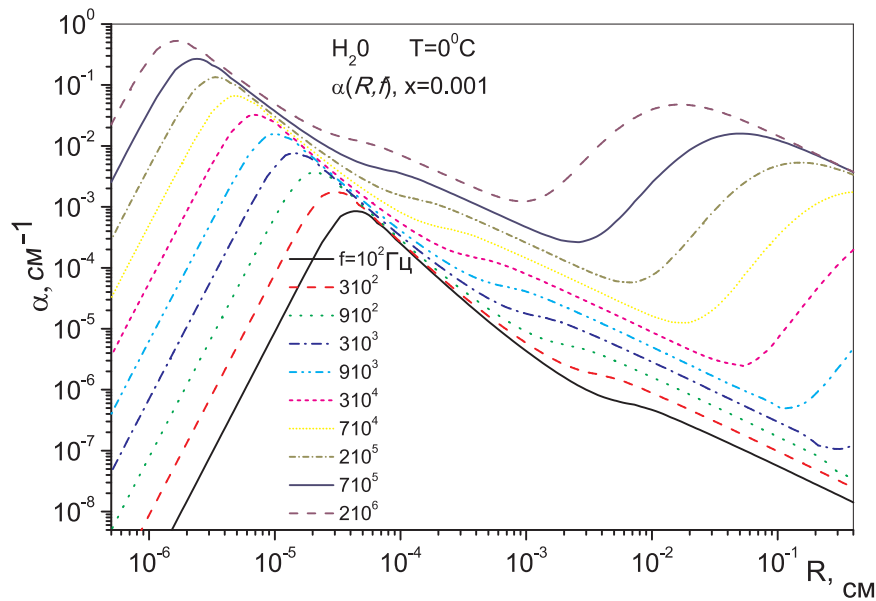
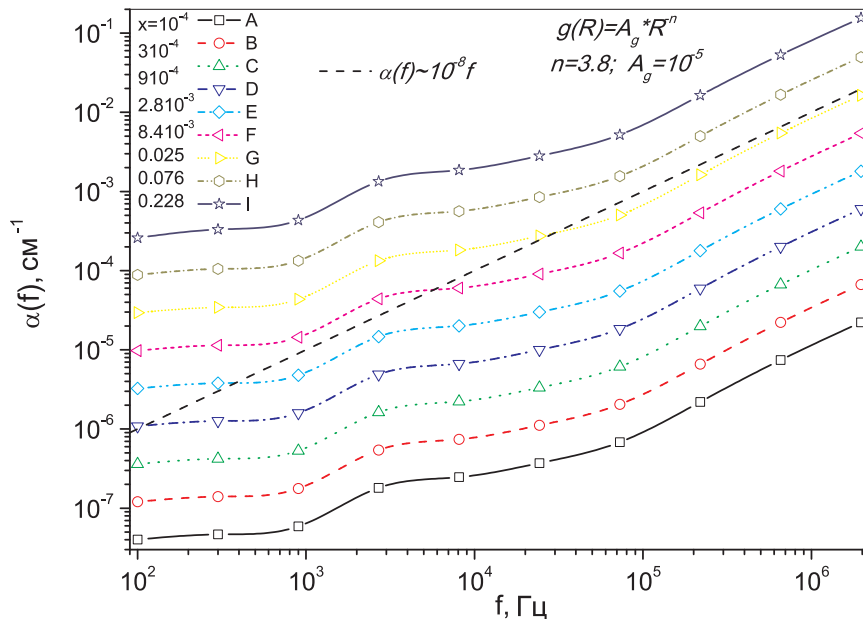
чае произвольного распределения центров кристаллизации по размерам означает на самом деле выражение такого типа $x(\dots) \equiv 4\pi/3 \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} R^3 g(R)(\dots) dR$. Взяв мнимую и вещественную часть от выражения (6) можно получить коэффициент поглощения и дисперсию скорости звука в виде

$$\alpha = \text{Im} \frac{\omega}{c_e} = \frac{\omega}{c} \left(1 + x \frac{\Delta\rho}{\rho}\right)^{1/2} \times \text{Im} \left[1 + x \left(\frac{\rho'\beta'}{\rho\beta} - \frac{\Delta\rho K}{\rho\beta}\right)\right]^{1/2}, \quad (7)$$

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{c_e - c}{c} = \text{Re} \left\{ \left(1 + x \frac{\Delta\rho}{\rho}\right)^{-1/2} \times \left[1 + x \left(\frac{\rho'\beta'}{\rho\beta} - \frac{\Delta\rho K}{\rho\beta}\right)\right]^{-1/2} \right\} - 1. \quad (8)$$

Особенностью выражений (7)–(8) является то, что в общем случае они нелинейны по концентрации центров кристаллизации. При малых концентрациях получаем выражение для α и $\Delta c/c$, которые совпадают с выражениями, определяемые с помощью формулы Фолди [8].

На рис. 2 представлена зависимость коэффициента поглощения звука на различных частотах от радиуса R . Видно, что при малых R (но при сохранении объемной концентрации x), коэффициент поглощения звука резко усиливается. Это свидетельствует о существенности фазовых превращений, происходящих на поверхности центров кристаллизации, относительное влияние которой усиливается с уменьшением размера центров

Рис. 2: Коэффициент поглощения звука $\alpha(R, f)$ в кристаллизующейся воде при $x = 0,1\%$ Рис. 3: Коэффициент поглощения звука $\alpha(f, x)$ в кристаллизующейся воде с степенной функцией распределения центров кристаллизации по размерам

кристаллизации. На рис. 3 представлена зависимость коэффициента поглощения звука $\alpha(f, x)$ в кристаллизующейся воде со степенной функцией распределения центров кристаллизации по размерам. На высоких частотах видна линейная частотная зависимость, которая является типичной для микроненормодных сред типа насыщенных морских осадков. Важно отметить, что на частотах ниже 100 кГц начинается более медленный спад коэффициента поглощения звука по сравнению с линейным, что свидетельствует о резком усилении на низких частотах вклада фазовых превращений.

3. АКУСТИЧЕСКАЯ НЕЛИНЕЙНОСТЬ КРИСТАЛЛИЗУЮЩЕЙСЯ ЖИДКОСТИ

Нелинейный акустический параметр ε_e для микроненормодных жидкостей определяется формулой [8, 9]

$$\varepsilon_e = (1/2) \{1 - [(\beta_e)_p / (\beta_e)^2]\}. \quad (9)$$

Для определения ε_e , следует вычислить производную по давлению от эффективной сжимаемости среды,

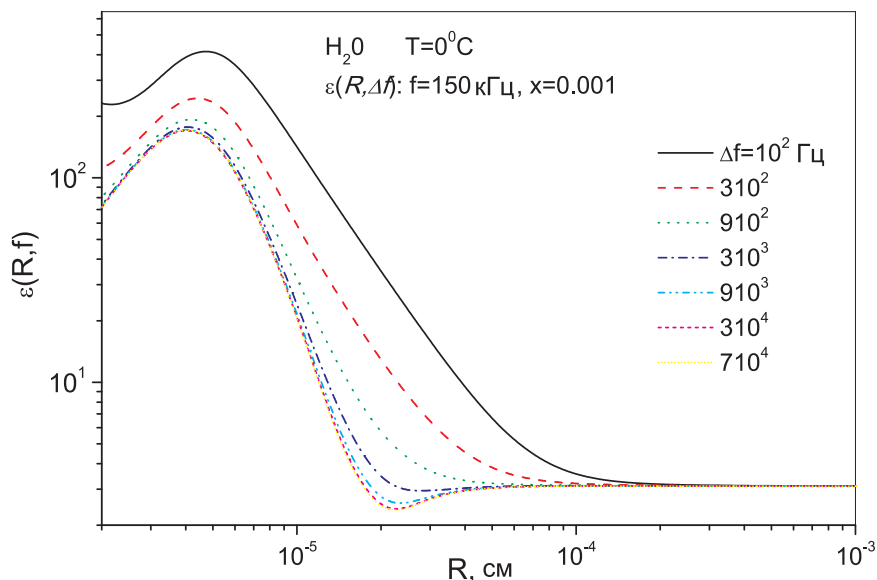


Рис. 4: Параметр акустической нелинейности при преобразовании в разностную частоту Δf (частота накачки 150 кГц) в воде с концентрацией центров кристаллизации

содержащейся в формуле (9). Эта процедура предполагает решение системы нелинейных уравнений гидродинамики совместно с уравнениями кинетики фазового превращения, неравновесность которого обычно задают в виде линейного уравнения типа уравнения Герца–Кнудсена [1]. Уравнения решаются в квадратичном приближении теории возмущения, малым параметром которой является малость колебаний радиуса центров кристаллизации. Окончательно можно найти нелинейный параметр ε_e в виде

$$\varepsilon_e(x) = \varepsilon_{0e}(x) + \varepsilon_1(x) \quad (10)$$

где нелинейный параметр $\varepsilon_{0e}(x)$, характеризующий жидкость без фазовых превращений, и дополнительное изменение нелинейного параметра $\varepsilon_1(x)$, связанное с фазовыми превращениями, определяются следующими выражениями [8]

$$\varepsilon_{0e} = \frac{\beta^2}{\beta_e(x)^2} \left(\varepsilon(1-x) + \frac{\beta'^2}{\beta^2} \varepsilon' x \right), \quad (11)$$

$$\tilde{\varepsilon}(x) = \frac{x}{\beta_e(x)^2} \left[\frac{\Delta\rho}{\rho} (\beta'_p - K_p) + \frac{\rho'}{\rho} (\beta' - K)^2 + 2 \left(K - \frac{\rho'}{\rho} \beta \right) (\beta' - K) \right]. \quad (12)$$

При этом следует учесть, что величина β'_p , относящаяся к материалу, составляющему центров кристаллизации и производная от сжимаемости центров кристаллизации, K_p , зависит как от нелинейного параметра ε' этого материала, так и от характера нелинейной динамики центров кристаллизации, т. е. от условий

генерации волны комбинационной частоты. В частном случае генерации волны разностной частоты Ω при распространении бигармонической волны, т. е. волны накачки с двумя частотами ω_1 и ω_2 , получаем

$$\beta'_p = \beta'^2(1 - 2\varepsilon'),$$

$$K_p(\omega_1, \omega_2, \Omega) = K(\omega_1)K(\omega_2)^* [1 - B_\Omega(\omega_1, \omega_2, \Omega)]/3.$$

Здесь величина $B_\Omega(\omega_1, \omega_2, \Omega)$ характеризует нелинейную восприимчивость центров кристаллизации, зависящую от кинетики фазового превращения и динамических характеристик центров кристаллизации [8]. При отсутствии фазовых превращений, когда $\beta = K$, получаем соотношение

$$\varepsilon_e(x) = \varepsilon_{0e}(x).$$

На рис. 4 представлен параметр акустической нелинейности в кристаллизующейся воде при монодисперсном распределении центров кристаллизации по размерам. Особенностью функции является резкое (до двух порядков) возрастание нелинейности при малых R . Важной чертой кривых на рис. 4 является провал при радиусах, когда формально сжимаемость зародышей кристаллизации вследствие фазовых превращений становится отрицательной [1, 8]. Видно, тем не менее, что в целом фазовые превращения увеличивают акустическую нелинейность микронеоднородных жидкостей с центров кристаллизации [8].

Следует обратить внимание на нелинейную зависимость параметра акустической нелинейности от концентрации, представленную на рис. 5. Видно, что при больших концентрациях центров кристаллизации параметр акустической нелинейности в кристаллизующей-

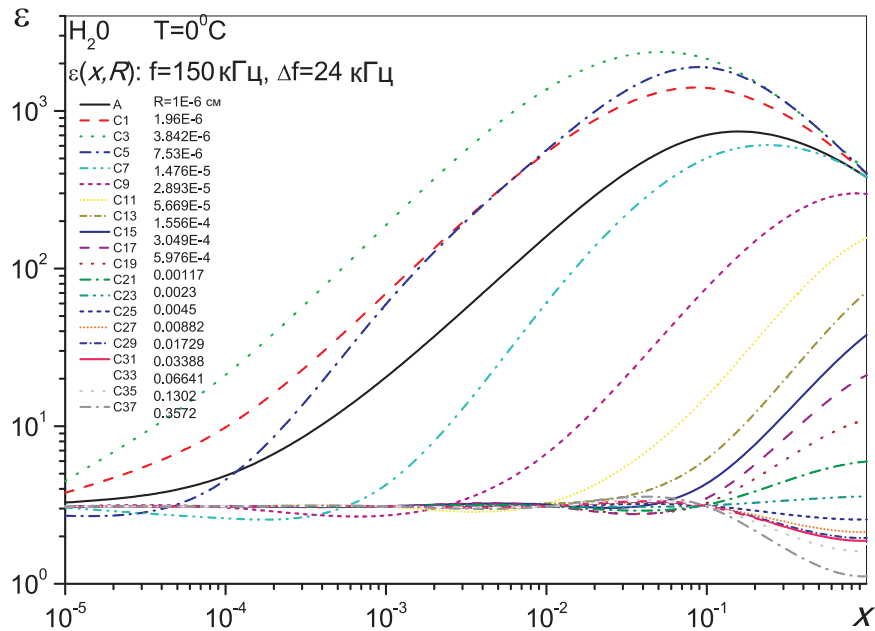


Рис. 5: Параметр акустической нелинейности $\varepsilon(x, R)$ при преобразовании в разностную частоту $\Delta f = 24$ кГц (частота накачки 150 кГц) в кристаллизующейся воде при различных R

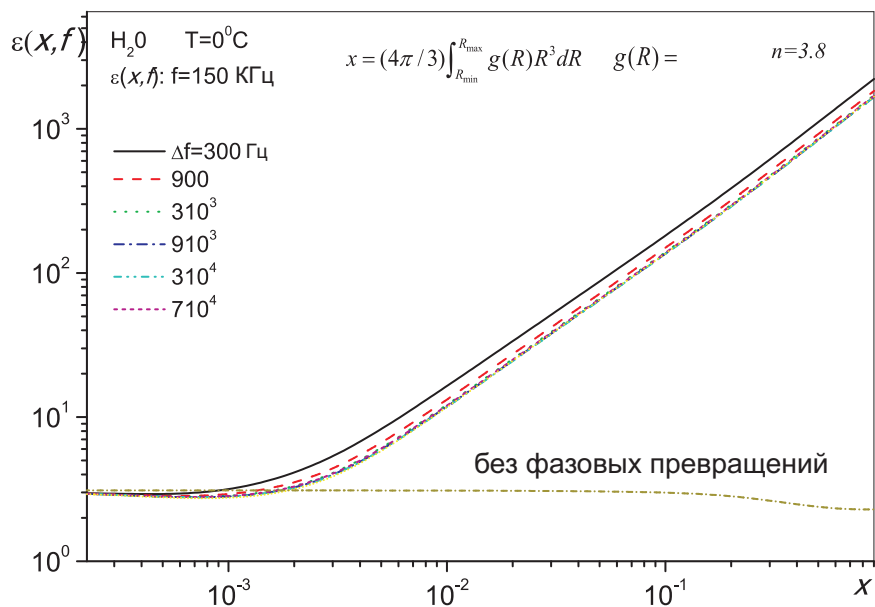


Рис. 6: Параметр акустической нелинейности $\varepsilon(x, \Delta f)$ при преобразовании в разностную частоту Δf (частота накачки 150 кГц) в кристаллизующейся воде с степенной функцией распределения центров кристаллизации по размерам

ся воде ведет себя совершенно аналогично его поведению в высококонцентрированных газожидкостных смесях [8, 9].

На рис. 6 представлен параметр акустической нелинейности в кристаллизующейся воде при степенной функции распределении центров кристаллизации по размерам. Видна нелинейная зависимость от концентрации, но она наблюдается только при сравнительно малых концентрациях, когда вклад в нелинейность

процессов кристаллизации только начинает превалировать над чисто термодинамическим вкладом, типичным для обычных жидкостей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано, что фазовые превращения оказывают сильное влияние на динамику центров

кристаллизации с размерами, характерными для экспериментов с кристаллизующимися жидкостями в пористых средах [5–7], в которых ранее экспериментально были установлены аномалии в поведении поглощения и дисперсии скорости звука при кристаллизации и плавлении. Показано, что в кристаллизующейся воде при монодисперсном распределении центров кристаллизации по размерам функции наблюдается резкое (до двух порядков) возрастание нелинейности при малых размерах около 20–70 нм. Отмечено, что важной чертой является провал при размерах около 200 нм, когда формально сжимаемость зародышей кристаллизации вследствие фазовых превращений становится от-

рицательной. Нелинейный параметр, как правило, резко увеличивается при наличии фазовых превращений, что связано с появлением дополнительного механизма нелинейности, обусловленного фазовыми превращениями. Наиболее значительное увеличение нелинейного параметра происходит в случае, если в среде находятся малые центры кристаллизации с размерами, близкими к длине тепловой волны для данной частоты звука.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-02-01048-а), гранта ведущих научных школ НШ-6084.2014.5 и грантов ДВО РАН № 12-I-P23-03 и № 12-II-УО-03-007.

-
- [1] Акуличев В.А., Алексеев В.Н., Буланов В.А. Периодические фазовые превращения в жидкостях. (М.: Наука, 1986). 280 с.
- [2] McClements D.J., Povey J.W., Dickinson E. *Ultrasonics*. 1993. **31**, No 6. P. 433-437.
- [3] Zhang Xu, Inada T., Yabe A. et al. *Int. J. Heat and Mass Transfer*. 2001. **44**. P. 4523-4531;
- [4] Zhang Xu, Inada T., Yabe A. et al. *Int. J. Heat and Mass Transfer*. 2001. **44**. P. 4533-4539
- [5] Борисов Б.Ф., Кумзеров Ю.Ф., Раджабов А.К., Шеляпин А.В. *Акуст. журн.* 1994. **40**. № 1. С. 153-155.
- [6] Borisov B.F., Charnaya E.V., Hoffmann W.-D. et al. *Phys. Rev. B*. 1998. **58**, No 9. P. 5329-5335
- [7] Charnaya E.V., Plotnikov P.G., Michel D., Tien C., Borisov B.F., Sorina I.G., Martynova E.I. *Physica B*. 2001. **299**, No 1-2. P. 56-63.
- [8] Буланов В.А. Введение в акустическую спектроскопию микрогетерогенных жидкостей. (Владивосток: Дальнаука, 2001). 280 с.
- [9] Акуличев В.А., Буланов В.А. *ДАН*. **448**, № 2. С. 213. (2013).
- [10] Наугольных К.А., Островский Л.А. *Нелинейные волновые процессы в акустике*. (М.: Наука, 1990). 237 с.

On the nonlinear acoustic characteristics of a crystallizing liquids

V.A. Bulanov

V. I. Ilyichev Pacific Oceanological Institute Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences,
Baltic street, 43, Vladivostok, 690041, Russia
E-mail: vbulanov@poi.dvo.ru

Results of theoretical researches of nonlinear propagation of a sound in the crystallizing liquid containing the crystallization centers are presented. The abnormal behaviour of frequency and concentration dependences of the parameter of the acoustic nonlinearity, essentially differing from those in case of a liquid with particles without phase transformations is revealed. It is shown, that phase transformations make strong influence on dynamics of the crystallization centers with the sizes, characteristic for experiments with crystallizing liquids in porous environments in which anomalies in behaviour of absorption and a dispersion of sound speed have been earlier experimentally established at crystallization and melting. It is shown, that feature of the parameter of acoustic nonlinearity in crystallizing water at monodisperse crystallization centers is sharp nonlinearity increase at the small sizes from ten to hundred nanometers. It is noticed, that the important feature is the failure at the sizes in some hundreds nanometers when compressibility of crystallization center owing to phase transformations become negative. Nevertheless, as a whole phase transformations increase acoustic nonlinearity of crystallizing liquids. It is revealed, that the most considerable influence of phase transformations is observed on rather low frequencies and at the small sizes of the crystallization centers.

PACS: 43.25.+y; 43.20.Fn; 43.20.Hq; 43.20.Tb; 43.25.Ba; 43.25.Cb; 64.60.Q

Keywords: crystallizing liquid, the crystallization centers, compressibility, nonlinear propagation of a sound, parameter of acoustic nonlinearity.

Received 17.11.2014.

Сведения об авторе

Буланов Владимир Алексеевич — докт. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией; тел.: (423) 237-49-13, e-mail: bulanov@poi.dvo.ru.