

## АКУСТИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ ВОДЫ

Н.Ф.Ерохин

Впервые изучена частотная зависимость поглощения звука в критической области воды. Поглощение для критических изохоры и изотермы укладывается на одну универсальную кривую при критическом показателе кривой существования, не согласующемся с предсказаниями скейлинг-теории.

Результаты динамической масштабной теории [1], эксперимент на простых жидкостях ( $X_e$ ) [2] и бинарных смесях (нитроэтан-изооктан) [3] привели к универсальной зависимости избыточного коэффициента поглощения звука ( $\alpha_{\eta, \lambda}$ ) от приведенной частоты ( $\omega^*$ ). Однако проверка теории на сложных однокомпонентных системах, в которых возможно влияние на результаты внутренних молекулярных степеней свободы, не проводилась. В частности, релаксационные процессы в критической области такой специфической системы как вода до

сих пор не изучались из-за трудности акустического (спектроскопического) эксперимента при высоких температурах и давлениях ( $T_K = 647,38 \text{ K}$ ,  $P_K = 22,124 \text{ МПа}$ ).

Избыточный коэффициент поглощения на длину волны, обусловленный объемной вязкостью, [4] для критической изохоры однокомпонентной жидкости представляется в виде

$$\alpha_{\eta} \cdot \lambda = A(T) \int_0^{\infty} \frac{y^2}{(1+y^2)^2} \frac{K(y)\omega^*}{K^2(y)+\omega^{*2}} dy, \quad (1)$$

где  $\omega^* = \omega/\omega_c$ ,  $\omega_c$  — частота внешнего поля,  $\omega_c = \frac{kT}{3\pi\eta^* r_c^3}$  — харак-

терная частота релаксации, однозначно определяемая равновесным радиусом корреляции флюктуаций  $r_c$ ,  $K(y)$  — функция Кавасаки — Феррела [4], зависящая от волнового числа  $q$  и  $r_c$  ( $y = qr_c$ ),  $A(T)$  — функция, слабо зависящая от приближения к критической точке, явный вид которой дан в [1].

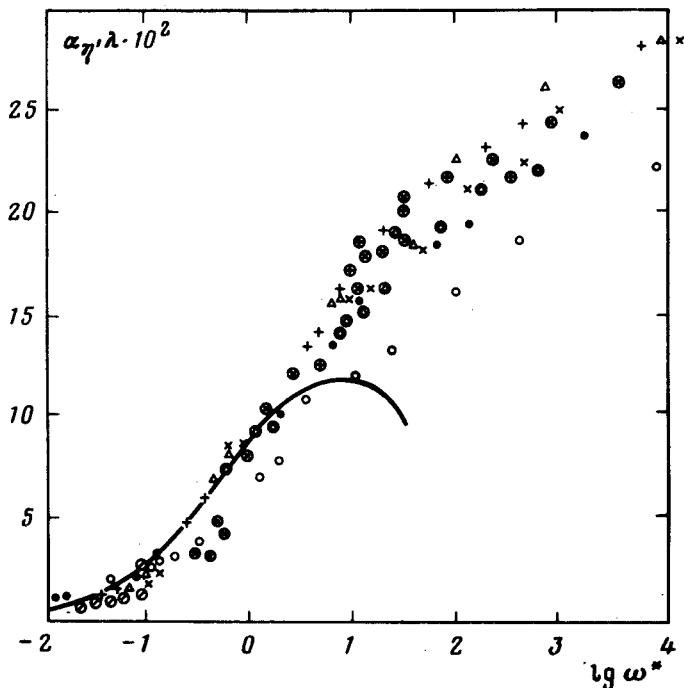


Рис. 1. Избыточный коэффициент поглощения ультразвука на длину волны как функция приведенной частоты  $\omega^*$ : (для критической изохоры  $\bullet - \omega = 0,48 \text{ МГц}$ ,  $\circ - 1,47$ ,  $\Delta - 2,55$ ,  $\times - 3,55 \text{ МГц}$ ; для критической изотермы  $\ominus - 0,48$ ,  $\oplus - 1,47$ ,  $\oslash - 2,55$ ,  $\otimes - 3,55$ ;  $\ominus - 10,38 \text{ МГц}$ )

Ниже обсуждаются результаты измерений коэффициента поглощения ультразвуковых волн в рамках динамической масштабной теории [1]. Коэффициент поглощения измеряли вдоль критической изохоры

и критической изотермы воды методом непрерывного интерферометра Фрая на экспериментальной установке, описанной в работе [5]. Частотную зависимость коэффициента поглощения измеряли в интервале  $0,48 - 10,38$  МГц с погрешностью не более  $10 - 15\%$ . В непосредственной близости к критической точке из-за аномально большого роста коэффициента поглощения измерения удалось провести только для частот  $0,48 - 3,55$  МГц. Точность терmostатирования образца воды составляла  $\pm 0,01$  К.

На рис. 1 дана зависимость избыточного коэффициента поглощения ультразвука на длину волны от приведенной частоты вдоль критической изохоры воды для частот  $\omega^* = 0,48; 1,47; \Delta = 2,55; \lambda = 3,55$  МГц. Для расчета длины волны использовались данные ранее обнаруженной нами дисперсии скорости звука [5]. Нетрудно, видеть, что экспериментальные данные  $a_{\eta}, \lambda$  укладываются на одну универсальную кривую (в пределах случайного разброса данных для различных частот и температур и являются функцией приведенной частоты в широком интервале изменений  $\omega^*$  (шесть порядков). Это подтверждает предсказания теории динамического подобия о наличии характерной частоты релаксации  $\omega_c$ , однозначно связанной с равновесным радиусом корреляции. Для  $\omega^* > 1$   $a_{\eta}, \lambda$  не должно зависеть от приближения к критической точке. Из рис. 1 видна тенденция к такому поведению. Расчет по теории Кавасаки (1) (сплошная кривая) удовлетворительно (количественно) согласуется с экспериментальными значениями  $a_{\eta}, \lambda$  для  $\omega^* < 10$ . Расчет выражения (1) проведен на ЭВМ (подробности расчета аналогичны приведенному в [5] для дисперсии скорости звука). Для  $\omega^* > 10$  наблюдается качественное расхождение теории [4] и эксперимента, обусловленное неверным видом корреляционной функции Орнштейна — Цернике [1] при выводе (1).

Результаты измерений избыточного коэффициента поглощения для критической изотермы можно представить также в координатах  $a_{\eta}, \lambda = f(\omega^*)$ . Учитывая, что  $\Delta\rho \sim t^\beta$  (предположение статического скейлинга [6]), представим характерную частоту в виде

$$\omega_c \sim \Delta\rho^{\frac{2-\alpha}{\beta}}, \quad (2)$$

где  $\Delta\rho = \frac{\rho - \rho_K}{\rho_K}$  — относительная плотность,  $t = \frac{T_K - T}{T}$  — относительная температура,  $\alpha$  и  $\beta$  — критические показатели теплопроводности и кривой сосуществования. Значение  $\beta = 0,38$  подобрали варьированием по лучшему согласованию данных  $a_{\eta}, \lambda$  для критической изохоры и критической изотермы. К такому же значению  $\beta$  приводит расчет, проведенный нами по PVT данным воды для интервала  $10^{-4} < t < 10^{-1}$ . Однако результаты теории и эксперимента на простых жидкостях [1] дают наиболее вероятное значение  $\beta = 0,34$ . Такое различие выходит далеко за пределы погрешности определения  $\beta$  и не совсем понятно. Значение  $\alpha = 0,11$  брали по результатам измерения скорости звука в воде [5], которое совпадает с рекомендациями [1]. На рис. 1 зна-

чения  $\omega \cdot \lambda$  для критической изотермы воды представлены для частот  $\omega = 0,48$ ;  $\oplus = 1,47$ ;  $\ominus = 2,55$ ;  $\otimes = 3,55$ ;  $\ominus = 10,38$  МГц. Видно, что значения избыточного коэффициента поглощения для критической изохоры и критической изотермы удовлетворительно укладываются на универсальную кривую. В узкой области в непосредственной близости к критической точке пропорциональность (2) нарушается, что не позволяет рассчитать  $\omega^*$  (максимальное расчетное приближение к критической точке  $\Delta\rho = 0,018$ ). Для определения механизма релаксации в критической области воды указанного интервала частот ( $0,48 - 10,38$  МГц) оказалось недостаточно. Для полной картины релаксационного механизма необходимо изучение поглощения и скорости звука методами спектроскопии оптического смешения [7].

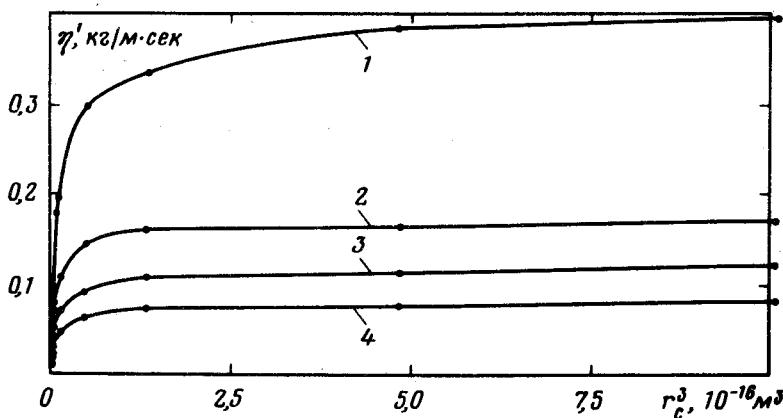


Рис. 2. Зависимость объемной вязкости от радиуса корреляции для критической изохоры воды

Для однокомпонентных жидкостей на низких частотах объемная вязкость зависит от  $r_c$  ( $\eta' \sim r_c^3$ ), а при  $\omega \rightarrow \infty$ , наоборот, только от частоты ( $\eta' \sim \omega^{-1}$ ) [1]. Эти выводы приемлемы и для воды. На рис.2 дана зависимость объемной вязкости от  $r_c$  для критической изохоры воды ( $\eta'$  рассчитывали из измерений избыточного поглощения [8]). Кривые 1, 2, 3, 4 соответствуют частотам 0,48; 1,47; 2,55; 3,55 МГц.

Благодарю М.А.Анисимова, В.А.Соловьева, В.П.Романова за полезные замечания и внимание к данной работе.

Таганрогский педагогический институт

Поступила в редакцию

7 мая 1980 г.

### Литература

- [1] М.А.Анисимов. УФН, 114, 249, 1974.
- [2] C.Garland, D.Eden, L.Mistura. Phys. Rev. Lett., 25, 1161, 1970.
- [3] М.А.Анисимов, В.П.Воронов, В.М.Малышев, В.В.Свадковский. Письма в ЖЭТФ, 18, 224, 1973.

- [ 4 ] К. Kawasaki . Phys . Rev ., A1, 1750, 1970.
  - [ 5 ] Н.Ф. Ерохин, Б.И. Кальянов. ТВТ, 1, 290, 1979.
  - [ 6 ] В.Л. Покровский. УФН, 94, 127, 1968.
  - [ 7 ] Спектроскопия оптического смещения и корреляция фотонов, под ред. Г. Каминса, М., Изд. Мир, 1978.
  - [ 8 ] Физическая акустика, под ред. У. Мезона, 7, М., Изд. Мир, 1974.
-