

УДК 535.36

## ГИПЕРЗВУК В МОРСКОЙ ВОДЕ И ОТРИЦАТЕЛЬНАЯ ДИСПЕРСИЯ ЕГО СКОРОСТИ

Зайцев Г.И.

*Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, Кемерово,  
e-mail: geniz2039@gmail.com*

В чистой и морской воде экспериментально исследована температурная зависимость скорости ультра- и гиперзвуковых волн, частотой 1,4 МГц и 4,5 ГГц соответственно. Сравнение результатов показало, что в морской воде при температуре, выше 60 °С, гиперзвук распространяется медленнее ультразвука, т.е. наблюдалось редкое проявление отрицательной дисперсии скорости упругих волн в жидкости. В чистой воде скорости обеих волн с хорошей точностью совпадают. Полученные результаты проанализированы на основе теории отрицательной дисперсии скорости звука в жидких средах. Из величины относительной дисперсии оценен размер ионных кластеров в морской воде. Сравнение измеренного коэффициента поглощения гиперзвуковых волн с ультразвуковыми данными показало, что гиперзвук поглощается морской водой в 30 раз слабее. Показана роль 1-1 валентных ионов, содержащихся в морской воде, на процесс поглощения высоко-частотного звука.

**Ключевые слова:** морская вода, ультразвук, гиперзвук, раствор электролитов, дисперсия скорости, поглощение

## HYPER SOUND IN SEAWATER AND NEGATIVE DISPERSION OF ITS VELOCITY

Zaitsev G.I.

*T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, Kemerovo, e-mail: geniz2039@gmail.com*

The temperature dependence of the speed of ultra- and hypersonic waves, the frequency of 1.4 MHz and 4.5 GHz, respectively was studied experimentally in pure and sea water. Comparison of the results showed that in seawater at a temperature above 60 °C ultrasound propagates slower than hypersonic, i.e. there was a rare display of negative dispersion speed of elastic waves in the liquid. In pure water, the speed of both waves coincide with good accuracy. The results are analyzed on the basis of the theory of negative dispersion of sound velocity in liquid medium. The size of ion clusters was estimated on the basis of the relative variance. Comparison of the measured absorption coefficient of hypersonic waves with ultrasonic data showed that hyper- sound is absorbed by the sea water 30 times weaker. The role of 1-1 valence ions in sea water, was showed in the process of absorption of high-frequency sound.

**Keywords:** sea water, ultrasound, hypersound, electrolyte solution, velocity dispersion, absorption

Самое распространённое вещество на Земле – морская вода – представляет собой сложный раствор электролитов. Многие её физические и химические свойства изучены давно и тщательно, в том числе и акустические. Однако исследование характера распространения упругих волн ограничилось прежде звуковым и ультразвуковым диапазоном частот.

В этой работе экспериментально исследована скорость и поглощение гиперзвука в воде из акватории Черного моря на частоте 4,5 ГГц. Его длина волны сравнима с размерами ионных кластеров, существующих в морской воде, поэтому возможно интенсивное взаимодействие упругих волн со средой, в которой они распространяются.

Гиперзвук (ГЗ) изучался по спектрам рассеянного света [8]. В жидкостях, независимо от их природы, всегда существуют спонтанные звуковые волны различных частот, которые возбуждаются в результате теплового движения молекул. Когда на жидкость падает свет с длиной волны  $\lambda$ , он рассеивается под углом  $\theta$  на тех звуко-

вых волнах, длина волны  $\Lambda$  которых удовлетворяет условию Брэгга  $2\Lambda \sin(\theta/2) = \lambda$ . В результате чего частота света испытывает доплеровское смещение, и в спектре рассеянного света возникают две линии – компоненты Мандельштама – Бриллюэна (КМБ). Их смещение  $\Delta\nu$  относительно линии возбуждающего света пропорционально скорости звуковой волны  $v$ , что и позволяет рассчитывать её на частоте, равной смещению КМБ:

$$v = \frac{\lambda c}{2n \sin(\theta/2)} \Delta\nu, \quad (1)$$

где  $n$  – показатель преломления среды;  $c$  – скорость света. При угле рассеяния  $\theta = 90^\circ$  частота звука, вызывающего КМБ, составляет несколько гигагерц.

Высокочастотная волна, распространяясь в жидкости, заметно затухает, что приводит к уширению КМБ на величину

$$\Gamma = \alpha v, \quad (2)$$

где  $\alpha$  – амплитудный коэффициент поглощения звука.

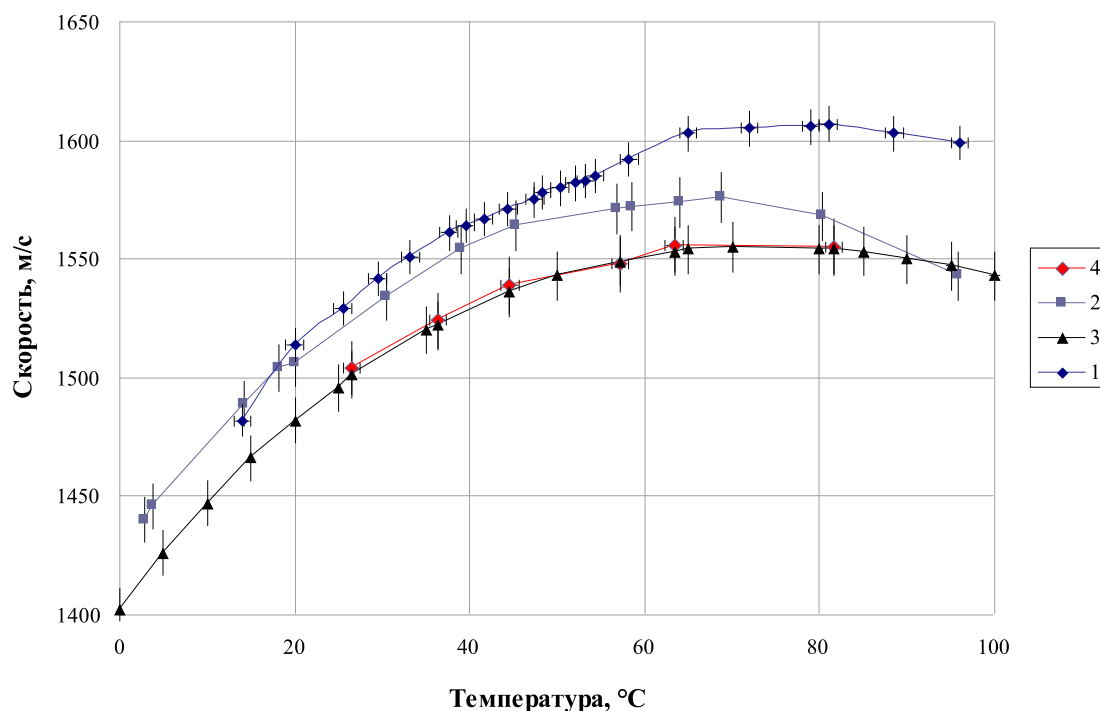


Рис. 1. Температурная зависимость скорости ультра- и гиперзвука в воде: морская вода: 1 – УЗ, 2 – ГЗ; чистая вода: 3 – УЗ ( $\nu = 0,75\text{--}70$  МГц), 4 – ГЗ

Эксперимент выполнялся на установке, в которой в качестве источника возбуждающего света служил гелий-неоновый лазер мощностью излучения 30 мВт на длине волны  $\lambda = 633$  нм. Спектральное разложение света, рассеянного под углом  $\theta = 90^\circ$ , осуществлялось сканируемым интерферометром Фабри – Перо. Фотодетектором служил охлаждаемый ФЭУ-79, работавший в одноэлектронном режиме. Аппаратная функция установки хорошо аппроксимировалась функцией Гаусса, и её влияние учитывалось при определении истинной ширины  $\Gamma$  КМБ. Подробно установка описана в работе [4].

Для обработки спектров нужно знать ещё вспомогательные величины: показатель преломления  $n$  воды, коэффициент сдвиговой вязкости  $\eta$  и плотность  $\rho$ . Они все измерялись при разных температурах соответственно рефрактометром ИРФ-23, вискозиметром Хепплера и денсиметром.

Для сравнения результатов гиперзвуковых измерений в той же воде ещё исследована температурная зависимость скорости ультразвука (УЗ) частотой 1,4 МГц. Измерение производилось с помощью прибора УС-13И эхо-импульсным методом. Скорость УЗ и ГЗ определялась с точностью до 0,7%, поглощение гиперзвука – несколько хуже: до 4–5%.

Перед проведением опытов морская вода тщательно фильтровалась с помо-

щью стеклянного фильтра с размерами пор 10 мкм, а чистая вода – дважды перегонялась под вакуумом.

Скорость распространения ГЗ в морской воде исследована в интервале температур от 2,9 до 95,8 °С, ультразвуковые измерения проведены от 10 до 90,6 °С. Частота ГЗ на три порядка выше УЗ и составляла около 4,5 ГГц, причём с температурой воды она несколько изменялась. Результаты исследования показаны на рис. 1. Здесь же для сравнения приведены ультразвуковые данные из [1] и наши измерения гиперзвука в чистой воде.

Особенностью распространения акустических волн в чистой и морской воде является то, что с ростом температуры скорость сначала увеличивается, достигая максимума, а затем снижается. В чистой воде максимум соответствует 74 °С, и кривая  $v(t)$  имеет параболическую форму. Это характерно только для воды и простых водных растворов электролитов. В других жидкостях скорость звука монотонно убывает с нагреванием. Максимум скорости гиперзвука в чистой воде может быть объяснен на основе ее двуструктурной модели, в которой рассматривается равновесие между льдоподобной и более плотноупакованной структурами. С повышением температуры возрастает концентрация плотноупакованной структуры, что

приводит к уменьшению сжимаемости. Однако с ростом температуры увеличивается среднее расстояние между молекулами в каждой структуре, что увеличивает сжимаемость. Эти две противоположные тенденции приводят к минимуму сжимаемости, и, следовательно, к максимуму скорости звука.

В морской воде скорость упругих волн выше, чем в чистой; температурная кривая скорости смещена на  $10^\circ\text{C}$  в сторону низких температур. Это объясняется тем, что ионы нарушают преобладающие структуры и упорядоченность растворителя. Они как бы стремятся создать новую, более компактную структуру, в которой молекулы воды вблизи каждого иона ориентированы в его электрическом поле. Если перестроить график в координатах  $(v_{\text{max}} - v)$  от  $(t_{\text{max}} - t)^2$ , то экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую линию во всей температурной области. Это означает, что параболичность кривой скорости ГЗ в морской воде не нарушается.

Однако самое существенное различие в характере распространения УЗ и ГЗ заключается в следующем. При температуре морской воды до  $60^\circ\text{C}$  их скорости практически одинаковые – небольшое отличие на рис. 1 находится в пределах погрешности эксперимента. При более высокой температуре скорость ГЗ оказывается меньше скорости УЗ, т.е. начинает проявляться редкое явление – отрицательная дисперсия акустических волн. Впервые оно было надежно обнаружено нами сначала в водном растворе сульфата магния [5], а затем в растворе хлористого аммония.

Теория этого явления была развита [3, 6] задолго до его экспериментального обнаружения. В работе [3] рассматривалась дисперсия скорости звука, обусловленная межмолекулярным взаимодействием, но не связанная с релаксацией сдвиговой и объёмной вязкости. В работе В.Л. Гинзбурга [3] исследовалось уравнение Навье–Стокса, составленное во втором приближении. При этом принималось, что поглощение звука очень мало, и поэтому влияние вязкостей на дисперсию не рассматривалось, а выявлялись другие причины.

Обе теории приводят к результату, который можно выразить формулой:

$$v = \sqrt{v_0^2 + fq^2}, \quad (3)$$

где  $v_0$  – скорость звука на низкой частоте;  $f$  – величина, характеризующая межмолекулярное взаимодействие;  $q = 2\pi/\Lambda$  – волновое число звуковой волны. Эту формулу можно переписать следующим образом:

$$\frac{\Delta v}{v_0} = \frac{2\pi^2 f}{v_0 \Lambda^2}. \quad (4)$$

Знак дисперсии  $\Delta v = v - v_0$  скорости определяется знаком  $f$ , а он зависит от характера межмолекулярного взаимодействия. В молекулярном кластере взаимодействующих друг с другом частиц,  $f < 0$ , и дисперсия  $\Delta v$  будет отрицательной. Величину  $\Delta v$  можно связать с размером кластера  $r$ , положив очевидное соотношение  $|f| \sim v_0^2 r$ . Учитывая это, формулу (4) можно записать иначе:

$$\frac{|\Delta v|}{v_0} = 2\pi^2 \left( \frac{r}{\Lambda} \right)^2. \quad (5)$$

Это соотношение показывает, что в ассоциированных жидкостях при больших размерах кластеров, должна проявляться всегда отрицательная дисперсия. Однако в эксперименте она обнаруживается очень и очень редко, что, по-видимому, связано с релаксационными процессами, приводящими к положительной дисперсии, которая и вуалирует в той или иной степени отрицательную.

В чистой воде надёжно установлено, что оба вида дисперсий скорости отсутствуют (см. рис. 1). Поскольку водные растворы электролитов сильно ассоциированы, в них имеются условия для проявления отрицательной дисперсии, что и наблюдается в морской воде при  $t > 60^\circ\text{C}$ . С ростом температуры величина  $\Delta v$  увеличивается, что, по-видимому, связано с увеличением подвижности частиц, образующих ионные кластеры. Из наших данных следует, что при  $t = 86^\circ\text{C}$   $|\Delta v|/v_0 \approx 3\%$ . Из этих данных оценка размеров кластеров по формуле (5) дает значение  $r \sim 10$  нм. При таких условиях должна сильно измениться индикатриса рассеяния света – из симметричной она должна стать вытянутой вперед. Однако исследование угловой зависимости интенсивности рассеянного света в природной воде – задача не из легких, так как практически невозможно произвести её глубокую очистку, а посторонние взвеси будут искажать релеевское рассеяние. Такие исследования можно выполнить в «морской» воде, приготовленной искусственно.

Кроме скорости акустических волн, нами был определен из ширины КМБ коэффициент поглощения ГЗ при комнатной температуре в морской воде. На рис. 2 в логарифмическом масштабе по обеим осям представлена частотная зависимость отношения коэффициента поглощения упругих волн к квадрату их частоты  $\alpha/v^2$ .

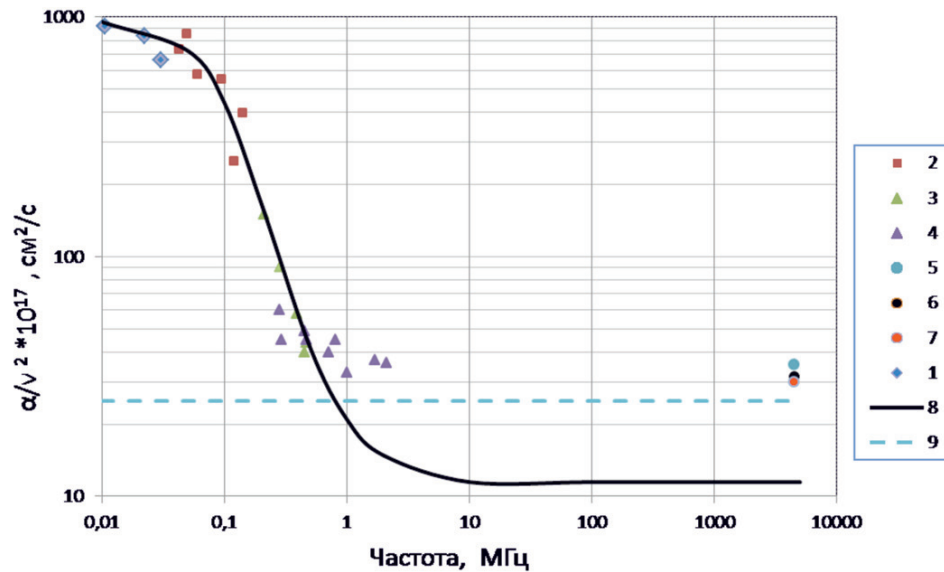


Рис. 2. Частотная зависимость поглощения упругих волн в морской воде: 1–5 – ГЗ, 5–7 – Уз

Разными значками показано поглощение ультразвука, взятого из разных литературных источников [9–12], и наши результаты для ГЗ. При изменении частоты Уз от 10 кГц до 2,8 МГц отношение  $\alpha/v^2$  уменьшается приблизительно в 30 раз, однако при росте частоты вплоть до 4,5 ГГц оно практически не изменяется, и на этой частоте равно  $(35,5 \pm 1,8) \cdot 10^{-17} \text{ c}^2\text{cm}^{-1}$ . На рисунке для сравнения приведено  $\alpha/v^2$  в чистой воде: поглощение упругих волн одинаково во всем изученном диапазоне частот. В морской воде поглощение на низких частотах в 40 раз больше, чем в чистой воде, а в гигагерцовом диапазоне превышает лишь в 1,4 раза. Есть мнение [9], что избыточное поглощение на низких частотах обусловлено, в основном,  $\text{MgSO}_4$ , концентрация которого в морской воде около 0,03 моль/л. В это поглощение вносят вклад также и другие 2-х валентные электроны. Принятая в настоящее время интерпретация избыточного поглощения предполагает, что оно связано с нарушением равновесия под действием упругой волны, включающим ступенчатое удаление молекул из пространства между партнерами ионной пары. Время релаксации  $\tau$  этого процесса можно определить из эксперимента. Величина общего поглощения  $\alpha/v^2$ , обусловленного сдвиговой  $\eta$  и объёмной  $\eta'$  вязкостью согласно релаксационной теории Мандельштама – Леонтовича определяется частотой  $\nu$  воздействия на среду [8]:

$$\frac{\alpha}{\nu^2} = \frac{2\pi^2}{\rho\nu_0^2} \left( \frac{4}{3}\eta + \frac{\eta'_0}{1 + 4\pi^2\nu^2\tau^2} \right). \quad (6)$$

Здесь  $\eta'_0$  – статическое значение коэффициента объёмной вязкости. Подставляя в (6) экспериментальные  $\alpha/v^2$  для двух частот и решая получившиеся уравнения, можно найти, что  $\eta'_0 = 1,49 \text{ Пз}$  и  $\tau = 1,7 \text{ мкс}$ . Величины  $\eta$ ,  $\rho$  и  $\nu_0$ , входящие в (6), измерены нами на опыте. Если  $\eta'_0$  и  $\tau$  подставить снова в (6), то можно вычислить  $\alpha/v^2$  для всего частотного диапазона. На рис. 2 это показано в виде сплошной линии. На низких частотах расчёт хорошо согласуется экспериментом с морской водой из разных акваторий, а на средних и высоких частотах наблюдается существенная разница. Следовательно, поглощение акустических волн в морской воде простым соотношением (6) не описывается. На высоких частотах проявляется ещё некоторое добавочное поглощение. Чтобы выяснить, с чем оно связано, были составлены три водных раствора:  $\text{MgSO}_4$  ( $C=0,028\text{M}$ );  $\text{MgSO}_4$  ( $C=0,028\text{M}$ ) +  $\text{NaCl}$  ( $C=0,42\text{M}$ ) и  $\text{MgSO}_4$  ( $C=0,028\text{M}$ ) +  $\text{NaCl}$  ( $C=0,42\text{M}$ ) +  $\text{KCl}$  ( $C=0,01\text{M}$ ), с таким же соотношением компонент, как и в природной морской воде. Поглощение гиперзвука в растворе сульфата магния  $\alpha/v^2 = 25,8 \cdot 10^{-17} \text{ c}^2\text{cm}^{-1}$ , что немного больше, чем в чистой воде. В двух- и трёхкомпонентном растворе величина  $\alpha/v^2$  составляет  $31,7 \cdot 10^{-17}$  и  $30,0 \cdot 10^{-17} \text{ c}^2\text{cm}^{-1}$  соответственно, что ближе к значению  $\alpha/v^2$  в морской воде. Таким образом, добавочное поглощение звука на высоких частотах, по-видимому, связано с 1–1 валентными ионами; на малых частотах их роль в поглощении незначительна [7].

## Список литературы

1. Александров А.А., Трахтенгерц М.С. Теплофизические свойства воды при атмосферном давлении. – М.: Изд. стандартов, 1977. – 100 с.
2. Владимирский В.В. О влиянии межмолекулярного взаимодействия на распространение звука и молекулярное рассеяние света в жидкости // ЖЭТФ. – 1939. – Т. 9. – С. 1226–1232.
3. Гинзбург В.Л. О дисперсии звука высокой частоты в жидкостях // ДАН СССР. – 1942. – Т. 36. – С. 9–12.
4. Зайцев Г.И., Колесников Г.И., Кривохижа С.В., Чайков Л.Л. Температурная и частотная зависимость времени жизни акустических фононов в бензиловом спирте // Краткие сообщения по физике ФИАН. – 2009. – № 6. – С. 3–9.
5. Зайцев Г.И. Температурная зависимость скорости ультра- и гиперзвука в водных растворах электролитов // Акустический журн. – 1995. – Т. 41, № 2. – С. 339–340.
6. Синюков В.В. Структура одноатомных жидкостей, воды и водных растворов электролитов. – М.: Наука. – 1976. – 256 с.
7. Стюэр Дж., Егер Э. Распространение ультразвуковых волн в растворах электролитов // Физическая акустика. – Т. 2, вып. 4А. – М.: Мир, 1968. – С. 371–485.
8. Фабелинский И.Л. Избранные труды. – Т. 1. – Москва: Физматлит, 2005. – 448 с.
9. Leonard R., Combs P., Skidmore L. // Journ. Acoust. Soc. Amer. – 1949. – V. 21, № 63A. – P. 137–151.
10. Liebermann L. // Journ. Acoust. Soc. Amer. – 1948. – V. 20. – P. 868–878.
11. Stephenson E. // Naval Research Laboratory Rept. – 1938. – V. 12. – P. 1466–1469.
12. Tissen G., Leslie J., Simpson F. // Canad. Journ. Research. – 1948. – A. 29. – P. 306–312.