

На правах рукописи



Беленьков Роман Николаевич

**Исследование параметров нелинейности  
жидких сред на основе акустических данных**

1.3.7 – Акустика

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Курск – 2025

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования “Курский государственный университет”.

- Научный руководитель:** **Постников Евгений Борисович**  
доктор физико-математических наук, доцент
- Официальные оппоненты:** **Будков Юрий Алексеевич**  
доктор физико-математических наук,  
профессор Московского института электроники и математики им. А.Н. Тихонова Национального исследовательского университета “Высшая школа экономики”
- Гусев Владимир Андреевич**  
кандидат физико-математических наук,  
старший научный сотрудник кафедры акустики физического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова
- Ведущая организация:** Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Пермский государственный национальный исследовательский университет”

Защита состоится « 1 » апреля 2026 г. в 13:00 на заседании диссертационного совета 24.2.340.03 при федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования “Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского”, по адресу: 603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 1, ауд. 420

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского и на сайте диссертационного совета по адресу: <https://diss.unn.ru/1597>

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 202\_\_ г.

Отзывы и замечания по автореферату в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
д.ф.-м.н., доцент



Клюев А.В.

## Общая характеристика работы

### **Актуальность и степень разработанности темы исследования.**

Активный современный интерес к исследованию свойств существующих и созданию новых материалов при высоких давлениях, включая экстремальные<sup>1,2</sup>, вызывает вопрос о методах активной и пассивной диагностики их термодинамического состояния. Среди наиболее эффективных подходов можно выделить ультразвуковое зондирование в силу существенной зависимости скорости звука от физико-химических свойств вещества<sup>3</sup>. Данный подход является одним из наиболее разработанных, в области использования линейных волновых пакетов его развитие прошло этапы от использования в экспериментах ламповой аппаратуры до сложных цифровых систем с применением математической обработки оцифрованных акустических сигналов<sup>4</sup> в режиме реального или отложенного времени.

Менее разработанным, однако привлекающим большое внимание в настоящее время, является подход к ультразвуковой диагностике на основе нелинейной акустики, включающий исследование распространения ударных волн как средства сильной нелинейной деформации среды, так и анализа отклика зондирующего импульса<sup>5</sup>, а также нелинейных волн слабой интенсивности, особая перспективность которых обсуждается в контексте современной медицинской диагностики<sup>6</sup>. Распространение и эволюцию формы волны для сред с квадратичной нелинейностью определяет параметр нелинейности Байера  $B/A$ , который входит в качестве управляющего параметра в уравнения, описывающие распространение нелинейных волн, и в значительной степени зависит от термодинамического состояния среды. Для его определения разработан ряд подходов<sup>7</sup>, которые, однако, в силу сложности физической термодинамики жидкого состояния вещества, не образуют согласованной фундаментальной картины. В частности, теоретическая модель Номото обладает крайне ограниченной областью применимости, для эмпирических правил Баллоу и Хартмана отсутствует строгое теоретическое обоснование, имеются противоречия между экспериментальными данными на основе термодинамического метода и метода конечных амплитуд.

В данном контексте определенные перспективы представляет актуаль-

---

<sup>1</sup> Mao H.-K. et al. Solids, liquids, and gases under high pressure. *Rev. Mod. Phys.* **90** (2018) 015007

<sup>2</sup> Zhang L. et al. Materials discovery at high pressures. *Nat. Rev. Mater.* **2** (2017) 17005.

<sup>3</sup> *Volume Properties: Liquids, Solutions and Vapours* / E. Wilhelm, T. Letcher (Eds.). Royal Society of Chemistry, 2014.

<sup>4</sup> Dubberke, F. H. and Baumhögger, E. and Vrabec, J. Burst design and signal processing for the speed of sound measurement of fluids with the pulse-echo technique // *Review of Scientific Instruments*. 2015. Vol. 86.

<sup>5</sup> Gurbatov S.N., Rudenko O.V., Saichev A.I. *Waves and Structures in Nonlinear Nondispersive Media*. Springer, 2011.

<sup>6</sup> Panfilova A. et al. A review on  $B/A$  measurement methods with a clinical perspective. *JASA* **149** (2021) 2200.

<sup>7</sup> M.F. Hamilton M.F. *Nonlinear Acoustics*. Springer, 2024

ное направление современных исследований в области физики жидкого состояния<sup>8</sup>, сфокусированное на учете особенностей высокочастотных колебаний, случайных процессов и флуктуаций на молекулярном уровне при последовательном переходе к макроскопическому описанию. При этом, к настоящему времени, соответствующие вопросы разработаны в основном для теплоемкости простых жидкостей, в то время как положения соответствующей теории в приложении к задачам деформации жидкости, включая создаваемые акустическими волнами, практически не разработаны. При этом полученные результаты, связанные с разработкой изотермического уравнения состояния, базирующегося на флуктуационной теории (FT-EoS)<sup>9</sup> (Fluctuation Theory-based Equation of State) свидетельствуют в пользу такого подхода. Однако FT-EoS обладает высокой предсказательной способностью в ограниченном интервале давлений порядка 100 – 150 МПа, что ставит задачу его уточнения и выявления взаимосвязи с феноменологическими эмпирическими уравнениями состояния, такими как уравнения Тейта, Мурнагана, Кирквуда, используемыми, в том числе, для регрессии данных о плотности жидкостей и жидких смесей при высоких давлениях на основе ультразвукового зондирования.

Одновременно с этим развитие современной элементно-приборной базы ставит вопрос о возможности получения акустических данных при высоких давлениях при исследовании новых перспективных материалов, в частности ионных жидкостей<sup>10</sup>, для которых количество данных о скорости звука при таких условиях является в настоящее время весьма ограниченным, а при давлениях выше 100 МПа они практически не исследованы.

**Цели и задачи диссертационной работы.** *Целью* данной работы является разработка методов предсказательного расчета нелинейного отклика жидких сред на приложенные высокие давления, включая диагностику по особенностям распространения в них линейных и нелинейных ультразвуковых волн, и приборно-программного комплекса для проведения соответствующих экспериментов.

Для достижения поставленной цели определены и сформулированы *основные задачи* диссертационного исследования:

1. Разработка методов предсказательного расчета акустического параметра нелинейности Байера на основе соотношений между дифференциальными термодинамическими величинами и флуктуационной моделью физической акустики, а также установление согласования его величины с амплитудой возбуждаемой второй гармоники в приближении слабой нелинейности.

---

<sup>8</sup> Trachenko K. *Theory of Liquids: From Excitations to Thermodynamics*. Cambridge University Press, 2023.

<sup>9</sup> Postnikov E. B., Goncharov A. L., Melent'ev V. V. Tait equation revisited from the entropic and fluctuational points of view // *International Journal of Thermophysics*. 2014. Vol. 35. P. 2115–2123.

<sup>10</sup> Dzida M. *et al.* Speed of sound and ultrasound absorption in ionic liquids. *Chemical Reviews* **117** 3883-3929.

2. Разработка метода построения интегральной кривой “давление–плотность” по совокупности тангенциальных производных при краевых условиях, заданных при нормальном давлении, включая решение на его основе прямой и обратной задачи о степени сжатия жидкой среды при распространении ударной волны.
3. Анализ взаимосвязи характерных частот неупорядоченных межмолекулярных колебаний терагерцового диапазона, с макроскопическими параметрами изотермической и адиабатической нелинейности.
4. Разработка аппаратно-программного комплекса для автоматизированного измерения скорости звука в жидкостях при высоких давлениях с целью характеристики их термодинамического состояния, включая индуцированные давлением нестационарные эффекты, детектируемые по акустическому отклику среды.

**Научная новизна** работы состоит в следующем:

1. Разработан и верифицирован новый метод определения параметра нелинейности звуковых волн конечной амплитуды, требующий знания только данных, получаемых на основе линейной акустики и термодинамики.
2. Предложен новый метод восстановления кривых “давление–плотность” при сильно нелинейном сжатии жидкой среды, базирующийся на построении и решении краевой задачи для дифференциальных уравнений термодинамики с заданными при нормальном давлении граничными условиями (включающими в себя скорость звука), при помощи которого впервые продемонстрирована возможность предсказания плотности органических жидкостей вплоть до давлений гигапаскалевого интервала как при статическом, так и при ударно-волновом сжатии, а также решения обратной задачи нахождения достигнутого давления при ударно-волновом зондировании.
3. Разработан и создан новый электронный аппаратно-программный комплекс для ультразвукового зондирования жидкостей при нормальном и высоких давлениях, позволяющий осуществлять детектирование нестационарных явлений, вызванных высокими давлениями на основе акустических измерений.
4. С использованием нового электронного аппаратно-программного комплекса для ультразвукового зондирования жидкостей впервые получены данные по распространению акустических волн в ионных жидкостях с анионом трифлата, находящихся под давлением до 196.2 МПа и впервые зафиксирован эффект замерзания ионной жидкости, вызванный высоким давлением, в макроскопических объемах на основе акустической диагностики.

**Теоретическая и практическая значимость.** *Теоретическая значимость* работы состоит в (i) развитии подхода, комбинирующего данные акустического зондирования, методы теории динамических систем и теории термодинамических флуктуаций для решения задач предсказательного расчета состояния жидких сред при нелинейном статическом и ударно-волновом сжатии, а также акустического параметра нелинейности нелинейных волн; (ii) выявлении количественной взаимосвязи между высокочастотными молекулярными колебаниями в жидкой среде и макроскопическими характеристиками распространения акустических волн и нелинейного сжатия. *Практическая значимость* работы состоит в (i) разработке количественного метода предсказательного расчета свойств жидких сред при нелинейном статическом и ударно-волновом сжатии до сверхвысоких давлений; (ii) создании автоматизированного электронного аппаратно-программного комплекса для ультразвуковой диагностики свойств жидкостей.

**Методология и методы исследования.** Для решения поставленных в диссертационной работе задач использовались следующие основные методы:

- методы теории динамических систем;
- методы математической физики;
- схемотехническое моделирование;
- экспериментальные методы акустики.

Компьютерное моделирование распространения акустических волн выполнялось в среде COMSOL Multiphysics<sup>®</sup>, обработка экспериментальных данных проводилась при помощи MATLAB<sup>®</sup>.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Комбинация акустических и волнометрических параметров жидкости, измеримых макроскопически в приближении линейного отклика, позволяет определить параметры нелинейности, служащие физическим базисом для нелинейно-волновой диагностики жидких сред.
2. Метод, базирующийся на согласовании регистрируемого нелинейно-акустического сигнала с численным решением уравнения Вестервельта, позволяет уточнить значение параметра нелинейности вязких жидкостей по амплитуде генерируемой второй гармоники по сравнению с результатами, основанными только на аналитическом приближении Фубини.
3. Комбинация куба скорости звука и плотности, измеренных при атмосферном давлении, позволяет оценить величину изотермического параметра нелинейности и, как следствие, осуществлять предсказательный расчет плотности до давлений в десятки гигапаскалей, создаваемых в

среде при распространении ударной волны (и до гигапаскаля – при статическом сжатии), что подтверждено сравнительным анализом с экспериментальными данными для широкого круга неполярных и полярных молекулярных жидкостей.

4. Акустическое зондирование с использованием созданного аппаратно-программного комплекса для автоматизированного измерения скорости звука импульсно-фазовым методом позволило получить массив новых экспериментальных данных по скорости звука в ионных жидкостях [BMIM][OTf], [EtPy][OTf], [Dema][OTf] при давлениях в интервале до 196.2 МПа в широком интервале температур и детектировать эффект отвердевания [BMIM][OTf] и [EtPy][OTf], индуцированный высоким давлением.

### **Достоверность и соответствие паспорту специальности.**

Достоверность полученных экспериментальных результатов обеспечивается калибровкой разработанного оборудования с использованием стандартных справочных данных, а также корректным применением статистических методов обработки данных; достоверность модельных расчетов обеспечивается как их непротиворечивостью с точки зрения физических законов и математических методов, так и верификацией с использованием широкого круга надежных экспериментальных данных.

Результаты соответствуют паспорту научной специальности 1.3.7. “Акустика” (отрасль науки – физико-математические) по направлению исследований п. 3 (физическая акустика) и п. 5 (нелинейная акустика).

**Апробация результатов.** Основные результаты докладывались автором лично на научных конференциях:

- III Всероссийская акустическая конференция (21-25.09.2020, Санкт-Петербург, Россия);
- XXXV Сессия Российского акустического общества (13-17.02.2023, Москва, Россия);
- The 1st International Online Conference on Mathematics and Applications (1-15.05.2023, MDPI, Switzerland – online);
- Международная научно-техническая конференция «Актуальные проблемы прикладной математики, информатики и механики» (1-4.12.2023, Воронеж, Россия);
- XXXVI Сессия Российского акустического общества (21-25.10.2024, Москва, Россия).

Участие в XXXV сессии РАО получило финансовую поддержку по результатам конкурсного отбора среди молодых ученых.

**Публикации.** Материалы диссертации опубликованы в 9 работах, из них: 3 статьи в рецензируемых международных журналах, индексируемых

базами данных Web of Science и Scopus, приравненными ВАК к категории К1, 1 статья по смежной специальности в рецензируемом российском журнале, индексируемом базами данных Web of Science и Scopus, приравненным ВАК к категории К2, 4 статьи в трудах международных научных конференций и 1 тезисы доклада.

**Личный вклад** автора состоит в исследовании взаимосвязи между осцилляционными, флуктуационными и нелинейными свойствами среды при распространении линейных и нелинейных акустических волн, практическом решении прямой и обратной задач определения отклика на статическое и ударно-волновое сжатие органических жидкостей до сверхвысоких давлений, разработке и создании аппаратно-программного комплекса для ультразвукового зондирования жидкостей и проведении практических измерений с его помощью. Определение темы и задач диссертации выполнены автором совместно с научным руководителем. В работах, опубликованных в соавторстве, автору принадлежат результаты, представленные в диссертации.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и библиографии. Общий объем диссертации 167 страниц, из них 146 страниц текста, включая 43 рисунка и 3 таблицы. Библиография включает 208 наименований на 21 странице.

## Содержание работы

Во введении обосновывается актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, аргументирована их научная новизна, показаны теоретическая и практическая значимости полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения, приводятся сведения о публикациях, апробации работы и личном вкладе автора.

В первой главе приведен обзор современного состояния исследований по теме диссертации, в частности, описан подход к уравнениям физической термодинамики в рамках математических методов, развитых в теории динамических систем, с особым фокусом на связь основных термодинамических величин и их производных, задающих параметры акустической и изотермической нелинейности; приведены сведения об основных уравнениях состояния жидкостей, применимых при высоких давлениях; рассмотрены нелинейно-волновые эффекты в контексте задач зондирования сплошных сред; приведен обзор подходов к реализации радиоэлектронных схем установок для термодинамических исследований жидкости с использованием акустического зондирования в линейном и нелинейном режимах.

Вторая глава посвящена исследованию специфики экспериментального определения и теоретического предсказательного расчета акустического



параметра нелинейности Байера  $B/A$ , входящего в качестве управляющего параметра в уравнение Вестервельта, являющегося базовым уравнением нелинейной акустики в приближении умеренной нелинейности второго порядка.

Первая часть главы посвящена разрешению существующего противоречия между величинами  $B/A$ , сообщаемыми на основании прямого измерения амплитуды второй гармоники нелинейных волн высокой интенсивности и величинами, рассчитываемыми на основе дифференциальных термодинамических равенств и PVT-зависимости для скорости линейных звуковых волн в жидкой среде с избыточным статическим давлением, соответствующим давлению, создаваемому нелинейной звуковой волной. Такая неоднозначность широко представлена в литературе для жидкого толуола, который рассматривается как прототипическая стандартная жидкость с детально изученными статическими термодинамическими свойствами.

Для исследования причин расхождения были использованы методы численного моделирования при помощи COMSOL Multiphysics®. Имитировались идеализированные условия, свободные от вклада особенностей измерительной аппаратуры в неопределенность измерений. Для моделирования распространения волн использовалось уравнение Вестервельта в одномерной геометрии, параметры уравнения были максимально приближены к экспериментальным.

Волна в среде генерировалась плоским излучателем, колеблющимся по гармоническому закону со скоростью  $u(t) = u_0 \sin \omega t$ . Областью моделирования являлся интервал  $0 \leq x \leq 4.5x_{sh}$ , где  $x_{sh} = 1.43$  м – расстояние формирования ударной волны. Источник излучения с амплитудой  $P_0 = \sqrt{2I\rho_0 c_0} = 25715$  Па располагался в точке  $x = 0$ , точка  $x = 4.5x_{sh}$  была терминирована для исключения отражения сигнала. В качестве параметра нелинейности принималось значение  $B/A = 9.6$ , рассчитанное на основе современных стандартных термодинамических данных NIST RefProp.

Зависимость давления  $P(t)$  вблизи излучателя фиксировалась на расстоянии  $x_1 = 1$  см, удаленной от излучателя точкой считалась  $x_2 = 20$  см, то есть на расстоянии много меньшем расстояния формирования ударной волны. Таким образом нелинейное искажение формы волны считалось достаточно слабым для применимости приближения генерации второй гармоники.

Расчет параметра нелинейности по найденным в имитационном численном эксперименте амплитуде первой гармоники вблизи излучателя ( $P_1 = 21825.2$  Па) и амплитуде второй гармоники на удалении  $x_2$  от излучателя ( $P_2 = 1355.6$  Па), подставляемых в решение Фубини для приближения бездиссипативной среды, показал значение  $B/A = 10.2$ , которое практически совпадает с результатами, получаемыми в реальных экспериментах при тех же термодинамических условиях, но заметно отличается от  $B/A$ , использованного при моделировании. При этом установлено, что само по себе приближение

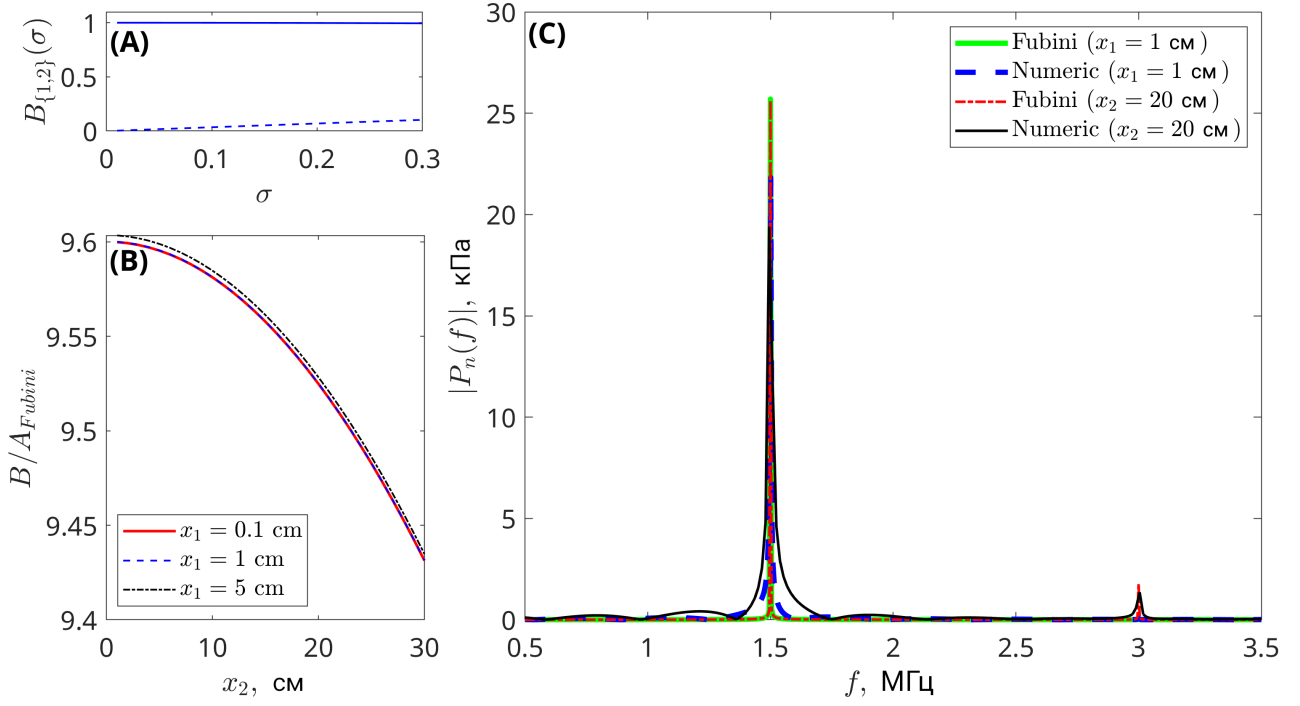


Рис. 1: Зависимость от расстояния ( $\sigma$  – безразмерное отношение расстояния измерения  $x$  к расстоянию формирования ударной волны  $x_{sh}$ ) до излучателя амплитуды первых двух гармоник решения Фубини в бездиссипативной среде (А) и рассчитанный на их основе параметр нелинейности (В), а также спектры сигналов вблизи и на удалении от излучателя в сравнении с данными численного моделирования для среды со свойствами толуола (С).

Фубини для двух гармоник дает адекватное значение  $B/A$  в пределах погрешности известных термодинамических данных, см. рис. 1 (А, В), при условии стабильности первой гармоники. Однако численный эксперимент выявляет существенное снижение соответствующего спектрального пика, см. рис. 1 (С), за счет диссипативных процессов в реальной среде.

Таким образом, сделан вывод, что корректная обработка данных для определения  $B/A$  должна учитывать амплитуды обеих гармоник в точке детектирования волны датчиками акустического давления с учетом диссипации, что может быть реализовано путем итераций численного решения нелинейного уравнения Вестервельта, оптимизируя входящий в него параметр нелинейности таким образом, чтобы расчетные гармоники численного решения (без введения бездиссипативного приближения) наилучшим образом согласовывались с экспериментальными.

Вторая часть главы посвящена поиску возможностей предсказательного расчета параметра нелинейности на основе равновесных термодинамических данных. Основу такого подхода составляет взаимосвязь между макроскопическими волновыми (подход нелинейной динамики) и микроскопическими стохастическими (подход статистической физики) характеристиками за счет использования безразмерной величины приведенных флуктуаций давления  $\nu_S$  при температуре  $T$ , определенная как отношение действительной величины

флуктуаций давления в среде  $\langle(\Delta P)^2\rangle = \rho RT/(M\kappa_S)$ , где  $\kappa_S$  – адиабатическая сжимаемость, выражаемая через скорость звука  $c$  и плотность  $\rho$ , к величине квадрата давления в гипотетической среде той же молярной массы  $M$ , обладающей свойствами идеального газа при той же плотности, которую имеет рассматриваемая жидкость ( $P_{ig} = \rho RT/M$ ), которая обладает степенной масштабной инвариантностью относительно плотности:

$$\nu_s \equiv \frac{\langle(\Delta P)^2\rangle}{P_{ig}^2} = \frac{M}{R} \frac{c^2}{T} = \Lambda \rho^\lambda, \quad (1)$$

где  $\Lambda$ ,  $\lambda$  – константы,  $R$  – универсальная газовая постоянная.

На основании (1) выведено выражение для параметра нелинейности:

$$\frac{B}{A} = \lambda \kappa_T \rho c^2 - \frac{2\lambda_R c^2 T \alpha_P^2}{C_P}, \quad (2)$$

где  $\alpha_P$  – коэффициент изобарного расширения,  $C_P$  – удельная изобарная теплоемкость. Параметр  $\lambda_R$  определяется как обобщенный коэффициент в правиле Рао для постоянной молекулярной скорости звука  $R_\omega = M c^{1/\lambda_R}/\rho$  при постоянном (атмосферном) давлении при помощи линейной регрессии

$$\ln\left(\frac{M}{R}c\right) = \ln\left(\left(\frac{R_\omega}{M}\right)^{\lambda_R} \frac{M}{R}\right) + \lambda_R \ln(\rho), \quad (3)$$

$\lambda$  определяется как коэффициент линейной регрессии выражения:

$$\ln\left(\frac{M c^2}{R T}\right) = \ln(\Lambda) + \lambda \ln(\rho). \quad (4)$$

Полученное выражение для  $B/A$  демонстрирует согласование в пределах погрешности данных с результатами для известных молекулярных жидкостей в широком интервале температур, для которых имеются надежные измерения; в качестве примера на рис. 2 представлено сравнение величин для н-гептана и додекана.

**Третья глава** посвящена разработке нового метода предсказательного расчета изменения термодинамических свойств жидкости под воздействием как равновесных высоких давлений, применимых при активной ультразвуковой диагностике в приближении линейных волн, так и динамического сжатия под воздействием ударных волн. Основу подхода составляет аналогия между системой термодинамических соотношений, рассматриваемых как дифференциальные уравнения, описывающие нелинейный отклик плотности на изменение давления, свойства которых могут бы исследованы по аналогии с

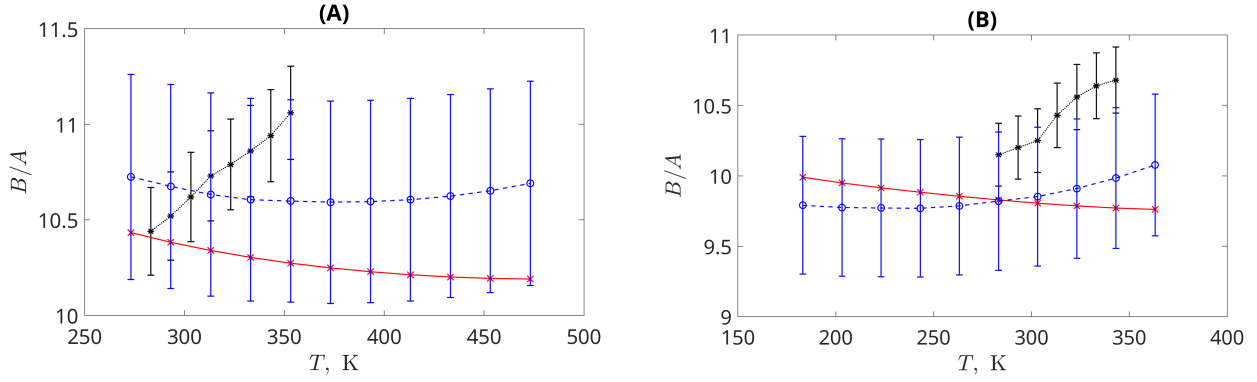


Рис. 2: Зависимость расчетного параметра нелинейности от температуры для додекана (А) и н-гептана (В) при нормальном давлении в сравнении с литературными данными. Черные кривые соответствуют значениям  $B/A$ , полученным на основе адиабатических измерений в режиме слабой нелинейности [Lu *et al.*, 2001], синие кривые – значениям, полученным на основе термодинамических данных NIST RefProp, красные кривые соответствуют предсказательному выражению (2).

теорией динамических систем при формальной замене времени на переменное давление. Идея о принципиальной возможности такого подхода была выдвинута в работе<sup>11</sup>, однако была изучена только для ограниченной задачи изотермического уравнения FT-EoS, действительного для относительно низких давлений. В данной главе задача рассмотрена в общем виде, что дает возможность предсказательного расчета плотности исследуемой жидкости, деформируемой давлениями вплоть до гигапаскального интервала.

Ключевой идеей подхода является учет малости изменения сжимаемости жидкости при изотермическом процессе, что приводит к дифференциальному уравнению для давления относительно плотности  $X = \rho$  или удельного объема  $X = V$  с учетом поправок следующего приближения после линейного:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_{T,P>P_0} = \left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_{T,P=P_0} [1 + k'_X \kappa_T^0 (P - P_0)], \quad (5)$$

где  $\kappa_T^0$  - изотермическая сжимаемость при  $P = P_0$ ,  $k'_X$  определён как безразмерный параметр изотермической нелинейности:

$$k'_X = \pm \frac{\left(\frac{\partial^2 P}{\partial X^2}\right)_{T,P=P_0}}{\frac{1}{X_0} \left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_{T,P=P_0}}. \quad (6)$$

В результате для (5) ставится задача Коши с начальными условиями, определенными при атмосферном давлении  $P_0$  и заданной температуре  $T_0$ , решение которой при выборе  $X = \rho$  дает уравнение состояния FT-EoS, для  $X = V$  – классическое уравнение Тейта, а применительно к объемному моду-

<sup>11</sup> Postnikov E.B., J. Mol. Liq. **310**, (2020) 113016.

лю  $X = \rho (\partial P / \partial \rho)_T$  – уравнение Мурнагана. Линеаризация этих уравнений в окрестности  $P_0$  показывает их взаимную согласованность; однако в области сверхвысоких (более 200 МПа) обнаружена систематическая недооценка или переоценка плотности в случае задания параметров при  $P = P_0$  уравнений по отдельности, интерпретированная в связи с оценкой высших членов разложения термодинамических переменных. В результате было сформулировано лишенное этих недостатков комбинированное уравнение состояния:

$$\rho_{pred} = \left( \rho_{pred}^{Tait} + \rho_{pred}^{Murnaghan} \right) / 2, \quad (7)$$

являющееся полусуммой уравнений Тейта (решение уравнения (5) для  $X = V$ ) и Мурнагана (решение уравнения (5) для  $X = \rho (\partial P / \partial \rho)_T$ ) с обобщенным коэффициентом  $k'$  (изотермическим параметром нелинейности), равным

$$k' = \rho_0 \left( \frac{\partial [\rho(P) \kappa_T(P)]^{-1}}{\partial P} \right)_{P=P_0}, \quad (8)$$

который интерпретируется в рамках фононной теории жидкостей в изотропном квазигармоническом приближении с учетом высокотемпературного предела модели Дебая и может быть найден по данным о скорости звука и плотности как коэффициент линейной регрессии выражения

$$\ln (c_0(T)^3 \rho_0(T)) = \text{const} + k \ln (\rho_0(T)) \quad (9)$$

через коэффициент  $k$  по определенным правилам округления.

Поскольку параметр нелинейности Байера  $B/A$  связывает нормальную и тангенциальную производные скорости звука к изотермическому пути изменения параметров среды при ее адиабатическом сжатии, а изотермический параметр нелинейности  $k'$  обращается только к тангенциальной составляющей, то между ними может быть установлена однозначная взаимосвязь. Данный подход к определению  $B/A$  был верифицирован путем применения к классам алканов (н-додекан и н-гептан) и спиртов (метанол и толуол) со стандартной неопределенностью предсказания порядка 5%, что согласуется с интервалом неопределенности исходных экспериментальных данных.

Предсказательная способность выражения (7) была протестирована для двух типов сжатия. Первый тип – квазистатическое изотермическое сжатие, позволяющее достигать значений давления до единиц ГПа. Тестирование было выполнено для широкого спектра жидких углеводородов (алканы, спирты, ароматические углеводороды и др.), для которых известны соответствующие экспериментальные данные, общий вид результатов представлен на рис. 3. Для полного набора, показанного на рис. 3 (А), коэффициент детерминации

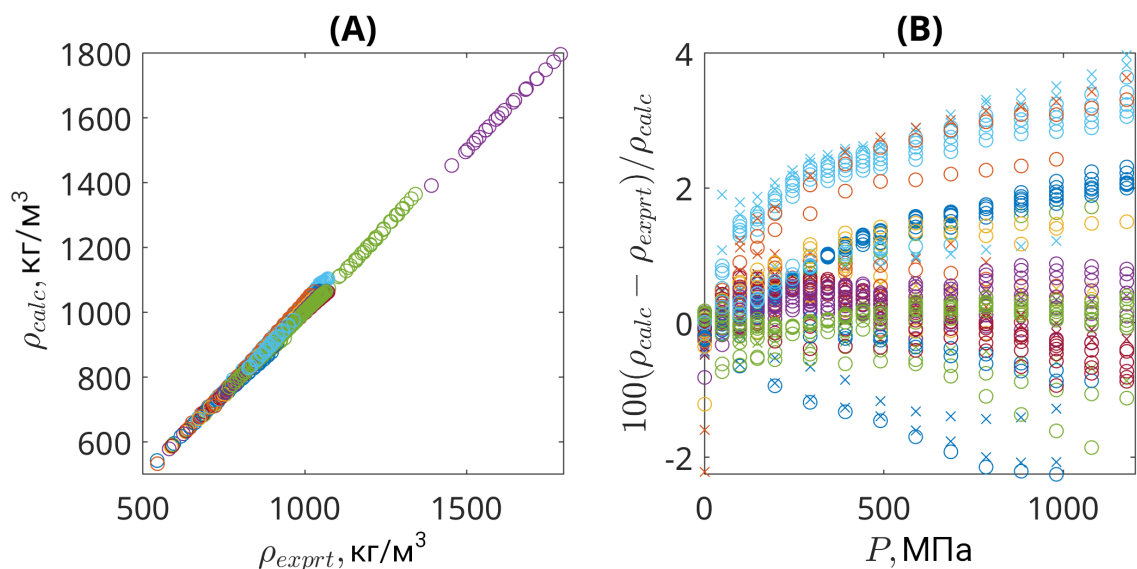


Рис. 3: Соответствие экспериментальных  $\rho_{expt}$  и предсказанных  $\rho_{calc}$  плотностей жидкостей (А) и их относительные отклонения в зависимости от давления (В). Разные цвета соответствуют разным жидкостям; кружки и крестики обозначают данные для изотерм, расположенных ниже и выше нормальной точки кипения.

$R^2 = 0.996$ ; для отдельных веществ он варьируется от 0.996 до более чем 0.999. Для большинства исследованных веществ отклонения расположены в основном в узкой полосе  $\pm 1\%$  для всего диапазона давлений, что можно наблюдать на рис. 3 (В).

Второй тип сжатия – динамическое сжатие ударной волной, позволяющее достигать давлений в десятки ГПа. Уравнение (7) справедливо для данного типа сжатия даже несмотря на то, что на фронте ударной волны происходит разогрев среды. Это объясняется пренебрежимо малой разницей между изотермической и адиабатической сжимаемостями при сверхвысоких давлениях, когда плотность сжатой жидкости становится сравнимой с плотностью твердого тела, и быстротой процесса, вследствие чего переходные процессы в жидкости между ее начальным состоянием и состоянием сверхсильного сжатия фактически не регистрируются.

Проверка справедливости выдвинутых утверждений была использована как для решения прямой задачи предсказания плотности при заданном давлении, так и для решения обратной задачи восстановления величины достигнутого давления по соотношению плотностей в экспериментальных методах, где непосредственное измерение давления провести невозможно, для чего были использованы известные экспериментальные данные по взрывному сжатию ряда органических жидкостей, а также с созданием ударных волн методом искрового ударно-волнового зондирования<sup>12</sup>.

Рис. 4 иллюстрирует успешность реализации данных подходов на ряде

<sup>12</sup> <sup>a</sup>Dick R.D., J. Chem. Phys. **71**, (1979) 3203; <sup>b</sup>Lysne P.C., J. Chem. Phys. **57**, (1972) 492; <sup>c</sup>Verveiko V.N., Appl. Acoust. **223**, (2024) 110078; <sup>d</sup>Schaaffs W., Z. Naturforsch. **27**, (1972) 804;

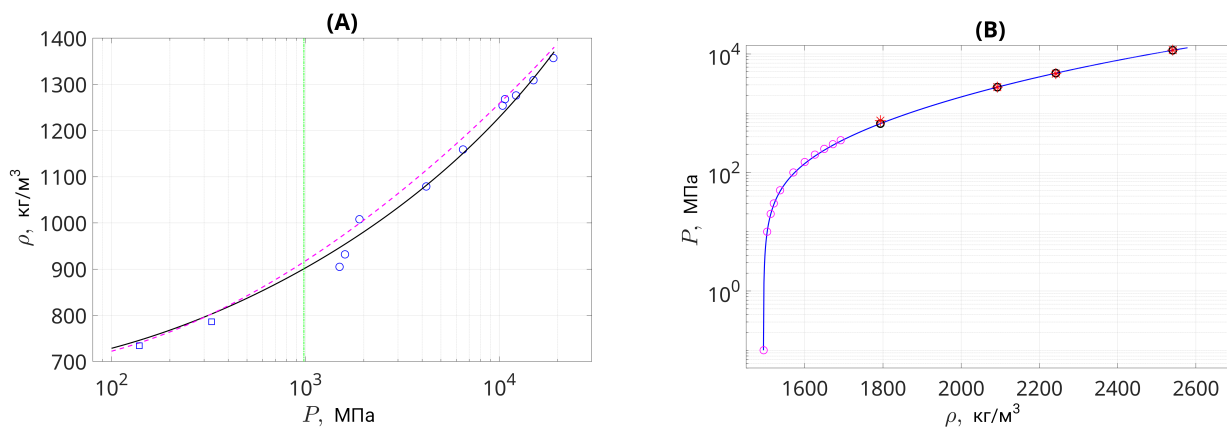


Рис. 4: Панель (А): сравнение результатов для плотности для н-гексана при высоких давлениях, созданных ударной волной. Маркеры соответствуют экспериментальным значениям из работ<sup>12(a,b)</sup> (синие кружки и синие квадраты), кривые – изотермам, рассчитанным по формуле (7) (сплошная линия) и эмпирической формуле Кирквуда (штриховая линия). Вертикальная зеленая прямая – давление нормального замерзания для  $T = 295$  К при квазистатическом сжатии. Панель (В): соотношение между плотностью и давлением в бромбензоле при высоких давлениях. Сплошная кривая соответствует предсказанию по формуле (7), фиолетовые кружки – экспериментальные данные<sup>12(c)</sup> при квазистатическом изотермическом сжатии, черные кружки – иллюстрируют решение обратной задачи поиска давления с использованием выражения (7) по экспериментальной плотности, взятой из работы<sup>12(d)</sup>, красные звездочки – оригинальные значения, приведенные в работе<sup>12(d)</sup>.

примеров. Рис. 4 (А) демонстрирует предсказание плотности н-гексана, сжимаемого ударной волной, на основе уравнения (7) в сравнении с данными натурального эксперимента; видно их достаточно сбалансированное согласование (величина среднего абсолютного отклонения  $AAD$  составляет  $\approx 1.6\%$ ). Дополнительно был проведен сравнительный анализ предсказываемой плотности с результатами широко используемого эмпирического адиабатического уравнения состояния ударных волн Кирквуда. Показано, что последнее демонстрирует менее аккуратное соответствие экспериментальным данным, нежели результаты согласно выражению (7).

Демонстрация решения обратной задачи восстановления достигнутого давления в среде по известной плотности проводилась на примере бромбензола, результаты для которого представлены на рис. 4 (В).

В четвертой главе рассматривается разработка аппаратно-программного комплекса для проведения автоматизированного измерения скорости звука импульсно-фазовым методом фиксированного расстояния в жидкостях под высоким давлением и результаты его практического применения для определения термодинамических свойств ионных жидкостей с трифлат-анионом на основе акустического зондирования.

В работе использовалась классическая акустическая ячейка с одним пьезокерамическим преобразователем с частотой резонанса 1.5 МГц и отража-



телем. Ячейка помещалась в камеру высокого давления, соединяемую при помощи латунных трубок с грузопоршневым манометром МП-2500, позволяющим создавать избыточное давление до 200 МПа. Для поддержания требуемой температуры в ходе экспериментов камера высокого давления помещалась в термостат, позволяющий проводить исследования при температурах до 150 °С.

В отличие от общепринятого в настоящее время подхода к реализациям импульсно-фазового метода фиксированного расстояния, при котором осциллографические показатели зондирующего и отраженного импульсов фиксируются однократно, разработанная электронная часть экспериментальной установки позволяет осуществить измерения с накоплением данных и одновременной цифровой обработкой сигналов с последующим автоматизированным вычислением времени задержки распространения акустического сигнала с использованием микросхемы ПЛИС аппаратно в режиме реального времени.

В качестве источника сигналов использовался генератор Agilent 33500В, настроенный на выдачу пакетов синусоидального сигнала с частотой 1.5 МГц, длительностью равной пяти периодам сигнала и амплитудой 10 В. Принимаемый пьезокерамическим преобразователем акустический сигнал малой амплитуды усиливался при помощи малошумящего усилителя AD603. Оцифровка сигнала проводилась при помощи АЦП AD9226.

Для обработки получаемого цифрового сигнала был разработан оригинальный алгоритм, реализованный аппаратно на отладочной плате DE10 Nano с ПЛИС Cyclone V. Структурная схема тракта обработки представлена на рис. 5.

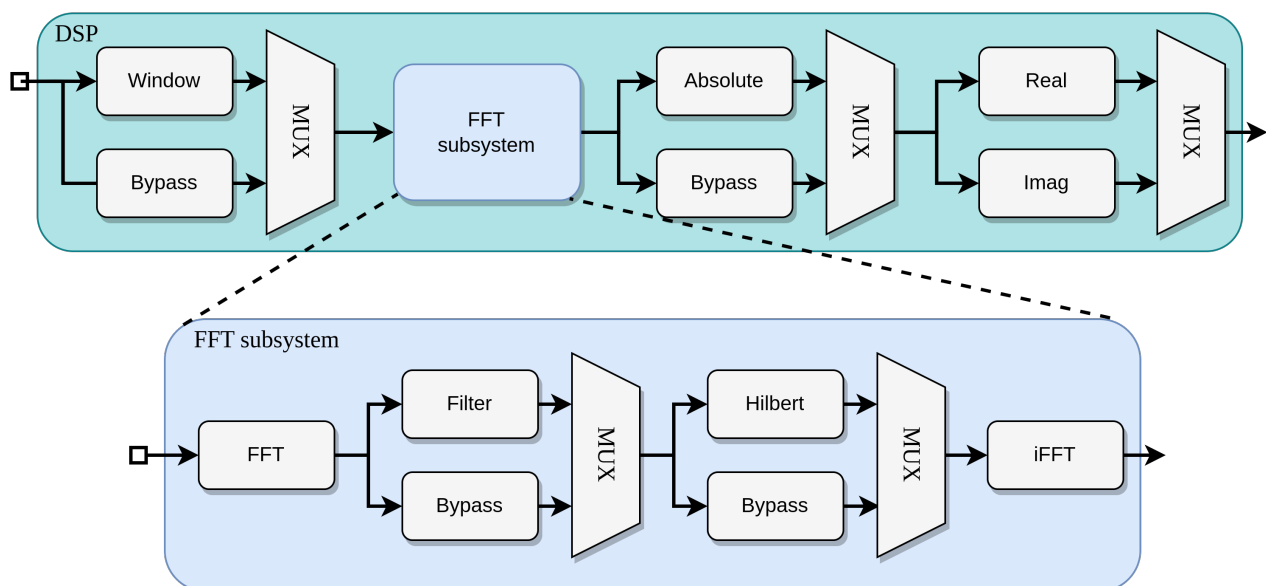


Рис. 5: Структура модуля цифровой обработки сигналов

Из непрерывного цифрового потока от АЦП формировались пакеты длиной  $2^{13}$  отсчетов, каждый из которых содержал зондирующий и отраженные



импульсы. Длина пакетов в дальнейшем не менялась. Далее к пакету применялось окно Хэмминга (Window) длиной  $2^{13}$  точек, а затем сигнал преобразовывался в спектральное представление при помощи блока быстрого преобразования Фурье (FFT) и вся дальнейшая цифровая обработка проводилась в частотной области. Фильтрация сигнала от ВЧ помех проводилась при помощи ФНЧ (Filter) с частотой среза 6 МГц и затуханием в полосе подавления минус 100 дБ. Для связи устройства с компьютером использовался преобразователь USB-UART. Для взаимодействия с аппаратной частью была разработана программа управления на языке C# в среде MS Visual Studio, контролирующая автоматизированное измерение времени задержки, реализованное непосредственно в ПЛИС с использованием конечного автомата, на основе отфильтрованных при помощи полосового фильтра сигналов.

Для определения времени задержки прохождения акустического сигнала использовался классический пороговый метод. Для этого в пакете после цифровой обработки выделялись интервалы с зондирующим и отраженным импульсами, задавались пороговые значения амплитуды сигнала для каждого из интервалов и после анализа пакета вычислялось искомое время задержки, которое записывалось в специально выделенную накопительную память внутри ПЛИС (содержимое памяти именовалось статистикой). Весь процесс измерения и сбора статистики проводился в реальном времени без участия оператора, который выполнял только предварительную настройку системы. Выбранный объем накопительной памяти позволял осуществлять до  $2^{16} - 1$  измерений в одной серии эксперимента. После чего значения отправлялись на компьютер, где уже в отложенном режиме проводилась их статистическая обработка при помощи MATLAB<sup>®</sup> (вычисление математического ожидания времени задержки и его среднеквадратического отклонения) и вычисление скорости звука по известному фиксированному расстоянию между излучателем и отражателем.

Наличие большого объема выборок времени задержки позволило использовать данные, полученные непосредственно экспериментально, вместо распространенного в принятых в настоящее время методах оценки неопределенности данных имитационного расширения ансамбля при помощи метода Монте-Карло по известному среднеквадратическому отклонению, полученному в небольшом количестве экспериментов или на основе спецификации оборудования.

Созданный аппаратно-программный комплекс был использован для проведения экспериментов по определению скорости звука в ряде ионных жидкостей с трифлат-анионом: 1-бутил-3-метилимидазол трифлат ([BMIM][OTf]), 1-этилпиридин трифлат ([EtPy][OTf]), диэтилметиламмоний трифлат ([Dema][OTf]) в диапазоне давлений  $P = 0.1$  МПа до  $P = 196.2$  МПа и температур от 297 К до 374 К. Известные литературные данные для

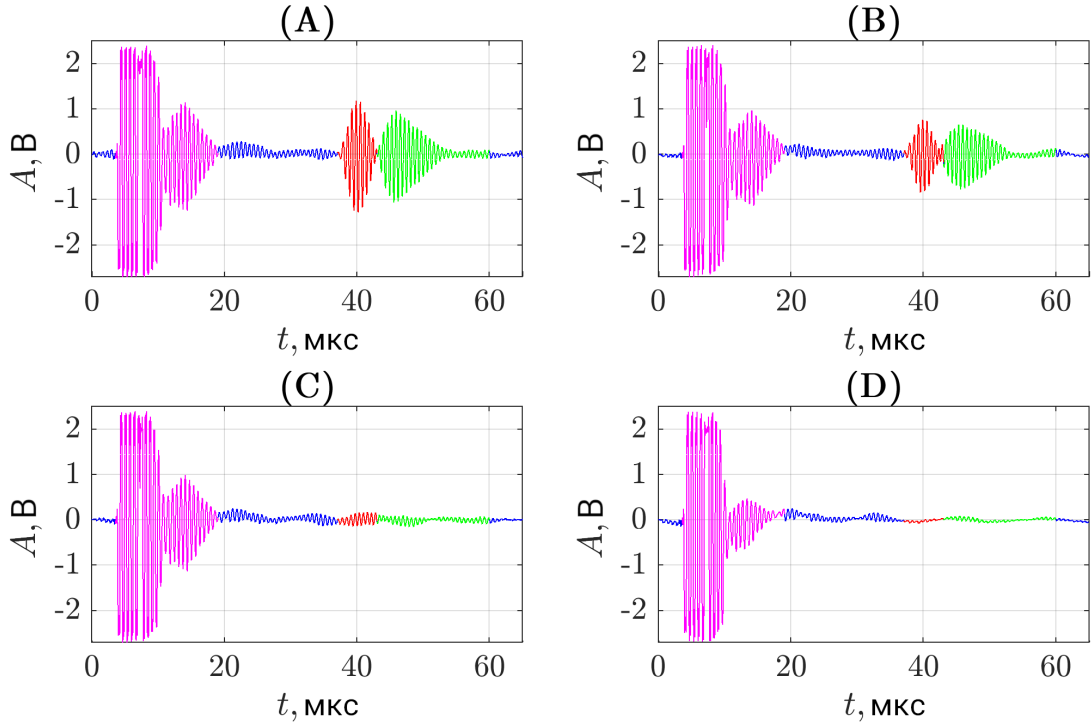


Рис. 6: Поэтапная иллюстрация акустического детектирования отвердевания [EtPy][OTf] при  $T = 292.2$  К и старта с  $P = 0.1$  МПа. Зондирующий сигнал (5 периодов синусоидального сигнала частотой 1.5 МГц, полученного от генератора, и остаточные эффекты затухания резонансно возбуждаемых пьезокерамических элементов) выделены пурпурным цветом, основной сигнал, отраженный от диафрагмы акустической ячейки, окрашен красным цветом, зеленая часть – вспомогательный сигнал, отраженный от подвижного торца.

[BMIM][OTf] при низких и умеренно повышенных давлениях рассматривались как тестовые, отклонения от них дает  $AAD = 0.17$  % для скорости звука и  $AAD = 0.08$  % для плотности, рассчитанной из акустических данных на основе дифференциальных равенств термодинамики, что подтвердило заявленную неопределенность измерений при использовании созданной экспериментальной установки. Для [EtPy][OTf] и [Dema][OTf] данные по скорости звука и плотности при высоких давлениях были получены впервые.

Полученные экспериментальные данные были использованы: (i) для верификации предсказательного выражения (7) в приближении выведенной его редукции к FT-EoS, валидность которого показана для исследуемого диапазона давлений и флуктуационного масштабного соотношения (1), в результате найдены отклонения предсказанных значений от базирующихся на акустическом зондировании экспериментальных в пределах от 0.2 % до 0.7 % для скорости звука и от 0.01 % до 0.07 % для плотности; (ii) для анализа влияния наличия ионных взаимодействий в жидкости на параметр изотермической нелинейности, связывающих микроскопические высокочастотные колебания в среде с макроскопической скоростью звука и плотностью.

Для ионных жидкостей [BMIM][OTf] и [EtPy][OTf] был зафиксирован

эффект отвердевания под высоким давлением, он проявлялся как плавное уменьшение амплитуды отраженного акустического сигнала вплоть до полного затухания, данное явление обсуждалось ранее только на основе некоторых неявных наблюдений в микрообъемах. На рис. 6 представлены соответствующие различным этапам замерзания регистрируемые акустические сигналы для  $[\text{EtPy}][\text{OTf}]$ . Известно, что данная жидкость имеет широкий диапазон метастабильности. Акустическая ячейка, заполненная этим жидким веществом при  $P = 0.1$  МПа, была медленно охлаждена до  $T = 292.2$  К (в пределах возможного диапазона замерзания вблизи его верхней границы), после чего запущена непрерывная запись акустических сигналов при нагнетании давления в ячейке. Первоначально регистрируемый сигнал имел классический набор зондирующего и отраженных импульсов (рис. 6 (А)), затем, по мере возрастания давления, начало наблюдаться плавное уменьшение амплитуды отраженных импульсов (рис. 6 (В)) вплоть до их полного затухания (рис. 6 (С)). На последнем этапе жидкость затвердевает вблизи пьезокерамического преобразователя (рис. 6 (D)), что выражается в уменьшении эффекта остаточных колебаний. Для  $[\text{EtPy}][\text{OTf}]$  соответствующий эффект был обнаружен в окрестности  $P = 50$  МПа ( $T = 303.7$  К) и  $P = 100$  МПа ( $T = 314.1$  К).

**В заключении** приведены основные выводы по результатам работы:

1. Последовательное решение задачи об отклике жидкой среды на приложенное высокое давление, оперирующее с адиабатическим и изотермическим параметрами нелинейности, может быть выполнено на основе решения дифференциальных уравнений термодинамики, в начальные условия которых входит скорость звука, находящаяся в приближении линейной акустики; при этом полученные расчетные данные согласуются с экспериментальными до гигапаскалевого интервала давлений.
2. Требуемые начальные условия могут быть построены на основе флуктуационной теории для термодинамических плотности и давления, связывающей свойства высокочастотных микроскопических колебаний среды, и макроскопических характеристик распространения линейных и нелинейных акустических волн.
3. Анализ расчета коэффициента нелинейности Байера, проведенный на основе флуктуационной теории и численного решения уравнения Вестервельта, свидетельствует о том, что термодинамически-согласованное значение должно учитывать диссипативные процессы, сопровождающие генерацию второй гармоники.
4. Акустические исследования ряда ионных жидкостей трифлатного ряда, выполненные с использованием аппаратно-программного комплекса, позволяющего проводить автоматизированное накопление статистики зондирующих ультразвуковых импульсов, впервые позволили полу-

чить совокупность данных в интервале давлений до 200 МПа и температур (297 – 374) К, позволяющие провести полную термодинамическую катетеризацию данных ионных жидкостей в данной области состояний, а также выявить эффект вызванного давлением замерзания ионной жидкости в макроскопическом объеме.

### Список работ, опубликованных по теме диссертации

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК как изданиях, индексируемых Scopus и Web of Science

1. Verveiko, V. Direct and inverse problem of interrelation between the high pressure and the density: The case study of liquid bromobenzene's acoustic sounding / V. N. Verveiko, **R. N. Belenkov**, E. B. Postnikov // Applied Acoustics. – 2024. – Vol. 223. – P. 110078.
2. Acoustic and volumetric properties of triflate-based ionic liquids at high pressures / **R. N. Belenkov** [et al.] // Fluid Phase Equilibria. – 2024. – Vol. 586. – P. 114179.
3. Postnikov, E. B. Combining the Tait equation with the phonon theory allows predicting the density of liquids up to the Gigapascal range / E. B. Postnikov, **R. N. Belenkov**, M. Chorążewski // Scientific Reports. – 2023. – Vol. 13. – P. 3766.

Статья в журнале, индексируемом Scopus и Web of Science, соответствующем в списке ВАК смежной специальности

4. **Беленьков, Р. Н.** Подход к расчету параметра нелинейности ультразвуковых волн в жидкости, основанный на масштабной теории термодинамических флуктуаций давления / **Р. Н. Беленьков**, Е. Б. Постников // Известия высших учебных заведений. Прикладная нелинейная динамика. – 2023. – Т. 32. – С. 45–62.

### Прочие публикации

5. **Беленьков, Р. Н.** Акустическая индикация фазового перехода в ионных жидкостях с имидазольными и пиридиновыми основаниями / **Р. Н. Беленьков**, В. В. Мелентьев, А. В. Сычев // Сборник Трудов XXXVI сессии Российского акустического общества. – Москва, 2024. – С. 899.
6. **Беленьков, Р. Н.** Обратная задача восстановления достигнутого давления при искровом ударно-волновом зондировании жидкостей / **Р. Н. Беленьков**, В. Н. Вerveiko, Е. Б. Постников // Актуальные проблемы прикладной математики, информатики и механики: сборник трудов Международной научной конференции. – Воронеж, 2024. – С. 1235–1240.

7. **Belenkov, R. N.** On an optimal interval selection for the regression of molecular frequency vs. density data aimed at determining nonlinearity parameters of organic liquids / **R. N. Belenkov**, E. B. Postnikov // Computer Sciences & Mathematics Forum. – MDPI, 2023. – Vol. 7. – P. 25.
8. **Беленьков, Р. Н.** Уточнение расчета параметра нелинейности акустических волн в органических жидкостях на основе теории термодинамических флуктуаций / **Р. Н. Беленьков**, Е. Б. Постников // Сборник трудов XXXV сессии российского акустического общества. – Москва, 2023. – С. 14–19
9. **Беленьков, Р. Н.** Автоматизированная система измерения скорости ультразвука в жидкостях / **Р. Н. Беленьков**, В. В. Мелентьев. // III Всероссийская акустическая конференция: программа и тезисы докладов. – Санкт-Петербург, 2020. – С. 118

## Оглавление диссертации

Введение . . . . .	4
<b>Глава 1. Моделирование и исследования термодинамических свойств жидкой среды на основе дифференциальных соотношений и волнового зондирования . . . . .</b>	<b>12</b>
1.1. Введение . . . . .	12
1.2. Изопроизводные плотности и уравнения состояния . . . . .	14
1.3. Нелинейно-волновые эффекты в контексте задач зондирования сплошных сред . . . . .	25
1.4. Современные подходы к реализации радиоэлектронных схем установок для термодинамических исследований жидкостей . . . . .	39
1.5. Выводы по главе . . . . .	51
<b>Глава 2. Адиабатический параметр нелинейности . . . . .</b>	<b>53</b>
2.1. Введение . . . . .	53
2.2. Параметр нелинейности в жидком толуоле на основе численного моделирования и экспериментов, базирующихся на распространении нелинейных волн и термодинамических соотношениях . . . . .	55
2.3. Параметр нелинейности $B/A$ на основе флуктуационной модели . . . . .	61
2.4. Адиабатический параметр нелинейности для гептана и додекана . . . . .	70
2.5. Выводы по главе . . . . .	74
<b>Глава 3. Параметр нелинейности жидкости при высоких давлениях и построение интегральной кривой “давление–плотность” . . . . .</b>	<b>76</b>
3.1. Введение . . . . .	76
3.2. Уравнение состояния жидкости на основе теории линейного отклика и нелинейных поправок . . . . .	78
3.3. Параметры уравнений состояния при квазистатическом сжатии среды . . . . .	84
3.4. Верификация метода с использованием экспериментальных данных . . . . .	96
3.5. Выводы по главе . . . . .	111
<b>Глава 4. Автоматизированная система измерения скорости звука в жидкостях . . . . .</b>	<b>113</b>
4.1. Введение . . . . .	113
4.2. Экспериментальная установка . . . . .	114
4.3. Автоматизация измерения времени задержки . . . . .	124
4.4. Программа управления . . . . .	127
4.5. Результаты экспериментов для ионных жидкостей . . . . .	128
4.6. Выводы по главе . . . . .	143
Заключение . . . . .	144
Список литературы . . . . .	147

*Научное издание*

Беленьков Роман Николаевич

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук на тему:

Исследование параметров нелинейности жидких сред на основе акустических данных

Подписано в печать: \_\_\_\_\_. Формат  $60 \times 90 \frac{1}{16}$ . Тираж 100 экз.

Отпечатано в отделе оперативной полиграфии Курского государственного университета  
305000, г. Курск, ул. Золотая, 8.